UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ADRIANE DAMASCENO VIEIRA DE SOUZA

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE CERÂMICA DE Y_2O_3 TRANSPARENTE

São Carlos

2012

ADRIANE DAMASCENO VIEIRA DE SOUZA

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA FABRICAÇÃO DE CERÂMICA DE Y₂O₃ TRANSPARENTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

Versão corrigida

São Carlos 2012 Souza, Adriane Damasceno Vieira de.

S729d

Desenvolvimento de metodologia para fabricação de cerâmica de Y_2O_3 transparente./ Adriane Damasceno Vieira de Souza; orientador Antonio Carlos Hernandes. São Carlos, 2012. 106p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Cerâmica transparente. 2. Cerâmica translúcida. 3. $\rm Y_2O_3.$ 4. Indução eletromagnética. Hernandes, Antonio Carlos.

Dedico este trabalho em especial a minha mãe e a toda a minha família que acredita e torce muito pelas minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus pela sabedoria e saúde, que me possibilitaram desenvolver este trabalho;

Agradeço ao meu orientador, Prof. Antonio Carlos Hernandes, pela oportunidade de realizar este trabalho junto ao grupo de pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, pela boa orientação, confiança e ensinamentos,

À minha mãe e toda minha família pelo apoio incondicional,

Aos Técnicos do GCCMC Cássio, Manoel, Luís Caraschi e Geraldo Frigo pelos ensinamentos, paciência e pela realização de todas as medidas necessárias para o desenvolvimento deste trabalho,

Meu agradecimento especial à Dr. Maria Inês Basso Bernardi e ao Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta, pela boa convivência e principalmente pelas numerosas discussões e ensinamentos que muito contribuíram para o desenvolvimento do trabalho,

Agradeço também aos demais professores do grupo Jean Claude M`Peko e Valmor Roberto Mastelaro pelas discussões proveitosas,

Um agradecimento especial ao meu amigo de pesquisa Alan Rodrigo Marinho Gualberto, que me proporcionou excelentes discussões e, além disso, realizou os experimentos comigo. Obrigada pelos ensinamentos e pelos momentos de descontração,

Agradeço aos colegas do GCCMC, Sergio Paulo Marcondes, Tatiana Veroneze, Ariane Baffa, André Diniz, Jaime Alberto, Vinícius Dantas, Luís Fernando, Alessandro Fernandes, Pedro Ivo, Carlos, Rafael e Thiago Martins pelos ensinamentos e boa convivência,

Aos ex-colegas de grupo Roger Gomes, Seila Rojas e em especial a Juliana Mara, pelos ensinamentos, discussões e boa convivência,

À secretária do Grupo CCMC (Erica Regina) pelos excelentes serviços prestados,

Aos professores de graduação Nouga Cardoso e Francisco das Chagas pelos ensinamentos e incentivos na realização desse mestrado,

Às professoras Ruth e Ducina do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e ao técnico do laboratório de microscopia eletrônica da UNESP- Araraquara (Tarek Fernandes) pelo uso dos laboratórios e equipamentos,

Agradeço também o professor Jesiel Carvalho, da Universidade Federal de Goiás pelo uso do laboratório de microscopia e a Tatiane pela realização das medidas;

Aos colegas do Piauí: Thairo, Orlando, José Wilson, Mike, Sumária e Elenice e um agradecimento super especial aos meus amigos da Física Alexandre e Washington pelos ensinamentos e discussões importantes no entendimento no processo de indução eletromagnética,

Ao corpo técnico do IFSC, e à singular equipe da biblioteca,

Um agradecimento especial ao meu grande amor Adriano Carvalho, pelo amor incondicional, paciência, ensinamentos e pela excelente convivência,

A todas as pessoas que ao longo desses anos foram meus amigos e me ajudaram na realização deste trabalho, meu sincero sorriso de agradecimento.

RESUMO

SOUZA, A. D. V.(2012). Desenvolvimento de metodologia para fabricação de cerâmica de Y_2O_3 transparente. 2012. 106p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Este trabalho teve por objetivo desenvolver uma metodologia para fabricação cerâmica de ítria (Y₂O₃) transparente e, em paralelo, desenvolver um sistema de aquecimento que permitisse atingir temperaturas superiores a 1800 °C. Nos últimos 5 anos, cerâmicas transparentes ganharam grande destaque e foram incluídas entre os cinco supermateriais da atualidade. A ítria - Y₂O₃ - apresenta algumas características ópticas promissoras para fabricação de cerâmicas transparentes, dentre as quais podemos destacar: isotropia óptica e ampla faixa de transparência. Além disso, possui elevada condutividade térmica, o que confere potencialidade para aplicações em sistemas lasers de alta potência. Neste trabalho são apresentados os resultados de estudos sistemáticos relacionados à síntese, compactação e sinterização do óxido de ítria. As amostras foram sintetizadas por reação do estado sólido, usando óxido de zircônio como aditivo para o processo de sinterização. As condições de compactação das pastilhas à verde foram investigadas e permitiu a obtenção de corpos cerâmicos com densidade relativa à verde de ~55%, com uso de prensagem uniaxial seguido de prensagem isostática. As cerâmicas foram sinterizadas utilizando-se programas de temperaturas específicos sob duas condições quanto ao aquecimento: em forno elétrico e em atmosfera aberta e em forno de indução, desenvolvido nesse trabalho, em condições de vácuo dinâmico. As caracterizações físicas das amostras foram feitas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia óptica. Os resultados mostraram que temperaturas superiores a 1800 °C combinado com o efeito do vácuo são indispensáveis para obtenção de ítria transparente pelo método de sinterização convencional; o sistema de aquecimento desenvolvido apresentou eficiência em atingir a temperatura desejada, porém apresentou algumas limitações que impossibilitou o controle e reprodutibilidade do processo. Por meio da metodologia desenvolvida foi possível a obtenção de cerâmica de ítria com transmissão na região do visível do espectro eletromagnético (400-700nm) de até 42%, quando comparado a um monocristal. Avançou-se na fabricação de cerâmicas transparentes, porém, ainda será necessário otimizar o controle do sistema de aquecimento do forno desenvolvido, de modo a eliminar os poucos centros espalhadores de luz existentes.

Palavras-chave: Cerâmica transparente. Cerâmica translúcida. Y₂O₃. Indução eletromagnética.

ABSTRACT

SOUZA, A. D. V. Development of methodology for the manufacture of transparent ceramic Y₂O₃. 2012. 106p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The focus of this work was to develop a methodology for manufacture of transparent Yttria (Y_2O_3) and in addition develop a heating system that operates in temperatures above 1800 °C. In the last 5 years, transparent ceramics featured among the five supermaterials of the present. Yttria - Y_2O_3 - presents a few optical characteristics promising to manufacture transparent ceramics, such as: optical isotropy and wide range of transparency. Besides, it has high thermal conductivity, which gives potential for applications in high power laser systems. In the work presented here, the results of a systematic study of the synthesis, compaction and sintering of yttria oxide are presented. The samples were prepared by solid state reaction, using zircon oxide as an additive to the sintering process. The compaction conditions of the green tablets were investigated and allowed the obtainment of ceramic bodies with relative density around 55 %, by using uniaxial pressing followed by isostatic pressing. The ceramics were sintered using specific temperature programs under two heating conditions: electric furnace and open atmosphere and under induction furnace, developed in this work, under dynamic vacuum conditions. The physical characterizations of the samples were made by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and optical spectroscopy. The results showed that temperatures above 1800 °C combined with the effect of vacuum are necessary to obtain transparent Yttria by conventional sintering method; the heating system developed was efficient in reaching the desired temperature, however had some limitations that prevented the control and reproducibility of the process. By means of the methodology developed it was possible to obtain ceramic yttria with transmission in the visible region of the electromagnetic spectrum (400-700) up to 42% compared to single crystal yttria. Progress was made in manufacture of transparent ceramics, however, it is

necessary to optimize the control of the heating system of the furnace developed, in order to eliminate the few existing light scattering centers.

Keywords: Transparent ceramics. translucent ceramics. Y₂O₃. Eletromagnetic indution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução temporal dos resultados de pesquisas visando a fabricação de cerâ transparente.	mica de ítria 22
Figura 2 - Ilustração dos principais centros espalhadores de luz em um material cerâmico	32
Figura 3 - Representação dos octaedros da estrutura cristalina do Y ₂ O ₃	37
Figura 4 - Estrutura cristalina do óxido de ítrio (Y ₂ O ₃) com o plano (001) paralelo á página	37
Figura 5 - Ilustração de algumas aplicações em que o óxido de ítrio está presente	38
Figura 6 - A) Gradiente de pressão gerado na prensagem uniaxial B) esquema de conf prensagem uniaxial unidirecional e bidirecional	ormação por 43
Figura 7 - Esquema da prensagem isostática a frio	44
Figura 8 - Esquema de prensagem uniaxial a quente	45
Figura 9 - Evolução microestrutural de uma cerâmica durante o processo de sinterização	46
Figura 10: Indução eletromagnética em um bloco metálico	49
Figura 11 - Esquema de configuração do forno de indução, mostrando os principais compon	entes58
Figura 12 - Curva de calibração da temperatura indicada pelo termopar em função da tem de fusão para o LiNbO ₃ , LiTaO3 e TiO ₂	peratura real 60
Figura 13 - Vista externa do forno de indução eletromagnética	61
Figura 14 - A) Janela superior com sensor de temperatura e B) Janela na parte lateral câmera	superior da 62
Figura 15 - Shields de aço organizado na parte interna do forno. Na Figura aparece apenas duas meias-luas constituintes, a outra encontra-se no fundo do forno	uma das 62
Figura 16 - Gerador de aquecimento indutivo	63
Figura 17 - A) Bobina de cobre e cadinho de grafite localizado no centro da bobina e B) Graf por <i>Shields</i> de alumina	ïte envolvido 64
Figura 18 - Distribuição do tamanho médio inicial de partículas dos pós de ítria e zircônia con usado na fabricação das cerâmicas	mercial 71
Figura 19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó da ítria comercial	72

Figura 20 - A1: Distribuição do tamanho médio das partículas após 24 horas de moagem, calcinada e separadas por sedimentação; A2: morfologia das partículas; B1: Distribuição do tamanho médio das partículas moídas por 24 h após a calcinação e separadas por sedimentação; B2: morfologia das partículas
Figura 21 - Difratograma de raios X da amostra antes e depois da calcinação comparada com os padrões do óxido de ítrio, ficha cristalográfica 41-1105 do banco de dados JCPDS
Figura 22 - Densidade relativa à verde das amostras compactadas sob diferentes pressões uniaxiais seguido de prensagem isostática à 350 MPa
Figura 23 - Programa de aquecimento para sinterização em atmosfera aberta
Figura 24 - Curva de transmissão ótica em linha da cerâmica sinterizada a 1600°C/10h em atmosfera aberta. A figura ilustra a diferença visual de transmissão óptica para a amostra sinterizada em duas condições de atmosfera
Figura 25 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura, evidenciando os poros remanescentes
Figura 26 - Microestrutura da superficie da amostra sinterizadas a 1600 °C/ 10 horas em atmosfera aberta, seguida da curva de distribuição do tamanho de grãos
Figura 27 - Difratograma de raios X da cerâmica sinterizada em atmosfera aberta a 1600 °C/10h 81
Figura 28 - Imagens das cerâmicas sinterizadas a vácuo em cadinho de grafite, com problema de contaminação
Figura 29 - Resultados de composição química das cerâmicas sinterizadas em vácuo e sem pré- tratamento térmico
Figura 30 - Curva de transmissão óptica da cerâmica sinterizada em vácuo (experimento n° 21), na temperatura de controle entre 1700 e 1800°C durante 1 hora
Figura 31 - Micrografias da superfície de fratura da amostra sinterizada na temperatura de controle entre 1700 e 1800°C por 1 hora em vácuo dinâmico de 10 ⁻³ Pa 87
 Figura 32 - Microestrutura na superficie da amostra sinterizadas em temperatura de controle entre 1700 e 1800°C durante 1 hora em vácuo dinâmico, seguida da curva de distribuição do tamanho de grãos
Figura 33 - Difratograma de raios X da cerâmica sinterizada em vácuo na temperatura de controle entre 1700 e 1800 °C durante 1 hora
Figura 34 - Curva de transmissão óptica da cerâmica sinterizada em vácuo, na temperatura de controle entre 1700 e 1800°C, com tempo de patamar de 5 h. Inserido foto da cerâmica fabricada 89

- Figura 35 Curva de transmissão óptica da cerâmica de ítria de 5 mm de diâmetro, sinterizada sob vácuo dinâmico, na temperatura de controle entre 1700 e 1800°C durante 5 horas. Inserido foto da cerâmica fabricada90
- Figura 37 Microestruturas da superfície de fratura das cerâmicas sinterizadas nas mesmas condições de aquecimento. Cada microestrutura corresponde à amostra indicada na foto.......92
- Figura 38 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema ZrO₂ -Y₂O₃......93

<u>SUMÁRIO</u>

<u>CAPÍTULO 1</u>	19
1.1 INTRODUÇÃO	21
1.2 OBJETIVOS	22
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	23
CAPÍTULO 2: Revisão bibliográfica	25
2.1 Apresentação	27
2.2 Materiais cerâmicos: Uma visão geral	27
2.3 Comportamento óptico dos materiais cerâmicos	30
2.3.1 Material transparente vs material translúcido	30
2.3.2 Propagação da luz em cerâmicas	31
2.4 Cerâmica transparente de Y ₂ O ₃	32
2.4.1 O estado da arte	32
2.5 Propriedade e aplicações da ítria (Y_2O_3)	35
2.5.1 Propriedades do Y ₂ O ₃	
2.5.2 Aplicações do Y_2O_3	
2.6 Aspectos importantes do processamento cerâmico para obtenção de cerâmi	cas
transparentes	39
2.6.1 Métodos de obtenção do pó	39
2.6.1.1 Síntese por reação do estado sólido	39

2.7 Conformação das pastilhas 41
2.7.1 Conformação por prensagem uniaxial 42
2.7.2 Prensagem isostática a frio 43
2.7.3 Prensagem uniaxial e isostática a quente 44
2.8 Sinterização
2.8.1 Sinterização em forno de indução 47
CAPÍTULO 3: Mateiais e métodos
3.1 Apresentação
3.2 Caracterização dos reagentes empregados 53
3.3 Produção dos pós cerâmicos 54
3.4 Caracterizações do pó moído 55
3.4.1 Morfologia e tamanho médio de partículas55
3.4.2 Fases cristalinas55
3.5 Conformação dos corpos cerâmicos 56
3.6 Sinterização dos corpos cerâmicos 56
3.7 Desenvolvimento do forno de indução para realização do processo de
sinterização
3.7.1 Experimentos iniciais no forno de indução eletromagnética 58
3.7.2 Descrição do forno de indução 61
3.7.3 Princípio de funcionamento64

3.8 Métodos de Caracterização da cerâmica64
3.8.1 Difração de raios X64
3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura65
3.8.3 Método de Arquimedes para determinação da densidade66
3.8.4 Transmissão óptica67
CAPÍTULO 4: Resultados e discussões
4.1 Apresentação71
4.2 Caracterizações do Pó71
4.2.1 Distribuição do tamanho de partículas e morfologia71
4.2.2 Fases cristalinas74
4.3 Compactação dos corpos cerâmicos
4.4 Sinterização
4.4.1 Sinterização em atmosfera ambiente77
4.4.2 Sinterização em forno de indução81
4.4.2.1 Estudo da contaminação por grafite
4.4.2.2 Cerâmica transparente82
CAPÍTULO 5: Considerações finais, conclusões e propostas para trabalhos
<i>futuros</i>
5.1 Considerações finais
5.2 Conclusões
CAPÍTULO 6: Referências Bibliográficas 99

CAPÍTULO 1: Introdução e objetivos

1.1 INTRODUÇÃO

As pesquisas em materiais cerâmicos estão em plena evolução na área de ciência e engenharia de materiais. O desenvolvimento de novos materiais associado ao avanço tecnológico torna os materiais cerâmicos um objeto de estudo de grande importância na atualidade. Desta forma, o aperfeiçoamento dos processos conhecidos e o desenvolvimento de novos métodos de processamento de cerâmicas tem sido constantes. As propriedades dos materiais cerâmicos podem torná-los substitutos eficientes em aplicações que exijam alta refratariedade, resistência mecânica em altas temperaturas, inércia química, além de propriedades elétricas, ópticas e magnéticas.

Nos últimos anos têm aumentado o interesse pelo desenvolvimento de cerâmicas transparentes, devido a versatilidade de aplicações que o material apresenta, dentre as quais podemos destacar o uso em janelas de infravermelho, em sistemas lasers de alta potência e até como material substituto de vidros em blindagens de carros e tanques de guerra (1-2).

Dos materiais com potencial para fabricação de cerâmicas transparentes, o óxido de ítrio é um dos mais promissores, pois apresenta algumas vantagens em relação a outros materiais. Suas principais vantagens são: isotropia óptica, estabilidade térmica e química em elevadas temperaturas, elevada condutividade térmica e transparência óptica para uma grande faixa de comprimentos de onda. Além disso, o composto Y₂O₃ apresenta raio iônico e estrutura cristalina similar a vários íons terras-raras, o que o torna uma das matrizes hospedeiras para estes íons e possibilita a produção de materiais com diferentes espectros de luminescência (3). Alguns exemplos são: ítria pura na estabilização da fase cúbica do óxido de zircônio (4), Y₂O₃ dopado com Eu³⁺, usado em lâmpadas fluorescentes e tubos de televisão, como emissor de luz na região do vermelho (5), Y₂O₃: Nd³⁺, utilizado como detector de radiação (6), dentre outras.

Na Figura 1 apresenta-se a evolução das pesquisas para a obtenção de ítria transparente – medida pelo número de publicações que aparecem no banco de dados da ISI (web-of-science), tomando como referência as três importantes revistas da área de materiais (Journal of the European Ceramics Society,.Journal of the American Ceramic Society e Optical Society of Americ) e usando as palavras-chaves: Transparent ceramics, yttria transparent ceramics e. "yttria transparent cerâmicas". A primeira tentativa de obter cerâmica de ítria transparente foi registrada em 1960. Os trabalhos desenvolvidos reportaram, principalmente, as metodologias para a obtenção do material e estudos relacionados às propriedades e suas potencialidades. A figura evidencia que as pesquisas em cerâmica transparente somente foram crescentes a partir do ano 2006. Portanto, ainda serão necessários muitos estudos para que se possa estabelecer metodologia e critérios para a fabricação de cerâmicas transparentes de ítria e o seu uso nas diferentes aplicações tecnológicas.



Figura 1 - Evolução temporal dos resultados de pesquisas visando a fabricação de cerâmica de ítria transparente. Fonte: ISI (web-of-science) e busca nas três revistas mais importantes na área de materiais cerâmicos.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para fabricação de cerâmicas de ítria transparentes, através de sinterização sem uso de pressão, buscando aperfeiçoar as condições experimentais tanto para a produção e compactação dos pós como para o processo de sinterização. Foi objetivo também desenvolver um sistema de aquecimento por indução eletromagnética adequado para o processo de sinterização em elevadas temperaturas (superior a 1800 °C).

Para atingir os objetivos propostos foram realizados estudos sistemáticos de síntese dos pós-precursores; da conformação dos corpos cerâmicos e da definição de programas de temperatura de aquecimento/resfriamento visando aperfeiçoar o processo de sinterização. A fim de melhorar a densificação da cerâmica e inibir o crescimento exagerado de grãos utilizou-se óxido de zircônio como aditivo de sinterização.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A Dissertação está organizada em seis capítulos, sendo que o capítulo 1 apresenta a introdução e os objetivos. O capítulo 2, uma revisão bibliográfica do trabalho de modo sucinto, com informações essenciais para o entendimento fenomenológico e para dar embasamento a discussão dos resultados.

O capítulo 3 descreve a preparação do pó cerâmico pela rota de síntese do estado sólido, a compactação do corpo cerâmico, uma breve discussão do desenvolvimento do forno de indução e por fim são apresentadas as técnicas de caracterizações empregadas.

O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões referentes à síntese e caracterização dos pós-precursores e das amostras cerâmicas.

O capítulo 5 contém as considerações finais e conclusões, bem como as propostas de continuidade do trabalho.

E o capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Apresentação

Neste capítulo será apresentada uma visão geral dos materiais cerâmicos, com ênfase em materiais cerâmicos transparentes. Apresentaremos brevemente, os fundamentos teóricos do comportamento óptico em materiais cerâmicos. O material utilizado neste trabalho para produção das cerâmicas é apresentado com base em suas características físico-químicas e seu potencial de aplicação. São apresentados também aspectos importantes no processamento de cerâmicas transparentes e, por fim, é abordado o processo de sinterização em forno de indução.

2.2 Materiais cerâmicos: Uma visão geral

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM) (7), a classificação de cerâmica aplica-se a todos os materiais inorgânicos e não-metálicos, compostos por agregados de cristalitos orientados aleatoriamente, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. Ainda segundo a ABC, as cerâmicas podem ser classificadas como tradicional (argila, vidros silicatos e cimento) e avançada (óxidos puros, vidros não-silicatos e muitos outros).

Os materiais cerâmicos possuem diversas aplicações e são encontrados com freqüência no dia a dia. Entretanto, quando pessoas em geral falam sobre cerâmicas, geralmente estão referindo-se a artefatos de cerâmica tais como pratos, vasos, objetos de arte, etc. Evidentemente tais produtos são cerâmicos, mas eles fornecem uma idéia pouco precisa sobre a dimensão e o universo da indústria de cerâmica.

Atualmente, além de sua utilização como matéria-prima constituinte de diversos utensílios domésticos, da construção civil e como material plástico nas mãos dos artistas, a cerâmica é também utilizada em tecnologia de ponta, e estão presentes nos mais diversos equipamentos tecnológicos, desde automóveis até lasers de alta potência. Este tipo de cerâmica com aplicação tecnológica é denominada de "cerâmica

técnica", devido tanto aos cuidados envolvidos em sua fabricação, quanto às possibilidades de aplicações (8). Essas cerâmicas podem oferecer muitas vantagens quando comparadas a outros materiais, tanto no processo de fabricação quanto em termos de suas propriedades.

Dentre os materiais com aplicações tecnológicas, as cerâmicas transparentes têm se destacado. Este material atualmente é bastante utilizado como substituto do vidro nas blindagens dos tanques americanos (2), e é uma possível alternativa para substituição de monocristais usados em dispositivos ópticos.

As cerâmicas transparentes apresentam algumas vantagens quando comparadas aos cristais. Os monocristais apesar de possuírem alta transparência óptica, são, em geral, de custo de fabricação mais elevado, principalmente, devido à dificuldade associada à obtenção de grandes amostras. Adicionalmente, os efeitos de segregação de impurezas é um fator extra que limita a quantidade de dopantes nos monocristais. Cerâmicas transparentes, por outro lado, podem superar essas desvantagens. Entretanto, o processo de fabricação necessita de um controle bastante rigoroso não só com a pureza do material, mas também com o processamento da cerâmica, visando a obtenção de materiais livres de poros e sem crescimento exagerado de grão, pois esses contribuem para efeitos de espalhamento da luz que diminuem significantemente a transmissão óptica do material (9).

Os primeiros estudos em cerâmicas transparentes começaram a surgir em meados da década de 60. Na época, a grande motivação era produzir bulbos para lâmpadas de alta potência, já que os materiais disponíveis não resistiam às condições extremas necessárias (10). Pesquisadores acreditavam que bastaria acabar com os poros para se obter um material cerâmico transparente. Hoje, sabemos que a obtenção de cerâmica transparente apresenta algumas limitações que estão associadas às propriedades estruturais do material.

As cerâmicas são constituídas de grãos aleatoriamente orientados, assim, anisotropias são fatores que prejudicarão a fabricação de um corpo cerâmico transparente (9). Materiais com estrutura cristalina cúbica são, então, os mais adequados para obtenção de cerâmicas transparentes, uma vez que não apresentam o fenômeno da birrefringência. Além dessas características, para obtenção de um

material cerâmico transparente é indispensável o controle do tamanho de partícula, sendo necessário, muitas vezes trabalhar com partículas na escala nanométrica.

Cerâmicas com grãos em escala nanométrica podem ter as propriedades ópticas alteradas, melhorando a transparência. Cerâmicas transparentes requerem ao menos 99,9999% de densidade relativa para aplicações e, portanto, poros devem ser eliminados. A transparência de cerâmica com grãos nanométricos, em teoria, pode ser explicada considerando que teremos um menor tamanho de poros na cerâmica, de modo que muitos feixes de luz são capazes de passar através da amostra sem encontrar um, apresentando assim, uma alta transmissão óptica (16). Além disso, Messing e Stevenson (11) observaram que nanopartículas aumentam substancialmente as forças capilares, reduzindo sua temperatura de sinterização, o que facilita o processo de fabricação para materiais de elevados pontos de fusão. Esses fatores têm motivado os cientistas a trabalharem com sistemas cerâmicos na escala nanométrica. Adicionalmente, ainda é necessário evitar a presença de fases cristalinas secundárias; que pode ser um centro espalhador de luz ou um centro de absorção óptica.

Além do controle do tamanho de partículas, utilizam-se métodos de sinterização não-convencionais, como *sinterização por Spark Plasma ou prensagem uniaxial ou isostática à quente,* para que se atinja a densidade relativa desejada, ou seja, a obtenção de cerâmicas transparentes. Fabricação de cerâmicas transparentes pelo método convencional (sem a variável termodinâmica pressão) tem sido possível recentemente, mas exige-se condições experimentais em que a atmosfera é redutora ou esteja sob vácuo.

2.3 Comportamento óptico dos materiais cerâmicos

De forma semelhante ao que acontece com outros materiais, um feixe de luz é atenuado ao passar através de um material cerâmico transparente, pois ocorre interação da luz pela absorção intrínseca do material e pelo espalhamento por heterogeneidades ópticas. As principais heterogeneidades ópticas são superfícies rugosas, fases secundárias (incluindo poros) e contornos de grão. A dispersão do feixe de luz que ocorre através das interfaces é evidenciada quando existe uma diferença no índice de refração entre as duas fases; quanto maior for esta diferença, mais intenso será o espalhamento (12).

Os poros remanescentes de processamento e impurezas provenientes das matérias-primas ou introduzidas durante a fabricação do material também espalham a radiação luminosa de maneira efetiva, contribuindo para essa atenuação (13). Segundo Heffrnan (14), as características microestruturais das cerâmicas bifásicas influenciam as propriedades ópticas, sendo que as quantidades de luz absorvida, refletida ou transmitida dependem da: (1) quantidade e tamanho dos cristais; (2) composição e fase da matriz e (3) do comprimento de onda da luz incidente.

2.3.1 Material transparente versus material translúcido

A avaliação da transmissão de um material, seja ele cerâmico ou não, deve ser cuidadosa devido à facilidade com que se confunde translucência com transparência. A quantidade de luz que atravessa o material poder ser semelhante nos dois casos; o que os distingue é a transmissão em linha da luz. Um material é chamado de transparente somente se ele fornecer uma imagem clara a certa distancia entre o objeto e o material transparente. Obviamente, tais imagens claras precisam propagar a

luz de forma que a intensidade dos feixes permaneça em linha sem sofrer espalhamento (9).

2.3.2 Propagação da luz em cerâmicas

A transmissão de luz através de cerâmicas pode ser classificada em: 1) transmitância em linha ou direta, que é a fração da intensidade do feixe de luz transmitido sem alteração de direção; 2) transmitância difusa, que é a fração da intensidade do feixe de luz transmitido que é espalhado ao passar pelo material; e 3) transmissão total, que inclui toda a luz que passa pelo material de forma direta e difusa. Considera-se um material translúcido aquele em que a transmissão direta é baixa em relação à transmissão total, o que indica que o material espalha luz no seu interior. Em contrapartida, quando um material apresenta transmissão direta próxima à transmissão total em relação ao feixe de luz principal, ocorre pouco espalhamento e a amostra é transparente (15).

A quantidade máxima de luz que pode ser transmitida por um material não absorvente e não condutor é limitada, em primeiro lugar, simplesmente por ter índice de refração diferente do índice de refração do meio no qual se encontra devido à reflexão (9). A transmissividade teórica limite (Tmax) para uma onda eletromagnética plana incidindo normalmente em um material hipotético não condutor, de espessura d, e índice de refração n, posicionado entre dois meios semi-infinitos de índice de refração unitário, levando em consideração múltiplas reflexões, é dada pela equação 1.

$$T_{max} = \frac{2n}{n^2 + 1} \tag{1}$$

Portanto, há uma limitação no valor transmitido pelo material, mesmo sendo um material não-absorvente de luz no comprimento de onda em questão. Em cerâmicas

existem estruturas com variados índices de refração, estas são conhecidas como centros espalhadores de luz (Figura 2). Dentre os principais centros espalhadores de luz podemos destacar (16):

- ✓ Poros fechados no interior ou no contorno de grãos;
- ✓ Rugosidades na superficie;
- Região de contorno de grão, cujo índice de refração difere levemente daquele do interior do grão e;
- ✓ Inclusões de fases secundárias.



Figura 2 - Ilustração dos principais centros espalhadores de luz em um material cerâmico. (FONTE: 16)

2.4 Cerâmica transparente de Y₂O₃

2.4.1 O estado da arte

No final da década de 60, Lefever e colaboradores (17) (Laboratório de Sandia-EUA) publicaram o primeiro trabalho sobre cerâmica transparente de ítria. Nesse trabalho, os autores obtiveram cerâmicas com aproximadamente 80 % de transmissão óptica na região do visível e infravermelho próximo. Esses resultados foram obtidos através de reação do estado sólido, usando fluoreto de lítio (LiF) como aditivo de sinterização. Prensagem uniaxial à quente e temperatura de sinterização próximo de 950 °C e pressão de 70 MPa foram utilizados.

Greskovich e Chernoch (18) reportaram o método de sinterização de cerâmica transparente de ítria em atmosfera de hidrogênio usando óxido de tório como aditivo de sinterização.

Rodhes (19) propôs a sinterização em duas etapas com uso de atmosfera de hidrogênio e 10 mol % de lantânio (La) como aditivo de sinterização; assim o material obteve transmissão teórica total, porém a temperatura de sinterização foi superior o 2000 °C, o que necessita de fornos especiais. Quase 20 anos depois, Noriko Saito e colaboradores (20), apresentaram um novo método de preparação para ítria altamente transparente. O método proposto utilizava carbonato de ítrio com granulometria fina e formato de agulha como pó precursor, preparado por precipitação e método de envelhecimento. Esse pó tinha alta sinterabilidade e por isso foi sinterizado pelo método convencional, sem aditivos de sinterização. As cerâmicas obtidas exibiram uma microestrutura homogênea com transmissão de aproximadamente 80 % na região visível do espectro eletromagnético.

Em 2002, Jianren Lu e colaboradores (21) desenvolveram um novo laser de estado sólido baseado em cerâmica altamente transparente de Y_2O_3 dopada com itérbio (Yb³⁺⁾ pelo método de sinterização a vácuo sem pressão à quente.

Em 2008, Huang YiHua (22), sintetizou o pó de ítria dopado com 9 % de lantânio (La), usando o método de co-precipitação e obteve cerâmicas com 99,7% de densidade e transmissão em linha de 73% em 580 nm.

Karn Serivalsatit e colaboradores (23-24) foram os primeiros a reportarem o uso de sinterização em duas etapas na fabricação de cerâmicas transparentes em vácuo. Contudo, os resultados mostraram que o uso dessa técnica só foi eficiente na fabricação de ítria transparente mediante o uso da prensagem isostática à quente. Desta forma, as cerâmicas sinterizadas sem o uso de prensagem isostática à quente apresentaram apenas 15% de transmissão óptica na região do visível, sendo classificadas como translúcidas. Enquanto as cerâmicas sinterizadas com uso de prensagem isostática à quente apresentaram aproximadamente 80% de transmissão.

Ainda em 2009, Stephen R e colaboradores (1) estudaram o efeito da concentração de európio (Eu) na densificação da cerâmica. As cerâmicas foram fabricadas através de prensagem uniaxial à quente com temperaturas de 1580° C. Os autores obtiveram cerâmicas com até 70% de transmissão óptica na região do visível.

Na última década, Xiaorui Hou e colaboradores foram os pesquisadores que mais publicaram trabalhos reportando cerâmicas transparentes de Y₂O₃. Em seus trabalhos, fizeram estudos sobre o efeito da concentração de neodímio (Nd) na estrutura e propriedades ópticas das cerâmicas (25), estudaram o efeito do mecanismo de zircônia (ZrO₂) na sinterabilidade (26), bem como as propriedades espectroscópicas da cerâmica de ítria dopada com itérbio (Yb) (27-28). Estudaram também a emissão de luz branca nas cerâmicas de ítria tri-dopadas (29).

Devido ao alto ponto de fusão (superior a 2000 °C) do óxido de ítrio, não é fácil produzir cerâmica transparente desse material. Por este motivo, a maioria dos pesquisadores usam aditivos para a sinterização, pois ajudam a diminuir a temperatura de sinterização e melhoram a densificação do material. Adicionalmente, a presença de aditivos modifica a cinética do transporte de massa nos contornos de grão, seja pela mudança na difusividade iônica ou adição de força de arraste (30).

Chen e colaboradores (30) estudaram o efeito de vários aditivos de sinterização em cerâmicas transparentes de ítria. Dentre os aditivos estudados, o óxido de zircônio apresentou maior eficiência na inibição do crescimento de grão durante a sinterização, e, consequentemente, maior densificação. Além disso, o ZrO₂ possui uma ampla faixa de solubilidade no cristal de ítria e isso favorece a não formação de uma segunda fase cristalina. Inclusão de fases secundárias em cerâmicas transparentes é
indesejável, pois estas funcionam como centro espalhadores de luz e diminuem a transmissão óptica do material. Baseado nesse estudo, o presente trabalho utilizou o óxido de zircônio como aditivo de sinterização.

Considerando os trabalhos acima citados, fica claro que existe uma grande versatilidade no processo de obtenção de ítria transparentes, demonstrando não existir uma metodologia única de sucesso. Felizmente, esses sucessos ajudam a nortear trabalhos posteriores e a indicar os caminhos para tratamento com outros materiais.

Na América Latina não há registros de laboratórios que desenvolvam pesquisas na área de cerâmicas transparentes de Y₂O₃, sendo o laboratório Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (USP) pioneiro no desenvolvimento dessas cerâmicas através de sinterização sem uso de pressão.

2.5 Propriedade e aplicações da ítria (Y₂O₃)

Para o desenvolvimento de cerâmicas transparentes, ou qualquer que seja o material, é essencial conhecer as características físicas e químicas do material precursor. Assim, no desenvolvimento de cerâmicas transparentes de ítria, o conhecimento de suas propriedades é de fundamental importância. Abaixo serão descritas brevemente as propriedades e aplicações do material em questão.

2.5.1 Propriedades do Y₂O₃

O cristal de óxido de ítrio possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e pertence ao grupo espacial la3. A célula unitária possui parâmetro de rede $a_0 = 10.6$ Å

e consiste em 32 sítios do cátion Y^{3+} coordenados na forma de octaedros distorcidos (Figura 3) e distribuídos em duas posições não equivalentes: Y1 ocupam os sítios *8a* e Y2 ocupam os sítios *24d* (31) (Figura 4). Os ânions O²⁻, no entanto, são de apenas um tipo e ocupam os sítios 48*e*. Cada célula unitária contém 80 átomos organizados em dezesseis fórmulas unitárias Y₂O₃ (32).

Nos últimos anos o óxido de ítrio vem ganhando espaço em aplicações de altas tecnologias, devido tanto a evolução dos processos de purificação de óxidos cerâmicos, como também às suas características químicas e físicas diferenciadas. Dentre as principais características do Y₂O₃ podemos destacar:

- ✓ Elevado ponto de fusão (~ 2460° C);
- ✓ Isotropia óptica;
- ✓ Elevado índice de refração (~ 1,9);
- Associado à zircônia, possui uma elevada estabilidade térmica e química em altas temperaturas;
- ✓ Ampla faixa de transparência (250 nm a 8 µm);
- Alta condutividade térmica (27W/mK);

Além dessas características, o Y_2O_3 é considerado matriz hospedeira para íons de terras-raras e quando dopado com európio (Eu) torna-se um fósforo emissor de luz vermelha (1).



Figura 3 - Representação dos octaedros da estrutura cristalina do Y₂O_{3.} (FONTE: 6)



Figura 4 - Estrutura cristalina do óxido de ítrio (Y₂O₃) com o plano (001) paralelo á página. (FONTE: 6)

Os principais defeitos existentes na ítria pura são vacâncias de oxigênio e oxigênio intersticiais. Similar aos óxidos com estrutura do tipo fluorita, um grande número de cátions polivalentes podem ser dissolvidos no cristal de ítria. Esses tipos de dopantes, como Zr⁴⁺ conduzirá a formação de defeitos, como por exemplo vacâncias de oxigênio, que poderão beneficiar o transporte de material através de difusão volumétrica, aumento as taxas de densificação (33-34).

2.5.2 Aplicações do Y₂O₃

Considerando as características descritas no item 2.2.1, a ítria (Y₂O₃) pode ser utilizada em diversas aplicações tecnológicas, em particular na área óptica, tais como fósforos para *displays*, lasers de estado sólido, televisores de alta definição, *displays* de plasma, tubos de raios catódicos, janelas de infravermelho, dentre outros. Além disso, o óxido de ítrio é também utilizado como estabilizante estrutural da zircônia (ZrO₂), aditivo de sinterização para diversos materiais cerâmico e ainda como agente de polimento para superfícies à base de sílica e alumina (1-2-3).

2.6 Aspectos importantes do processamento cerâmico para obtenção de cerâmicas transparentes

2.6.1 Métodos de obtenção do pó

Durante a etapa de síntese deve-se tomar bastante cuidado, pois as propriedades finais do material cerâmico são reflexos da natureza do pó utilizado (35).

Para obtenção de cerâmicas transparentes, diversos tipos de síntese têm sido utilizadas, já que cada material possui características diferenciadas e assim requer um tipo de síntese específica.

Dentre as diversas sínteses usadas na obtenção de materiais cerâmicos transparentes podemos destacar a síntese por reação no estado sólido, e as por via úmida ou métodos químicos, tais como: Pechini, sol-gel e co-preciptação. As sínteses por via úmida são utilizadas por conseguirem condições mais favoráveis para obtenção do pó, com fase cristalina única e menor distribuição de tamanho de partícula, que no estado sólido. Uma das condições é a possibilidade de obter o pó em temperaturas mais baixas que as necessárias na reação do estado sólido. No entanto, devem ser tomadas precauções durante o processamento do pó para evitar contaminação por subprodutos da síntese.

Abaixo serão brevemente discutidos os fundamentos da síntese no estado sólido, já que esta foi a síntese utilizada no desenvolvimento deste trabalho.

2.6.1.1 Síntese por reação do estado sólido

Sendo uma das técnicas mais utilizadas na obtenção de cerâmicas transparentes, a síntese por reação do estado sólido é bastante simples e de alta produtividade. Esta técnica envolve os procedimentos de moagem, seguido de um tratamento térmico chamado de calcinação. A moagem consiste basicamente na homogeneização e redução do tamanho de partículas. Neste processo a diminuição do tamanho das partículas é resultado da conversão da energia cinética das bolas de moagem em energia para fraturar as partículas e depende do material a ser moído, da frequência dos choques entre o meio de moagem e o material e da quantidade de energia cedida (35).

O moinho de bolas, usado nesse trabalho, é constituído por um material cilíndrico, geralmente tubo de PVC, que gira em torno de um eixo horizontal, no qual é colocado um frasco contendo o material a ser moído e homogeneizado, juntamente com o elemento de moagem, que pode ser bolas de aço, ou de alguns elementos especiais como Ti, Cu, ZrO, ágata, entre outros, e o lubrificante, que geralmente é um composto orgânico (36). A eficiência da moagem depende da quantidade de energia envolvida no choque, portanto, a rotação do cilindro deve ser ajustada para garantir choques mais energéticos, condição conseguida quando as esferas caem da altura mais alta possível sobre o pó.

A calcinação é um processo termodinâmico exotérmico, em geral, e consiste em aquecer uma substância de maneira a se conseguir a fase cristalina desejada. Nessa reação química as características das partículas – estrutura e morfologia – podem ser alteradas a depender do programa de temperatura utilizado para a calcinação. Longos tempos de calcinação ou temperaturas muitos elevadas podem garantir a fase cristalina desejada, entretanto, aumenta-se a probabilidade de se gerar muitos aglomerados, o que prejudicará os processos seguintes de conformação e sinterização das cerâmicas (8).

2.7 Conformação

Outro cuidado a ser tomado para obtenção de cerâmicas transparentes é com a conformação dos corpos cerâmicos. Cerâmicas com alta densidade à verde favorecem o processo de sinterização, influenciando a densidade final do material.

A densidade à verde é muito dependente das forças de atrito entre as partículas do pó, que por sua vez tem origem nas forças eletrostática, de van der Waals e de adsorção superficial. Essas forças se tornam mais significativas de acordo com a diminuição do tamanho da partícula. Para nanopartículas os contornos de grãos são irregulares e a formação de agregados é favorecida pela tendência à minimização da energia superficial. Existem muitas dificuldades na compactação de pós nanométricos, as quais estão relacionadas à:

- baixa densidade à verde, causada por problemas de aglomeração das partículas;

- baixa taxa de fluxo;

- alto conteúdo de gases adsorvidos;

- grande fricção interpartículas;

- elevada área superficial em relação ao volume.

A elevada área superficial das partículas em escala nanométrica tende a gerar um estado de aglomeração, afetando o comportamento do pó na compactação. Para superar esse problema é necessário controlar tanto a resistência do aglomerado como seu tamanho (37).

Durante a compactação do pó, as amostras formadas resultam em dois tipos de poros: os inter-aglomerados, que são formados entre os aglomerados no compacto à verde, e os intra-aglomerados, formados nos espaços internos das partículas unidas (grãos).

A porosidade total do compactado é reduzida com o aumento da pressão aplicada. Aglomerados fracos podem ser destruídos mais facilmente, reduzindo a sua ocorrência em tamanho e número. A porosidade relacionada aos vazios intraaglomerados sofre um maior decréscimo de seu volume. Os poros inter-aglomerados permanecem no compacto e tendem a ser removidos na etapa de sinterização, porém com certo grau de dificuldade. Os aglomerados rígidos ainda apresentam poros intraaglomerados mesmo após a compactação.

A seguir, discutiremos brevemente os procedimentos de prensagens, geralmente usados para a obtenção de cerâmicas transparentes.

2.7.1 Conformação por prensagem uniaxial

A prensagem uniaxial consiste na compactação de uma massa de pó contida em uma cavidade rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um ou vários punções rígidos. Normalmente a pressão aplicada de forma unidirecional causa grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e distribuindo de forma irregular a pressão. Este efeito pode fornecer compactos com gradientes de densidade (Figura 5-A) e, como consequência, introduzir defeitos no compactado. A utilização de matrizes com dupla ação dos pistões de compressão, aplicando uma pressão uniaxial e bidirecional, fornece um compacto com melhor distribuição de densidade, pois são aplicadas pressões iguais na parte superior e inferior da matriz diminuindo os gradientes de densidade durante a compactação (38).

Na prensagem uniaxial a utilização de lubrificantes na parte interna do molde reduz o atrito das partículas de pó com as paredes da matriz, diminuindo perdas de energia de compactação e facilitando a ejeção do corpo cerâmico. A Figura 5-B ilustra esquematicamente como ocorre esse tipo de conformação (38).



Figura 5 - A) Gradiente de pressão gerado na prensagem uniaxial B) esquema de conformação por prensagem uniaxial unidirecional e bidirecional. (Fonte: 38)

2.7.2 Prensagem isostática a frio

Depois da conformação da pastilha por prensagem uniaxial, costuma-se utilizar a prensagem isostática para finalizar a obtenção do corpo cerâmico à verde. Esta etapa é indispensável no processamento de cerâmicas transparentes por possibilitar um aumento considerável de densidade quando comparado com a prensagem uniaxial. Essa característica é conseguida devido à diminuição no gradiente de tensões exercida sobre a peça durante a prensagem uniaxial.

Na prática, a prensagem isostática é feita colocando-se a pastilha dentro de um material plástico, geralmente um elastômero. Depois esse material é colocado em uma câmara (vaso de pressão) contendo um líquido (normalmente óleo) e a pressão é feita sobre o líquido. O líquido transfere isostaticamente esta pressão para o corpo cerâmico por tempo suficiente até o sistema entrar em equilíbrio. Por fim, remove-se a pressão lentamente para evitar que gases no interior das amostras se expandam rapidamente e

provoquem rachaduras indesejadas (38). A Figura 6 ilustra esquematicamente como ocorre esse tipo prensagem.



Figura 6 - Esquema da prensagem isostática a frio.

2.7.3 Prensagem uniaxial e isostática à quente

No processamento de cerâmicas transparentes a partir de pós nanométricos, um dos principais limitantes é a dificuldade de se obter corpos densos utilizando técnicas convencionais de compactação e de sinterização. Na conformação de pós para obtenção de cerâmica transparente, a prensagem à quente apresenta grande potencial, mas está limitada à produção de peças com formatos simples e de tamanho pequenos, além de ser uma técnica ainda muito cara.

As técnicas de prensagem uniaxial e isostática à quente consistem em prensar uma peça em alta temperatura, de modo que ao mesmo tempo em que é compactada, a peça é sinterizada. Como já dito anteriormente, na prensagem uniaxial a pressão é exercida de forma unidirecional, enquanto na isostática a pressão é realizada em todas as direções. O equipamento pode ser descrito grosseiramente como um vaso de pressão com um forno acoplado. O pó é colocado em uma cápsula de metal refratário selada e esta é colocada dentro do vaso (39). Essas técnicas têm sido bastante utilizadas na produção de cerâmicas transparentes, pois possui a vantagem de produzir peças completamente densas, que é essencial em cerâmicas transparentes. A Figura 7 ilustra o esquema de prensagem uniaxial à quente.



Figura 7 - Esquema de prensagem uniaxial a quente. (FONTE: 40)

2.8 Sinterização

Depois da peça cerâmica conformada e prensada, inicia-se o processo de sinterização. A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico que visa promover a interligação a nível atômico das partículas cerâmicas de forma homogênea, por meio de processo difusional que ocorre pelo transporte de massa (41).

A força motriz para sinterização é a redução na energia livre superficial do sistema, que se manifesta localmente em virtude da diferença de curvaturas. A redução da energia livre superficial do sistema pode ocorrer de duas formas: pelo crescimento de grão, quando ocorre redução na área superficial e das interfaces do compacto ou

pela densificação, quando ocorre substituição das interfaces sólido gás por interfaces sólido-sólido. Desse modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam sempre da combinação de crescimento de grãos e densificação (41).

Geralmente, o processo de sinterização é dividido em três estágios distintos: o inicial, o intermediário e o final. No estágio inicial ocorre o rearranjo das partículas do pó e formação de ligações fortes na região dos pescoços e a densidade aumenta para cerca de 60 a 65% da densidade teórica. No estágio intermediário ocorre o crescimento acentuado de grãos e fechamento dos poros, acompanhado de densificação. Nesse estágio a densidade do material aumenta de 65 para 90% da densidade teórica e só termina quando os poros tornam-se isolados. O estágio final é caracterizado pela eliminação dos poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação. A Figura 8 apresenta a evolução da microestrutura de um corpo cerâmico durante os três estágios de sinterização.



Figura 8 - Evolução microestrutural de uma cerâmica durante o processo de sinterização. FONTE: (42)

Para obtenção de cerâmicas transparentes é necessário realizar sinterização em atmosfera controlada ou vácuo, sendo que o controle dessa atmosfera é específica para cada material, já que cada sistema de partículas possui características diferenciadas. Huang. Y e colaboradores (43) reportaram que a sinterização de cerâmicas transparentes em atmosfera aberta é muito difícil, pois o tamanho dos átomos de nitrogênio presentes no ar é muito grande e isso pode dificultar sua dissolução na estrutura do cristal, formando uma segunda fase do ponto de vista óptico, que é indesejável em cerâmicas transparentes. Sinterização em vácuo ou atmosfera de hidrogênio são as duas rotas tradicionais para a sinterização de ítria transparente, pois moléculas de hidrogênio são pequenas o suficiente e podem ser dissolvidas na ítria cristalina, e assim o hidrogênio gasoso pode ser eliminado da amostra durante o processo de sinterização. A temperatura de sinterização em atmosfera de hidrogênio é 100 °C maior que na sinterização a vácuo, pois quase não há gás nos poros na sinterização a vácuo, e, portanto, a temperatura necessária para densificar o corpo cerâmico é menor.

2.8.1 Sinterização em forno de indução

Diante das dificuldades em obter cerâmicas transparentes de ítria nos fornos convencionais existentes no laboratório CCMC, foi desenvolvido um forno baseado no aquecimento por indução eletromagnética para realização do processo de sinterização. A seguir serão discutidos os fundamentos teóricos essenciais para o entendimento do funcionamento do forno em questão.

<u>Indução eletromagnética</u>. Chama-se indução eletromagnética ao fenômeno pelo qual aparece corrente elétrica num condutor, quando ele é colocado num campo magnético e o fluxo que o atravessa varia. É importante destacar que a indução eletromagnética é causada pela variação do fluxo do campo magnético e, portanto, se o fluxo permanecer constante a corrente elétrica desaparecerá. A variação desse fluxo pode ser obtida das seguintes formas: (1) pelo deslocamento periódico de um ímã em relação a uma bobina, (2) através de uma bobina móvel ligada a um gerador que fornece corrente, e

aproximando-se esta a uma outra bobina ou (3) deslocando um condutor retilíneo em um campo magnético uniforme (44).

Existem duas leis fundamentais para a indução eletromagnética, a lei de Lenz e a lei de Faraday. A lei de Lenz estabelece uma relação entre o sentido do fluxo induzido e o sentido do fluxo indutor, e com isso nos possibilita determinar o sentido da corrente induzida. A lei de Faraday estabelece que a força eletromotriz (ϵ) induzida numa espira é diretamente proporcional à variação do fluxo magnético ($\Delta \Phi_B$) que o atravessa e inversamente proporcional ao intervalo de tempo (Δt) em que essa variação ocorre. Matematicamente a lei de Faraday pode se expressa na forma:

$$\varepsilon = -\frac{\Delta \phi_B}{\Delta t} \tag{2}$$

Na equação 2, $\Delta \Phi$ é a variação do fluxo do campo magnético dentro da área da bobina durante o intervalo de tempo Δt . O sinal negativo aparece para indicar o sentido em que a força eletromotriz induzida atua, determinando o sentido da corrente elétrica induzida conforme a lei de Lenz (44).

Até aqui discutimos a indução eletromagnética que se processa num condutor em forma de fio, quando colocado em um fluxo de campo magnético variável. Mas também existe indução eletromagnética num bloco metálico sujeito a fluxo magnético variável.

Suponha, por exemplo, um bloco de ferro colocado com a face plana ABCD perpendicular a um campo magnético variável e que a área dessa face seja atravessada por um fluxo magnético. Se o campo for variável, então o fluxo Φ será variável. Neste caso, o bloco de ferro sofrerá indução eletromagnética e aparecerão nele correntes elétricas circulares induzidas (Figura 9), situadas em planos perpendiculares à indução magnética B.



Figura 9 - Indução eletromagnética em um bloco metálico

Essas correntes que aparecem por indução em materiais condutores e/ou semicondutores são chamadas de correntes de Foucault. Em alguns casos a corrente de Foucault pode produzir dissipação de energia, o que faz com que a temperatura do material aumente. A razão disso é que a intensidade da corrente é alta, devido ao fato de que a resistência elétrica dessas massas metálicas é pequena; o efeito Joule incumbe-se de propiciar uma grande elevação da temperatura (44).

O forno de indução foi desenvolvido baseado nos princípios discutidos acima e consiste basicamente num transformador com frequência de ~36 kHz, que envia corrente alternada a uma bobina de cobre, onde é gerado um campo eletromagnético, que por sua vez induz correntes de Foucault a um bloco de material condutor, no caso o grafite. Como já dito anteriormente, essas correntes induzidas no grafite dissipam calor pelo efeito Joule e esse calor dissipado é usado no processo de sinterização das cerâmicas.

CAPÍTULO 3 Materiais e Métodos

3.1 Apresentação

Neste capítulo será abordada primeiramente a metodologia de preparação dos pós e conformação dos corpos cerâmicos. Posteriormente, serão descritos os procedimentos de sinterização em forno elétrico sob ação da atmosfera e sinterização em forno de indução sob ação de vácuo. Em seguida, será apresentada de maneira sucinta a configuração do forno de indução desenvolvido pelo grupo CCMC-USP para sinterização das cerâmicas. Por fim, serão descritas as técnicas empregadas na caracterização das amostras.

3.2 Caracterização dos reagentes empregados

Os reagentes empregados na síntese por reação do estado sólido foram Y_2O_3 (Alfa Aeser) com grau de pureza de 99,999% e ZrO₂ (Optpur), ultra puro.

O tamanho inicial das partículas de ítria e de zircônia foi determinado usando da técnica de sedigrafia – método de sedimentação. O equipamento utilizado foi um sedigraph 5100 da Micromeritcs, que fornece a curva de massa acumulada em função do diâmetro e o histograma de distribuição do tamanho de partícula.

A análise de tamanho de partícula por sedimentação está baseada na medida da velocidade limite (v) da partícula que cai sob ação da gravidade em um fluido sem turbulência. Supondo partículas esféricas, este diâmetro é calculado considerando a Lei de Stokes para a força de atrito do fluido sobre o corpo esférico em queda:

$$F_s = -K\eta v \tag{3}$$

onde $K = 3\pi D$ é um fator de forma e Π é a viscosidade do fluido. Assim, para partícula em queda na condição de velocidade limite, tem-se:

$$D^{2} = \frac{18\eta\nu}{(\rho - \rho_{o})g}$$
(4)

onde *D* é o diâmetro da partícula esférica, ρ é a densidade do material, ρ_0 é a densidade do fluido utilizado e *g* é a aceleração da gravidade. Para partículas não esféricas, o diâmetro de Stokes é o diâmetro da esfera do mesmo material que tem a mesma velocidade de sedimentação sob as mesmas condições. Antes de efetuarmos as medidas de distribuição de tamanho de partícula de Y₂O₃ e ZrO₂, os pós foram dispersados em álcool isopropilico e a suspensão foi obtida após agitação usando de um agitador ultrassônico. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.3 Produção dos pós cerâmicos

Os pós precursores foram pesados em uma balança analítica (Mettler- Toledo PR2003) nas proporções de 97 % em mol de Y₂O₃ e 3 % em mol de ZrO₂ e submetidos a moagem em moinhos de bolas Marconi, modelo MA500. A moagem foi realizada durante 24 horas em um recipiente plástico (~ 80 mL), contendo os óxidos, bolas de zircônia estabilizada com ítria (0,5 mm) e álcool isopropílico (P.A) nas seguintes proporções: 4 g do pó, 70 g de bolas de Zr e 75 % do volume do recipiente de álcool isopropilico. Em seguida, a solução contendo o pó foi transferida para um recipiente de vidro, que foi devidamente protegido com papel alumínio e, então, levado à estufa a 60 °C para secagem. Após completa remoção do álcool o pó foi calcinado a 1000 °C por 2 horas em forno elétrico em atmosfera aberta. Para evitar que os possíveis aglomerados formados durante a calcinação influenciassem nas etapas seguintes do processamento cerâmico, o pó calcinado foi novamente moído por mais 24 horas nas mesmas condições anteriores. Em seguida a solução foi transferida para um béquer, onde foi adicionado álcool isopropilico até completar um volume de 200 mL. A fim de promover a dispersão das partículas em solução, o béquer contendo a solução foi colocado em ultrassom por 3 minutos. Na sequência, a solução ficou em repouso por 2

horas. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, as partículas em suspensão foram transferidas para um recipiente de vidro e então colocadas em estufa a 60 °C. Após completa remoção do álcool o pó foi ainda macerado em almofariz de ágata e peneirado em uma peneira de 100 µm.

3.4 Caracterizações do pó moído

Após a realização da moagem e calcinação, os pós foram caracterizados segundo a morfologia, distribuição do tamanho médio de partículas e fases cristalinas.

3.4.1 Morfologia e tamanho médio de partículas

A morfologia dos pós de Y_2O_3 foi observada em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-7500F, instalado no Instituto de Química da UNESP, Campus-Araraquara. As amostras foram dispersas em álcool isopropilico através de uma ponta ultrassônica e depositadas em um porta amostra de metal. Posteriormente foram recobertas com um filme de ouro para serem observadas ao microscópio.

A medida do tamanho médio das partículas foi realizada usando de um software (Image - Pro Express). Utilizou-se uma amostragem de 280 partículas registradas nas imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura.

3.4.2 Fases cristalinas

A presença das fases cristalinas do pó utilizado foi determinada por difração de raios X (DRX), modo contínuo, com varredura angular 2θ entre 20-80º e passo de 0.02° em um Difratômetro Ultima IV, usando a radiação Kα do Cu, instalado no laboratório

Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC-USP.

As fases cristalinas existentes nas amostras foram indexadas utilizando a ficha 41-1105 do banco de dados JCPDS (Joint Committe on Powder Diffraction Standards, Swarthmore) para o óxido de ítrio.

3.5 Conformação dos corpos cerâmicos

Após a preparação e caracterização dos pós de ítria, iniciou-se o processo de conformação dos corpos cerâmicos.

Inicialmente as condições de compactação das pastilhas à verde foram investigadas. O pó foi conformado uniaxialmente em discos cilíndricos de 12,5 mm de diâmetro e ~1 mm de espessura em pressões de 20, 30, 40, 50 e 60 MPa. Após a prensagem uniaxial as amostras foram colocadas dentro de um material plástico (elastômero), na qual foi feito vácuo. O corpo cerâmico envolvido no material plástico foi prensado isostaticamente a 350 MPa por um período de 10 minutos. Posteriormente, as densidades à verde foram medidas e a melhor condição de compactação foi determinada. Para a lubrificação do pastilhador de inox foi utilizado ácido oléico.

3.6. Sinterização dos corpos cerâmicos

As cerâmicas foram sinterizadas sob 2 condições diferentes, aqui denominadas de condição 1 e condição 2. Na condição 1 as amostras foram sinterizadas a uma temperatura de 1600 °C durante 10 horas em atmosfera aberta, usando de um forno

elétrico. A taxa de aquecimento foi de 10 °C por minuto. Neste caso o cadinho utilizado para suportar as amostras foi de platina.

Na condição **2** as amostras foram sinterizadas em forno de indução eletromagnética sob ação de vácuo (10⁻³ Pa). A taxa de aquecimento foi de ~30 °C por minuto e o tempo de patamar de sinterização foi de 1 a 5 horas. Neste caso as amostras foram colocadas em cadinho de grafite ultra puro.

Após a obtenção dos corpos cerâmicos as amostras foram devidamente polidas e, posteriormente, foram realizadas as caracterizações físicas.

3.7 Desenvolvimento do forno de indução para realização do processo de sinterização

Como já explicitado anteriormente, mediante as dificuldades em obter cerâmicas transparentes de ítria nos fornos convencionais existentes no laboratório CCMC, foi desenvolvido um forno de indução eletromagnética, a fim de aperfeiçoar o processo de sinterização. O diagrama de blocos da figura 10 ilustra esquematicamente a configuração do forno de indução.



Figura 10 - Esquema de configuração do forno de indução, mostrando os principais componentes. Neste esquema as setas azuis representam o fluxo de água e as vermelhas o fluxo de corrente induzida (C.I).

3.7.1 Experimentos iniciais no forno de indução eletromagnética

Os experimentos iniciais de sinterização em forno de indução tiveram por objetivo avaliar se temperaturas superiores a 1800 °C poderiam ser atingidas e as possíveis taxas de aquecimento e resfriamento. A partir desses estudos, a próxima etapa foi determinar a melhor estratégia de sinterização a ser utilizada.

Inicialmente usamos um sensor de temperatura do tipo C (W-5 %Re, W-26% Re), ideal para medidas de temperaturas até 2300 °C. Este termopar foi colocado em contato com o grafite a ser aquecido. O aquecimento foi realizado variando a corrente

alternada da máquina a cada 5 minutos em um intervalo de 2 A até atingirmos 2000 °C. Posteriormente foi estabelecida uma relação entre a temperatura indicada no termopar e a corrente aplicada pela máquina. Após o 4º experimento o termopar tornou-se quebradiço, e as medidas de temperatura não foram reproduzidas.

Os primeiros resultados experimentais mostraram uma boa eficiência do sistema de aquecimento em atingir elevadas temperaturas, porém, o sensor de temperatura foi inadequado para nosso sistema. Embora o termopar fosse indicado para medidas em altas temperaturas, ele não foi adequado para medidas no nosso sistema devido, principalmente, ao contato com o grafite. Como o termopar não era encapsulado, o contato o grafite o contaminava e tornava-o quebradiço, o que impossibilitava medidas posteriores.

A segunda estratégia utilizada para medir a temperatura foi utilizar um termopar do tipo B (Pt - 6% Rh; Pt - 30% Rh) ideal para medidas até 1870 °C. Como a temperatura que pretendíamos atingir era muito próximo do limite do termopar, este foi colocado a certa distância do grafite, e experimentos de fusão com elementos de temperatura de fusão conhecida foram realizados.

Os experimentos de calibração com elementos de ponto de fusão conhecido tiveram por objetivo correlacionar a temperatura real de fusão dos materiais de referência com a temperatura indicada pelo termopar. Os elementos usados como referência para estes experimentos foram o tantalato de lítio (T.F=1650 °C), o óxido de titânio (T.F= 1870 °C) e o niobato de lítio (T.F= 1250°C). A Figura 11 apresenta a curva temperatura real de fusão VS a temperatura indicada pelo termopar obtida através desses experimentos.



Figura 11 - Curva de calibração da temperatura indicada pelo termopar em função da temperatura real de fusão para o LiNbO₃, LiTaO3 e TiO₂.

Os resultados destes experimentos não foram reprodutíveis; assim outra estratégia para medir a temperatura precisou ser realizada. Na etapa seguinte, o mesmo termopar (tipo B) foi colocado em contato com o grafite e a mesma metodologia de aquecimento adotada na primeira estratégia foi adotada. Agora, entretanto, pretendíamos atingir somente 1800 °C, devido à limitação deste termopar. As temperaturas foram também relacionadas com a corrente aplicada pela máquina. A partir dos experimentos realizados foi possível determinar, mesmo com imprecisão, a temperatura de controle do sistema.

Após conseguirmos medir a temperatura, a próxima etapa consistiu em tentar controlá-la. A máquina de aquecimento indutivo consiste em um conversor estático de frequência de estado sólido, que utiliza exclusivamente semicondutores de potência de última geração para a conversão de energia. Esse conversor é alimentado pela tensão alternada da rede elétrica. Como o sistema de aquecimento não possui uma fonte estabilizadora, qualquer oscilação na tensão elétrica da rede implicava numa

instabilidade de corrente na máquina, tornando difícil o controle da temperatura no forno, já que esta é dependente da corrente aplicada. Esta característica do sistema de aquecimento pode ser considerada como fator determinante da não reprodutibilidade dos experimentos.

3.7.2 Descrição do forno de indução

O forno de indução é constituído basicamente por uma câmera de aço inoxidável cilíndrica (carcaça do forno), envolvida por um tubo de cobre, onde circula água para a refrigeração da carcaça (Figura 12).





Nesta carcaça contêm duas janelas, uma na parte superior, onde foi acoplado um sensor de temperatura (Figura 13-A) e uma janela de quartzo na parte lateral superior que é utilizada para visualizar a amostra (Figura 13-B). Conectado ao forno, possui também uma bomba de vácuo acoplada a uma difusora.



Figura 13 - A) Janela superior com sensor de temperatura e B) Janela na parte lateral superior da câmera.

A parte interna do forno é constituída por *Shields* de aço (duas meias-luas e uma tampa quadrada de aço inox) que funcionam como uma barreira térmica, concentrando o calor em uma região mais restrita do forno. A Figura 14 apresenta a maneira como estão organizados estes constituintes.



Figura 14 - Shields de aço organizado na parte interna do forno. Na Figura aparece apenas uma das duas meias-luas constituintes, a outra encontra-se no fundo do forno.

Envolvidos por esse *Shields* de aço, estão uma bobina de cobre conectada a um gerador (Figura 15); um cadinho de grafite localizado no centro da bobina e *Shields* cilíndrico de alumina envolvendo o grafite. Estes elementos estão organizados conforme a Figura 16.



Figura 15 - Gerador de aquecimento indutivo



Figura 16 - A) Bobina de cobre e cadinho de grafite localizado no centro da bobina e B) Grafite envolvido por *Shields* de alumina.

O Shields de alumina funciona como isolante de calor e, além disso, previne possíveis reações do cadinho de grafite com a bobina de cobre.

3.7.3 Princípio de funcionamento

O gerador utilizado no aquecimento indutivo possui um amperímetro com resolução de 2 A e um voltímetro com resolução de 10 V e segue o principio comum na produção de energia de radio frequência: utiliza válvulas termoiônicas ou inversores de estado sólido, os quais são alimentados por fontes de elevada tensão em corrente contínua.

O equipamento usado foi o Gerador de média freqüência para aquecimento indutivo- POLITRON **I15KV** (Figura 15). Este equipamento é um conversor estático de frequência de estado sólido, que utiliza exclusivamente semicondutores de potência de última geração para a conversão de energia. O conversor é alimentado pela tensão alternada da rede elétrica, proveniente da concessionária de energia (45).

A saída de média frequência do equipamento é aplicada a uma bobina de cobre refrigerada à água, no interior da qual deve ser colocado o material a ser aquecido.

No aquecimento indutivo, as linhas de campo eletromagnéticas geradas pela bobina de trabalho, dão origem a um fluxo magnético oscilante, que atravessa a peça de grafite induzindo correntes de Foucault, que por sua vez aquece e dissipa calor pelo efeito Joule. A amostra cerâmica é colocada no centro do grafite e utiliza o calor dissipado para o processo de sinterização

3.8 Métodos de Caracterização da cerâmica

3.8.1 Difração de raios X

A técnica de difração foi utilizada na determinação das fases cristalinas tanto do pó quanto das cerâmicas sinterizadas.

Esta técnica baseia-se na interferência dos raios X incidentes sobre uma amostra. Em materiais cristalinos, cada plano cristalográfico *hkl* se comporta como um espelho semi-transparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. A interferência construtiva entre os raios refletidos dá origem aos picos no padrão de difração de raios X. A condição para a interferência construtiva é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta \tag{5}$$

onde **n** é a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1,2,3...), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, **d**_{hkl} é a distância interplanar e **θ** o ângulo de incidência do feixe.

O sistema de medidas é constituído basicamente por uma fonte de raios X que incide na amostra a ser estudada, e um detector para coletar os raios difratados.

Os difratogramas das cerâmicas foram obtidos no modo contínuo, com varredura angular 20 entre 20-80° e passo de 0.02° em um Difratômetro Ultima IV, usando a radiação K α do Cu.

As fases cristalinas presentes foram indexadas utilizando a ficha 41-1105 do banco de dados JCPDS (Joint Committe on Powder Diffraction Standards, Swarthmore) para o óxido de ítrio.

3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada na observação microestrutural das cerâmicas, a fim de verificar a evolução no crescimento de grãos e a presença de poros remanescentes.

O microscópio usado foi o Jeol JSM-6610 scanning electron microscope, instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás.

Esta técnica utiliza o principio de "iluminação" da amostra por um feixe acelerado de elétrons, seguindo o principio de emissão termo-iônica. Um sistema de lentes magnéticas (condensadoras e objetiva) é responsável pela colimação e focalização do feixe de elétrons sobre a amostra a ser analisada. O interior do microscópio é mantido em vácuo da ordem de 10⁻⁵ Torr, a fim de se evitar desvios no feixe eletrônico.

Diversas interações ocorrem entre o feixe eletrônico e a amostra, cada uma sendo portadora de informações específicas. O microscópio eletrônico de varredura é equipado com um detector para cada tipo de sinal. Neste trabalho, empregamos a detecção dos elétrons secundários e retro-espalhados no estudo das imagens.

A preparação das cerâmicas para observação no MEV envolveu o polimento com lixa d'agua 1.200 e posterior tratamento térmico a 1600 °C durante 3 horas em atmosfera aberta.

3.8.3 Método de Arquimedes para determinação da densidade

Este método baseia-se na lei de Arquimedes, segundo a qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, normalmente a água.

Para a medida da densidade de Arquimedes foi determinada a massa do objeto

sob três condições diferenciadas, são elas:

- Massa seca: Para esta medida, a amostra deve está completamente seca. Para garantir tal resultado, a amostra foi colocada em estufa a 100° C por 30 minutos e posteriormente sua massa foi medida em uma balança analítica.
- 2- Massa úmida: O objetivo deste processo é medir a massa da amostra com líquido em seus poros remanescentes. Para isto, a amostra foi deixada por meia hora em água a 100° C e posteriormente sua massa foi medida.
- 3- Massa submersa: Nesta terceira etapa do processo, foi montado um sistema de medida. Esse sistema consiste em colocar sobre uma balança um béquer contendo água destilada e um suporte ao qual é acoplada uma pequena cesta de latão, que fica suspensa e imersa na água. Após tarar a balança, a amostra é colocada na cesta, de modo a medir a massa da amostra subtraída do empuxo de um fluido conhecido, no caso a água.

Com essas três informações e da densidade do fluido no qual foi medida a massa submersa, foi determinada a densidade relativa usando a seguinte relação:

$$\rho_c = \frac{M_s}{M_s - M_u} (\rho H_2 O) \tag{6}$$

onde: ρ_c é a densidade do corpo, Ms é a massa seca, Mu é a massa úmida e ρH_2O é a densidade da água em determinada temperatura.

Para obter o valor de densidade, cada uma das massas foram medidas 5 vezes, de maneira independente. Os resultados foram comparados com a densidade teórica do material com mesma composição. 3.8.4 Transmissão óptica

Para realização das medidas ópticas, as cerâmicas obtidas tiveram suas faces cuidadosamente polidas utilizando lixa d'água 1.200 e pasta diamantada para metalografia (15 μ m). O polimento foi finalizado com lixa diamantada para polimento Utra Prep de 3 μ m.

Medidas de transmissão óptica em linha foram realizadas para avaliar a qualidade óptica das cerâmicas obtidas e compará-las com a do monocristal referente, no caso o cristal de Y_2O_3 . Para isto foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, velocidade de varredura de 300 nm por minuto com intervalo de varredura entre 200 nm 1100 nm. Foram realizadas 5 medidas para cada amostra com aproximadamente 0.55 mm (± 0.05) de espessura. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

A diferença no procedimento da medida de transmissão total e de transmissão em linha consiste no posicionamento do detector em relação à amostra. Na medida da transmissão em linha o detector encontra-se mais afastado, de modo que somente será detectada a luz transmitida sem alteração na direção, descartando, portanto a luz espalhada.

<u>CAPÍTULO 4: Resultados e</u> <u>Discussões</u>

4.1 Apresentação

Neste capítulo serão apresentados, primeiramente, os resultados das caracterizações física das partículas de ítria com 3% em mol de ZrO₂. Posteriormente serão apresentados os resultados da compactação dos corpos cerâmicos à verde e da sinterização das cerâmicas em atmosfera aberta e sob vácuo.

4.2 Caracterizações do pó

4.2.1 Distribuição do tamanho de partículas e morfologia.

Os resultados obtidos pela técnica de sedimentação mostraram que os reagentes empregados na síntese dos pós apresentaram tamanho inicial de partícula de ~ 2 μ m para o óxido de ítrio e ~ 5 μ m para o óxido de zircônio em uma distribuição relativamente larga (Figura 17).



Figura 17 - Distribuição do tamanho médio inicial de partículas dos pós de ítria e zircônia comercial usado na fabricação das cerâmicas.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que os pós de ítria comercial são formados por aglomerados e por grande quantidade de agregados com formas irregulares (Figura 18). O tamanho e a morfologia destas partículas se apresentam com uma distribuição bastante heterogênea, com maioria das partículas apresentando formas geométricas pontiagudas. Além disso, é possível observar nas imagens uma grande quantidade de aglomerados com tamanhos de até ~ 6 µm.



Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó da ítria comercial.

Na etapa inicial do processamento, os pós foram pesados nas proporções de 97% em mol de ítria e 3% em mol de zircônia, em seguida, estes foram misturados e moídos por 24 horas com bolas de zircônia e álcool isopropilico.

O histograma apresentado na Figura 19-A1 ilustra o tamanho médio das partículas moídas durante 24 horas. Após a moagem as partículas foram calcinadas a 1000 °C/2h e, posteriormente, separadas por sedimentação. Essas partículas apresentaram tamanho médio em torno de 70 nm, em uma faixa de distribuição que se estende de 20 até aproximadamente 300 nm. A fim de obter pós com tamanho médio ainda menor e distribuição mais estreita, após a calcinação, o pó foi moído novamente por mais 24 horas e posteriormente, separados por sedimentação. O resultado da Figura 19-B1 ilustra que a moagem após a calcinação resultou na diminuição do tamanho médio das partículas, uma vez que os aglomerados formados durante a
calcinação puderam ser quebrados, possibilitando a obtenção de partículas com tamanho médio em torno de 55 nm. Além disso, a distribuição no tamanho das partículas apresentou uma faixa mais estreita, compreendendo um intervalo que vai de 15 nm a 150 nm.

Esse método de processamento do pó normalmente resulta na formação de agregados, além disso, a moagem em moinhos de bolas possui um limite máximo de tamanhos de partículas em torno de 500 nm (46). Assim, podemos considerar que a separação das partículas por sedimentação beneficiou a obtenção de partículas com dimensões abaixo de 500 nm.

Com relação à distribuição no tamanho médio das partículas, considera-se que, para obtenção de cerâmicas transparentes, a distribuição deve ser relativamente estreita. Isso evita a contração diferencial durante a sinterização. Também uma distribuição muita larga no tamanho das partículas é indesejável, pois durante a sinterização poderá ocorrer um mecanismo de crescimento de grão conhecido por Ostwald-ripening (47). Nesse mecanismo os grãos muito grandes crescem mais rapidamente que os menores em seu entorno, consumindo estes últimos no processo, sem que ocorra densificação efetiva do corpo cerâmico. Além disso, esse mecanismo aumenta as distâncias entre os grãos remanescentes, dificultando a evolução do processo de sinterização. Desta maneira surgem heterogeneidades ópticas decorrentes de densificação desigual, comprometendo a qualidade final da cerâmica.

As imagens dos pós moídos foram registradas por microscopia eletrônica de varredura e estão apresentadas nas figuras 19-A2 e 19-B2. Através das imagens podemos inferir que estes pós são constituídos de aglomerados bem uniformes em relação ao tamanho, com sua maioria abaixo de 100 nm. Partículas uniformes e equiaxiais favorecem compactação uniforme, que por sua vez, beneficia a sinterização. Isso acontece porque possibilita que uma partícula fique o mais próximo possível das outras, reduzindo as distâncias para o transporte de material, resultando em maiores taxas de densificação. Além disso, partículas equiaxiais geralmente promovem uma retração linear isotrópica durante a sinterização.



Figura 19 - A1: Distribuição do tamanho médio das partículas após 24 horas de moagem, calcinada e separadas por sedimentação; A2: morfologia das partículas; B1: Distribuição do tamanho médio das partículas moídas por 24 h após a calcinação e separadas por sedimentação; B2: morfologia das partículas.

4.2.2 Fases cristalinas

A Figura 20 apresenta o padrão de difração do pó de Y_2O_3 moído com 3% em mol de ZrO_2 antes e depois da calcinação. Os picos de difração de raios X foram indexados segundo a ficha cristalográfica 41-1105 do banco de dados JCPDS para o óxido de ítrio.

Os resultados obtidos ilustram que, além da fase predominante da ítria cúbica, aparece também, em torno de 2θ=28.175° um pequeno pico referente ao plano (-111) do óxido de zircônio monoclínico, indexado pela ficha cristalográfica 37-1484 (JCPDS).

Esse pico é observado no pó para ambas as condições (calcinado e não calcinado), porém, o pico aparece com menor intensidade no pó calcinado, além de ocorrer um leve deslocamento para menores valores de 20. A temperatura de calcinação favoreceu a difusão dos átomos de zircônio na rede cristalina da ítria, diminuindo os parâmetros de rede da cela unitária (27). Isso acontece devido a diferença no raio e na valência dos átomos, que causam distorção na rede e criam pontos de defeitos. Embora a intensidade do pico seja menor para o pó calcinado, a temperatura não foi suficiente para promover completa difusão atômica, devido às grandes distâncias dos átomos no pó. Assim parte do óxido de zircônio remanesceu como uma segunda fase cristalina.

O fato de parte dos átomos de zircônio ocuparem os sítios do ítrio na rede cristalina aumenta a quantidade de pontos de defeitos presentes na rede e isso pode melhorar a difusão volumétrica, favorecendo a densificação no processo de sinterização (27).



Figura 20 - Difratograma de raios X da amostra antes e depois da calcinação comparada com os padrões do óxido de ítrio, ficha cristalográfica 41-1105 do banco de dados JCPDS.

4.3 Compactação dos corpos cerâmicos

Nesta etapa do processamento cerâmico, o objetivo foi a obtenção de corpos cerâmicos com poros de tamanho reduzidos e elevada densidade à verde. Partículas compactadas de forma a gerar um corpo cerâmico verde com máxima densidade são importantes na obtenção de cerâmicas transparentes. Assim, uma menor quantidade de poros tem que ser removidos durante a sinterização.

Os pós foram conformados em discos de 12,5 mm em molde de aço inox. Estudos sobre as melhores condições de prensagem foram realizados e os resultados estão ilustrados na Figura 21.



Figura 21 - Densidade relativa à verde das amostras compactadas sob diferentes pressões uniaxiais seguido de prensagem isostática à 350 MPa.

Os resultados sugerem que a melhor condição de compactação para o nosso sistema é obtida usando uma pressão uniaxial de 50 MPa durante 2 minutos seguido de prensagem isostática à 350 MPa durante 10 minutos. Experimentos com pressões uniaxiais acima de 50 MPa foram realizados, porém, nessas condições as amostras sofreram laminação e trincas.

Os experimentos de sinterização foram realizados sob duas condições diferentes, como descritos no item 3.6.

4.4.1 Sinterização em atmosfera aberta.

Os experimentos iniciais de sinterização foram realizados em forno elétrico sob ação atmosférica, e serviram como base para os experimentos em forno de indução a vácuo. Os objetivos foram estudar a melhor condição de temperatura e tempo (dentro das limitações do forno disponível) que fornecessem corpos cerâmicos com maior densidade relativa e maior transmissão óptica. O programa de aquecimento mais eficiente na densificação das cerâmicas está ilustrado na Figura 22.



Figura 22 - Programa de controle no forno de aquecimento para sinterização em atmosfera aberta, como ajustado.

A taxa de aquecimento de 10 °C/min foi ideal para que ocorresse eliminação da matéria orgânica sem causar danos a amostra. Uma taxa de aquecimento muito lenta favorece o aparecimento de defeitos no corpo devido aos gases formados durante a

queima, os quais permanecem muito tempo no interior dos poros, expandindo-os. Já uma taxa de aquecimento muito rápida pode causar formação de trincas devido à rápida contração do corpo durante a retirada do material orgânico. Assim, a taxa de aquecimento deve ser cuidadosamente controlada para evitar que o excesso de pressões internas cause danos na amostra (48).

Segundo T. Ikegami e colaboradores (49), as cerâmicas transparentes de ítria devem ser sinterizadas em temperaturas entre 1700 e 2200 °C, sendo que a temperatura de sinterização é fortemente dependente tanto do tipo de sinterização quanto do tamanho das partículas. Essas altas temperaturas de sinterização promovem uma significante força motriz para a eliminação dos poros residuais. Como esse experimento foi realizado em temperaturas abaixo de 1700 °C não foi possível a completa eliminação de poros, resultando em cerâmicas com densidades relativas abaixo de 99 % da densidade teórica da composição. Outro fator relevante é o efeito da atmosfera no processo de sinterização. Huang Y. e colaboradores (44) ressaltaram que a fabricação de cerâmicas transparentes em atmosfera aberta é muito difícil, principalmente devido a presença dos átomos de nitrogênio no ar. O raio do nitrogênio é muito grande comparado aos parâmetros de rede da ítria. Desse modo, o gás preso nos poros fará uma pressão alta o suficiente para equilibrar o transporte de material, prejudicando a densificação. Desta maneira podemos inferir que dois fatores influenciaram a baixa densidade e transmissão óptica das cerâmicas: temperatura insuficiente para promover a completa eliminação de poros e a presença de nitrogênio do ar durante o processamento.

A Figura 23 ilustra a transmissão óptica do monocristal de ítria que será utilizada para efeitos de comparação com as cerâmicas obtidas.



Figura 23 – Transmissão óptica do monocristal de Y₂O₃. (Fonte: 23)

A Figura 24 apresenta a curva de transmissão óptica da amostra com 0,55 mm de espessura, corrigida para a transmissão do monocristal com espessura aproximada. Os resultados mostraram que a cerâmica é translúcida e possui aproximadamente 13% da transmitância do monocristal de ítria em 800 nm. Esse valor corresponde à transmissão em linha, ou seja, toda luz que atravessou a amostra sem sofrer desvio na direção.

Considera-se um material translúcido aquele em que a transmissão direta, ou seja, a fração do feixe de luz transmitido sem desvio de direção é baixa em relação à transmissão total, o que indica que o material possui muitos centros espalhadores de luz. Esse resultado está em concordância com as microestruturas apresentadas na Figura 25, onde aparecem grandes quantidades de poros, com diferentes tamanhos que contribuem fortemente para o espalhamento de luz.



Figura 24 - Curva de transmissão ótica em linha da cerâmica sinterizada a 1600°C/10h em atmosfera aberta. A figura ilustra a diferença visual de transmissão óptica para a amostra sinterizada em duas condições de atmosfera.



Figura 25 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura, evidenciando os poros remanescentes.

A Figura 26 ilustra os grãos na superficie da cerâmica revelados usando a técnica de ataque térmico a 1600 °C/3 h.



Figura 26 - Microestrutura da superficie da amostra sinterizadas a 1600 °C/ 10 horas em atmosfera aberta, seguida da curva de distribuição do tamanho de grãos.

Da Figura 26 podemos observar que os grãos possuem tamanho médio de 0,7 µm em uma faixa de distribuição entre 0,03 e 1,56 µm, sem crescimento anormal de grãos. Não sendo observadas outras fases secundárias além dos poros. Assim podemos inferir que os principais centros espalhadores de luz são poros, e evitar sua formação consiste no principal desafio a ser superado para obtenção de cerâmicas transparentes de ítria. A presença de fase cristalina única foi confirmada por difração de raios X (Figura 27).



Figura 27 - Difratograma de raios X da cerâmica sinterizada em atmosfera aberta a 1600 °C/10h.

Os picos de difração de raios X evidenciam que a amostra exibe uma fase cúbica pura, referente à estrutura da ítria, sem a presença da fase da zircônia ou outras impurezas, sugerindo que para essa composição, o ZrO_2 foi completamente solúvel na Y_2O_3 . Esse resultado está de acordo com o diagrama de fases do sistema $ZrO_2-Y_2O_3$ apresentado por Duwez. (50).

4.4.2 Sinterização em forno de indução

A segunda condição experimental de sinterização foi realizada em forno de indução eletromagnética sob vácuo dinâmico de 10⁻³ Pa e os resultados experimentais estão sistematizados na Tabela 1.

Experimentos	Condições experimentais	Temperatura estimada	Resultados
01	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 12 ⁻ A Tempo total de sinterização: 4 h	1650 °C	20 3
02	Taxa de aquecimento:~30°C/min Corrente final: apresentou instabilidade e ocorreu variação abrupta da temperatura.	>2500 °C	Fusão da cerâmica
03	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: apresentou instabilidade e ocorreu variação abrupta da temperatura.	>2500 °C	Fusão da amostra
04	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: apresentou instabilidade e ocorreu variação abrupta da temperatura.	>2500 °C	Fusão da amostra
05	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 10 A Tempo total de sinterização: 5h	_	e t
06	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 12 A Tempo total de sinterização: 5 h	_	KE Z
07	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: apresentou instabilidade, e ocorreu variação abrupta da temperatura.	>2500 °C	Fusão da amostra
08	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 13 ⁺ A Tempo total de sinterização: 4:30 h	_	V ₂ O ₃
09	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 13 A Tempo total de sinterização: 4:30 h	-	2 03
10	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 12 ⁺ A Tempo total de sinterização: 8 h	_	20 3
11	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 12 ⁺ A Tempo total de sinterização: 10 h	1680 °C	1 203

Tabela 1: Resultados experimentais da sinterização em forno de indução eletromagnética para Y_2O_3 : 3 mol % ZrO₂.

12	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: apresentou instabilidade, e ocorreu variação abrupta da temperatura	>2500 °C	Fusão da cerâmica
13	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 14 A Tempo total de sinterização: 4: 30 h	1740 °C	Y203
14	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 14 A Tempo total de sinterização: 5 h	_	sp
15	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 16 A	>2500 °C	Fusão da cerâmica
16	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 15A Tempo total de sinterização: 5 h	>2500 °C	Fusão da cerâmica
17	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 13 ⁺ A Tempo total de sinterização: 5 h	_	Y203
18	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 14 A Tempo total de sinterização: 5 h	_	
19	Taxa de aquecimento:~30°C/min Corrente final: 13 A Tempo total de sinterização: 5 h	_	
20	Taxa de aquecimento:~30°C/min Corrente final: 12 A Tempo total de sinterização: 5 h	_	
21	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 13 A Tempo total de sinterização: 1 h	-	Y203
22	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 13 A Tempo total de sinterização: 5 h	_	Y203
23	Taxa de aquecimento: ~30 °C/min Corrente final: 13 A Tempo total de sinterização: 5 h	_	Y203

Os resultados experimentais mostraram que foi possível fabricar cerâmicas translúcidas e transparentes, com diferentes níveis de transmissão óptica.

4.4.2.1 Estudo da contaminação por grafite.

Os experimentos de sinterização à vácuo de n^{os} 18 a 20 foram realizados a uma taxa de aquecimento de ~ 30°C /min. e as cerâmicas à verde foram colocadas diretamente no cadinho de grafite no forno de indução sem nenhum tratamento térmico prévio do corpo cerâmico. A Figura 28 ilustra as cerâmicas sinterizadas nessas condições.



Figura 28 - Imagens das cerâmicas sinterizadas a vácuo em cadinho de grafite, com problema de contaminação.

Após a sinterização em vácuo as amostras foram submetidas a tratamento térmico de 500 °C/ 3h em atmosfera aberta, porém não verificou-se alteração. A composição das amostras foi investigada por EDS (*energy dispersive x-ray*) e os resultados estão ilustrados na Figura 29.



Figura 29 - Resultados de composição química das cerâmicas sinterizadas em vácuo e sem prétratamento térmico.

A análise de composição foi feita na superficie da amostra fraturada e os resultados ilustraram que houve incorporação do carbono no volume da cerâmica. Baseado nesses resultados podemos sugerir que a contaminação é proveniente do cadinho de grafite que estava em contato com a amostra. Dois fatores favoreceram esta contaminação: 1- reação do grafite com o material orgânico presente na superfície da amostra e 2- quantidade de poros na cerâmica à verde. O material orgânico na superficie da amostra é o ácido oléico usado como lubrificante no pastilhador.

A partir desses resultados, definiu-se como uma importante etapa, fazer um tratamento térmico prévio nas cerâmicas à verde a 800 °C/3h em atmosfera aberta. Esse tratamento térmico promoveu completa eliminação da matéria orgânica e ainda diminuiu a quantidade de poros presentes nas amostras, eliminando a possibilidade de reação da amostra com o grafite, além de dificultar a incorporação do carbono no volume da amostra.

As amostras foram sinterizadas em forno de indução eletromagnética, seguindo o mesmo programa de aquecimento descrito no item 4.4.2.1 e variando o tempo de sinterização. A Figura 30 apresenta a imagem e a curva de transmissão óptica da cerâmica com 0,55 mm de espessura sinterizada por 1 hora na temperatura de controle entre 1700 e 1800 °C. A curva foi corrigida em relação ao monocristal de ítria com espessura aproximada.



Figura 30: Curva de transmissão óptica da cerâmica sinterizada em vácuo (experimento n° 21), na temperatura de controle entre 1700 e 1800°C durante 1 hora.

Comparando este resultado com os resultados da cerâmica sinterizada em atmosfera aberta, é perceptível que a temperatura de sinterização entre 1700 e 1800 °C combinada com o efeito do vácuo melhoraram a transmissão óptica da cerâmica. Embora essas condições tenham promovido maior densidade relativa (~ 99%) quando comparada à sinterização em atmosfera aberta, a densificação ainda não foi suficiente para fornecer amostras com alta transmissão em linha. A microestrutura foi avaliada

por microscopia eletrônica de varredura e as imagens de fraturas estão ilustradas na figura 31.



Figura 31 - Micrografias da superfície de fratura da amostra sinterizada na temperatura de controle entre 1700 e 1800°C por 1 hora em vácuo dinâmico de 10⁻³ Pa.

As imagens de fratura revelam que para essas condições de sinterização ainda existe uma grande quantidade de poros com tamanhos variados, constituindo uma segunda fase do ponto de vista óptico.

Geralmente cerâmicas transparentes de ítria são obtidas em tempos de sinterização entre 10 e 25 horas. Como nesse experimento o tempo de sinterização foi muito pequeno, não foi possível a completa eliminação dos poros devido à difusão ser dependente tanto da temperatura quanto do tempo.

A Figura 32 ilustra as micrografias da superfície polida e tratada termicamente (1600 °C /3h), seguida da curva de distribuição do tamanho de grão.



Figura 32 - Microestrutura na superficie da amostra sinterizada em temperatura de controle entre 1700 e 1800°C durante 1 hora em vácuo dinâmico, seguida da curva de distribuição do tamanho de grãos.

Da Figura 32 observa-se que os grãos possuem tamanho médio em torno de 0,7 µm, em uma faixa de distribuição entre 0,22 e 1,78 µm, sem crescimento anormal de grãos. Assim, podemos considerar que os poros remanescentes constituem os principais centros espalhares de luz da amostra, já que nenhuma outra fase secundária e/ou impurezas foi encontrada na amostra. Esse resultado foi confirmado pelo padrão de difração de raios X (figura 33).



Figura 33 - Difratograma de raios X da cerâmica sinterizada em vácuo na temperatura de controle entre 1700 e 1800 °C durante 1 hora.

Embora esse experimento não tenha fornecido amostras com alta transmissão em linha, foi possível observar a rapidez do processo de sinterização quando comparado ao método de sinterização convencional em forno elétrico. Essa observação experimental serviu como guia para experimentos posteriores.

A Figura 34 ilustra a curva de transmissão óptica corrigida em relação ao monocristal de ítria da amostra sinterizada durante 5 horas, a uma temperatura de controle entre 1700 e 1800 °C, (Experimento n° 22).



Figura 34 - Curva de transmissão óptica da cerâmica sinterizada em vácuo, na temperatura de controle entre 1700 e 1800°C, com tempo de patamar de 5 h. Inserido foto da cerâmica fabricada.

Nota-se que para esse experimento de sinterização a amostra apresentou um aumento na transmissão óptica no mesmo comprimento de onda (800 nm) quando comparada com a amostra de mesma espessura, sinterizada durante 1 hora. Além disso, a amostra apresentou densidade relativa em torno de 99,9 %. Embora a cerâmica apresente elevada densidade, o tempo de sinterização ainda não foi suficiente para eliminar completamente os poros, mas o aumento do tempo de sinterização mostrou uma melhora na transmissão óptica do material.

No experimento de nº 17, o mesmo procedimento de aquecimento foi adotado,

porém com uma cerâmica de 5 mm de diâmetro, no qual foi utilizado um ligante orgânico (PVA) para a conformação da peça e assim foi possível alcançar uma densidade a verde de ~ 60%, que é 5% maior que as densidade à verde alcançadas pelas amostras compactadas sem ligante e com 12,5 mm de diâmetro. A imagem e a transmissão óptica dessa cerâmica estão ilustradas na figura 35.



Figura 35 - Curva de transmissão óptica da cerâmica de ítria de 5 mm de diâmetro, sinterizada sob vácuo dinâmico, na temperatura de controle entre 1700 e 1800°C durante 5 horas. Inserido foto da cerâmica fabricada.

Comparando esta amostra com a outra sinterizada nas mesmas condições, observamos que houve aumento de 13 % na transmissão óptica para o mesmo comprimento de onda (800nm), porém esta última tem menor homogeneidade óptica. As microestruturas das duas amostras foram investigadas por MEV e estão apresentadas na Figura 36.



Figura 36 - Microestruturas na superfície das cerâmicas sinterizadas nas mesmas condições de aquecimento (ver tabela: experimentos 22 e 17). Cada microestrutura corresponde à amostra indicada acima.

A Figura 36-A mostra uma microestrutura homogênea sem crescimento exagerado de grão; em contrapartida a Figura 36-B apresenta uma microestrutura característica de um material que sofreu sinterização por fase líquida. Neste caso, podemos sugerir que a temperatura de sinterização alcançada para amostra de microestrutura B foi ligeiramente maior, o que provocou uma pequena fusão na região de contorno de grão e facilitou o transporte de massa e, como consequência, provocou maior densificação. A completa eliminação dos poros pode ter sido responsável pela maior transmissão óptica da cerâmica, e a formação da fase líquida pode ter sido a responsável pela eliminação de centros espalhadores de luz.

Avaliando a imagem, observa-se que em algumas regiões da amostra (B) aparecem estruturas mais claras, que funcionam como centros espalhadores de luz e

contribuem para heterogeneidade da cerâmica.

A Figura 37 ilustra as imagens da superfície de fratura para essas duas amostras.



Figura 37 - Microestruturas da superfície de fratura das cerâmicas sinterizadas nas mesmas condições de aquecimento. Cada microestrutura corresponde à amostra indicada na foto.

Nota-se na figura 37-A que existe uma pequena quantidade de poros quando comparado com a cerâmica sinterizada em 1 hora. Além disso, o tamanho dos poros é muito menor, o que justifica o fato dessa cerâmica ter uma transmissão óptica maior que aquela sinterizada em 1 hora. Assim, podemos concluir que o tempo de sinterização influenciou na densificação da cerâmica e assim promoveu maior transmissão, uma vez que houve menor espalhamento de luz no interior da amostra. Na figura 37-B não é observado presença de poros, mostrando que a formação de uma porção líquida nos contornos de grão promoveu completa densificação. Embora essas duas amostras tenham sido sinterizadas em 5 horas, a amostra com microestrutura B apresentou maior densificação devido a temperatura ter sido ligeiramente maior. Pelo

diagrama de fases do sistema Y₂O₃ - ZrO₂ (Figura 38), observa-se que é possível a formação de uma fase líquida quando ocorre uma pequena variação de temperatura, próximo a 2.300 °C. Vale ressaltar, que o efeito do vácuo também deve ser considerado, uma vez que o uso de atmosfera com baixa pressão (10 ⁻³ Pa) diminui o ponto de fusão. A pequena variação da temperatura pode ter ocorrido por causa da inexatidão da temperatura de controle do sistema de aquecimento indutivo, que de uma forma geral, foi responsável pela falta de reprodutibilidade experimental observado na tabela 1.



Figura 38 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$. Fonte: (51).

Em nenhuma das amostras foi observado a presença de uma segunda fase cristalina (figura 39).



Figura 39 - Difratograma de raios X das cerâmicas sinterizadas em atmosfera vácuo na temperatura de controle entre 1700 e 1800 °C durante 5 horas.

<u>CAPÍTULO 5: Considerações finais,</u> <u>conclusões e propostas para trabalhos</u> <u>futuros</u>

5.1 Considerações finais

Neste trabalho, os pós cerâmicos fabricados pela rota do estado sólido atingiram tamanhos médios inferiores a 100 nm. Com a otimização do processo, foi possível obter partículas com tamanho médio de 50 nm e faixa de distribuição mais estreita. Estudos de compactação do pó permitiram obter cerâmicas com densidade à verde de 55 %. Todas as etapas do processamento foram bem controladas e monitoradas por várias técnicas, o que foi possível determinar as condições ideais de processamento das cerâmicas de ítria.

Na etapa de sinterização, os experimentos realizados em atmosfera aberta a 1600 °C forneceram cerâmicas com densidades relativas de até 99 %. Nenhuma cerâmica sinterizada nessas condições foi transparente, contudo, apresentaram 13 % de transmissão em relação ao cristal, sendo caracterizada como translúcida. Resultados de microscopia eletrônica de varredura permitiram-nos identificar grande quantidade de poros remanescentes nas amostras e a técnica de difração de raios X mostrou a presença de fase cúbica única. A partir desses resultados concluímos que os poros constituíram os principais centros espalhadores de luz das cerâmicas de ítria, contribuindo para sua baixa transmissão óptica.

O uso de atmosfera com baixa pressão (10⁻³), em condições dinâmicas, contribuiu para o aumento da taxa de densificação, sendo possível a obtenção de cerâmicas translúcidas e transparentes, com diferentes níveis de transmissão. As melhores cerâmicas apresentaram 47 % de transmissão em relação ao cristal na região de 800 nm e densidade relativa de 99,99%.

O desenvolvimento de metodologia para obtenção de cerâmicas transparentes apresentou algumas limitações, as quais estão associadas, principalmente, ao controle de temperatura do sistema de aquecimento desenvolvido. Embora o sistema tenha apresentado eficiência em atingir a temperatura requerida, encontramos dificuldades em medir a temperatura com exatidão e, além disso, através dos métodos adotados não foi possível o controle total da temperatura.

As próximas etapas do trabalho envolvem novos esforços para aperfeiçoar o

sistema de aquecimento, ou ainda buscar alternativas para diminuir ainda mais a temperatura de sinterização da ítria.

5.2 Conclusões

O sistema de aquecimento indutivo desenvolvido permitiu atingir elevadas temperaturas, porém o controle do processo de aquecimento ainda precisa ser otimizado. A metodologia desenvolvida para o processamento dos corpos cerâmicos foi bem estabelecida e controlada. Na etapa de sinterização algumas limitações impostas pelo sistema de aquecimento dificultaram a reprodutibilidade experimental, contudo foi possível obter cerâmicas transparentes. Desta forma, podemos concluir que os objetivos propostos foram alcançados e as limitações foram determinadas; conseguimos avançar no que diz respeito à obtenção de cerâmicas transparentes, mas novas etapas precisam ser cumpridas para melhorar a qualidade óptica do material.

Em trabalhos futuros, continuando na linha de pesquisa relacionado a cerâmica de ítria transparente, outras metodologias de sinterização podem ser estudadas, como por exemplo, a sinterização em duas etapas e a sinterização por fase líquida. Do ponto de vista das propriedades ópticas, poderiam ser realizados estudos com as cerâmicas dopadas com íons terras raras e avaliar o efeito da concentração nas propriedades ópticas. Também se propõe como possíveis atividades a serem desenvolvidas, estudos com outros aditivos de sinterização, avaliando o efeito da concentração e sua eficiência na inibição do crescimento exagerado do grão, bem como na diminuição do ponto de fusão da matriz cerâmica.

<u>CAPÍTULO 6:REFERÊNCIAS</u> <u>BIBLIOGRÁFICAS</u>

1 PODOWITZ, S. R.; GAUMÉ, R.; FEIGELSON. R S. Effect of europium concentration on densification of transparent Eu: Y_2O_3 scintillator ceramics using hot pressing. **Journal of American Society**, v. 93, n. 1, p. 82-88, 2010.

2 SANDS, J. M.; FOUNTZOULAS, C. G.; GILDE, G. A.; PATEL, P. J. Modelling transparent ceramics to improve military armour. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 2, p. 261-266, 2009.

3 DOSEV, D.; GUO, B. KENNEDY, I. M., Photoluminescence of Eu^{3+} : Y_2O_3 as an indication of crystal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spry pyrolysis. **Journal of Aerosol Science**, v. 37, p. 402-412, 2006.

4 NELSON, J. A.; WAGNER, J., "Yttrium oxide nanoparticles prepared by alkalide reduction". **Chemistry of Materials**, v.14, p. 915-917, 2002

5 FU, Z. et al., "Preparation and luminescent properties of cubic $Eu^{3+}:Y_2O_3$ nanocrystals and comparison to bulk $Eu^{3+}:Y_2O_3$ ", **Journal of Luminescence**, v. 124, p. 213-216, 2007.

6 MONTES, P. J. R. **Produção de filmes finos e cerâmicas de Y₂O₃ e Y₂O₃: Nd para aplicação em cintiladores ou dosímetros de radiação.** 2004. 126 p. Dissertação (Mestrado) – Núcleo de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2004.

7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM): Disponível em: http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=46 Acesso em: 12/09/2011

8 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANM, D. R. Introduction to ceramics. 2nd ed. New York: John Wiley, 1976.

9 KRELL, A., HUTZLE, T.; KIMKE, J. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing and applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, n. 2, p. 207-221, 2009.

10 COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. II. experimental test of diffusion models in powder compacts. **Journal of Applied Physics** v. 32, n. 5, p. 793–799

11 MESSING, G.L, STEVESON, A.J. Toward pore free ceramics. **Science**. v. 322, n. 5900, p. 383-384, 2008.

12 YOSHIMURA, H. N.; GOLDEINSTEIN, H. Light scattering in polycrystalline alumina with bidimensionally large surface grains. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 2, p. 293-303, 2009.

13 ZAHNG, Y.; GRIGGS, J. A.; BENHAM, B.S. Influence of powder/liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelains. The **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 91, n. 2, p. 128-135, 2004.

14 HEFFERNAN, M.J.; AQUILINO, S.A.; DIAZ-ARNOLD, A.M, HASELTON, D.R.; STANFORD, C.M.; VARGAS, M.A. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: Core Materials. The **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 88, n.1, p. 4-9, 2002.

15 WEI, G. C. Transparent ceramic lamp envelope materials. **Journal of Physics D:** applied physics, v. 38, p. 3757-3065, 2005.

16 APETZ, R.; BUGGEN, M. P. B. Transparent alumina: a light-scattering model. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 3, p. 480-486, 2003.

17 LEFEVER, R.A.; MATSKO, J. Transparent yttrium oxide ceramics. **Materials Research Bulletin,** v. 2, n. 9, p. 865-869, 1967.

18 GRESKOVICH, C.; O'CLAIR, C.R.; CURRAN, M.J. Preparation of Transparent Y_2O_3 -doped ThO₂, Journal of the American Ceramic Society. v. 55, n. 6, p. 324-328, 1972.

19 RHODES, W, H. Controlled transient solid second phase sintering of yttria. **Journal** of the American Ceramic Society, v. 64, n. 1, p. 13-19, 1981.

20 SAITO, N.; MATSUDA, S.; IKEGAMI, T. Fabrication of transparent yttria ceramics at Y_2O_3 low temperature using carbonate derived powder. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 81, n. 8, p. 2023-2028, 1998.

21 LU, J.R.; TAKAICHI, K.; WEMATSU, T.; ET AL. Yb^{3+} : Y_2O_3 ceramics – a novel solid state laser material. **Journal of Applied Physics.** v. 41, n. 12A, p. 1373-1375, 2002.

22 YIHUA, H.; LIANG, J. D.; JINGXIAN, Z.; QINGLING, L. Fabrication of lanthanum doped yttria transparent ceramics. **Chinese Science Bulletin,** v. 54, n. 12, p. 2143-2146, 2009.

23 SERIVALSATIT, K.; YAZGAN-KOKUOZ, B.; KOKWOZ, B.; BALLATO, J. Nanograined highly transparent yttria ceramics. **Optics Letters,** v. 34, n. 7, p. 1033-1035, 2009.

24 SERIVALSATIL, K.; KOKWOZ, B.; YAZGAN-KOKWOZ, B.; KENNEDY, B.;BALLATO, J. Synthesis, processing and properties of submicrometer-grained highly transparent yttria ceramics. **Journal of the American Ceramic society**. v. 93, n. 5, p. 1320-1325, 2010.

25 HOU, X.; ZHOU, S.; JIA, T.; LIN, H.; TENG, H. Effect of Nd concentration on structural and optical properties of Nd: Y2O3 transparent ceramic. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 9, p. 1953-1958, 2011.

26 HOU, X.; ZHOU, S.; LI, W.; LI, Y. Study on the effect and mechanism of zircônia on the sinterability of yttria transparent ceramics. **Journal of European Ceramic society**. v. 30, n. 15, p. 3125-3129, 2010.

27 HOU, X.; ZHOU, LI, Y.; LI, W. Investigation of the spectroscopic properties of highly transparent Yb: $(Y_{0.97}Zr_{0.03})_2O_3$ ceramic. **Optical Materials**, v. 32, n. 11, p. 920-923, 2010.

28 HOU, X.; LI, W.; LI, Y.; LIN, H.; TENG, H.; JIA, T. Investigation of the spectroscopic properties of highly transparent Yb: $(Y_{0,97}Zr_{0,03})_2O_3$ ceramic. **Optical Materials**, v.32, n. 12, p. 1435-1440, 2010.

29 HOU, X.; JIA, T.; LIN, H.; TENG, H. White light emission in $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$ tri doped Y₂O₃ transparent ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 2793-2796, 2011.

30 CHEN, PEI-LIN.; CHEN, WEI. Grain boundary mobility in Y₂O₃: defect mechanism and dopant effects. **Journal of the American Ceramic Society**, v.79, n. 7, p. 801-809, 1996.

31 CONGAS, G.; SPANO, G.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A. Investigation os Eu^{3+} site occupancy in cubic Y₂O₃ and Lu₂O₃. **Zeitschrift fur Naturforschung A**, v. 58, n.9-10, p. 551-557, 2003.

32 XU, Y. N.; CHING, W. Y. Electronic, structural and optical properties of crystalline yttria. **Physical Review B**, v. 56, n. 23, p. 14993-15000, 1997.

33 NORBY, T.; KOFSTAD, P. Electrical conductivity and defect structure of Y_2O_3 as a function of water vapor pressure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 12, p. 786-792, 1984.

34 BUSKER, G.; CHRONEOS, A.; GRIMES, R. W.; CHEN, W. Solution mechanism for dopand oxides in yttria. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 82, n. 6, p. 1553-1559, 1999.

35 BROOK, R. J. (Ed.). Concise encyclopedia of advanced ceramic materials. Cambridge: MITPress, 1991.

36 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1, p.1-184, 2001.

37 GROZA, J. R.; DOWDING, R. J. Nanoparticulate materials densification. **Nanostructured Materials**, v. 7, n. 7, p. 749-768, 1996.

38 AMORÓS, A. J. L. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. parte V: descrição da etapa de prensagem. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, 2001.

39 HIRANO, M.; INAGAKI, M.; MIZUTANI, Y; NOMURA, K.; KAWAI, M.; NAKAMURA, Y. Mechanical and electrical properties of Sc_2O_3 -doped zirconia ceramics improved by post sintering with HIP. **Solid State Ionics**, v.133, n. 1, p.1-9, 2000.

40 SANTOS, I. A.; ZANIN, A. L.; ASSIS, S. B.; FAVARETTO, R.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT: processamento e propriedades. **Cerâmica**, v. 49, n. 310, p. 92-98, 2003.

41 GERMAN, R. M. Sintering theory and practice. New York: John Wiley & Sons, 1996.

42 MACEDO, Z. S. Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $Bi_4Ti_3O_{12}$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$. 2003. 177p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

43 HUANG, Y.; JIANG, D.; ZHANG, J.; LIN, Q.; HUANG, Z. Sintering of transparent yttria ceramics in oxygen atmosphere. **Journal of American Ceramic Society,** v. 93, n. 10, p. 2964-2967, 2010.

44 GASPAR, A. Física: volume único. São Paulo: Editora Ática, 2008.

45 MANUAL técnico de instalação e operação: equipamento de média freqüência – modelo POLITRON 115kW-ES. São Paulo: POLITRON, 2007.

46 MOUZON, J. Synthesis of Yb:Y₂O₃ nanoparticles and fabrication of transparent polycrystalline yttria ceramics. 2005. Disponivel em: < http://pure.ltu.se/portal/files/216665/LTU-LIC-0529-SE.pdf>. Acesso em 12/09/2011

47 CHIANG, Y. M.; BERNIE III, D.; KINGERY, W. D. Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley & Sons, 1997.

48 PEREIRA, A. P. D. Comportamento mecânico de laminados cerâmicos de AI_2O_3 / ZrO_2 produzidos via gelcasting. 2001. 104p. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2001.

49 IKEGAMI, T.; LI, J. G.; MORI, T.; MORIYOSHI, Y. Fabrication of transparent yttria ceramics by the low-temperature synthesis of yttrium hydroxide. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 85, n. 7, p. 1725-1729, 2002.

50 DUWEZ, P.; BROWN, F. H.; ODELL, F. The zieconia-yttria system. Journal Electrochemistry Society, v. 98, n. 9, p. 356-362, 1951.

51 STUBICAN, V. S.; HINK, R. C.; RAY, S. P. Phase equilibriums and ordering in the system zirconia-yttria. **Journal of the American Ceramic Society**, v.61, n.1-2, p.17-21, 1978.