



IV Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica

IV EnICT

ISSN: 2526-6772

IFSP – Câmpus Araraquara

24 e 25 de outubro de 2019



## PROCESSAMENTO E PRIMEIROS ESTÁGIOS DE SINTERIZAÇÃO DA CÉRIA DOPADA COM 20% MOL GADOLÍNEO

BEATRIZ PEREZ<sup>1</sup>, HUYRÁ ESTEVAO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia mecânica, Bolsista PIBIFSP, IFSP Campus Piracicaba, beatriz.perez@aluno.ifsp.edu.br.

<sup>2</sup> Docente, IFSP Campus Piracicaba, huyraestevao@ifsp.edu.br

Área de conhecimento 3.03.05.02-0

**RESUMO:** O desenvolvimento de cerâmicas densas obtidas a partir de nano pós cerâmicos é um desafio devido a necessidade do controle de grão e as interações entre os parâmetros microestruturais, desta forma, o controle e compreensão da sinterização é essencial para o aperfeiçoamento desses materiais. Este trabalho investiga a sinterabilidade da céria 20% mol dopada com gadolínio, com enfoque nos estágios iniciais da sinterização. O método utilizado para investigar a sinterização é o processo de sinterização em duas etapas, que combina inúmeros parâmetros para prever a sinterização. O CGD 20%, baseado em pós cerâmicos, foi preparado em adicionando 2% de PVB, e então misturados em álcool isopropílico e seco através de um fluxo de ar quente, após isso, o pó é conformado e então sinterizado a taxas de aquecimento que variaram 5°C/min - 20°C/min e temperatura de patamar de 800°C sendo o patamar de 2 horas. Os parâmetros geométricos como retração e densidade foram analisados. A densidade relativa foi em média 65% da densidade teórica. Demonstrando que os parâmetros microestruturais foram efetivos nos estágios iniciais da sinterização.

**PALAVRAS-CHAVE:** cgd; densificação; sinterização.

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico é embasado na evolução no processamento dos materiais. No caso do processamento cerâmico, as técnicas para a produção de cerâmicas tradicionais advêm da antiguidade, todavia, é recente a utilização de técnicas mais refinadas para o desenvolvimento de cerâmicas avançadas, que possuem estrutura cristalina e microestrutura controladas, sendo que para isso, é essencial a etapa fundamental do processamento cerâmico, a sinterização, na qual consiste na consolidação, de um material granular não coeso, chamado de compactado por meio da união dessas partículas umas com as outras a fim de criar um sólido coeso mecanicamente. (BOCH e NIEPCE, 2007).

Além disso, esta etapa primordial no processamento de materiais utilizados para diversas aplicações, incluindo, sistemas obtidos a partir de pós nano cerâmicos, tais como eletrólitos sólidos à base de cério, onde diferentes técnicas são usadas para sintetizá-los, há complexidade em densificar esses corpos cerâmicos sem o significativo crescimento de grãos, visto que os pós nano cerâmicos na sinterização o crescimento de grãos pode ocorrer sem os mecanismos de difusão atômica (WANG, S. Y. e TENG, M. H., 2010). A densificação de um material específico durante a sinterização depende de várias variáveis como temperatura, tempo, densidade inicial, assim como tamanho e distribuição das partículas (C.T. CAMPBELL, 2002). Diversos estudos foram realizados para a obtenção de nano cerâmicas de alta densidade, sendo um dos métodos promissores, devido a simplicidade e baixo custo, é o controle da sinterização através da combinação da variação de taxas de aquecimento, investigação da temperatura de patamar e número de etapas de maneira a suprimir ou favorecer o crescimento de grãos sem prejudicar a densificação (CHU et al, 1991).

É válido ressaltar que a sinterização é composta por 3 estágios. Comumente a caracterização e otimização da sinterização é focado no estágio final, contudo, vale a suposição que o controle nos estágios inicial e intermediário são fundamentais para a produção de cerâmicas avançadas. Desta forma, este trabalho tem como foco a investigação da sinterização da céria dopada com 20% mol gadolínio com abordagem principal nos estágios inicial e intermediário através de diferentes taxas de aquecimento.

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### CÉRIA DOPADA COM GADOLÍNEO

O elemento cério é um elemento de terras raras, possui dois estados de oxidação sendo o mais comum o óxido de cério IV ou céria ( $CeO_2$ ). Não possui uma condutividade iônica considerável, todavia, se estabilizada em sua forma cúbica, forma vacâncias de oxigênio pela compensação de cargas. A céria pode ser estabilizada pelo óxido de gadolínio ( $Gd_2O_3$ ), sendo denominada Céria dopada por gadolínio, que possui parâmetro de rede 0,5420nm e 7,25g/cm<sup>3</sup> de densidade teórica (SANTHA, N. I., 2004). É um material com um potencial para aplicação como eletrólito sólido em células de combustível de óxido sólido visto que se utilizado permitiria a diminuição da temperatura de operação dessas células. (BATISTA, 2014).

### O PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS AVANÇADAS

Uma cerâmica é considerada avançada quando, aspectos como: tamanho dos grãos, a forma e como esse tamanho é distribuído, o estado de aglomeração, a composição química e a composição de fase, são controladas, atenuando a porosidade e aumentando a tenacidade do material, visto que, essas características influenciam diretamente na síntese, conformação e sinterização (RAHAMAN, M. N., 2006). Para a sua obtenção geralmente são utilizados pós nano cerâmicos, visto que quanto menor o tamanho médio das partículas, menor a temperatura de sinterização requerida para a obtenção de alta densidade relativa dos materiais. Além disso, é primordial a estreita distribuição de tamanho das partículas, realidade que evita aglomerados, os quais podem ocasionar falhas internas após a sinterização. Utiliza-se a moagem para fragmentar aglomerados e, ainda, reduzir o tamanho médio das partículas.

Após a moagem, ocorre a compactação do pó cerâmico, esta etapa do processamento de cerâmicas objetiva a aproximação máxima possível das partículas, a fim de se reduzir a porosidade residual, quando se efetuar a sinterização. Dentre as técnicas de conformação, a conformação uniaxial possui vantagens de um controle dimensional mais eficiente já que as paredes da matriz são fixas. Consiste na conformação de um pó em um molde, normalmente metálico, pela aplicação de uma carga compressiva, por meio de um de pistão, ou por dupla ação dos pistões (SIMBA, 2010).

### SINTERIZAÇÃO

A sinterização é uma das etapas fundamentais do processamento cerâmico, pode ser definida como o tratamento térmico a alta temperatura onde partículas de um corpo sofrem modificações em alguma de suas propriedades tais como densificação, aumento da resistência mecânica e algumas alterações microestruturais de um material sob efeito ou não da temperatura (CALLISTER, 2008).

Além disso, quando há efeito da temperatura é válido ressaltar que o aumento do transporte de massa é responsável pela diminuição, da área superficial das partículas e do volume do material, este transporte de massa geralmente ocorrerá nos contornos de grãos de regiões mais tensionadas para as regiões menos tensionadas. (HERRING, 1950). Todavia há particularidades em relação a esses mecanismos em uma cerâmica obtida de pós nano cerâmicos uma vez que o crescimento de grãos pode ocorrer sem os mecanismos de difusão atômica (WANG, S. Y. e TENG, M. H., 2010). Por isso há dificuldades em se obter cerâmicas densas advindas desses pós, sendo necessário a compreensão e o controle da sinterização.

## SINTERIZAÇÃO POR DUAS ETAPAS

Pelo método de sinterização convencional é complexa a obtenção de cerâmicas altamente densas com granulometria nanométrica, no entanto outras rotas de fabricação podem ser realizadas para isso, sendo que um desses métodos, adquire destaque, devido a simplicidade e baixo custo, é o controle da sinterização através de taxas de aquecimento, no intuito de identificar a temperatura onde ocorre maior densificação, conhecido como sinterização por duas etapas ( CHU et al, 1991).

Essa técnica, desenvolvida por Chu e colaboradores em 1990 consiste em um primeiro estágio onde a temperatura é relativamente baixa, seguido por um estágio de temperatura mais alta e após isso, o resfriamento. Para suprimir o crescimento acelerado dos grãos e permitir a densificação, Chen e Wang, sugeriram o resfriamento do material a uma taxa constante. A técnica pode ser aplicada com sucesso a muitos materiais, permitindo o refinamento da microestrutura de alta densidade e melhorando várias propriedades dos materiais. (N.J. LÓH, L. et al, 2016).

## METODOLOGIA

O nano pó cerâmico céria dopada com 20% mol gadolínio (> 99,95%, Tamanho das Partículas = 50-80 nm, Inframat Advanced Materials), foi preparado com a adição de 2% de aditivo polivinil butiral, misturados em solução de álcool isopropílico. Após isso, a mistura foi seca através de um fluxo de ar quente e sob agitação constante, e então desaglomerado com pistilo de ágata. Adiante, o pó foi conformado uniaxialmente em forma cilíndrica, e teve sua densidade a verde caracterizada através das dimensões geométricas. Por conseguinte, as pastilhas foram sinterizadas e para isso, utilizou-se um forno mufla. O tempo de patamar foi de 2 horas e a temperatura foi de 800 °C. As taxas de aquecimento variaram 5 °C/min, 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min.

A caracterização dos corpos sinterizados foi realizada através dos dados geométricos, e, as taxas de retração são calculadas a partir da comparação com os dados anteriores a queima. Além disso, é calculada a densidade das amostras utilizando o Método de Arquimedes, A caracterização dos corpos sinterizados foi realizada através dos dados geométricos, e, as taxas de retração são calculadas a partir da comparação com os dados anteriores a queima. Além disso, é calculada a densidade das amostras utilizando o Método de Arquimedes, no qual, consiste em medidas da massa da peça seca, úmida e submersa em um líquido, visto que princípio de Arquimedes afirma que todo corpo, parcial ou totalmente submerso em um líquido, fica sujeito a uma força de empuxo  $E$  do líquido, de direção vertical, de baixo para cima, e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado. Assim a equação da densidade para sólidos pode ser calculada através da equação 1.

$$\rho_1 = \frac{m_{seca}}{m_u - m_{sub}} \times \rho_{liq} \quad (1)$$

onde,

$\rho_1$ - Densidade por Arquimedes;

$m_{sub}$ - Massa da pastilha submersa;

$m_{seca}$ - Massa da pastilha seca;

$m_u$ - Massa da pastilha úmida;

$\rho_{liq}$ - Densidade do líquido utilizado.

Desta forma, ao comparar-se a massa específica aparente com a massa específica teórica, consegue-se estabelecer o percentual restante como sendo de porosidade total (PT), a qual corresponde ao conjunto de poros abertos e fechados, tal como apresentado na equação 2, e então foi plotado um gráfico para análise.

$$PT = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_t} \times 100 \quad (2)$$

onde,

$\rho_1$  - Densidade por Arquimedes;

$\rho_t$  - Densidade Teórica.

Além disso, a partir dos parâmetros de microestrutura do corpo cerâmico nos estágios de sinterização previstos por Barsoum (2003), tal como mostrado na tabela 1, analisou em qual etapa da sinterização encontrava-se cada amostra.

**TABELA 1. Parâmetros de microestrutura do corpo cerâmico nos estágios da sinterização.**  
Fonte: BARSOUM, 2003

	Estágio Inicial	Estágio Intermediário	Estágio Final
Densificação Teórica (%)	60-66	66-92	>92
Retração (%)	<3	3 a 13	>13

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram analisadas as amostras céria dopada com 20% gadolínio utilizando diferentes parâmetros geométricos, quanto a taxa de retração do material, tal como mostrado na tabela 2, as maiores retrações ocorrem a taxas de aquecimento mais elevadas. De acordo com Barsoum, as retrações dessas amostras exibem perfis de sinterizações nos estágios iniciais e intermediários. Além disso através da medida da densidade a partir do método de Arquimedes, como mostrado na tabela 3, é comprovada a coerência dos estágios de sinterização exibidos pelos resultados obtidos nos cálculos de taxas de retração.

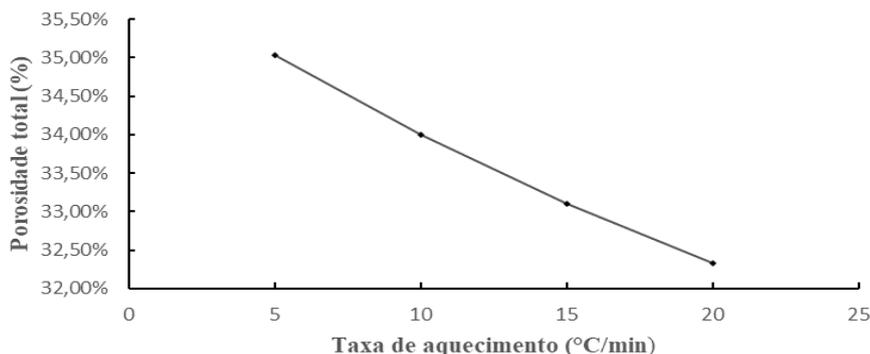
**TABELA 2. Análise das retrações em diferentes taxas de aquecimento e 800°C e estágio de sinterização atingidos segundo Barsoum (2003).**

Taxa de aquecimento (°C/min)	Taxa de retração (%)	Estágio de sinterização
5	2	Inicial
10	2	Inicial
15	7	Intermediário
20	3	Intermediário

**TABELA 3. Análise das densidades em diferentes taxas de aquecimento a 800°C e estágio de sinterização alcançados segundo Barsoum (2003).**

Taxa de aquecimento (°C/min)	Densidade por Arquimedes (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade teórica (%)	Estágio de sinterização
5	4,70998	64,96	Inicial
10	4,75343	65,56	Inicial
15	4,8506	66,69	Intermediário
20	4,9059	67,66	Intermediário

Além disso, através do cálculo da porosidade total obteve-se o gráfico em relação a taxa de aquecimento, foi possível observar que para maiores taxas de aquecimento o percentual de poros das amostras foi menor, realidade que demonstra a efetividade do método de preparação do material a partir das técnicas de combinação da variação de taxas de aquecimento, investigação da temperatura de patamar e número de etapas, visto que mesmo a um patamar baixo obteve maior densificação.



**FIGURA 1. Gráfico da porosidade total em função da taxa de aquecimento para temperatura de 800°C**

## CONCLUSÕES

A Sinterização é uma das etapas fundamentais do processamento cerâmico. A sua compreensão é responsável pelo controle da microestrutura e melhoria de propriedades, essenciais para a produção de cerâmicas avançadas, todavia este processo ainda é apoiado em resultados e dados empíricos (Rahaman, 1998). Para a obtenção de nano cerâmicas densificadas o método do controle da sinterização através da combinação da variação de taxas de aquecimento, investigação da temperatura de patamar e número de etapas, apresenta-se como promissor devido a fatores como baixo custo e simplicidade. Além disso, a caracterização dos corpos através de suas medidas geométricas, sua respectiva medida de retração e o cálculo da densidade pelo método de Arquimedes podem ser utilizados para a análise das cerâmicas.

Este trabalho foi elucidativo quanto a relação existente entre a retração e densificação das amostras a taxa de aquecimento, quanto maior a taxa de aquecimento, maior também foram as taxas de retração e a porcentagem de densidade relativa que em média esteve próxima a 65% da densidade teórica, o que demonstrou a efetividade da sinterização nos estágios inicial e intermediário. Em relação a Porosidade total das amostras, se observou que a relação de poros está indiretamente relacionada com a taxa de aquecimento, realidade que colabora para a comprovação da densificação ser mais evidente a maiores taxas de aquecimento, apesar do tempo de patamar e temperatura estudados serem relativamente baixos.

## AGRADECIMENTOS (Opcional)

Agradeço ao meu orientador de pesquisa, Huyra Estevão Araújo, e ao IFSP – Campus Piracicaba. Este trabalho é suportado pelo PIBIFSP.

## REFERÊNCIAS

- BARSOUM, M. W. Fundamentals Of Ceramics. Vasa, p. 622, 2003.
- BATISTA, R, M. Efeitos da atmosfera de sinterização e do tamanho inicial de partículas na sinterização da Céria-Gadolínia. IPEN-USP, 2014. Acesso em 11/02/2019. Disponível em:<[http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Rafael%20Morgado%20Batista\\_D.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Rafael%20Morgado%20Batista_D.pdf)>
- .CALLISTER, W. D. Ciência dos Materiais-Callister-7a Edição PT-BR.pdf, 2008.
- BOCH, P.; NIÈPCE,J.C.(2007). Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications.
- CAMPBELL, S.C. PARKER, D.E. Starr, The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering, Science 298, 2002.
- CHU, MAY-YING et al. Effect of heating rate on sintering and coarsening. Journal of the American Ceramic Society, v. 74, n. 6, p. 1217-1225, 1991.
- HERRING, C.; Effect of change scale on sintering phenomena. J. Appl. Phys., v. 21, p. 301, 1950.
- LÓH, N. J. et al. A review of two-step sintering for ceramics. Ceramics International, v. 42, n. 11, p. 12556-12572, 2016.
- RAHMAN,M.N. Ceramic Processing and Sintering (Materials Engineering). New York: Marcel Dekker,Inc, 2006.
- SANTHA, N. I. et al. Effect of doping on the dielectric properties of cerium oxide in the microwave and far-infrared frequency range. J. am. ceram. soc, v. 7, n. 87, p. 1233– 1237, 2004.
- SIMBA, B. G. Recuperação da fase tetragonal em cerâmicas dentárias à base de ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) submetidas à transformação martensítica precoce (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo), 2010.
- WANG, S. Y., & TENG, M. H. Why a master sintering curve model can be applied to the sintering of nano-sized particles?. Journal of Alloys and Compounds, 504, 2010.