

Cerâmica transparente de Y_2O_3 obtida por sinterização rápida em forno de radio frequência sob atmosfera de vácuo dinâmico

(Transparent Y_2O_3 ceramics obtained by rapid sintering in a radio-frequency furnace under dynamic vacuum)

A. D. V. Souza^{1,2}, A. R. M. Gualberto¹, R. Salomão^{2,3}, A. C. Hernandes^{1,3}

¹Centro para o Desenvolvimento de Materiais Funcionais, ²INCT Ciências dos Materiais em Nanotecnologia

³Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos, ²Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de S. Carlos, ³Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, Instituto de Física de S. Carlos Universidade de S. Paulo, USP, S. Carlos, SP
anne.damasceno@usp.com, hernandes@ifsc.usp.br

Resumo

Monocristais de ítria (Y_2O_3) são importantes materiais hospedeiros para lasers. Entretanto, seu elevado ponto de fusão (2450 °C) dificulta o processo de crescimento de monocristais. Uma alternativa para a obtenção de ítria policristalina com propriedades similares às dos monocristais é a fabricação de cerâmicas transparentes. Desta forma, este trabalho teve o propósito de desenvolver uma metodologia para fabricar cerâmicas transparentes de ítria, utilizando-se um forno de indução eletromagnética que permite o uso controlado de atmosferas inertes ou redutoras e pode atingir temperaturas próximas a 2000 °C, com taxas de aquecimento maiores que 100 °C/min. Os pós-precusores foram preparados por meio de reação do estado sólido usando 3% em mol de ZrO_2 como aditivo. As amostras foram conformadas em discos com 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura sob uma pressão uniaxial de 50 MPa e isostática de 350 MPa. Em seguida, foram sinterizadas a 1800 e 1900 °C com tempos de sinterização de 1 e 5 h. Difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram usadas na caracterização estrutural e microestrutural das amostras e sua transmissividade ótica foi medida por meio de espectrofotometria. Através da sinterização em forno de indução foi possível obter cerâmicas com até 60 % de transmissão em linha na região de 800 nm em tempos de sinterização menores que os descritos na literatura.

Palavras-chave: cerâmica transparente, Y_2O_3 , sinterização, forno de radio frequência.

Abstract

Yttria single crystals (Y_2O_3) are important host materials for lasers. However, its high melting point (2450 °C) is an experimental barrier for bulk crystal growth. Our main focus here was to study the influence of the sintering temperature and soaking time on the optical quality of the yttria ceramics due to the possibility to manufacture large pieces. The sintering process was performed in a radio-frequency furnace under dynamic vacuum. The heating system was efficient to reach temperatures up to 2000 °C with heating rate higher than 100 °C/min. The ceramics were prepared by solid state reaction using ZrO_2 as additive. The maximum temperatures used in all experiments were from 1800 to 1900 °C and soaking time kept between 1 h and 5 h. The optical transmission was measured in the visible-near infrared wavelengths interval and compared to the single crystalline fiber of the same composition, grown by the Laser-Heated Pedestal Growth (LHPG) technique in our labs. X-ray diffraction showed only yttria as single crystalline phase. Thus, all zirconia (up to 3 mol%) was incorporated in the ceramic. Yttria transparent ceramics were fabricated with relative optical transparency when compared to single crystal. At 800 nm yttria transparent ceramics showed 60% of in-line optical transmission, what permit to be used in other optical applications, but is not sufficient as laser host material yet. However, our results are similar or better when compared to the literature and our experiments can be performed at a higher heating rate.

Keywords: transparent ceramics, Y_2O_3 , sintering, radio-frequency furnace.

INTRODUÇÃO

Monocristais de ítria (Y_2O_3) são um dos importantes materiais hospedeiros para lasers por apresentarem simetria cúbica, baixa energia de fônons (380 cm^{-1}), ampla faixa de transparência óptica (200-8000nm), estabilidade estrutural até 2325 °C, uma largura de banda proibida de aproximadamente 5,5 eV e condutividade térmica 0,13 $W.cm^{-1}.K^{-1}$ a 25 °C. Entretanto, seu elevado ponto

de fusão (2450 °C) dificulta o processo de crescimento de monocristais. Uma alternativa para a obtenção de ítria policristalina com propriedades similares às dos monocristais é a fabricação de cerâmicas transparentes, com poucos centros espalhadores de luz, como poros e fases cristalinas secundárias [1-7].

Cerâmicas transparentes de ítria têm sido preparadas usando-se de técnicas experimentais complexas, como a prensagem isostática a quente (*hot isostatic pressing*, HIP)

e *Spark Plasma sintering* [8-10]. Mais recentemente, desenvolveu-se uma abordagem experimental menos complexa que combina o uso de aditivos inibidores de crescimento de grão e o controle da atmosfera específica durante o processo de sinterização [6]. Zr^{4+} é o inibidor de crescimento de grão mais efetivo para a Y_2O_3 [6]. Nesse caso, o processo é controlado pela difusão do cátion e a presença de oxigênios intersticiais pode minimizar o efeito de difusão. Como ZrO_2 é solúvel em Y_2O_3 e cada cátion tetravalente (Zr^{4+}) gera duas vacâncias de oxigênio ou oxigênios intersticiais, para manter a eletroneutralidade, o ZrO_2 pode atuar como aditivo de sinterização inibindo a difusão do Y^{3+} , e densificando a estrutura. Embora outros aditivos possam ser utilizados para esse fim, poucos evitam a formação de fase secundária que contribui para o espalhamento da luz [7].

Neste trabalho, uma abordagem experimental foi desenvolvida para a preparação de cerâmicas de ítria com transparência apropriada para uso em experimentos de óptica. Utilizou-se um forno de indução eletromagnética (FIE) que permite o uso controlado de atmosferas neutras ou redutoras e pode atingir temperaturas superiores a 2000 °C. Nesse equipamento, o aquecimento ocorre por indução eletromagnética em uma peça de grafite de elevado grau de pureza e as correntes de Foucault induzidas dissipam calor por efeito Joule [11]. Dessa forma, taxas de aquecimento da ordem de 30 °C/min podem ser atingidas. Além disso, a atmosfera de vácuo dinâmico (10^{-3} Pa) favorece o processo de densificação da estrutura, além de remover possíveis contaminantes do sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma mistura de ítria (Y_2O_3) e zircônia (ZrO_2) (99,999 % de pureza) foi preparada nas proporções de 97 mol% de Y_2O_3 e 3 mol% de ZrO_2 , sendo posteriormente, submetida a moagem em moinhos de esferas. A moagem foi realizada durante 24 h em recipiente de polipropileno (~ 80 mL) para acondicionar os compostos óxidos, esferas de zircônia estabilizada com ítria (0,5 mm) e álcool isopropílico (grau analítico). Após a moagem, o álcool foi evaporado em estufa a 60 °C e os compostos foram calcinados a 1000 °C por 2 h em forno elétrico e em atmosfera ambiente. Em seguida, repetiu-se a etapa de moagem por mais 24 h. A última etapa para a obtenção dos pós precursores consistiu na dispersão das partículas em álcool isopropílico usando-se um ultrassom de ponta por 3 min. Em seguida, a suspensão foi deixada em repouso por 2 h para que ocorresse a sedimentação das maiores partículas. As partículas em suspensão foram removidas com o auxílio de uma pipeta volumétrica e colocadas em estufa a 60 °C para a evaporação do álcool isopropílico. Após completa remoção do álcool, o pó precursor foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de abertura de 50 μ m. A morfologia dos pós foi determinada a partir de imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-7500F. Para a medida do tamanho

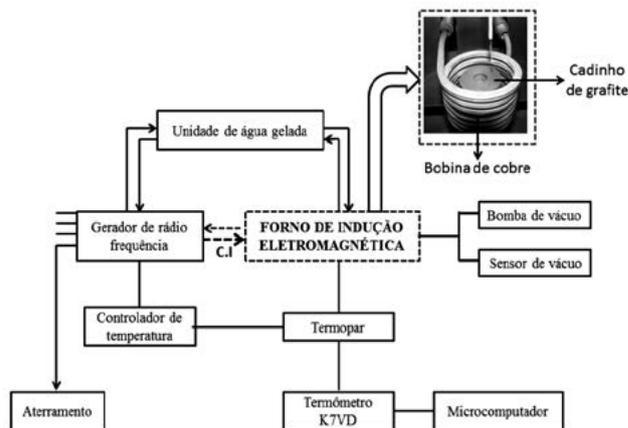


Figura 1: Esquema de configuração do forno de indução, mostrando os principais componentes. Neste esquema as setas contínuas representam o fluxo de água e as setas pontilhadas o fluxo de corrente induzida (C.I.). No detalhe, observa-se a bobina de cobre e o cadinho de grafite inseridos no forno de indução.

[Figure 1: Schematic representation of the radio-frequency (RF) furnace with dynamic vacuum atmosphere employed in this study. The straight arrows indicate the water flow; the dotted ones, the induced current flow (C.I).]

médio das partículas utilizou-se uma amostragem de 280 partículas e seu tamanho médio foi determinado com o auxílio de um analisador de imagens (Image-ProExpress 4.1.0.0/1999).

Os pós foram conformados uniaxialmente no formato de discos com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura sob 50 MPa. Após a prensagem uniaxial, as amostras foram prensadas isostaticamente a 350 MPa por 10 min. Em seguida as amostras foram sinterizadas em um forno de radio frequência (Politron I15kV) desenvolvido especialmente para atingir temperaturas superiores a 2000 °C. As amostras a verde permaneceram em um cadinho de grafite de alta densidade (detalhe inserido na Fig. 1). Um diagrama de blocos (Fig. 1) apresenta as principais partes do forno e dos sistemas de controle. A taxa de aquecimento foi 30 °C/min e as temperaturas finais estudadas foram 1800 °C e 1900 °C. Os tempos de patamares escolhidos foram de 1 e 5 h. Todos os experimentos foram realizados sob vácuo dinâmico de 10^{-3} Pa, permitindo a remoção de eventuais contaminações provenientes do cadinho de grafite, termopares e do ambiente de aquecimento.

As análises estruturais e das microestruturas, de superfície e de fratura, dos corpos cerâmicos foram realizadas por meio das técnicas de difratometria de raios X do pó (Difratômetro Ultima IV, Rigaku) com radiação $CuK\alpha$ e de microscopia eletrônica de varredura (Jeol SEM JSM-6610), respectivamente. Para revelar a microestrutura de superfície, as amostras foram atacadas termicamente a 800 °C durante 3 h em um forno elétrico de atmosfera ambiente. A transmissão óptica em linha foi determinada em amostras polidas com 0,55 mm de espessura, usando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 no intervalo de 200 nm a 1100 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 ilustra a distribuição de tamanho de partículas de ítria após moagem e calcinação. Para a situação em que após a calcinação não se realizou nova moagem, o diâmetro médio (D_{50}) das partículas foi $0,06 \mu\text{m}$, com uma faixa de distribuição de $0,05$ até $0,26 \mu\text{m}$, como ilustrado na Fig. 2A. Para o procedimento experimental que uma nova etapa de moagem foi realizada após a calcinação, mantendo-se a mesma metodologia, o D_{50} das partículas foi de $0,55 \mu\text{m}$, com um intervalo de distribuição de $0,03$ a $0,13 \mu\text{m}$ (Fig. 2B). A inclusão de mais uma etapa de moagem no procedimento experimental permitiu uma redução no tamanho médio das partículas e um estreitamento no intervalo de distribuição. Esse efeito é muito desejável em obtenção de cerâmicas transparentes, pois pode evitar o efeito de contração diferencial durante a sinterização e o mecanismo de crescimento de grão conhecido por Ostwald-ripening [13]. Nesse mecanismo, os grãos grandes crescem mais rapidamente que os menores em seu entorno, consumindo-os no processo, sem que ocorra densificação efetiva do corpo cerâmico. Além disso, observa-se também um aumento

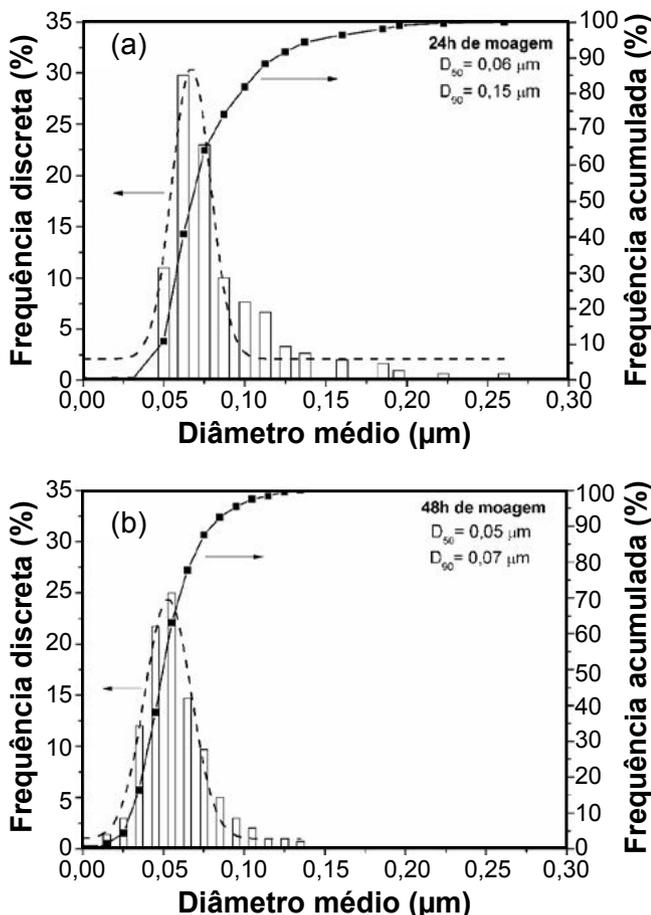


Figura 2: Distribuição do tamanho médio das partículas: A- após 24 h de moagem, calcinadas e separadas por sedimentação; B- moídas por 24 h após a calcinação e separadas por sedimentação. [Figure 2: Particle size distribution: A- after 24 h of milling, calcination and separation by sedimentation; B- after 24 h milling, calcination and separation by sedimentation.]

das distâncias entre os grãos remanescentes, dificultando a evolução do processo de sinterização. Desta maneira surgiriam heterogeneidades ópticas que comprometeriam a qualidade final da cerâmica.

A solubilidade da zircônia na ítria foi avaliada por meio de difração de raios X, como ilustrado na Fig. 3. Observa-se no difratograma de raios X do pó calcinado todos os picos de difração referentes ao óxido de ítrio, com exceção de um pequeno pico de difração em torno de 28° , que corresponde à fase monoclinica do óxido de zircônio (ZrO_2 , JCPDS 37-1484). Por outro lado, após a sinterização, observa-se fase cristalina única da ítria (Y_2O_3 , JCPDS 41-1105). Isso indica que para essa composição, o ZrO_2 foi completamente dissolvido em Y_2O_3 em temperaturas próximas a 1800°C . Esse resultado está de acordo com o diagrama de fases do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ proposto [14]. Nota-se ainda que ocorreu um deslocamento dos picos de difração de raios X para maiores valores de θ , sugerindo a difusão dos átomos de zircônio na rede cristalina da ítria. Como o raio atômico do zircônio ($R = 0,80 \text{ \AA}$) é menor que o raio atômico do ítrio ($R = 0,93 \text{ \AA}$), a substituição dos átomos de ítrio por zircônio na rede cristalina acarreta uma diminuição dos parâmetros de rede.

A Fig. 4 ilustra a curva de transmissão óptica em linha no intervalo de comprimento de onda de 200 nm a 1100 nm das amostras sinterizadas a 1800°C e com tempo de permanência nessa temperatura de 1 h e 5 h . As curvas de transmissão óptica foram normalizadas em relação à do monocristal de ítria, que apresenta transmissão óptica máxima de 81% na região do visível e infravermelho próximo [5]. Observa-se que o maior tempo na temperatura de 1800°C permitiu aumentar a transmitância óptica de 22% para 32% em 800 nm , porém as cerâmicas obtidas permaneceram translúcidas para essas condições experimentais de sinterização. As imagens da superfície de fratura mostraram uma grande quantidade de poros presentes na cerâmica sinterizada $1800^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ (Figs. 5A1 e 5A2). Para as cerâmicas sinterizadas a $1800^\circ\text{C}/5 \text{ h}$ ainda havia poros o suficiente para causar espalhamento da luz e diminuir a transmissão óptica (Figs. 5B1 e 5B2).

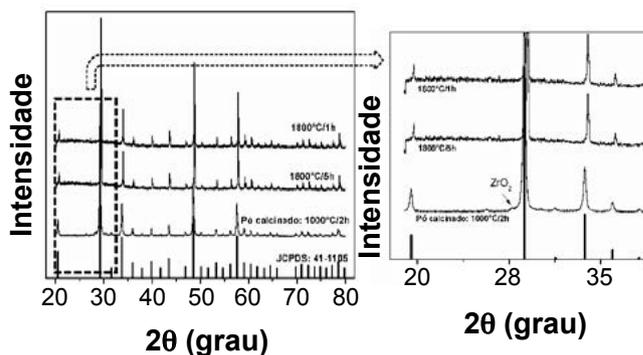


Figura 3: Difratogramas de raios X do pó calcinado a 1000°C por 2 h e das cerâmicas sinterizadas em forno de indução eletromagnética em 1 h e 5 h a 1800°C .

[Figure 3: X-Ray diffraction of the calcined powder at 1000°C per 2 h and of the sintered ceramics in a radio-frequency furnace for 1 h and 5 h at 1800°C .]

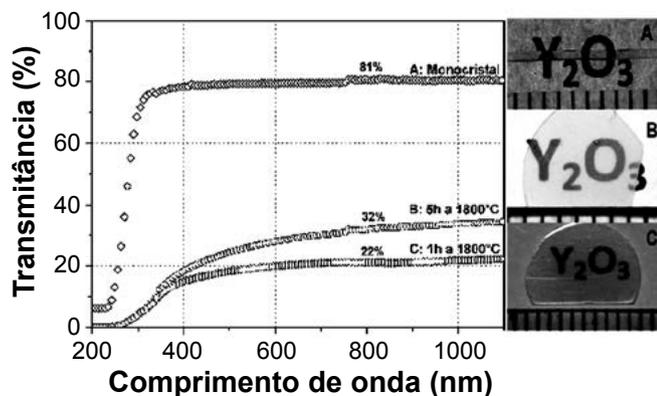


Figura 4: Curvas de transmissão óptica em linha: A- Fibra monocristalina de ítria [17], B- Cerâmica sinterizada a 1800 °C, patamar de 5 h e C- Cerâmica sinterizada em 1800 °C, patamar de 1 h. As imagens A, B e C correspondem às respectivas cerâmicas. [Figure 4: Optical transmission in line: A- Monocrystalline fiber of yttria [17], B- Sintered ceramic at 1800 °C/1 h and C- Sintered ceramic at 1800 °C/5 h. The images A, B and C are the respective samples.]

A Fig. 6 ilustra o espectro de transmissão óptica para amostras sinterizadas a temperaturas de 1800 °C e 1900 °C com tempo de permanência nessa temperatura de 5 h. A transmissão óptica para a amostra sinterizada em 1800°C foi de 32% a 800 nm, enquanto foi possível aumentar a transmissão óptica para o mesmo comprimento de onda em quase 30% para as amostras sinterizadas a 1900 °C. Na Fig. 7 verifica-se que as micrografias de superfície apresentam microestrutura homogênea e sem poros nas duas temperaturas. Entretanto, nas análises de fratura (Figs. 8A1 e 8A2), é evidente a presença de poros residuais na cerâmica sinterizada em 1800 °C, o que leva a um espalhamento da luz e diminui a transmissão óptica em linha. Por outro lado, a microestrutura

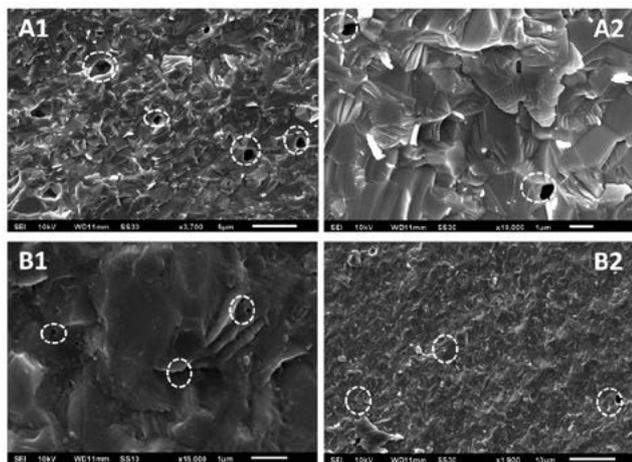


Figura 5: Imagens de MEV da superfície de fratura das amostras de ítria sinterizadas a 1800 °C sob vácuo dinâmico de 10^{-3} Pa e patamar de sinterização de: A1 e A2 - 1 h e B1 e B2 - 5 h. [Figure 5: Fracture surfaces SEM images of the samples sintered at 1800 °C under dynamic vacuum of 10^{-3} Pa and sintering time: A1 and A2 - 1 h, B1 and B2 - 5 h.]

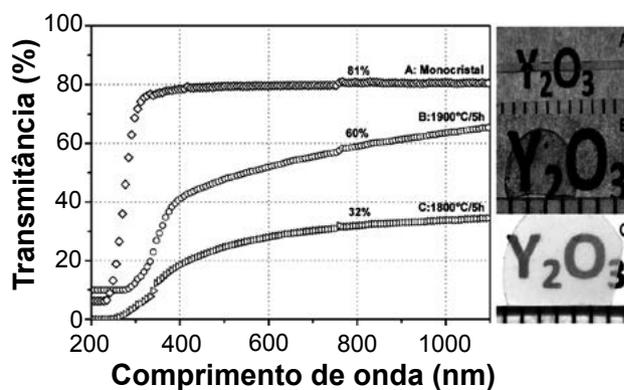


Figura 6: Curvas de transmissão óptica em linha: A- Fibra monocristalina de ítria, B- Cerâmica sinterizada em 1800 °C, patamar de 5 h e C- Cerâmica sinterizada em 1900 °C e patamar de 5 h. As imagens A, B e C correspondem às respectivas cerâmicas. [Figure 6: Optical transmission in line: A- Monocrystalline yttria fiber [17], B- sample sintered at 1800 °C/5 h and C- at 1900 °C/5 h. The images A, B e C are the respective samples.]

de fratura da cerâmica sinterizada a temperatura de 1900 °C (Figs. 8B1 e 8B2) não apresenta porosidade evidente.

Uma análise mais detalhada da microestrutura da Figs. 8B1 e 8B2 revela que ocorreu fusão na região de contorno de grão, o que facilitou o transporte de massa e, como consequência, provocou maior densificação e eliminação de porosidade. Entretanto, verifica-se a presença de pequenas estruturas nas interfaces nas imagens de microestruturas de superfície (Figs. 7B1 e 7B2), oriundas da formação de uma possível fase secundária que foi responsável pelo espalhamento da luz.

Para se atingir valores ainda maiores de transmissão óptica em linha, ainda será necessário encontrar a condição única de temperatura e tempo em que não ocorra a presença de centros espalhadores de luz. É importante destacar que a condição encontrada (1900 °C/5 h), em atmosfera redutora [15] é muito mais rápida que os relatos da literatura, em que

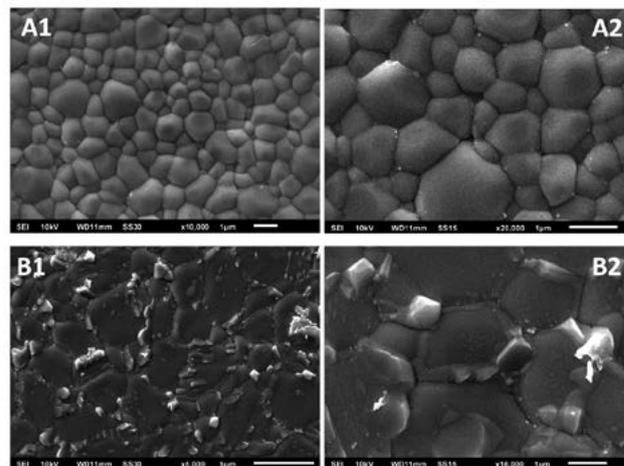


Figura 7: Micrografia na superfície da cerâmica sinterizada em: A1 e A2 - 1800 °C, patamar de 5 h; B1 e B2 - 1900 °C, patamar de 5 h. [Figure 7: SEM images of the fracture surface of sintered samples: A1 and A2 - 1800 °C/5 h; B1 and B2 - 1900 °C/5 h.]

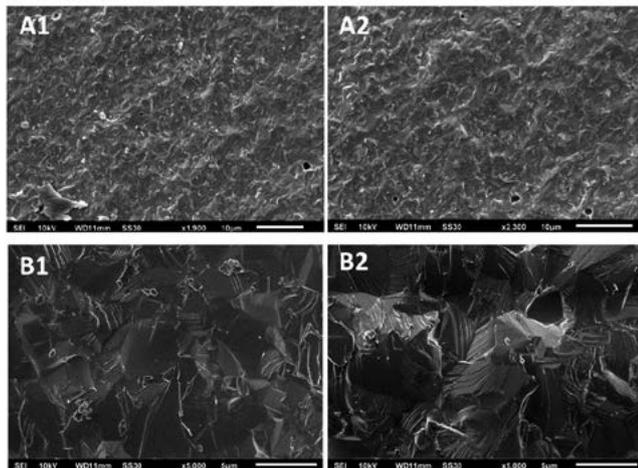


Figura 8: Micrografia da superfície de fratura da cerâmica sinterizada em: A1 e A2- 1800 °C, patamar de 5 h; B1 e B2 - 1900 °C/5 h.

[Figure 8: SEM images of the fracture surface of sintered samples: A1 and A2- 1800°C/5h; B1 and B2 - 1900 °C/5 h.]

tempos de sinterização de até 25 h entre 1800 a 2200 °C são necessários [16].

CONCLUSÕES

Cerâmicas transparentes de ítria com 3% em mol de ZrO_2 foram fabricadas por meio de sinterização sem uso de pressão a quente, em um forno de indução eletromagnética. A densificação dos corpos cerâmicos mostrou-se fortemente dependente da temperatura e do tempo de sinterização. Com o aumento do tempo de sinterização foi possível aumentar a transmissão óptica da cerâmica em 10%. Já o aumento da temperatura melhorou a transmissão em 30%. O aumento da temperatura para 1900 °C promoveu pequena fusão nos contornos de grãos, o que facilitou o transporte de material, favorecendo maior densificação e justificando a maior transmissão em linha da cerâmica. Por meio da sinterização em forno de indução foi possível obter cerâmicas com até 60% de transmissão em linha na região de 800 nm em tempos de sinterização muito menor que os reportados na literatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos aos técnicos do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos

Elderson Cássio Domenicucci, Manoel Ricardo Roncon e ao Eng. Luís Carlos Caraschi pelo empenho no desenvolvimento do forno de indução; aos Laboratórios de Microscopia Eletrônica da UFG e da UNESP de Araraquara e às agências de fomentos CAPES, CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] X. Hou, S. Zhou, T. Jia, H. Lin, H. Teng, J. Luminescence **131**, 9 (2011) 1953.
- [2] S. R. Podowitz, R. Gaumé, R. S. Feigelson, J. Am. Ceram. Soc. **93**, 1 (2010) 82.
- [3] J. M. Sands, C. G. Fountzoulas, G. A. Gilde, P. J. Patel, J. Eur. Ceram. Soc. **29**, 2 (2009) 261.
- [4] U. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke, S. Reichel, A. Ikessue, J. Eur. Ceram. Soc. **29**, 2 (2009) 283.
- [5] K. Serivalsatit, B. Kokwoz, B. Yazgan-Kokwoz, B. Kennedy, J. Ballato, J. Am. Ceram. Soc. **93**, 5 (2010) 1320.
- [6] P. L. Chen, W. Chen, J. Am. Ceram. Soc. **79**, 7 (1996) 1801.
- [7] X. Hou, S. Zhou, Y. Li, W. Li, Opt. Mater. **32** (2010) 920.
- [8] G. Bernard-Granger, C. Guizard, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 9 (2007) 2698.
- [9] R. Chaim, A. Shlayer, C. Estournes, J. Eur. Ceram. Soc. **29**, 2 (2009) 91.
- [10] K. Majima, N. Niimi, M. Watanabe, S. Katsuyama, H. Nagai, Mater. Trans. **35**, 9 (1994) 645.
- [11] Manual técnico de instalação e operação: equipamento de média frequência - 115kW-ES, S. Paulo, Politron (2007).
- [12] J. Mouzon, disponível em: < <http://pure.ltu.se/portal/files/216665/LTU-LIC-0529-SE.pdf>.
- [13] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, EUA (1975).
- [14] P. Duwez, F. H. Brown, F. Odell, J. Electrochem. Soc. **98**, 9 (1951) 356.
- [15] A. D. V Souza, “Desenvolvimento de metodologia para fabricação de cerâmica de Y_2O_3 transparente”, Diss. Mestrado, Escola de Engenharia de S. Carlos, Universidade de S. Paulo, S. Carlos (2012) 106p.
- [16] T. Ikegami, J. G. Li, T. Mori, Y. Moriyoshi, J. Am. Ceram. Soc. **85**, 7 (2002) 17.
- [17] M. R. B. Andreetta, A. C. Hernandez, *Laser-Heated Pedestal Growth of Oxide Fibers*, in Springer Handbook of Crystal Growth, G. Dhanaraj, et al., Editors, Springer Berlin Heidelberg (2010) p. 393-432.
(Rec. 21/10/2013, Ac. 25/01/2014)