

# Influência do $Y_2O_3$ na sinterização rápida de mulita comercial

## *(Influence of $Y_2O_3$ on rapid sintering of commercial mullite)*

P. M. Souto<sup>1</sup>, R. R. Menezes<sup>2</sup>, R. H. G. A. Kiminami<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz km 235, S. Carlos, SP 13565-905

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, J. Pessoa, PB 58059-900  
pollyanesouto@yahoo.com.br; ruth@ufscar.br

### Resumo

A mulita tem se tornado um material forte candidato para uso como cerâmica avançada e funcional. Nesse sentido, muito interesse tem sido devotado no estudo de aditivos de sinterização. Assim, este trabalho tem por objetivo analisar a influência do  $Y_2O_3$  na queima rápida de mulita comercial. Pó de mulita comercial foi dopado com 0,5, 1,0 e 2,0% de  $Y_2O_3$  prensado isostaticamente e submetida a ciclos de sinterização rápida a 1600 °C. Foi determinada a densidade dos corpos sinterizados e executada sua análise por difração de raios X e microscopia eletrônica. A sinterização rápida da mulita gera corpos com baixa densidade, enquanto a adição de  $Y_2O_3$  possibilita atingir elevadas densificações nos corpos mulíticos. O aumento do teor de  $Y_2O_3$  não provoca alterações significativas na distribuição de tamanho de grão da mulita quando de sua sinterização rápida. Elevadas taxas de aquecimento permitem a obtenção de microestruturas com distribuições de tamanho de grão mais estreitas.

**Palavras-chave:** mulita, sinterização rápida, aditivo,  $Y_2O_3$ .

### Abstract

Mullite has become a strong candidate material for advanced structural and functional ceramics. Much interest has recently focused on sintering aids for mullite. The aim of this work was to evaluate  $Y_2O_3$  influence on rapid sintering of commercial mullite. Mullite powder was doped with  $Y_2O_3$ , pressed under a cold isostatic pressure and fast sintered at 1600 °C. Sintered mullite was characterized by density determination, X ray diffraction and electronic microscopy. Rapid sintering produces low density mullite bodies, however,  $Y_2O_3$  addition significantly increase the densification of fast fired doped bodies. Rise of  $Y_2O_3$  content do not alter the grain size distribution of rapid sintered mullite. High heating rates produce microstructures with narrower grain size distributions.

**Keywords:** mullite, rapid sintering, sintering aid,  $Y_2O_3$ .

## INTRODUÇÃO

As fases dos sistemas  $SiO_2$ . $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ . $Al_2O_3$ . $H_2O$  têm tido e continuam tendo um papel significativo no desenvolvimento de cerâmicas tradicionais e avançadas [1]. A mulita ( $3Al_2O_3$ . $2SiO_2$ ) é um dos materiais cerâmicos mais importantes e extensivamente estudados [2], tendo tornado-se nos últimos anos um grande candidato para as cerâmicas avançadas estruturais e funcionais. As razões para esse desenvolvimento são suas excelentes propriedades: baixo coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica e grande resistência a fluência. Outras características muito favoráveis da mulita são a elevada resistência em altas temperaturas e excelente estabilidade em ambientes químicos agressivos [3]. No entanto, a sinterização de pós comerciais de mulita a fim de produzir corpos densos requer elevadas temperaturas (superiores a 1600 °C), em virtude dos baixos coeficientes de difusão do  $Si^{4+}$  e do  $Al^{3+}$  na rede e contornos de grão do material [4-6], o que faz com que pesquisas que visem aumentar a densificação, intensificar a cinética de sinterização e/ou reduzir a temperatura de queima sejam de grande importância para

se produzir corpos com elevada resistência e a um custo relativamente menor [7]. Nesse sentido, muito interesse tem sido devotado à análise da influência de aditivos na melhora da sinterabilidade de corpos mulíticos [8-11]. Os aditivos de sinterização usualmente promovem a formação de fase líquida e diminuição de sua viscosidade durante a queima, aumentando, por conseguinte, a mobilidade dos íons e a difusão no material como um todo. Por outro lado, para se controlar o desenvolvimento microestrutural e se atingir as propriedades desejadas no produto final, parâmetros como a temperatura de sinterização, o tempo de queima e a taxa de aquecimento devem ser controlados e otimizados [12]. Rápidas taxas de aquecimento têm sido reportadas como benéficas para se obter microestruturas refinadas (com pequeno tamanho de grão) e obtenção de elevadas densificações nos corpos cerâmicos [13-16].

A sinterização rápida baseia-se no uso de elevadas taxas de aquecimento, para que ocorra a passagem rápida através do intervalo de temperaturas onde a difusão superficial controla a coalescência das partículas e prevalece sobre os outros mecanismos de difusão [17]. Na queima rápida objetiva-se aumentar a razão entre a taxa de densificação

e a taxa de crescimento de grão pela rápida elevação da temperatura até a temperatura de sinterização. Como os mecanismos de crescimento de grão (por exemplo, difusão superficial e transporte por fase de vapor) comumente se sobrepõem aos mecanismos de densificação (como por exemplo, difusão por contorno de grão e através da rede) em baixas temperaturas, acredita-se que o rápido aquecimento até elevadas temperaturas pode ser benéfico para se atingir elevadas densidades juntamente com pequeno crescimento de grão [13, 14]. Nesse caso, o pequeno tempo gasto em baixas temperaturas reduz a extensão do crescimento de grão, enquanto que a força motriz para a densificação não é reduzida significativamente. Vários trabalhos vêm abordando a sinterização rápida de materiais cerâmicos, particularmente da alumina [13, 14, 18, 19], por ser um material que apresenta condições favoráveis a esse processo (energia de ativação para densificação maior que a energia para crescimento de grão), observando-se em grande parte desses estudos excelentes resultados. Entretanto, observam-se poucos trabalhos abordando a queima rápida de mulita e ainda menor quantidade de estudos envolvendo a influência de aditivos de sinterização no desenvolvimento microestrutural da mulita quando submetida a elevadas taxas de aquecimento. Assim, este trabalho tem por objetivo analisar a influência do  $Y_2O_3$  na queima rápida de mulita comercial.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho foi utilizado pó de mulita comercial (Scimarec MP40, 99,5%) e óxido de ítria ( $Y_2O_3$ ) de elevada pureza (Sigma Aldrich, 99,99%). A mulita foi caracterizada em trabalho anterior [6], sendo observado que apresenta composição química similar a outros pós comerciais [9], no entanto com elevado teor de  $ZrO_2$  (0,27%) e de  $TiO_2$  (0,14%). A mulita utilizada apresenta  $D_{50}$ ,  $D_{10}$  e  $D_{90}$  de 1,5  $\mu m$ , 0,8  $\mu m$  e 4,0  $\mu m$ , respectivamente [6].

A mulita pura e com adições de  $Y_2O_3$  foi dispersa em meio alcoólico por 8 h usando moinho de bolas. Foram adicionadas quantidades de  $Y_2O_3$  na mulita pura de modo a se ter teores de 0,5%, 1,0% e 2,0%, em massa, de óxido de ítria no material final. Os corpos-de-prova (diâmetro 12 mm e espessura ~ 3 mm) foram confeccionadas por prensagem uniaxial a 40 MPa seguida por prensagem isostática a 200 MPa. A densidade a verde dos compactos situou-se em torno de 58% da densidade teórica. As amostras foram sinterizadas a 1600 °C com taxas de aquecimento de 5, 40, 60 e 80 °C/min. O patamar de queima foi 120 min quando da utilização da taxa de aquecimento de 5 °C/min e 30 min para as demais taxas. As amostras foram queimadas em forno tubular (com distribuição de temperatura conhecida no seu interior) sendo adicionadas gradativamente no interior do forno até atingirem a zona de queima, com temperatura de 1600 °C, de modo a se controlar sua taxa de aquecimento.

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes com imersão em água. Foram executados ensaios de difração de raios X (Siemens D-500,

radiação  $CuK\alpha$ ) nas amostras sinterizadas de modo a avaliar a formação de fases relacionadas à presença da  $Y_2O_3$ . As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30-FEG e XL30-TMP), em superfícies serradas e polidas. O tamanho de grão foi medido utilizando a técnica do intercepto linear e fator de correção 1,56.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta as densidades relativas dos corpos de mulita sinterizados com e sem adição de ítria. A adição de ítria aumenta significativamente a densificação dos corpos múltiplos quando se utiliza baixa taxa de aquecimento (5 °C/min), atingindo-se densidades relativas da ordem de 97% nos corpos dopados, enquanto a mulita pura apresenta densidade relativa de 90% após queima. O aumento da taxa de aquecimento não favorece a densificação dos corpos sem aditivo, observando-se uma diminuição da densidade de aproximadamente 90% para cerca de 78%, o que provavelmente está associado ao baixo coeficiente de difusão dos íons  $Si^{4+}$  e  $Al^{3+}$  na mulita, provocando a necessidade de longos tempos para o desenvolvimento da cinética de difusão e densificação. Por outro lado, os corpos aditivados apresentam comportamento de densificação distinto daqueles sem dopantes quando se utiliza altas taxas de aquecimento. Os corpos aditivados com 0,5% de  $Y_2O_3$  apresentam apenas pequena diminuição da densidade relativa (para cerca de 94%) com o aumento da taxa de aquecimento para 80 °C/min. Nos corpos contendo 1% e 2% de  $Y_2O_3$  a densidade se mantém praticamente constante (valores de ~ 96%) com o aumento da taxa de aquecimento. A dopagem da mulita com ítria favorece sua densificação em virtude da formação de fase líquida de baixa viscosidade [20, 21] durante a queima; assim, acredita-se que os corpos dopados atingiram alta densificação com a queima rápida, diferentemente da mulita pura, em virtude da presença de uma fase líquida que favorece a difusão dos íons.

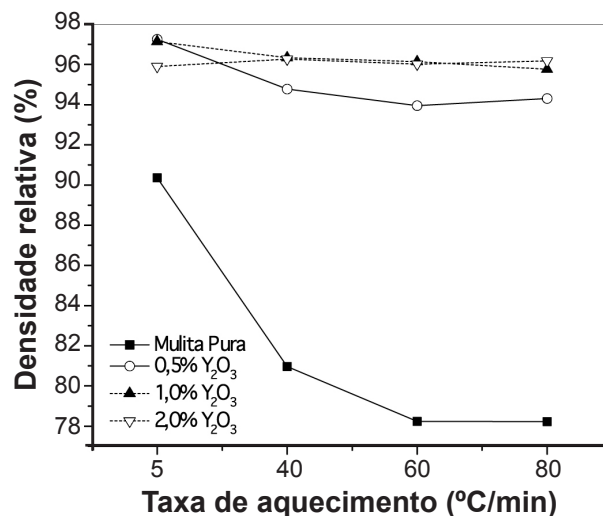


Figura 1: Densidade relativa das amostras de mulita com e sem adição de aditivo.

[Figure 1: Relative density of pure and doped mullite.]

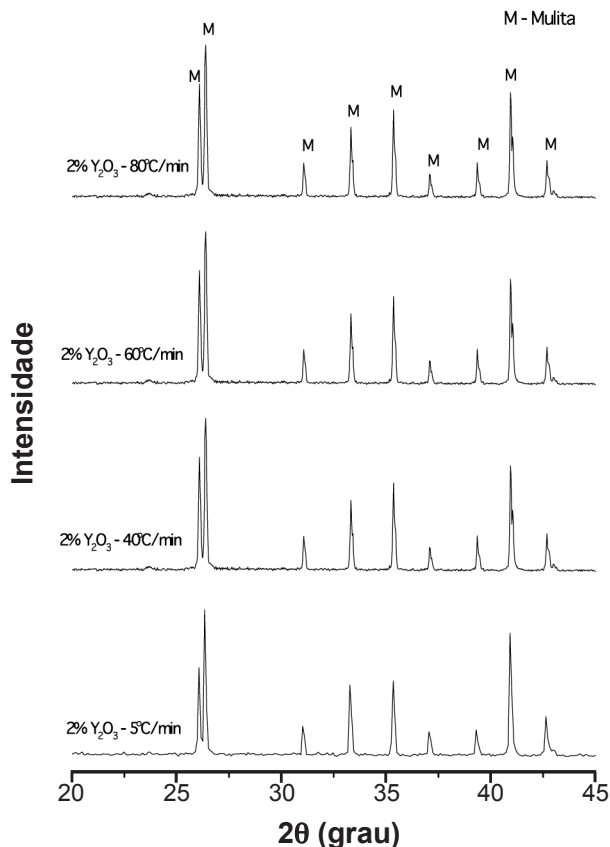


Figura 2: Difratomogramas de raios X da mulita dopada com 2% de  $Y_2O_3$ .

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of 2%  $Y_2O_3$  doped mullite.]

A ítria presente nos corpos múlticos propicia o desenvolvimento de fase vítrea de silicato de ítrio, oriunda da reação da ítria com sílica, ou de aluminossilicato de ítrio (Y-Al-Si-O) (ambas de baixa viscosidade), já que o diagrama de equilíbrio do sistema  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  possui um eutético abaixo de 1400 °C [21, 22], as quais podem cristalizar durante o resfriamento dando origem a silicato de ítrio ( $Y_2Si_2O_7$ ) e/ou alumina [21, 23]. No entanto, nessa pesquisa só foi observada a mulita como fase cristalina nos corpos estudados. A Fig. 2 apresenta os padrões de difração de raios X dos corpos dopados com 2% de  $Y_2O_3$ , onde se observa apenas a presença de picos relativos à mulita.

As micrografias dos corpos múlticos sinterizados a 5 °C/min e a 80 °C/min estão apresentadas nas Figs. 3 e 4, respectivamente. Verifica-se nas micrografias dos corpos sinterizados com taxa de 5 °C/min que a adição de ítria provoca a densificação do material; no entanto há o desenvolvimento de grãos alongados nos corpos dopados. A presença de fase líquida durante a queima é uma condição necessária para o crescimento anisotrópico dos grãos de mulita [21, 24]; assim, as micrografias são indicativas da presença de fase líquida durante a sinterização dos corpos dopados com ítria. Os corpos dopados sinterizados com taxa de aquecimento de 80 °C/min também apresentam grãos alongados de mulita, no entanto, aparentemente de menores dimensões.

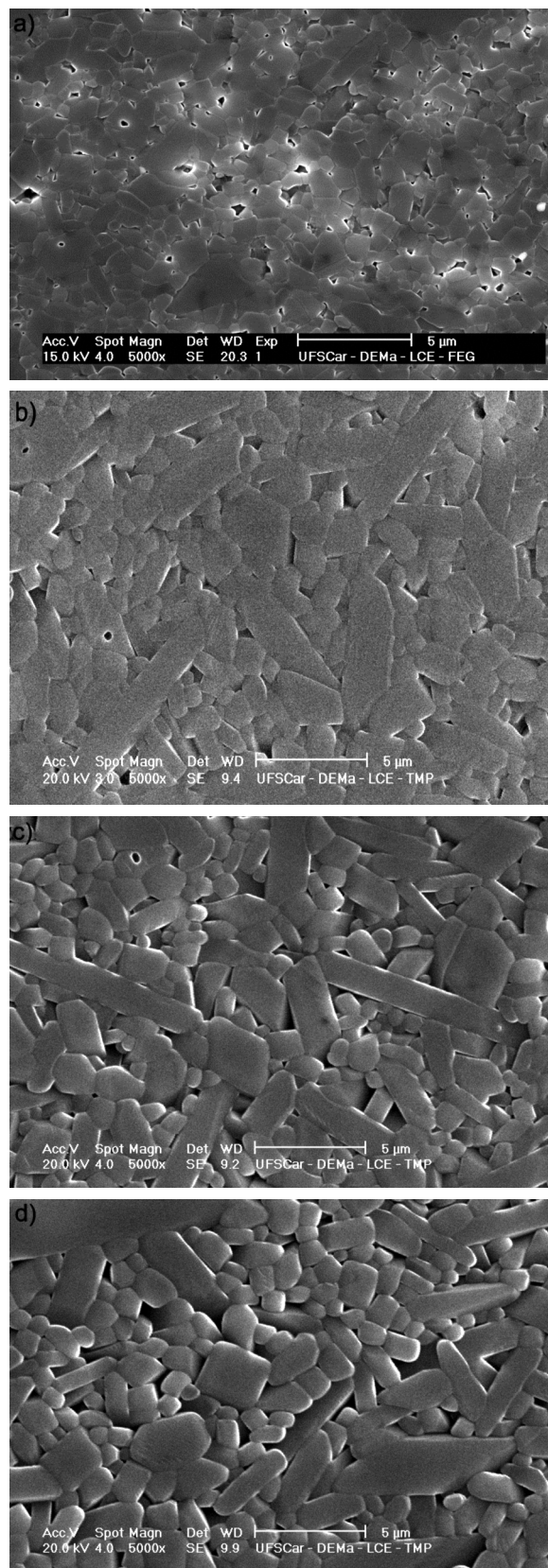


Figura 3: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da mulita sinterizada com taxa de 5 °C/min, a) pura; b) 0,5%  $Y_2O_3$ ; c) 1%  $Y_2O_3$ ; d) 2%  $Y_2O_3$ .

[Figure 3: SEM micrographs of sintered mullite with heating rate of 5 °C/min, a) pure; b) 0.5%  $Y_2O_3$ ; c) 1%  $Y_2O_3$ ; d) 2%  $Y_2O_3$ .]



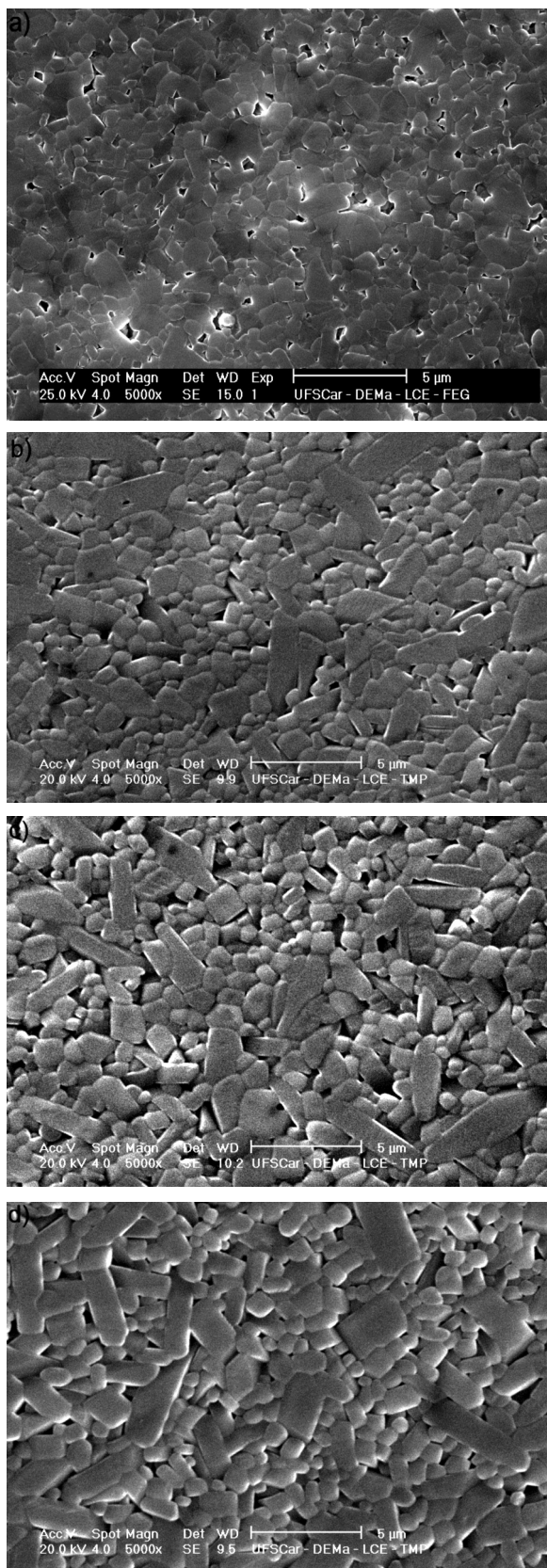


Figura 4: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da mulita sinterizada com taxa de 80 °C/min, a) pura; b) 0,5%  $Y_2O_3$ ; c) 1%  $Y_2O_3$ ; d) 2%  $Y_2O_3$ .

[Figure 4: SEM micrographs of sintered mullite with heating rate of 80 °C/min, a) pure; b) 0.5%  $Y_2O_3$ ; c) 1%  $Y_2O_3$ ; d) 2%  $Y_2O_3$ .]

A Tabela I apresenta o tamanho médio de grão dos corpos dopados com ítria após sinterização. O aumento do teor de ítria de 0,5 para 2,0% não alterou o tamanho médio de grão dos corpos sinterizados, tanto usando baixa taxa de aquecimento, 5 °C/min, como queima rápida. Observa-se que o tamanho médio de grão dos corpos dopados com ítria (Tabela I) decresce com o aumento da taxa de aquecimento, apesar do elevado desvio padrão. O elevado desvio padrão pode estar associado à larga distribuição de tamanho de partícula da mulita utilizada [6] e/ou à presença de grãos alongados após queima, como evidenciado nas micrografias.

O tamanho médio de grão da mulita pura sinterizada utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min foi de 2,7  $\mu m$  ( $\pm 1,5$ ), o que indica que o material dopado apresenta maior tamanho de grão (não foi determinado o tamanho médio de grão da mulita pura sinterizada nas demais taxas de aquecimento em virtude de sua baixa densificação). Vários estudos [10, 23] evidenciam o crescimento de grão nos corpos múltiplos dopados com ítria. Entretanto, no presente trabalho os materiais dopados apresentam densificações significativamente maiores que a mulita pura, não sendo possível a comparação de tamanhos médios de grãos em densidades semelhantes. Sabe-se que a densificação está associada a crescimento de grão; assim, levando-se em conta as densidades relativas obtidas (Fig. 1), verifica-se que não ocorreu acentuado aumento de tamanho médio de grão dos corpos dopados considerando o aumento de densidade desses corpos em relação a mulita pura.

A Fig. 5 apresenta a distribuição de tamanho de grão dos materiais sinterizados. Todos os materiais apresentam larga distribuição de tamanho de grão, observado-se grãos com tamanho superior a 20  $\mu m$ , o que corrobora com o elevado desvio padrão dos tamanhos médios de grão presentes na Tabela I. Por outro lado, o aumento da taxa de aquecimento propicia o estreitamento da distribuição dos tamanhos dos grãos, diminuindo o crescimento de grãos alongados e favorecendo menores tamanhos médios de grãos e microestruturas mais refinadas e uniformes.

Ao se analisar a influência do aumento do teor de ítria na microestrutura dos corpos múltiplos (Fig. 5) processados por queima rápida, verifica-se que os corpos dopados com

Tabela I - Tamanho médio de grão da mulita dopada com  $Y_2O_3$ .

[Table I - Average grain size of  $Y_2O_3$  doped mullite.]

Amostras	Tamanho médio de grão ( $\mu m$ )			
	5 °C/min	40 °C/min	60 °C/min	80 °C/min
0,5% de $Y_2O_3$	4,0 $\pm$ 2,4	3,3 $\pm$ 1,8	3,2 $\pm$ 1,7	2,8 $\pm$ 1,4
1,0 % de $Y_2O_3$	3,8 $\pm$ 2,4	3,4 $\pm$ 2,1	3,2 $\pm$ 1,8	2,7 $\pm$ 1,6
2,0% de $Y_2O_3$	4,1 $\pm$ 2,5	3,4 $\pm$ 1,9	3,2 $\pm$ 1,7	2,9 $\pm$ 1,7

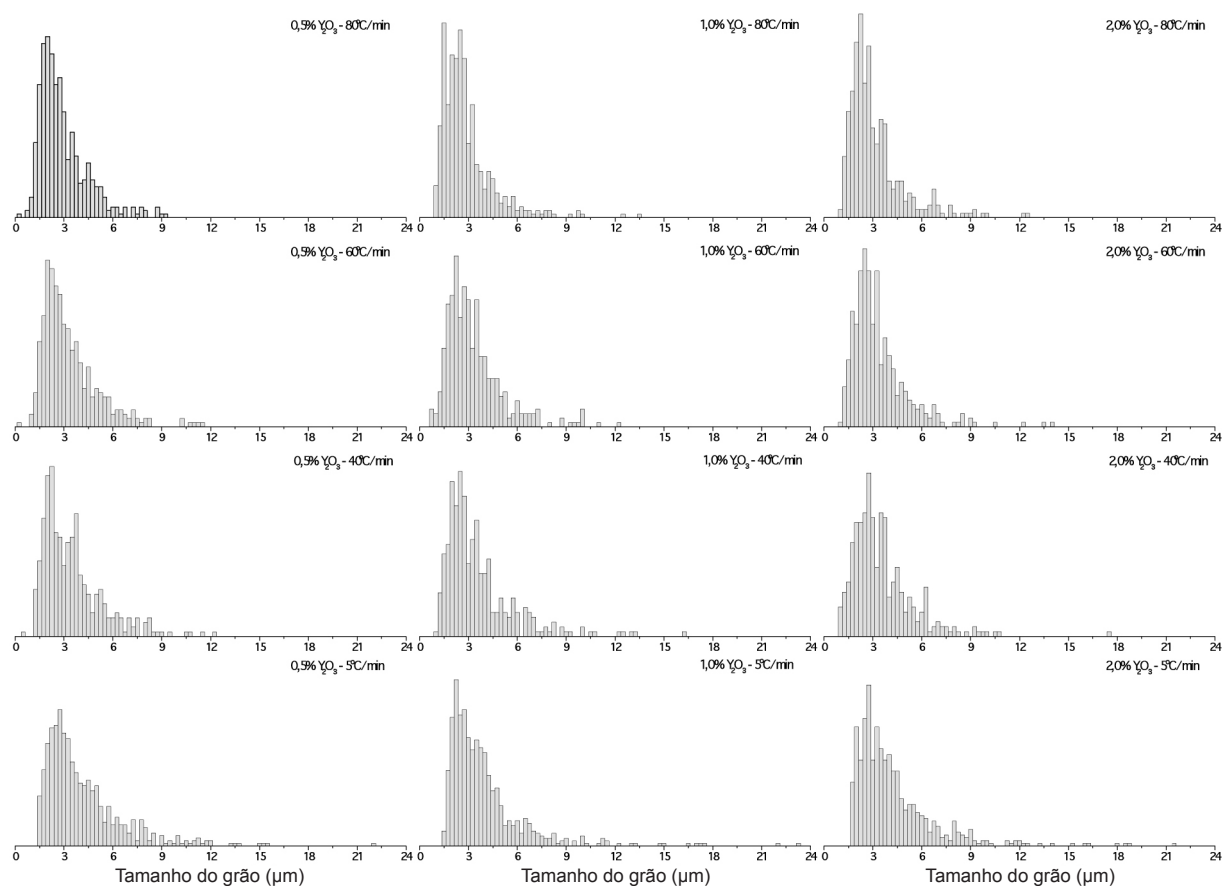


Figura 5: Distribuição de tamanho de grão da mulita dopada com  $Y_2O_3$  após sinterização.  
 [Figure 5: Grain size distribution of sintered  $Y_2O_3$  doped mullite.]

0,5%  $Y_2O_3$  apresentam distribuições de tamanho de grão levemente mais estreitas que os demais corpos dopados. Verifica-se também que a diferença nas distribuições de tamanho de grão dos corpos dopados com 0,5% e com 1,0 e 2,0%  $Y_2O_3$  decresce com o aumento da taxa de aquecimento. Esse comportamento é interessante, por indicar que os teores de ítria que mais favorecem a densificação durante a queima rápida, 1,0 e 2,0%, não induzem um desenvolvimento acentuado de grão alongados em relação ao material dopado com 0,5% e que com altas de taxas de aquecimento é possível obter microestruturas semelhantes àquelas dos corpos com 0,5% de ítria.

## CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo analisar a influência do  $Y_2O_3$  na queima rápida de mulita comercial. O uso de  $Y_2O_3$  como aditivo nos corpos múltiplos permite atingir elevada densificação em ciclos de queima rápida; a adição de até 2,0% de  $Y_2O_3$  na mulita não induziu o desenvolvimento de fases cristalinas relacionadas à ítria, tanto na queima rápida como na convencional; o aumento da taxa de aquecimento permitiu a obtenção de microestruturas com distribuições de tamanho de grão mais estreitas; o aumento do teor de  $Y_2O_3$  não provocou alterações significativas na distribuição

de tamanho de grão da mulita quando de sua sinterização rápida.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à FAPESP (Proc. 07/59564-0) e ao CNPq (Proc. 472638/2008-4 e 303388/2009-9) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] I. A. Aksay, D. M. Dabbs, M. Sarykaya, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 10 (1991) 2343.
- [2] T. Ebadzadeh, M. H. Sarrafi, E. Salahi, Ceram. Int. **35** (2009) 3175.
- [3] H. Schneider, S. Komarneni (Eds.), Mullite, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005) 14.
- [4] O. Burgos-Montes, R. Moreno, M. T. Colomer, J. C. Fariñas, J. Am. Ceram. Soc. **89** (2006) 484.
- [5] C. Baudin, J. S. Moya, J. Am. Ceram. Soc. **67** (1984) C130.
- [6] D. A. Rani, D. D. Jayaseelan, F. D. Gnanam, J. Eur. Ceram. Soc. **21** (2001) 2253.
- [7] P. M. Souto, R. R. Menezes, R. H. G. A. Kiminami, J. Mater. Process. Technol. **209** (2009) 548.

- [8] T. Ebadzadeh, *Mater. Sci. Eng. A* **355** (2003) 56.
- [9] L. Montanaro, J. M. Tulliani, C. Perrot, A. Negro, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 1715.
- [10] V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, M. Balasubramanian, *J. Mater. Process. Technol.* **142** (2003) 275.
- [11] I. Regiani, M. F. Souza, *Surf. Coat. Technol.* **162** (2003) 131.
- [12] D. D. Jayaseelan, S. Ueno, T. Ohji, S. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1 (2004) 159.
- [13] M. P. Harmer, E. W. Roberts, R. J. Brook, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **78** (1979) 22.
- [14] M. P. Harmer, R. J. Brook, *J. Brit. Ceram. Soc.* **80** (5) (1981) 147.
- [15] P. M. Souto, R. R. Menezes, R. H. G. A. Kiminami, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **86**, 1 (2007) 9201.
- [16] R. R. Menezes, R. H. G. A. Kiminami, *J. Mater. Process. Technol.* **203** (2008) 513.
- [17] A. Polotai, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 11 (2005) 3008.
- [18] Y. L. Tian, D. L. Johnson, M. E. Brodwin, in: *Ceram Trans., Ceramic Powder Science IIB*. Ed. G. L. Messing, E. R. Fuller, H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, *EUA* **1** (1988) 925.
- [19] D. E. García, J. Seidel, R. Janssen, N. Claussen, *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1993) 935.
- [20] J. H. She, P. Mechnich, M. Schmücker, H. Schneider, *Ceram. Int.* **27** (2001) 847.
- [21] J. H. She, T. Ohji, P. Mechnich, M. Schmücker, H. Schneider, *Mater. Chem. Phys.* **76** (2002) 88.
- [22] P. Mechnich, H. Schneider, M. Schmücker, B. Saruhan, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 1931.
- [23] L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, F. Boey, R. F. Zhang, *J. Alloys Compd.* **372** (2004) 290.
- [24] J. She, P. Mechnich, M. Schmücker, H. Schneider, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 323.
- (*Rec. 02/10/2010, Ac. 30/12/2010*)