

Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA Programa de Mestrado - PROMES Mestrado Profissional em Engenharia dos Materiais

PROTÓTIPOS DE BLOCOS CERÂMICOS PRÉ-SINTERIZADOS À BASE DE ZIRCÔNIA OBTIDOS POR PRENSAGEM ISOSTÁTICA A FRIO

ALUNO: RAFAEL BERNARDINO DA SILVA JÚNIOR

ORIENTADOR: DR. CLAUDINEI DOS SANTOS









Introdução

✓ Zircônia estabilizada por ítria.





Justificativa

Gadolinite

✓ Este estudo dispõe-se a analisar os benefícios do uso de prensagem isostática a frio nas propriedades finais do produto sinterizado que convencionalmente é conformado por prensagem uniaxial a frio.

Objetivo

✓ Desenvolver blocos cerâmicos prensados por prensagem isostática, obter suas propriedades e compará-las às propriedades dos blocos tradicionais obtidos por prensagem uniaxial, e ao mesmo tempo buscar a melhor condição de prensagem dos mesmos, a fim de melhorar a qualidade deste produto.

Revisão Bibliográfica



Processamento dos Materiais Cerâmicos

- ✓ Características do Pó Cerâmico
 - ✓ Tamanho de Partículas;
 - ✓ Distribuição de Tamanho;
 - ✓ Forma da Partícula;
 - ✓Aglomerados e Agregados; e
 - ✓Pureza Química.
- ✓Compactação dos Pós (Tipos de Prensagem)
 - ✓ Prensagem Uniaxial; e
 - ✓ Prensagem Isostática.
- ✓ Sinterização
- ✓Biomateriais
- ✓ Zircônia na Odontologia
 ✓ Zircônia Comercial; e
 ✓ Tecnologia CAD/CAM.



Processamento dos Materiais Cerâmicos – Características do Pó Cerâmico

✓ Características do Pó Cerâmico

- ✓ Tamanho de Partículas;
- ✓ Distribuição de Tamanho;
- ✓Forma da Partícula;
- ✓Aglomerados e Agregados; e
- ✓Pureza Química.



Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas





À esquerda compactação uniaxial e à direita compactação isostática.



Processamento dos Materiais Cerâmicos – Compactação por Prensagem

Características da Matriz

Dureza Elevada Resistência ao desgaste Estabilidade química Pequenas tolerâncias dimensionais Paralelismo entre paredes da matriz



Processamento dos Materiais Cerâmicos – Compactação por Prensagem

Lubrificante

É um componente fortemente adsorvido e especialmente efetivo e eficaz na redução do coeficiente de atrito nas superfícies das partículas e matrizes.

Classificação:

- Fluido (solução de partículas coloidais)

- Sólido (Partículas finas com estrutura laminar. São efetivas em superficies rugosas.

- Exemplos de lubrificantes:





Processamento dos Materiais Cerâmicos – Compactação por Prensagem

Gradiente de densidade em função do tipo de prensagem uniaxial e do uso de lubrificante.



Revisão Bibliográfica





Definição:

"É a ligação de compacto de pós pela aplicação de CALOR para promover mecanismos de movimento atômico (Difusão) no contato de interface interpartículas"

O processo pode ocorrer com ou sem densificação (redução gradativa de vazios) do compacto, dependendo da aplicação final do produto 10



Sinterização por fase sólida

A razão entre a área superficial e o volume (ou peso) de um sistema de partículas depende:







Na SFS costuma-se analisar o efeito do calor sobre duas partículas em contato, formando um pescoço, gerando uma interface, com diminuição da área total superficial.



Modelo de duas esferas no estágio inicial mostrando o mecanismo de transporte de massa na evaporação-condensação.



Esferas de níquel sinterizadas a 1030°C- 30 min, em vácuo



12

Revisão Bibliográfica

Processamento dos Materiais Cerâmicos - Sinterização

MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASSA





Revisão Bibliográfica



Processamento dos Materiais Cerâmicos - Sinterização





Mecanismo	Caminho	Fonte do material	sumidouro
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pelo volume	Superfície	Pescoço
3	Vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno do grão	Pescoço
5	Difusão pelo volume	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pelo volume	Discordâncias	Pescoço





Estágio 0: As partículas são colocadas juntas, em contato e são atraídas por forças interatômicas (van der Waals).

Dependendo do material, pode haver formação de pescoço, principalmente se as partículas têm deformação Plástica/pressão (metal) na região do contato inicial.







Estágio 1: Os mecanismos de transporte de massa são ativados, provocando o crescimento do pescoço, com conseqüente diminuição da porosidade aberta, área superficial e aumento da interface.





Estágio 2 – Intermediário: Neste estágio o pescoço entre as partículas são alongados, canais de poros são fechados e os poros se tornam esferoidais. A porosidade aberta praticamente desaparece.







Estágio 3 – Final: Nesse estágio os poros são esféricos. A migração do contorno de grão (interface) pode ocorrer para minimizar a energia do contorno de grão, levando a migração do poro para dentro do grão.





Processamento dos Materiais Cerâmicos – Biomateriais

✓Biomaterial



Revisão Bibliográfica



Processamento dos Materiais Cerâmicos – Zircônia na Odontologia









Processamento dos Materiais Cerâmicos – Zircônia Comercial

✓ Zircônia Totalmente Sinterizada

✓ Requer maior tempo para o processo de fresamento (2 a 4 horas por unidade), mesmo não sendo necessária a submissão da Zircônica a um novo ciclo de queima durante horas.

✓ Zircônia Parcialmente Sinterizada

✓ Esta proporciona ao técnico dentário uma manipulação prática, rápida e fácil, uma vez que sua dureza ainda é pequena. O processo de queima é realizado em forno específico durante um período que gira em torno de 6 a 8h.



Zircônia comercial.

Revisão Bibliográfica



Processamento dos Materiais Cerâmicos – Tecnologia CAD/CAM





Processamento dos Materiais Cerâmicos – Tecnologia CAD/CAM





Porque a zircônia possui alta resistência mecânica?

A zircônia pode apresentar-se de três formas cristalinas:



Monoclínica

Tetragonal

Cúbica





Porque a zircônia possui alta resistência mecânica?



Monoclínica

Tetragonal

Cúbica





Porque a zircônia possui alta resistência mecânica?



O uso de Y_2O_3 junto ao pó de ZrO_2 permite que a fase tetragonal esteja presente na temperatura ambiente.



Porque a zircônia possui alta resistência mecânica? Microestrutura típica da zircônia

B. Basu et al. / Materials Science and Engineering A366 (2004) 338-347





Porque a zircônia possui alta resistência mecânica?



Partícula original de zircônia metaestável (tetragonal)

Partícula de zircônia transformada martensiticamente (monoclínica)

Campo de tensão ao redor da ponta da trinca



Dispositivos de Ampliação à Tenacidade à Fratura da Zircônia

Y-TZP



Tenacificação por Transformação Induzida por Tensão (VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS et al., 2009).











1.1-Preparação das amostras

• Corte



1,5mm/min



1.1-Preparação das amostras

• Polimento:



Buehler automet 250 Lixamento:40µm e 20µm Polimento:15µm, 9µm, 6µm



Caracterização cristalográfica



Interação dos cristais com feixe de elétrons

Radiação Cu-Kα Varredura 20º e 80º Passo 0,05 e 3s/contagem modelo XRD – 6000 da Shimadzu

Análise microestrutural





Análise do tamanho do grão Forno a 1.400º -15min-25º C/min-resfriamento 10º C/min (evaporar as impurezas do contorno do grão) MEV JEOL, modelo JSM 5800LV Analisador de imagens, IMAGEJ Software Livre. (população de 1.000 grãos por subgrupo)



Mapeamento da Densidade Relativa por Região





Figura XX - Lay-out da configuração (a) das amostras (a) (40x15x15mm) e (b) Ø 100mm de ZrO2(Y2O3) prensadas uniaxialmente e isostaticamente, após sinterização.



Usinagem CAD/CAM de Amostras para Avaliação de Homogeneidade de Retração





(c)

Figura XX - (a) Modelo criado em CAD das regiões usinadas CP's para avaliação da retração. (b) e (c) -Bloco cilíndrico usinado (CP's de Ø 6x22 mm)



Processamento dos Materiais Cerâmicos – Tecnologia CAD/CAM





Densidade Relativa (ABNT NBR 6220)



- Método de Arquimedes:
 - volume de líquido deslocado pelo corpo sólido em água destilada
- Balança de precisão 0,001g
 - amostra seca
 - amostra previamente fervida (1h) imersa a 20°C com fio de nylon
- 10 medições



Densidade Relativa (ABNT NBR 6220)



MASSA ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 x \rho_{H_2 O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \int_{0}^{0.57} \frac{W_1 x \rho_{H_2 O}}{W_1 - (W_2 - W_f)}$$

$$_{NT}$$
 = massa específica das amostras sinterizadas $\left(rac{g}{cm^3}
ight)$
 W_1 = massa da amostra seca
 ho_{H_20} = massa específica da água a 20°C $\left(rac{g}{cm^3}
ight)$
 W_2 = massa da amostra imersa (g)
 W_f = massa do fio imerso (g)

MASSA ESPECÍFICA DA ÁGUA

 $\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315.T$ T = temperatura absoluta

DENSIDADE RELATIVA

$$\rho_{Rel} = \left(\frac{\rho_{SINT}}{\rho_T}\right) x 100 \ [\%]$$

$$\begin{split} \rho_{SINT} &= massa~específica~das~amostras~sinterizadas~\left(\frac{g}{cm^3}\right)\\ \rho_{Tt} &= massa~específica~teórica~de~cada~composição~estudada~\left(6,05\frac{g}{cm^3}\right) \end{split}$$





Padrões de XRD da matéria-prima como recebida ZrO2.





Micrografia obtida por MEV representativa os de partículas de pó de ZrO2 estudado neste trabalho.



Caracterização dos Compactos





Gradiente de Densidade a Verde



Uniaxial - 70MPa



Isostática - 300 MPa

Figura 18 - Gradiente de densidade a verde das amostras compactadas.





Densidade Relativa após Sinterização (%)					
Força Aplicada	1.450ºC	1.525ºC	1.575ºC		
70Mpa Uniaxial	75	84	90		
200MPa Isostática	86	94	97,5		
300MPa Isostática	92	96	98		

Resultados da densidade relativa após sinterização.



Difração de Raios-X



Difratogramas de raios-X de amostras sinterizadas em diferentes condições de processamento.



Difração de Raios-X



Difratogramas de raios-X de amostras sinterizadas em diferentes condições de processamento.



Microestrutura



Micrografias de amostras sinterizadas a 1450°C, 1525°C e 1575°C, respectivamente: (a) 70MPa - Uniaxial (b) 200MPa - Isostática; c) 300MPa - Isostática



Etapas e Rotinas



Representação das etapas e rotinas necessárias para determinação do tamanho de grão



Tamanho Médio do Grão de Zircônia $(Z_r O_2)$



Figura XX - Resultados do tamanho médio de grão de $Z_r O_2$ sinterizadas em diferentes temperaturas.



Gradiente de Densidade Relativa após Sinterização



Figura 18 - Densidade relativa de amostras sinsterizadas, em: (a) amostra prensada uniaxialmente; e (b) amostra prensada isostaticamente.



Gradiente de Densidade Relativa após Sinterização



Figura XX - Densidade relativa por região da amostra (1525°C - 2h).



Gradiente de Densidade Relativa após Sinterização



Figura XX - Densidade relativa por região da amostra (1525°C - 2h).



Retração de Amostras Cilíndricas Sinterizadas a 1575ºC



Figura XX - Lay out das amostras confeccionadas por região visando a variação da retração.

Amostras (referência à Fig. 20)	Uniaxial	Isostática
1 – 20	20,47 ± 0,12	18,42 ± 0,08
21 – 30	20,93 <u>+</u> 0,19	18,43 <u>+</u> 0,02
31 – 35	21,62 <u>+</u> 0,19	18,44 <u>+</u> 0,02
36	22,13	18,47
Variação máxima	$20,209 \pm 22,13 = 1,921$	$18,316 \pm 18,490 = 0,174$

Conclusões



- Os corpos de prova prensados uniaxialmente apresentaram densidade relativa a verde da ordem de 47% da densidade teórica. Já as amostras compactadas isostaticamente apresentaram densidade a verde de 52,7 e 54,7% de densidade relativa para pressões de compactação de 200 e 300MPa, respectivametne. Este aumento da densidade a verde foi da ordem de 12%.
- As medidas de gradiente de densidade indicaram que as amostras prensadas uniaxialmente sofreram variação entre 45,4 e 47,2% ao passo que essa variação foi eliminada nas amostras que foram prensadas isostaticamente.
- As amostras sinterizadas apresentaram *fase cristalina integralmente tetragonal* independente da pressão, do tipo de compactação e da temperatura utilizada. O aumento da temperatura de sinterização fez com que os materiais cerâmicos atingissem, a *1575°C*, densidades relativas próximas a *95% para as amostras compactadas uniaxialmente e 99% para as amostras isostáticas*.
- A microestrutura resultante da sinterização indicou que em temperaturas de 1450°C o tamanho médio de grão é próximo a 0, 3μm. A 1575°C, onde a densificação dos materiais sofre maior acréscimo, o tamanho médio de grão ficou ao redor de 0, 8μm.
- Os blocos cilíndricos com uma relação H/D de 0,23 apresentaram retração após sinterização variando entre 20,2 e 22,13, na ordem de 1,9%, para materiais prensados uniaxialmente, com ação única de pistões. Este tipo de variação não é perceptível em blocos prensados isostaticamente, os quais apresentaram variação de retração máxima de 0,17%.

PROTÓTIPOS DE BLOCOS CERÂMICOS PRÉ-SINTERIZADOS À BASE DE ZIRCÔNIA OBTIDOS POR PRENSAGEM ISOSTÁTICA À FRIO



Principais Referências Bibliográficas

- 1. R. Stevens, 2nd ed., An Introduction to Zirconia: Zirconia and Zirconia Ceramics, n.113, Magnesium Elektron Publications, Twickenham: Magnesium electrum, 1986.
- 2. C. Piconi, W. Burger, H.G. Richter, A. Cittadini, Y-TZP ceramics for artificial joint replacements, Biomaterials 19 (16) (1998), 1489–1494.
- 3. Lucio Salgado et al , A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental, Editora: Metallum Eventos técnicos, ISBN.: 978-85-62404-00-9, 320p., páginas, 1ª Ed. / 2009, Brasil
- 4. R. Oberacker. Powder Compaction by Dry Pressing , in, Ceramics Science and Technology, Volume 3, Synthesis and Processing ed by. <u>Ralf Riedel</u>, <u>I-Wei Chen</u>, 554, Wiley, p, 2011.



Ao Presidente da FOA/UniFOA, Dauro Peixoto Aragão

Ao meu orientador Claudinei dos Santos

À Banca Examinadora

Aos meus amigos e professores

À empresa TOSOH











OBRIGADO!