DISPERSION DE SUSPENSIONES ACUOSAS CONCENTRADAS DE ALUMINA-ZIRCONIA

H Lorena. CALAMBÁS PULGARIN, Liliana B. GARRIDO y María P. ALBANO

Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Camino Centenario y 506, C.C. 49 (B1897ZCA) M. B. Gonnet, Provincia de Buenos Aires, ARGENTINA. Tel.: 54 (0221) 484-0247/0167, Tel/Fax: 54 (0221) 471-0075. E-mail: <u>hlcamabas@cetmic.unlp.edu.ar</u>

RESUMEN

Se prepararon suspensiones acuosas concentradas a partir de alumina y de mezclas alumina (A)-zirconia (Z) con dos contenidos de zirconia: 30 % p/p y 60 % p/p, utilizando poliacrilato de amonio (PANH₄) como dispersante. Se determinó la concentración de PANH₄ óptima para suspensiones 70 % p/p con las distintas composiciones; además, se investigó el efecto del contenido de sólidos en la viscosidad (µ) de las suspensiones estabilizadas y en la fracción de empaquetamiento máxima alcanzada durante la sedimentación. Las concentraciones de PANH₄ óptimas de suspensiones 70 % p/p a pH 9 fueron 0,31 y 0,42 % p/p para las mezclas Al₂O₃ 40 % p/p- ZrO₂ 60 % p/p (A40-Z60) y Al₂O₃ 70 % p/p- ZrO_2 30 % p/p (A70-Z30), respectivamente. El aumento en el contenido de ZrO_2 en las mezclas produjo una disminución en los valores de µ para todas las concentraciones estudiadas. La suspensión 80 % p/p preparada con la mezcla A40-Z60 tuvo un valor de µ de 29 mPa.s y una fracción de empaquetamiento máxima (ϕ_m) de alrededor de 61 %.

Palabras claves: alumina-zirconia, dispersión, fracción de empaquetamiento máxima.

1.INTRODUCCION

Los cerámicos de alumina-zirconia poseen una combinación favorable de propiedades tales como: muy buena resistencia mecánica a alta temperatura, buena resistencia al choque térmico, resistencia al desgaste y a la oxidación, baja conductividad térmica, etc. (1,2). Estas propiedades hacen que sea un material adecuado para muchas aplicaciones que comprenden: tornillos dentales, componentes para prótesis de cadera y cabezas de fémur, componentes para bombas, sensores de oxígeno, etc. (3,4). Materiales constituidos de granos de zirconia embebidos en una matriz de Al_2O_3 poseen valores altos de resistencia, tenacidad a la fractura y resistencia a la fatiga (5). Estudios de la aplicación de estos materiales han mostrado que la transformación tetragonal-monoclínica de la ZrO_2 puede ocurrir en la superficie de los granos en ambientes húmedos, produciendo una degradación lenta de sus propiedades mecánicas. Con el objeto de reducir la susceptibilidad de los granos de zirconia a la corrosión por agua, se utilizó en este trabajo un polvo de ZrO_2 parcialmente estabilizada con 3 mol % Y₂O₃ con un pequeño contenido de Al_2O_3 .

Los métodos de procesamiento coloidal permiten lograr cuerpos en verde y sinterizados con una buena homogeneidad microestructural. La primera etapa en este proceso es la preparación de suspensiones acuosas concentradas estables de los polvos cerámicos. Polielectrolitos aniónicos tales como PANH₄ se utilizan frecuentemente como dispersantes de polvos cerámicos en medio acuoso (6). El polielectrolito se adsorbe en la interfase sólido-líquido e imparte fuerzas repulsivas entre las partículas por efectos electrostáticos y estéricos (estabilización electrostérica), manteniendo a las partículas bien dispersas (7). Se prepararon suspensiones acuosas A-Z con distintas composiciones, para cada una de ellas se estudió la influencia de la adición de PANH₄ en la viscosidad de las suspensiones 70 % p/p y en la fracción de empaquetamiento máxima alcanzada durante la sedimentación. Además, se investigó el efecto del contenido de sólidos en el comportamiento de dispersión de suspensiones estabilizadas y en la fracción de empaquetamiento máxima.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se utilizaron dos polvos comerciales: un polvo de alumina (A16 SG, Alcoa Chemicals, USA) y un polvo de zirconia parcialmente estabilizada con 3 mol% Y_2O_3 (Saint-Gobain ZirPro, China). Datos suministrados por el provedor indicaron que el polvo de ZrO₂ contiene 0.3 % p/p Al₂O₃. Se prepararon mezclas de alumina (A)-zirconia (Z) con dos composiciones: Al₂O₃ 70 % p/p- ZrO₂ 30 % p/p (Al₂O₃ 78 % v/v-ZrO₂ 22 % v/v) y Al₂O₃ 40 % p/p- ZrO₂ 60 % p/p (Al₂O₃ 50 %v/v- ZrO₂ 50 % v/v). Se usó como dispersante una solución de poliacrilato de amonio comercial (Duramax D 3500, Rohm & Haas, Philadelphia, PA, USA).

2.2 Caracterización de los polvos

Se midieron el área superficial específica BET de los polvos y la distribución de tamaño de partícula de los mismos usando equipos Micromeritics Accusorb y Sedigraph, respectivamente. El área superficial específica y la distribución de tamaño de partícula de las mezclas A70-Z30 y A40-Z60 se calcularon a partir de los valores medidos de los polvos individuales. Los polvos se observaron con un microscópio electrónico de barrido (SEM) (JEOL, JSM-6360).

2.3 Medidas de potencial zeta

Las medidas de potencial zeta se realizaron en un equipo Zetasizer nano ZS (Malvern Instruments, USA). Suspensiones 0.01 % v/v de A, A70-Z30 y A40-Z60 se colocaron en la celda y el pH se ajustó adicionando soluciones de HCl y KOH. Se determinaron las curvas de potencial zeta versus pH para suspensiones de A, A70-Z30 y A40-Z60 con y sin PANH₄.

2.4 Preparación de las suspensiones

Se prepararon suspensiones acuosas 70 % p/p de A y de las dos composiciones A-Z, dispersando a las partículas en agua destilada con varios contenidos de defloculante y manteniendo a las mismas en ultrasonido durante 40 minutos; el pH se ajustó manualmente a 9 con NH₄OH. Además, se prepararon suspensiones de A y de las dos composiciones A-Z con la concentración de PANH₄ óptima determinada previamente y diferentes concentraciones de sólidos a pH 9.

2.5 Medidas de adsorción de PANH₄

Con el objeto de determinar la cantidad de PANH₄ adsorbida, las suspensiones se centrifugaron durante 30 minutos a 2500 rpm y se lavaron 2 veces con agua destilada. Luego, el sólido se secó a 100 ⁰C y se analizó por análisis termogravimétrico (ATG) (Model STA 409, Netzsch, Inc., Germany) a una velocidad de calentamiento de 10 ⁰C/ min en aire. La pérdida de peso en el rango de temperatura 320-600 ⁰C se debió a la descomposición de PANH₄ y se usó para determinar la cantidad de PANH₄ adsorbida en las muestras.

2.6 Caracterización de las suspensiones

Se obtuvieron las curvas de flujo en estado estacionario midiendo el valor del esfuerzo de corte en función de la velocidad de corte en el rango de 0.5 a 542 s⁻¹ usando un viscosímetro cilíndrico concéntrico (Haake VT550, Germany) a 25 ^oC. Una vez que se alcanzaron las condiciones estacionarias a cada velocidad de corte, ésta se incrementó en pasos hasta el valor máximo y luego decreció. Las suspensiones se dejaron sedimentar bajo gravedad, la fracción en volumen de sedimento se midió después de 40 días. Este valor se utilizó para calcular la fracción de empaquetamiento máxima.

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Caracterización de los polvos

La superficie específica de los polvos de alumina y zirconia fue 8.74 y 12.05 m²/g, respectivamente. La superficie calculada de las mezclas A70-Z30 y A40-Z60 fue de 9.73 y 10.73 m²/g, respectivamente.

En la figura 1a se grafica la distribución de tamaño de partícula de los polvos A y Z, y en la 1b se comparan las distribuciones de tamaño de partícula teóricas de A70-Z30 y A40-Z60 con aquella medida de A. El polvo A tuvo una distribución unimodal con diámetros de partícula >0 y < 0.75 μ m y diámetros de partícula más frecuentes en el rango de 0.15 a 0.3 μ m. El polvo Z presentó una distribución unimodal más estrecha que A con un mayor porcentaje en volumen de partículas muy finas con diámetros entre 0.10 y 0.20 μ m y un porcentaje menor de partículas

con diámetros entre 0.20 y 0.55 µm; el diámetro de partícula más frecuente fue 0.15 µm (Fig.1a). Se obtuvieron curvas unimodales similares para ambas mezclas con diámetros predominantes en el rango entre 0 y 0.75 µm y un diámetro más frecuente de 0.15 µm (Fig.1b). A medida que aumentó el contenido de Z desde 0 hasta 60 % p/p la distribución fue escasamente más estrecha con un pequeño aumento en el porcentaje de partículas con diámetros < 0.3 µm. Al ser las distribuciones de tamaño de partícula de A y Z muy similares las mezclas producidas a partir de dichos polvos no mostraron diferencias considerables entre ellas ni tampoco respecto al polvo A (sin Z).



Fig. 1: Distribución de tamaño de partícula de diferentes polvos: (a) AI_2O_3 (A) y ZrO_2 (Z), (b) A, A70-Z30 y A40-Z60.

La figura 2 muestra las curvas de potencial zeta versus pH de los polvos con diferentes composiciones. El punto isoeléctrico (PIE) de Al_2O_3 fue de 8.5, mientras que aquel de las mezclas A70-Z30 y A40-Z60 fue de 8.7 y 9, respectivamente. El polvo A y las mezclas tuvieron valores altos del potencial zeta positivo a valores de pH<6. La magnitud del potencial zeta negativo de los polvos fue baja en la región de pH básico, a pH 9 el potencial zeta se incrementó con la disminución del contenido de Z en las mezclas.



Figura 2: Curvas de potencial zeta versus pH de los polvos con diferentes composiciones.

3.2. Propiedades reológicas

La disociación del poliacrilato de amonio de acuerdo a la reacción:

$$\mathsf{RCOONH}_4 \to \mathsf{RCOO}^- + \mathsf{NH}_4^+ \tag{A}$$

comienza a pH> 3.5, a valores de pH≥ 8.5 el grado de ionización se aproxima a 1 y la carga del polímero es negativa. Los grupos RCOO⁻ del defloculante se adsorben en los sitios positivos de la superficie de los polvos incrementando la carga superficial negativa y en consecuencia la repulsión electrostática entre las partículas. El incremento de las fuerzas repulsivas provoca la separación de las mismas (mejor dispersión) estabilizando la suspensión. La figura 3 muestra la viscosidad de suspensiones 70 % p/p a una velocidad de corte de 542 s⁻¹ versus la cantidad de solución de PANH₄ adicionado a pH 9 para las distintas composiciones estudiadas: A, A70-Z30 y A40-Z60. Se observó que la concentración óptima de PANH₄, aquella para la cual la viscosidad de la suspensión es mínima, dependió de la composición de las mezclas. Las concentraciones de PANH₄ óptimas fueron 0.31% y 0.42 % p/p para las mezclas A40-Z60 y A70-Z30, respectivamente. Si bien la concentración óptima de PANH₄ para A coincidió con la mezcla A40-Z60, hubo diferencias en los valores de viscosidad medidos en el rango de concentraciones de PANH₄ estudiado.

Para las tres composiciones, las suspensiones estuvieron floculadas cuando las concentraciones fueron más bajas que el valor óptimo. La adsorción incompleta del polielectrolito disminuyó la repulsión electrostática entre las partículas.





Al aproximarse éstas se favoreció la formación de flóculos, los cuales ofrecieron resistencia al flujo y atraparon líquido que no estuvo disponible para el flujo, dando lugar a valores altos de μ (8).

Cuando la concentración de PANH₄ es la óptima se alcanza el límite de saturación de adsorción del polielectrolito sobre los polvos (adsorción máxima) (9). La cantidad de PANH₄ adsorbido por m² de superficie cuando se adicionó la concentración óptima de PANH₄ fue 0.07, 0.17 y 0.25 m²/g, para las suspensiones A, A70-Z30 y A40-Z60, respectivamente; es decir, a medida que aumentó el contenido de Z se incrementó la adsorción del polielectrolito. Este comportamiento fue el esperado, teniendo en cuenta que a pH 9 el potencial zeta negativo decreció con el aumento del contenido de Z en las mezclas (Fig. 2). En consecuencia, la repulsión electrostática entre los polvos cargados negativamente y el polímero aniónico disminuyó, provocando un incremento en la cantidad de PANH₄ adsorbido. Cuando se alcanzó la concentración de PANH₄ óptima predominaron las fuerzas repulsivas y las suspensiones se estabilizaron.

Al adicionar cantidades de PANH₄ mayores que el valor óptimo las suspensiones se transformaron en débilmente floculadas. La presencia de polímero no adsorbido en la solución aumentó la fuerza iónica, comprimiendo la doble capa eléctrica (10). Esto trajo como consecuencia un decrecimiento en la carga superficial negativa de los polvos y un incremento en los valores de µ de las suspensiones.

2218

La figura 4 muestra la μ mínima y la fracción de empaquetamiento máxima de suspensiones 70 % p/p a pH 9 en función del contenido de Z de las mezclas. Se observó que la μ mínima disminuyó linealmente con el incremento del contenido de Z. La μ de las suspensiones para un contenido de sólidos determinado depende de la distribución de tamaño de las partículas, de la superficie específica de las mismas y de las fuerzas de interacción neta entre las partículas. Como vimos en la sección anterior, las distribuciones de tamaño de partícula de las mezclas y de A y las correspondientes superficies específicas fueron similares, en consecuencia se espera que las fuerzas de repulsión entre las partículas gobiernen la estabilidad de las suspensiones.



Figura 4. Viscosidad mínima y fracción de empaquetamiento máxima (ϕ_m) de suspensiones 70 % p/p en función del contenido de Z en las mezclas.

La figura 5 muestra las curvas de potencial zeta versus pH de las diferentes suspensiones con la concentración óptima de PANH₄. La adsorción de PANH₄ desvió las curvas de la Fig. 2 hacia valores de pH más bajos, el PIE de A se desplazó desde pH 8.5 hasta 3.1 y el de las mezclas A70-Z30 y A40-Z60 a valores de pH menores que 3. El incremento en la magnitud del potencial zeta negativo con el aumento del contenido de Z en el rango de pH 3.25-10.1, se atribuyó a la mayor adsorción de PANH₄. Cuando el contenido de Z en las mezclas aumentó desde 0 hasta 60 % p/p, el potencial zeta a pH 9 se incrementó desde -45 hasta -63.2 mV, respectivamente. En consecuencia la disminución de la µ mínima con el aumento del contenido de Z se atribuyó al incremento de la carga superficial negativa neta

(partículas Al₂O₃ / ZrO₂ - PANH₄ adsorbido), favoreciendo la repulsión electrostática entre las partículas.



Figure 5: Curvas de potencial zeta versus pH de las diferentes suspensiones con la concentración óptima de PANH₄.

La ϕ_m varió en forma inversa a la viscosidad con el incremento del contenido de Z; las suspensiones preparadas a partir de mezclas con mayores contenidos de Z (µ menor) formaron empaquetamientos más densos bajo gravedad (Fig. 4). Las fuerzas repulsivas que existieron entre las partículas en las suspensiones estables (µ bajas) mantuvieron a las partículas separadas entre si, de este modo las partículas cayeron individualmente por acción de la gravedad y se pudieron empaquetar de una manera ordenada; la baja velocidad de deposición les permitió a las partículas buscar sus posiciones favorables energéticamente, generando empaquetamientos más densos.

En la figura 6 se muestra la μ a 542 s⁻¹ versus el contenido de sólidos de suspensiones con 0.31 % p/p PANH₄ para las composiciones A y A40-Z60 y con 0.42 % p/p PANH₄ para la composición A70-Z30 a pH 9. La magnitud de la μ aumentó con el incremento del porcentaje en peso de sólidos, se observó un incremento importante en la μ para suspensiones con un porcentaje en peso de sólidos aumentó las partículas se aproximaron unas con otras y se solaparon sus dobles capas eléctricas (efecto electroviscoso), la carga eléctrica negativa a pH 9 disminuyó rápidamente y

2220

produjo un aumento en la viscosidad de las suspensiones (8). Además, al disminuir la repulsión entre las partículas aumentó el número de flóculos y en consecuencia la cantidad de líquido atrapado, el cual no estuvo disponible para el flujo. La disminución del contenido de Z en las mezclas produjo un incremento en la μ para todas las concentraciones estudiadas. Este comportamiento se atribuyó a la disminución de la carga superficial negativa neta de los polvos al decrecer el contenido de Z, como se explicó anteriormente.



Figura 6: Viscosidad a 542 s⁻¹ versus el contenido de sólidos de suspensiones con 0.31 % p/p PANH₄ para las composiciones A y A40-Z60 y con 0.42 % p/p PANH₄ para la composición A70-Z30 a pH 9.

La figura 7 muestra ϕ_m en función del contenido de sólidos a pH 9 para las 3 composiciones.





 ϕ_m se incrementó con el aumento en el contenido de sólidos; las curvas fueron opuestas a aquellas de μ vs. % en peso de sólidos. Es decir, las suspensiones

preparadas con la mezcla A40-Z60 tuvieron los valores mínimos de μ y los valores máximos de ϕ_m . La suspensión con 80 % p/p de sólidos preparada con la mezcla A40-Z60 tuvo una viscosidad de 29 mPa.s y una fracción de empaquetamiento máxima de alrededor de 61 %.

4. CONCLUSIONES

Las concentraciones óptimas fueron 0.31% y 0.42 % p/p para las mezclas A40-Z60 y A70-Z30, respectivamente. La μ mínima de suspensiones 70 % p/p disminuyó con el incremento del contenido de Z en las mezclas. La sustitución de A por Z en las mezclas a pH 9 decreció la carga superficial negativa de los polvos y aumentó la adsorción de PANH₄, en consecuencia la carga superficial negativa neta (partículas Al₂O₃ / ZrO₂ - PANH₄ adsorbido) se incrementó; las fuerzas de repulsión entre las partículas gobernaron la estabilidad de las suspensiones.

Se observó un incremento importante en la μ para suspensiones con un porcentaje en peso de sólidos mayor que 75 % p/p. El aumento del contenido de Z en las mezclas produjo una disminución en los valores de μ para todas las concentraciones estudiadas. La suspensión con 80 % p/p de sólidos preparada con la mezcla A40-Z60 tuvo una viscosidad de 29 mPa.s y una fracción de empaquetamiento máxima de alrededor de 61 %.

REFERENCIAS

(1) Wang, J.; Stevens. R. Review zirconia –toughened alumina (ZTA) ceramics. J. Mater. Sci., v.24, n. 10, p. 3421-3440, 1989.

(2) Olhero, S; Ganesg,I; Torres, P; Alves, F and Ferreira, J. M. F. Aqueous colloidal processing of ZTA composites. J. Am. Ceram. Soc., v. 92, n. 1, p. 9-16, 2009.

(3) Piconi, C.; Maccauro, G. Zirconia as a biomaterial. Biomaterials, v.20, p.1-25, 1999.

(4) Shin, Y.; Rhee,Y.; Kang, S. Experimental evaluation of toughening mechaniosm in alumina-zirconia composites. J. Am- Ceram- Soc., v. 82, n. 5, p. 1229-1232, 1999.

(5) Hannink, H. J.; Kelly, P. M. and Muddle, B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v. 83, n. 3; p. 461-487, 2000.

(6) CesaranoIII, J.; Aksay, I. A.; Bleier, A. Stability of aqueous α-alumina suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte. J. Am. Ceram. Soc., v. 71, n. 4, p. 250-255, 1988.

(7) Guldberg-Pedersen, H.; Bergstrom, L. Stabilizing ceramic suspensions using anionic polyelectrolytes: adsorption kinetics and interparticle forces. Acta Mater., v. 48, p. 4563-4570, 2000.

(8) Tari, G.; Ferreira, M. F. And Lyckfeldt. Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina. J. Eur. Ceram. Soc., v.18, p. 479-486, 1998.

(9) CesaranoIII J.; Aksay I. A. Processing of highly concentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes. J. Am. Ceram. Soc., v. 71, n. 12, p. 1062-1067, 1988.

(10) Albano, M. P.; Garrido, L. B.; Garcia, A. B. Dispersion of aluminium hydroxide coated Si_3N_4 powders with ammonium polyacrylate dispersant. Colloids Surf. A, v. 181, p. 69-78, 2001.

DISPERSION OF CONCENTRATED AQUEOUS ALUMINA- ZIRCONIA SUSPENSIONS

ABSTRACT

Alumina (A)- zirconia (Z) aqueous suspensions with different zirconia contents: 0, 30 and 60 wt% were prepared using ammonium polyacrylate (NH₄PA) as dispersant.; for each composition, the influence of NH₄PA addition on the viscosity (μ) of 70 wt% slips. In addition, the influence of the solid loading on the viscosity and maximum packing fraction were investigated. The optimum NH₄PA concentrations for 70 wt% slips at pH 9 were 0.31 and 0.42 wt% for A40-Z60 (Al₂O₃ 40 wt%-ZrO₂ 60 wt%) and A70-Z30 (Al₂O₃ 70 wt%-ZrO₂ 30 wt%) mixtures, respectively. For all the solid loading studied, the viscosity and yield stress values decreased with increasing Z content. The 80 wt% slip prepared from the A40-Z60 mixture had a viscosity of 29 mPa.s and a maximum packing fraction of about 61%.

Keywords: alumina-zirconia, dispersion, maximum packing fraction.