

INFLUÊNCIA DA SINTERIZAÇÃO EM ETAPAS NA MICROESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS CERÂMICOS

Rodrigues, L.; Chinelatto, A. S. A.; Chinelatto, A. L.
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.
Av. Carlos Cavalcanti, 4748. Ponta Grossa, Paraná.
leandro.rodrigues.1991@gmail.com

RESUMO

A sinterização em etapas tem sido capaz de produzir corpos totalmente densos e com tamanho de grãos controlado, sem a aplicação de pressão. Neste projeto, foi estudada a sinterização de nanocompósitos de alumina-zircônia. Para isso, foi preparada uma mistura de 95%vol de alumina e 5%vol de zircônia nanométrica, a qual foi submetida à moagem de alta energia, num moinho Spex 8000, com tempo de moagem variando de 0 a 7 horas. Os pós moídos foram caracterizados por DRX e FRX e então prensados e sinterizados em etapas através do aquecimento a 1500°C, por 5 minutos, seguido do resfriamento ao patamar de sinterização a 1450°C por 2 horas. Os nanocompósitos sinterizados foram caracterizados por DRX, densidade aparente e MEV. Os resultados da sinterização em etapas foram comparados com a sinterização convencional e mostraram que a microestrutura dos nanocompósitos se apresenta mais refinada e homogênea quando esses são sinterizados em etapas.

Palavras-chave: alumina-zircônia, sinterização em etapas, moagem de alta energia.

INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados são definidos como sistemas contendo, no mínimo, uma característica microestrutural nanométrica (com dimensões na faixa de até 150 nm) ^(1,2). Dentre esses materiais encontram-se os nanocompósitos cerâmicos, que consistem na adição de partículas nanométricas de uma segunda fase a uma matriz cerâmica, formando sistemas do tipo mullita/SiC, Al₂O₃/SiC, Al₂O₃/Si₃N₄, Al₂O₃/TiC, Si₃N₄/SiC, etc ^(3,4). Trabalhos recentes têm mostrado que o efeito da adição de pequenas quantidades de inclusões nanométricas de zircônia em um corpo

cerâmico de matriz de alumina é a inibição do crescimento de grãos durante a sinterização, o que favorece um aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito. Todavia, a presença de inclusões de zircônia em alumina pode dificultar a densificação durante a sinterização. Outros fatores associados às inclusões numa matriz cerâmica são: a tendência das partículas nanométricas formarem aglomerados, a dificuldade de dispersão das partículas nanométricas de zircônia na matriz de alumina e a dificuldade de utilizar a sinterização sem pressão para evitar o crescimento de grão^(5,6).

Um método para se conseguir uma dispersão fina e uniforme de partículas em um sistema polifásico é a moagem de alta energia (*high energy ball milling*)^(7,8). Esses processos se distinguem dos outros processos de moagem pela alta taxa de transferência de energia envolvida, devido à alta relação entre bola e mistura, elevada velocidade e frequência de impacto com forças compressivas. O processamento de pós por moagem de alta energia permite uma mistura a nível atômico, acompanhado por um intenso trabalho mecânico^(9,10).

Quanto à sinterização, um novo processo de sinterização em duas etapas, sem aplicação de pressão, foi proposto por Chen e Wang em 2000⁽¹¹⁾. Eles mostraram a possibilidade de obter corpos totalmente densos e tamanhos de grãos nanométricos em sinterização sem aplicação de pressão. Essa técnica de sinterização consiste numa curva de aquecimento em que o corpo cerâmico é submetido a um rápido pico de temperatura seguindo-se o resfriamento ao patamar de sinterização. Com isso, tem-se a densificação do material sem o característico crescimento de grão. A supressão do crescimento de grão no estágio final de sinterização é alcançada explorando a diferença entre as cinéticas de difusão no contorno de grão e a migração do contorno de grãos à taxa controlada. Chen e colaboradores utilizaram a técnica de sinterização em duas etapas em pós nanométricos de Y_2O_3 ⁽¹²⁾, $BaTiO_3$ e ferritas Ni-Cu-Zn⁽¹³⁾. Outros trabalhos são relatados na literatura utilizando a sinterização em duas-etapas para pós nanométricos de TiO_2 ⁽¹⁴⁾, zircônia⁽¹⁵⁾, alumina^(16,17), alumina-zircônia⁽¹⁸⁾, dentre outros.

O objetivo desse trabalho foi estudar a sinterização em etapas de nanocompósitos de alumina-zircônia submetidos a moagem de alta energia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação dos nanocompósitos foram utilizados pó de alumina comercial (*A3000, Almatís, Alcoa*) e zircônia, parcialmente estabilizada com ítria (Y_2O_3), com tamanho médio de partículas de 55 nm.

Inicialmente foram preparados 100 gramas de Al_2O_3 com 5% em volume de ZrO_2 . A mistura se deu na etapa de desaglomeração da alumina, realizada através de moinho de bolas em meio alcoólico durante 6 horas, com bolas de zircônia como meio de moagem em jarro *Nalgene*. Junto à suspensão adicionou-se 0,5% peso de ácido oléico (lubrificante) e 0,2% peso de poliacrilato de amônio (defloculante). A secagem foi realizada pela evaporação do álcool à temperatura ambiente, mantendo-se a suspensão sob um fluxo contínuo de ar comprimido e sob agitação.

Após a secagem, o pó foi submetido à moagem de alta energia num moinho *Spex 8000 Mixer/Mill*, utilizando uma relação de bola material de 5:1. As bolas utilizadas na moagem foram de aço SAE 52100 e o jarro de moagem de aço. Os tempos de moagem utilizados foram de 3, 5 e 7 horas. O pó de cada uma das moagens (3, 5 e 7 horas) foi analisado por difração de raios X (DRX) através do equipamento *SHIMADZU XRD 6000*, com velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$ e 2θ variando de 5 a 90° . Foi feita também fluorescência de raios X (FRX) das amostras através do equipamento *Shimadzu EDX 700*, para verificar a contaminação durante a moagem. As amostras de cada uma das moagens foram ensaiadas juntamente a uma amostra que não foi submetida à moagem de alta energia para efeito comparativo.

Em seguida, os pós foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas com diâmetro de 5,95 mm. As pastilhas foram sinterizadas num forno *LINDBERG/BLUE* seguindo as seguintes curvas de aquecimento: convencionalmente, com aquecimento até 1550°C a uma taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 2 horas e; pelo método de Chen (sinterização em etapas), no qual as amostras foram aquecidas até 1500°C a uma taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$, mantidas nesta temperatura por 5 minutos, resfriadas até 1450°C a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, mantidas nesta temperatura em um patamar de 2 horas, e por fim, resfriadas dentro do forno.

A caracterização dos nanocompósitos sinterizados foi feita através de medidas de densidade aparente, usando o método de Arquimedes, e por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio Shimadzu SS550.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra a difração de raios-X dos pós não moído e submetidos à moagem de alta energia por 3, 5 e 7 horas. Observa-se que, com o aumento do tempo de moagem, há um alargamento e uma redução na intensidade dos picos de difração, indicando redução no tamanho de cristalito da alumina devido à alta energia fornecida durante a moagem. Observa-se também que os picos referentes à zircônia praticamente desaparecem com o aumento do tempo de moagem.

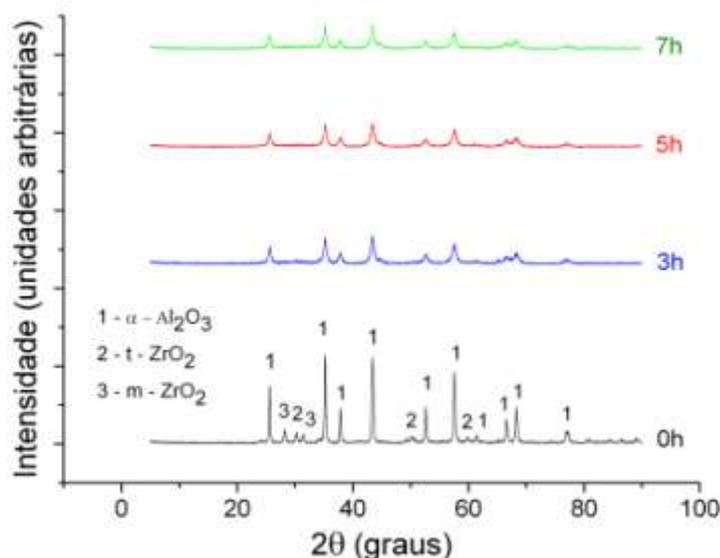


Figura 1 – Difração de raios X da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ após diferentes tempos de moagem.

A Tabela 1 apresenta os resultados da fluorescência de raios-X (FRX) dos pós não moídos e submetidos a moagem de alta energia. . Pode-se notar que os teores de Fe_2O_3 e Cr_2O_3 aumentam com o tempo de moagem. Isto se deve à contaminação por parte do jarro de aço e das bolas de aço SAE 52100, que contém cromo em sua composição.

Tabela 1– Análise química do pó após a moagem de alta energia, obtida por FRX.

Tempo de moagem	Composição química (%peso)							
	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	Y_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	CaO	Cr_2O_3
0 horas	94,335	4,557	0,757	0,267	0,046	0,017	*	*
3 horas	91,246	4,534	0,654	0,253	3,089	*	0,125	0,098
5 horas	92,107	4,193	0,612	0,238	2,638	*	0,113	0,099
7 horas	88,472	4,612	0,725	0,257	5,661	*	0,118	0,155

*Valores insignificantes

A figura 2 apresenta a difração de raios X dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente, ou seja, a 1550°C por 2 horas. Comparando-se com os pós não sinterizados (figura 1), observa-se que, após sinterização, os picos m-ZrO₂ desaparecem e o pico referente a t-ZrO₂, próximo de 30 graus, aumenta, indicando que a ocorreu a transformação de fase da zircônia monoclínica para a tetragonal durante a sinterização e que está ficou retida após sinterização.

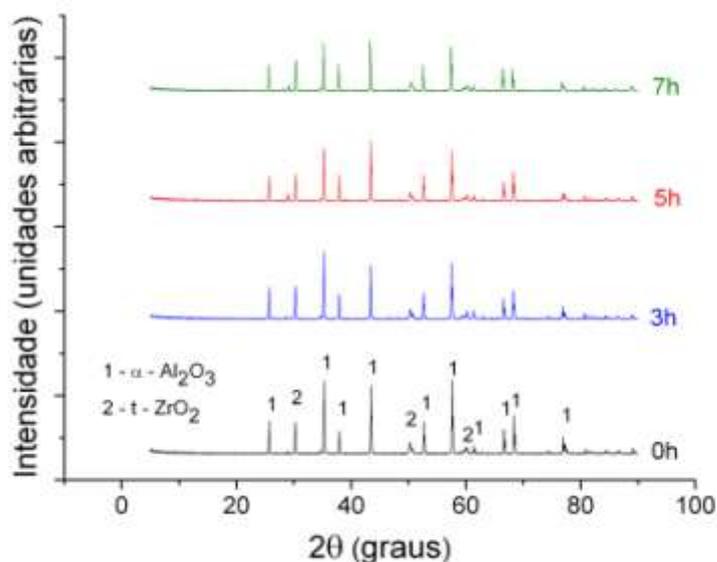


Figura 2 – Difração de raios-X das amostras de Al₂O₃/ZrO₂ sinterizadas após diferentes tempos de moagem.

A Figura 3 mostra os resultados da densidade a verde, medidas geomatricamente, após os diferentes tempos de moagem. A tendência de aumento da densidade é explicada pela diminuição do tamanho de partícula durante a moagem de alta energia. Partículas menores de acomodam mais facilmente durante a compactação, resultando num melhor empacotamento.

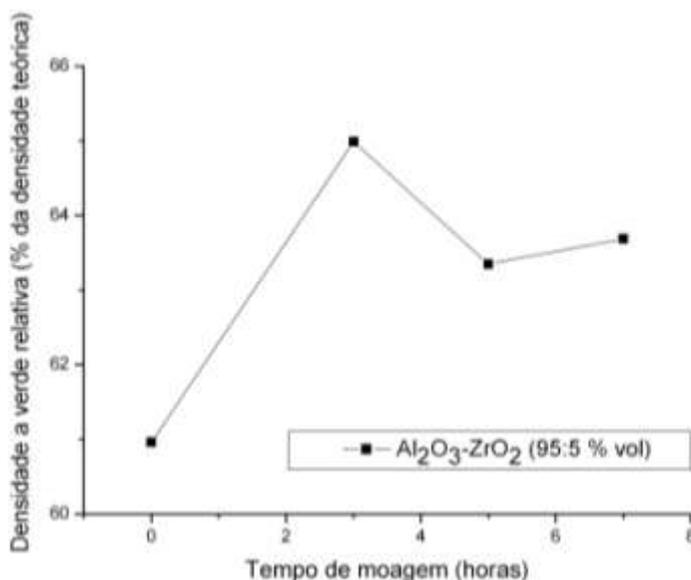


Figura 3 – Influência da moagem de alta energia na densificação.

Os resultados de densidade aparente em função do tempo de moagem para os nanocompósitos sinterizados em etapas (1500°C/5min e 1450°C/2h) e convencionalmente (1550°C/2h) são apresentados nas figuras 4 e 5, respectivamente. Verifica-se que, para a sinterização em etapas, a partir de 5 horas de moagem, a densidade relativa aumenta chegando a atingir em 7 horas de moagem um valor superior à densidade da amostra sem moagem. Já para a sinterização convencional, a tendência foi de queda da densificação com o tempo de moagem. Resultados de outros estudos ⁽¹⁹⁾ mostram que a moagem de alta energia causa a aglomeração dos pós cerâmicos, explicando a redução na densidade dos nanocompósitos sinterizados convencionalmente.

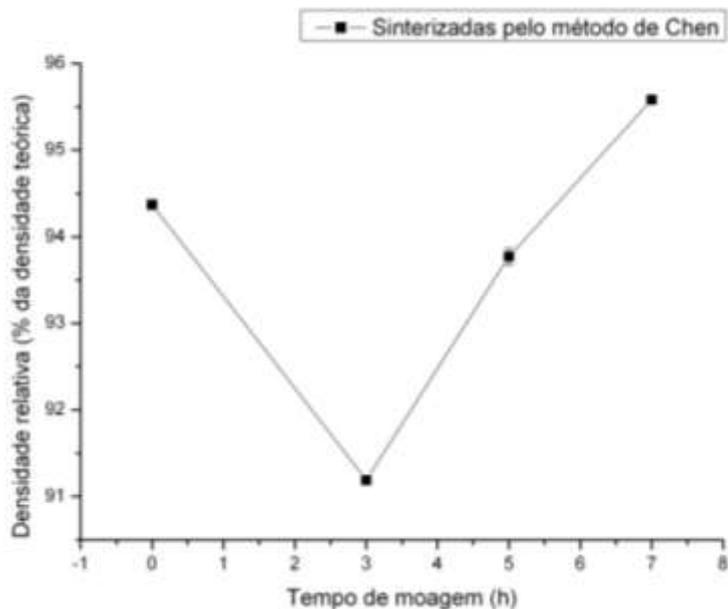


Figura 4 – Influência do tempo de moagem de alta energia na densificação de nanocompósitos sinterizados pelo método de Chen.

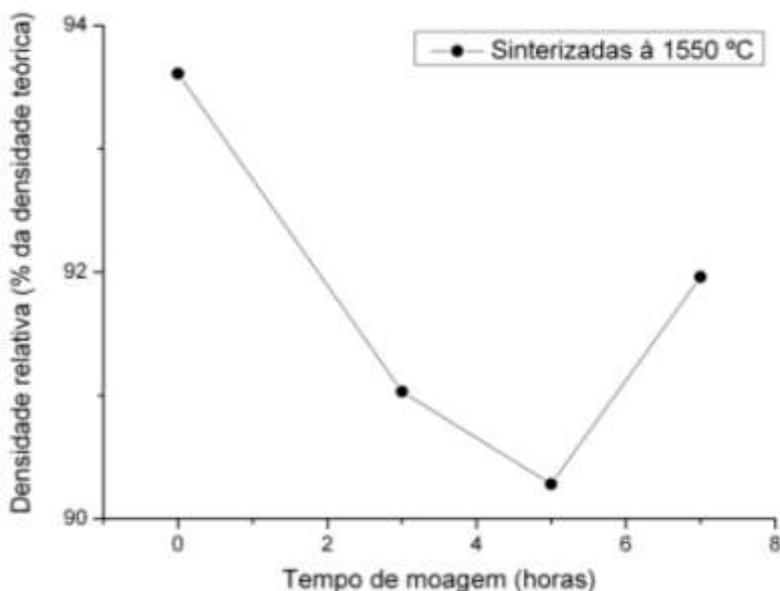


Figura 5 – Influência do tempo de moagem de alta energia na densificação de nanocompósitos sinterizados convencionalmente a 1550°C.

Comparando-se as densidades relativas alcançadas na sinterização convencional e em etapas, mostradas na figura 6, pode-se observar que os nanocompósitos sinterizados em etapas apresentam densidades relativas superiores quando comparadas com os nanocompósitos sinterizados convencionalmente, para todos os tempos de moagem estudados.

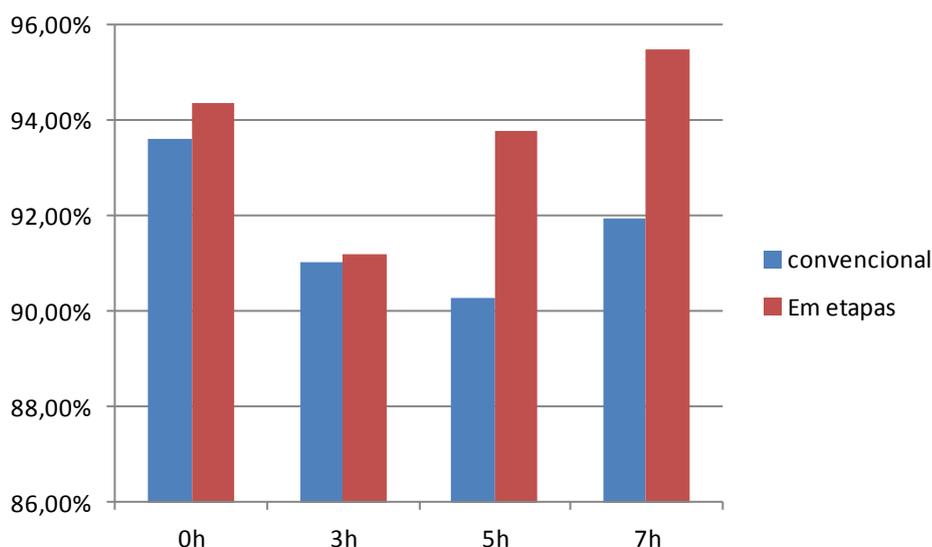


Figura 6. Densidades relativas alcançadas na sinterização convencional e em etapas.

A figura 7 apresenta as micrografias dos nanocompósitos processados com diferentes tempos de moagem de alta energia e sinterizados convencionalmente e em etapas. Observa-se que, com o aumento do tempo de moagem, tanto os nanocompósitos sinterizados convencionalmente quanto os sinterizados em etapas, apresentam maior tamanho de grão, principalmente as amostras moídas por 7 horas (figura 7 (d)), na qual se observa que as inclusões de zircônia (fase mais clara) e a matriz de alumina (fase mais escura) se apresentam com maior tamanho de grão. Isso acontece, pois, com a aglomeração dos pós de zircônia durante o processo de moagem, há menos zircônia distribuída pela matriz, com isso o efeito de ancoramento dos contornos de grãos é diminuído, e os grãos de alumina tendem a crescer mais. .

Pela análise das microestruturas dos nanocompósitos pode-se observar também que a sinterização em etapa foi mais efetiva em controlar o crescimento de grão, pois, para todos os tempos de moagem estudados, os nanocompósitos sinterizados em etapas apresentaram menor tamanho de grão, além de apresentarem maior densidade.

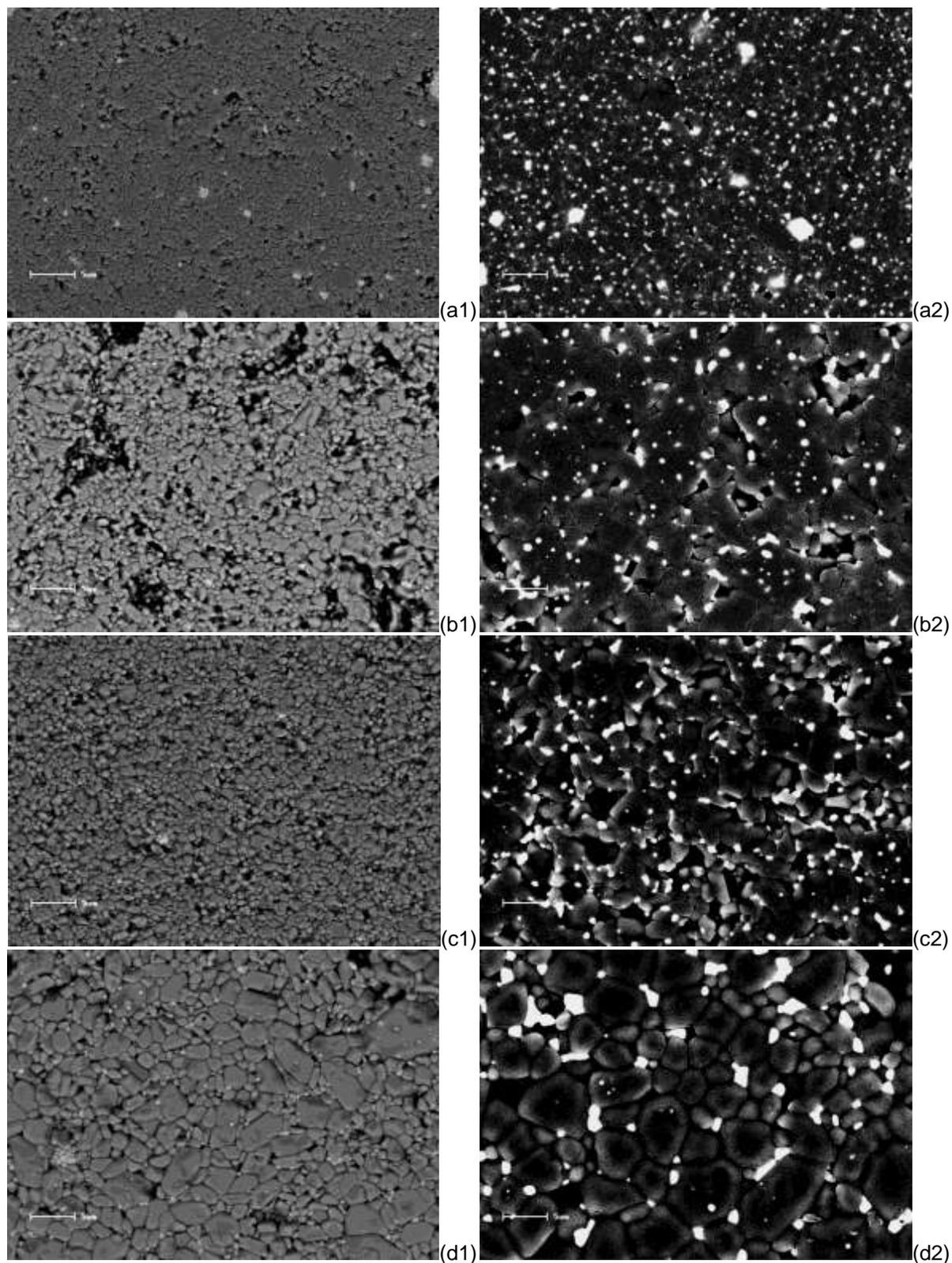


Figura 6 – Micrografias dos nanocompósitos em diferentes condições: as letras referem-se aos tempos de moagem de alta energia, sendo (a), (b), (c) e (d) correspondentes a 0, 3, 5 e 7 horas; os números indicam a forma de sinterização, sendo (1) em etapas e (2) convencional.

Segundo Chen e Wang [11,12], na sinterização em duas etapas, a segunda etapa da sinterização deve ocorrer numa faixa de temperatura, chamada de “janela cinética” (“kinetic window”), onde a difusão pelo contorno de grão ou pelo volume ocorre enquanto o movimento do contorno de grão é restrito. A supressão do crescimento de grãos, mas não a densificação, é consistente com uma rede de contornos de grãos ancorados por junções nos pontos triplos, que tem maior energia de ativação para a migração do que os contornos de grão.

Assim pode-se afirmar que as temperaturas escolhidas para a sinterização em etapas dos nanocompósitos estão de acordo com a cinética de sinterização em etapas proposta Chen [11].

CONCLUSÕES

As condições de moagem de alta energia estudadas nesse trabalho não se mostraram efetivas para promover uma homogeneidade na mistura da alumina com as nanopartículas de zircônia. Maiores tempos de moagem causam maior aglomeração dos pós, o que prejudica o processo de sinterização.

A sinterização em etapas mostrou-se eficiente para suprimir o crescimento de grão e promover a densificação nos nanocompósitos estudados, quando comparada à sinterização convencional.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ, pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GREER, A. L. Nanostructure materials – from Fundamentals to applications. **Mat. Sci. Forum**, v.269-272, p. 3-10, 1998.

[2] MORRIS, D. G. What have we learned about nanoscale materials? The past and future. **Mat. Sci. Forum**, v.268-272, p. 11-14, 1998.

[3] BROOK, R. J.; MACKENZIE, R. A. D. Nanocomposite Materials. **Comp. Mat.**, p.27-30, 1993.

[4] NIIHARA, K. New Design Concept of Structural Ceramics – Ceramic Nanocomposites. **Memorial Issue of the Ceram. Soc. Jpn.**, v. 99, p. 974-983, 1991.

- [5] TROMBINI, V. *et al.* Spark plasma sintering (SPS) de nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂. **Cerâmica**, v.53, p. 62-67, 2007.
- [6] TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; ANSEMI-TAMBURINIC, U.; MUNIR, Z. A.; TOMASI, R. Characterization of alumina matrix nanocomposite with ZrO₂ inclusions densified by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering A** 501, p. 26-29, 2009.
- [7] KWON, N. H.; KIM, G. H.; SONG, H. S.; LEE, H. I. Synthesis and properties of cubic zirconia-alumina composite by mechanical alloying. **Mat. Sci. Eng.**, A 229, p. 185-194, 2001.
- [8] SANTOS, C.; KOIZUMI, M. H.; DAGUANO, F. K. M. F.; SANTOS, F. A.; ELIAS, C. N.; RAMOS, A. S. Properties of Y-TZP/Al₂O₃ ceramic nanocomposites obtained by high-energy milling. **Mat. Sci. Eng.**, A 502, p. 6-12, 2009.
- [9] MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. The Physics of Mechanical Alloying: A First Report. **Mettal. Trans. A.**, v. 21^a, p.289-303, 1990.
- [10] MATTEAZZI, P.; BASSET, D.; MIANI, F.; LE CAËR, G. Mechano-synthesis of Nanophase Materials. **Nano. Mat.**, v. 2, p. 217-229, 1993.
- [11] CHEN, I-W., WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.
- [12] WANG, X-H., CHEN, P-L., CHEN, I-W. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, T.Y₂O₃. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, p. 431-437, 2006.
- [13] WANG, X-H.; DENG, X-Y.; BAI, H-I.; ZHOU, H.; QU, W-G.; LI, L. T.; CHEN, I-W. Two-step sintering of ceramics with Constant grain-size, II. BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn ferrite. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, p. 438-443, 2006.
- [14] MAZAHARI, M; HESABI, Z. R.; SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of titânia nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation. **Scr. Mat.**, 59, 139-142, 2008.
- [15] TARTAJ, J. TARTAJ, P. Two-stage sintering of nanosize pure zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, 92, S103-S106, 2009.
- [16] LI, J.; YE, Y. Densification and grain growth of Al₂O₃ nanoceramics during pressureless sintering. **J. Am. Ceram. Soc.**, 89, 139-143, 2006.
- [17] BODISOVA, K.; SAJGALIK, P.; GALUSEK, D.; SVANCARE, P. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. **J. Am. Ceram. Soc.**, 90, 330-332, 2007.
- [18] WANG, C. J.; HUNANG, C. Y.; WU, Y. C. Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics, **Ceram. Inter.**, v. 35, p. 1467-1472, 2009.

[19] TOMASI, R; RABELO, A. A.; CHINELATTO, A. S. A.; REIS, L.; BOTTA F^o, W. Characterization of high-energy milled alumina powders **Cerâmica** v.44 n.289, p.166-170.

INFLUENCE OF TWO-STEP SINTERING ON CERAMIC NANOCOMPOSITES MICROSTRUCURE

ABSTRACT

Two-step sintering has been able to produce fully dense bodies and with controlled grain size, without pressure during sintering. In this study, it was studied the sintering behavior of alumina-5% vol zirconia powders submitted to high energy milling. For this, the mixture of 5% vol of Y₂O₃ partially stabilized zirconia and 95% vol alumina powder was performed by high-energy ball milling (Spex 8000) with a ball ratio: mass of material at 7:1, in a steel vial with balls of steel, in milling times from 0 to 7 hours. The milled powders were characterized by X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD). After milling, the powders were uniaxially pressed and two-step sintered with heating at a temperature of 1500 °C for 5 minutes, cooling until 1450°C and then sintering at this temperature for 2 hours. The sintered composites were analyzed by X-ray diffraction, apparent density and scanning electron microscopy. The results were compared with the conventional sintering and showed that the microstructure of the nanocomposites appears more refined and homogeneous when they are sintered in steps.

Key-words: alumina-zirconia, two-step sintering, high energy milling