

EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE NANOCOMPÓSITOS ALUMINA-ZIRCÔNIA

C. L. Ojaimi^{1*}, A. S. A. Chinelatto¹, A. L. Chinelatto¹, E. M. J. A. Pallone²

¹ Universidade Estadual de Ponta Grossa, ² Universidade de São Paulo- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos

¹Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - CEP 84.030-900 - Ponta Grossa –Paraná- Brasil

²Av. Duque de Caxias Norte, 225 – CEP 13.635-900 – Pirassununga – São Paulo - Brasil

*christianelago@yahoo.com.br

RESUMO

Materiais cerâmicos, em geral, apresentam uso limitado devido à sua fragilidade. A inclusão de partículas nanométricas numa matriz cerâmica, que são os chamados nanocompósitos, e o controle do processamento cerâmico, através do controle do tamanho de grão e densificação, podem auxiliar na obtenção de produtos cerâmicos de maior resistência mecânica e tenacidade. Trabalhos mostram que as inclusões nanométricas de zircônia na matriz de alumina favorece um aumento nas propriedades mecânicas, porém através da inibição do crescimento de grãos da matriz e não pelo mecanismo de tenacificação por transformação de fase da zircônia. Neste trabalho foi estudada a evolução microestrutural de nanocompósitos de alumina contendo 15% em volume de zircônia nanométrica. A partir dos resultados foi possível entender o processo de sinterização desses nanocompósitos.

Palavras chave: Nanocompósito, alumina, zircônia, microestrutura.

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos apresentam grande potencial para aplicações estruturais, pois possuem excelentes propriedades mecânicas como, por exemplo, alta dureza, alta resistência mecânica à compressão e inércia química. Porém a sua baixa tenacidade à fratura e baixa resistência à flexão, limitam sua gama de aplicações e abre interesse para estudos em busca de melhores propriedades mecânicas. A utilização de uma segunda fase numa matriz cerâmica e o controle do processamento cerâmico, através do controle do tamanho de grão e densificação, podem auxiliar na obtenção de produtos cerâmicos de maior resistência mecânica e tenacidade⁽¹⁾.

Estudos de compósito de matriz de alumina com inclusões nanométricas tem demonstrado bons resultados de propriedades mecânicas.⁽²⁻⁶⁾ Embora muito se tem relatado que a melhora das propriedades mecânicas nos compósitos alumina-zircônia, dependendo das dimensões das inclusões, se dá por meio do mecanismo de tenacificação por transformação de fase da zircônia,^(7,8) para as inclusões de tamanho nanométrico este mecanismo é mais improvável de ocorrer, sendo que o efeito destas inclusões ainda é pouco conhecido.⁽²⁾ Algumas das propriedades mecânicas nos compósitos dependem diretamente do tamanho de grão, e esta influencia na transformação de fase de tetragonal para monoclinica (t→m), quanto menor o tamanho mais improvável que a transformação t→m aconteça.⁽⁹⁻¹¹⁾ Alguns trabalhos, como de Pallone e Liu, mostram que o efeito das inclusões nanométrica na matriz de alumina, que favorece a melhora nas propriedades mecânicas do nanocompósito, é a inibição do crescimento de grãos^(3,12), provavelmente através do efeito conhecido como “pinning” que causa o refinamento da microestrutura devido as inclusões estarem nos contornos de grãos da matriz.⁽¹³⁾

Neste trabalho foi estudada a evolução microestrutural de nanocompósitos de alumina contendo 15% em volume de zircônia nanométrica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na realização desse trabalho utilizou-se pó comercial de Al₂O₃ (pureza 99,995%, diâmetro médio de partícula 0,2 µm e área superficial específica 13,6 m²/g, tipo AKP-53, Sumitomo Chemical Co., Japão) e ZrO₂ nanométrica (pureza 99,9%,

monoclínica, com tamanhos de partículas primárias 60 a 100 nm, área superficial específica 20 a 30 m²/g, densidade 5,89 g/cm³, Nanostructured Materials Inc.).

Foi preparada uma suspensão do pó manométrico de ZrO₂ através do método tradicional de moagem em moinho de bolas (bolas de ZrO₂ com 3 mm de diâmetro) usando 0,5% de defloculante PABA em meio alcoólico tendo a relação de bolas/pó de 4:1 em massa. Depois de 12 h de moagem, a barbotina resultante foi separada dos meios de moagem e reservada.

De forma simultânea foi preparada uma suspensão de Al₂O₃ utilizando meio alcoólico com 0,2% de PABA tendo a relação de bolas/pó de 5:1 e o tempo de moagem sendo de 1h. A suspensão de Al₂O₃ foi mantida sob agitação, e por meio de gotejamento, foi adicionada a esta quantidades calculadas da suspensão previamente preparada de ZrO₂, para conseguir a proporção em volume de 15% de ZrO₂ com relação à alumina. Esta suspensão final foi misturada em moinho de bolas convencional por 22h, após foi adicionado 0,5% de ácido oleico e misturou-se a suspensão por mais 2h.

A mistura obtida foi seca a temperatura ambiente, sob fluxo de ar e agitação dos frascos de moagem abertos, após, a mistura seca foi separada dos meios de moagem por peneiramento em malha #80. A conformação do pó foi feita em forma de cilindros com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 5 mm de altura, por meio de prensagem uniaxial a 50MPa, posteriormente foi feita prensagem isostática a 200MPa.

A densidade a verde geométrica dos corpos de prova foi calculada e foi feita a difração de raios X em um dos corpos de prova (difratômetro Schimadzu, modelo XRD-6000). As amostras foram sinterizadas ao ar nas temperaturas de 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600°C por 2 horas, a uma taxa de aquecimento constante de 15°C/min (Forno Lindberg/Blue). Após a sinterização foi determinada a densidade aparente pelo método de Archimedes. A densidade teórica do compósito foi calculada pela regra das misturas, utilizando a fórmula (A), abaixo, e os valores de 3,99g/cm³ para densidade da alumina e de 5,89g/cm³ para a densidade da zircônia.

$$DT = \frac{1}{\frac{\%a}{\rho a} + \frac{\%z}{\rho z}} \quad (A)$$

Onde:

DT – densidade teórica

%a – porcentagem em volume de alumina

%z- porcentagem em volume de zircônia

ρ_a – densidade da alumina

ρ_z – densidade da zircônia

As amostras foram fraturadas transversalmente e as superfícies de fratura foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução em um microscópio Philips – XL30-FEG.

O tamanho de grão foi determinado pelo método linear com o auxílio do software IMAGEJ, utilizando as imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura, fazendo uso de 4 imagens para cada temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises da difração raios X dos corpos-de-prova a verde e sinterizados nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C e 1600°C por 2 horas são apresentadas na Figura 1 de (a) a (f), respectivamente. Pelos difratogramas pode-se observar que no corpo-de-prova a verde (figura 1(a)), há a presença somente das fases alumina e zircônia monoclinica. Já para os corpos-de-prova sinterizados nota-se também a presença de zircônia tetragonal, indicando que essa fase ficou retida no material após sinterização.

Os valores médios de densidade relativa à verde foram de 56,1%DT. Este resultado é muito importante, pois, para densidades à verde abaixo de 40% ou 45% do valor teórico, torna-se difícil alcançar altas densidades após sinterização⁽¹⁴⁾. Pode-se relacionar os valores altos de densidade a verde a um melhor empacotamento das partículas, onde as partículas nanométricas de zircônia ocupariam os espaços entre as partículas maiores de alumina⁽¹³⁾.

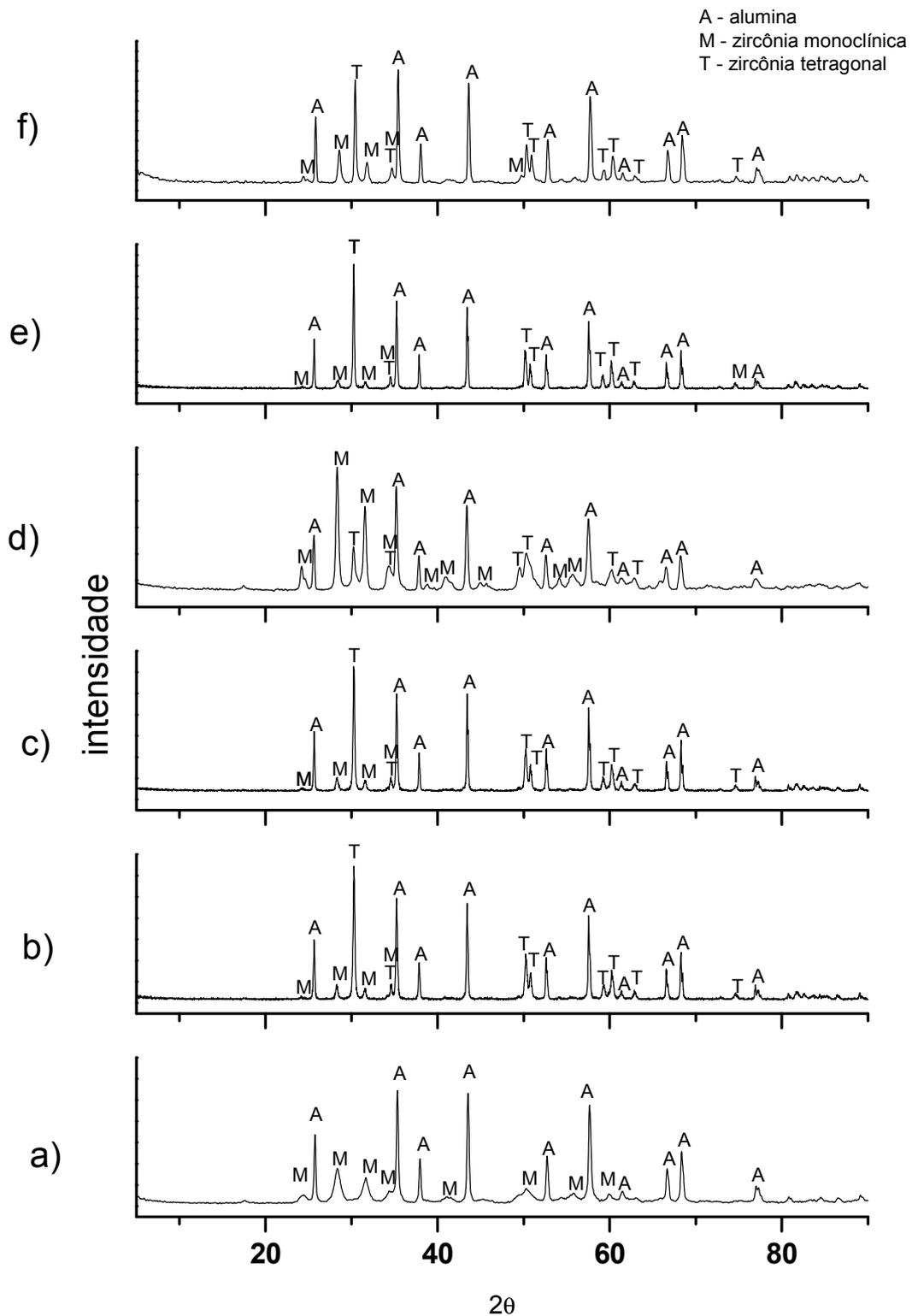


Figura 1 – Difração de raios X para os corpos-de-prova da Al_2O_3 -15%vol ZrO_2 : a) a verde, e sinterizadas por 2 horas a: b) 1200°C, c) 1300°C, d) 1400°C, e) 1500°C e f) 1600°C.

A evolução da densidade relativa e tamanho de grão da alumina em função da temperatura de sinterização do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15\%ZrO}_2$ é mostrada na Figura 2. Observa-se que, até a temperatura de 1200°C , ocorre pouca densificação e crescimento de grão. Acima de 1200°C , a densidade dos corpos-de-prova aumenta rapidamente, atingindo a 1400°C uma densidade de 98,3%DT. Quanto ao tamanho de grão, nota-se que até a temperatura de 1300°C , o crescimento de grão é pequeno, contudo para temperaturas mais altas, o aumento da densidade é pequeno e o crescimento de grão é alto. O tamanho de grão alcançado a 1600°C é de 1327 nm.

Segundo Skadan e colaboradores⁽¹⁵⁾, no seu modelo de sinterização, a diminuição da taxa de densificação está associada com o estágio final de sinterização. Nesse caso, o crescimento de grão é observado quando a temperatura está acima de 1400°C , correspondendo a uma diminuição na taxa de densificação.

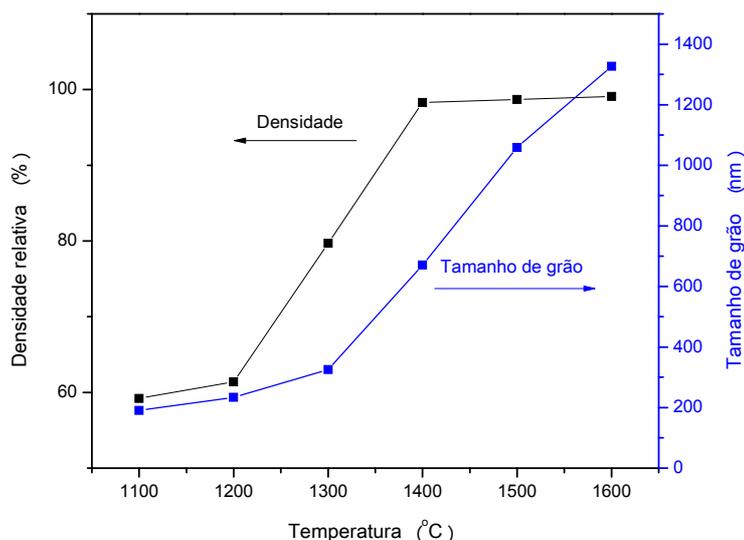


Figura 2 – Relação entre a densidade relativa, tamanho de grão da alumina e a temperatura de sinterização da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15\% ZrO}_2$.

Na Figura 3 (a) e (b) tem-se a comparação entre o tamanho de grão versus densidade relativa e densidade relativa versus temperatura, da alumina pura e da alumina com 15% de zircônia, respectivamente.

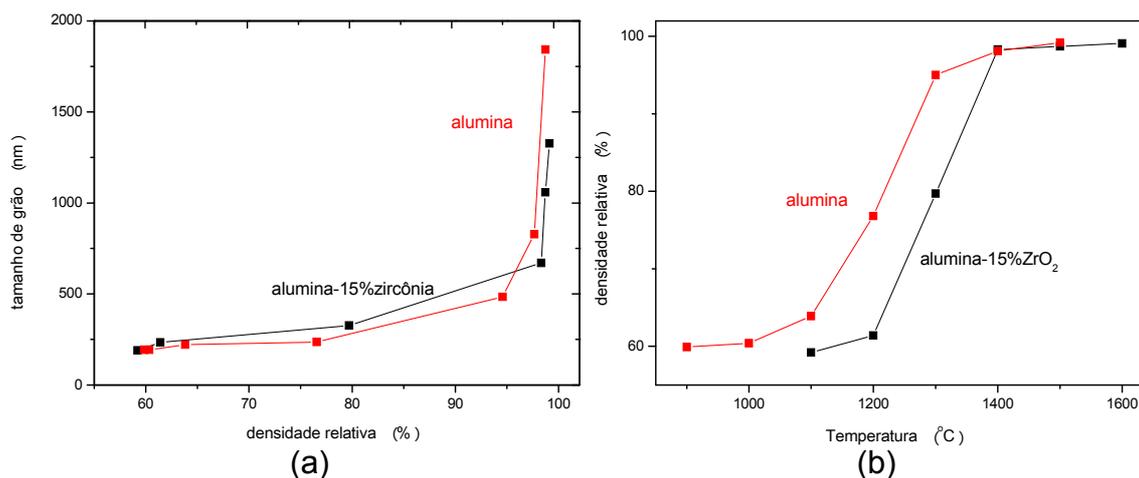


Figura 3 – Comparação entre a alumina pura e a alumina com a adição de 15% de zircônia: (a) tamanho de grão versus densidade relativa, e (b) densidade relativa versus temperatura.

Na figura 3 (a) nota-se que a alumina pura apresenta apenas uma pequena diferença na densidade e no tamanho de grão em relação ao compósito, porém, quando a densidade é alta, a alumina pura tem um alto crescimento de grão e o compósito não, isso provavelmente se deve a influência da zircônia na matriz de alumina. A alumina inicialmente apresentava um tamanho médio de partícula de 200 nm e a 1500°C a alumina pura apresentou aproximadamente um tamanho médio de grão de 1800nm, enquanto que para o compósito esse tamanho foi de 1300 nm a 1600°C. Esse comportamento é comprovado pela Figura 3 (b), na qual se observa que a densificação dos compósitos se inicia a temperaturas mais altas que a da alumina pura.

Esses resultados demonstram que as partículas de zircônia inibem a densificação e retardam o crescimento de grão da matriz⁽³⁾ no estágio final de sinterização. Essa inibição do crescimento de grão ocorre devido ao efeito de ancoramento dos contornos de grãos o qual está associado com a localização das pequenas partículas de zircônia nos contornos de grão e nas junções triplas dos grãos de alumina.

As micrografias das superfícies de fratura das amostras a verde e sinterizadas nas temperaturas de 1000°C a 1600°C, por 2 horas são apresentadas na Figura 4 (a)-(h). Observa-se que com o aumento da temperatura ocorre à mudança da morfologia dos grãos, também se pode observar a homogeneidade microestrutural dos corpos de prova.

Nota-se ainda que até a temperatura de 1200°C há poucas mudanças na microestrutura, sendo que nessa temperatura é possível observar o crescimento do pescoço no contato entre as partículas, o que caracteriza o estágio inicial de sinterização. Na temperatura de 1300°C (figura 4(e)), a microestrutura se apresenta com grãos facetados e tem fratura intergranular, o que indica que a sinterização já se encontra num estágio mais avançado, provavelmente no seu estágio intermediário. Esse resultado pode ser comprovado pela figura 2, na qual se observa que a partir desta temperatura, ocorre um crescimento de grão mais efetivo e aumento de densidade. Como já relatado anteriormente, mesmo com dimensões nanométricas das partículas de zircônia, a densificação da matriz é inibida com o aumento de quantidade destas partículas^(2, 6, 16), conseqüentemente necessitando de uma maior temperatura de sinterização.

A figura 5 (a) e (b) mostra as micrografias da amostra sinterizada a 1600°C. Na figura 5(a) pode-se observar que a zircônia (regiões mais claras) está uniformemente distribuída na matriz de alumina, demonstrando que o processamento utilizado foi efetivo para se evitar os aglomerados de partículas finas na matriz, pois, os aglomerados dificultam a sinterização⁽¹⁴⁾.

Na figura 5(b) observa-se que as inclusões de zircônia estão localizadas nos contornos de grãos, inclusive em pontos tríplexes, resultando em um nanocompósito do tipo intergranular. Outros trabalhos utilizando quantidades diferentes de zircônia ou zircônia tetragonal observaram o mesmo comportamento das inclusões^(2, 5, 16), observando que as inclusões nessas posições favorecem o efeito “pinning” (ancoramento) dos contornos de grãos da alumina^(2, 16), inibindo o crescimento de grão da matriz, como já foi observado na Figura 3.

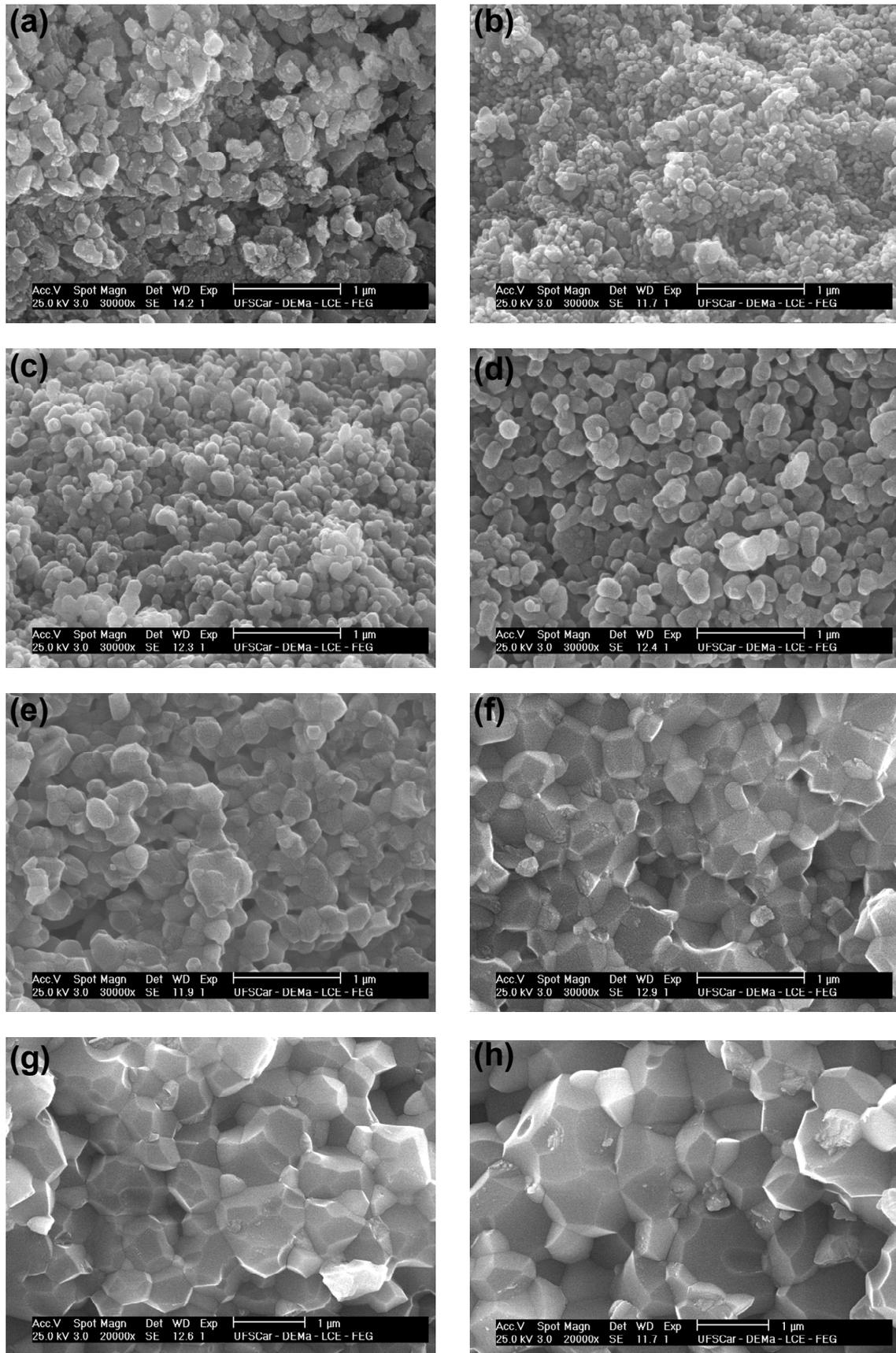


Figura 4 – Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) a verde, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C, (g) 1500°C e (h) 1600°C.

Observa-se também por essas micrografias, que a zircônia apresenta-se num tamanho maior (536 nm a 1600°C) que o de suas partículas originais (60 a 100nm), isso pode indicar que, mesmo bem dispersas na matriz de alumina, devido à quantidade de zircônia adicionada, estas se aglomeraram, densificaram e cresceram durante o processo de sinterização.

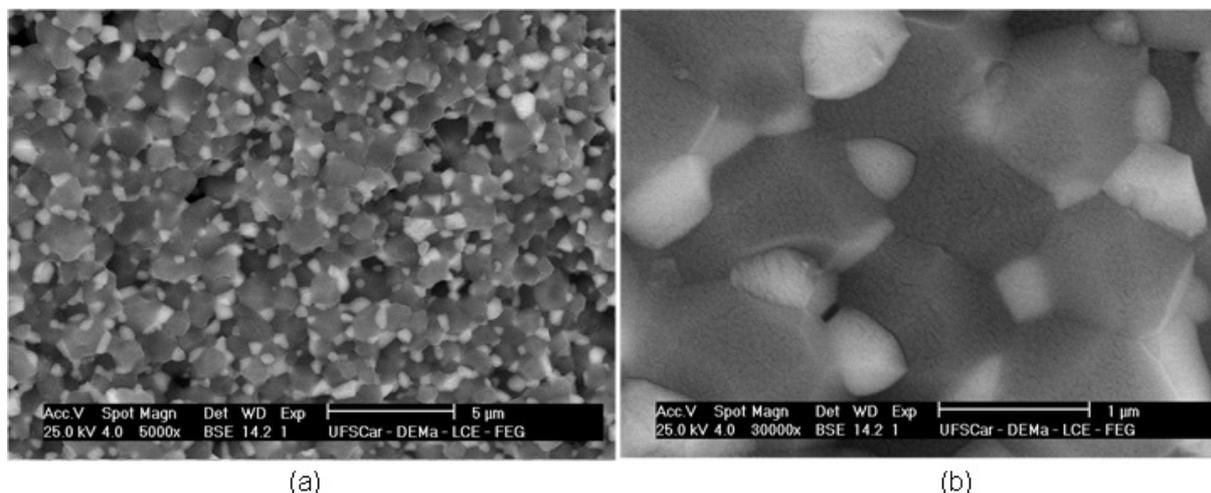


Figura 5 – Micrografias utilizando elétrons retro-espalhados da amostra sinterizada a 1600°C

CONCLUSÃO

A evolução microestrutural dos compósitos mostrou que as inclusões de zircônia retardam a densificação, fazendo com que seja necessária uma maior temperatura de sinterização quando comparada com a alumina pura.

As inclusões de zircônia posicionadas nos contornos de grãos e nos pontos tríplexes possibilitam retardar o crescimento de grão da matriz, tendo o compósito um tamanho de grão menor quando comparado com a alumina pura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

REFERÊNCIAS

- (1) ICHINOSE, N. Introduction to fine ceramics Applications in engineering. Japan: John Wiley & Sons LTDA, 1987.

- (2) PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S.C.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando produção de nanocompósito de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 . *Cerâmica*, v.51, p. 8-12, 2005.
- (3) LIU, G. J.; QIU, H.B.; TODD, R.; BROOK, R. J.; GUO, J. K. Processing and mechanical behavior of Al_2O_3/ZrO_2 nanocomposites. *Materials Research Bulletin*, v.33, n.2, p.281-288, 1998.
- (4) NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics – ceramic nanocomposites. The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan, v.99, n.10, p.974-982, 1991.
- (5) RAO, P.G.; IWASA, M.; TANAKA, T. KONDOH, I.; INOUE, T. Preparation and mechanical properties of Al_2O_3 -15wt.% ZrO_2 composites. *Scripta Materialia*, v.48, p.437-441, 2003.
- (6) TUAN, W.H.; CHEN, R.Z.; WANG, T. C.; CHEN, C. H.; KUO, P.S. Mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 composites. *Journal of the European Ceramic Society*, v.22, p. 2827-2833, 2002.
- (7) BECHER, P.F.; WEI, G.C. Toughening behavior in Sic-whisker-reinforced alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v.67, n.12, p.C267-C269, 1984.
- (8) EVANS, A.G.; HEUER, A. H. Transformation toughening in ceramics martensitic transformations in crack-tip stress-fields, v.63, p.241-248, 1980.
- (9) GUTKNECHT, D.; CHEVALIER, J.; GARNIER V.; FANTOZZI, G. Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopedic application. *Journal of the European Society*, v.27, p.1547-1552, 2007.
- (10) ANUSAVICE, J. Clasificación de los materiales de reconstrucción dental. *Phillips' Science of Dental Materials*. 11ed. España: SA Génova, 2004.
- (11) NELLY, J. R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as structural ceramic: an overview. *Dental Materials*, v.24, p.289-298, 2008.
- (12) PIERRI, J. J.; TOMASI, R.; TROMBINI, V.; MAESTRELLI, S.C.; PALLONE, E. M. J. A. Obtenção de nanocompósito de Al_2O_3 com inclusões de ZrO_2 produzidas por moagem de alta energia. In: 15º CONGRESSO BRASILEIRO ENGENHARIA CIÊNCIA E MATERIAIS, Natal, Rio Grande do Norte, 2002. *Anais...Natal, Cbecimat*, 2002, p. 1446-1451.
- (13) SILVA, K. L. Obtenção de nanocompósito de Alumina-Zircônia para aplicação como Biomateriais. 2011, 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Materiais e Processos de fabricação) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- (14) GERMAN, R. M. Sintering theory and practice. New York: John Wiley & Sons, 1996, 550p.
- (15) SKANDAN, G. HAHN, M. RODDY, M. CANNON, W.R. Ultrafine-grain dense monoclinic and tetragonal zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, p. 1706-1710, 1994.

- (16) GUIMARÃES, F. A. T.; SILVA, K. L.; TROMBINI, V. et al. Correlation between microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposites. *Ceramics International*, v. 35, p.741-745, 2009.

Microstructural evolution of alumina-zirconia nanocomposites

ABSTRACT

Ceramic materials have limited use due to their brittleness. The inclusion of nanosized particles in a ceramic matrix, which are called nanocomposites, and ceramic processing control by controlling the grain size and densification can aid in obtaining ceramic products of greater strength and toughness. Studies showed that the zirconia nano inclusions in the matrix of alumina favors an increase in mechanical properties by inhibiting the grain growth of the matrix and not by the mechanism of the transformation toughening phase of zirconia. In this work, the microstructural evolution of alumina nanocomposites containing 15% by volume of nanometric zirconia was studied. From the results it was possible to understand the sintering process of these nanocomposites.

Keywords: Nanocomposite, alumina, zirconia, microstructure