

## EFEITO DE DIFERENTES CURVAS DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DO NANOCOMPÓSITO $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15%vol $\text{ZrO}_2$

C. L. Ojaimi<sup>1\*</sup>, A. S. A. Chinelatto<sup>1</sup>, A. L. Chinelatto<sup>1</sup>, E. M. J. A. Pallone<sup>2</sup>, J. A. Ferreira<sup>2</sup>

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

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

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

\*christianelago@yahoo.com.br

### RESUMO

*Dentre as variáveis de processamento, o controle de crescimento de grão é uma das mais importantes, devido à forte relação com as propriedades mecânicas. Uma das opções para ajustar uma microestrutura com tamanho de grão controlado e alta densidade é a sinterização em etapas, por ser um processo simples e de baixo custo. Outra opção é a adição de inclusões nanométricas, as quais retardam o crescimento de grão da matriz. Neste trabalho foi estudado o efeito da sinterização em etapas na microestrutura e propriedades de nanocompósitos de alumina-15%vol de zircônia nanométrica. As amostras prensadas foram sinterizadas com diferentes curvas de sinterização. A caracterização dos corpos sinterizados foi feita por difração de raios X, medidas de densidade aparente e de tamanho de grão, dureza Vickers e tenacidade à fratura. Os resultados mostraram que, a sinterização em etapas permite o controle da microestrutura final do nanocompósito e afeta as suas propriedades mecânicas.*

*Palavras chave: Nanocompósito, alumina, zircônia, sinterização em etapas.*

## INTRODUÇÃO

Devido às excelentes propriedades dos materiais cerâmicos, estes apresentam um excepcional potencial para aplicações estruturais. No entanto a baixa tenacidade à fratura e baixa resistência à flexão ainda é um ponto limitante para tais aplicações. A busca por melhores propriedades mecânicas pode ser alcançada de diferentes maneiras, tais como: controle do processamento cerâmico através do controle do tamanho de grão e densificação, utilização de uma segunda fase numa matriz cerâmica, entre outras<sup>(1)</sup>.

A introdução de uma segunda restringe a mobilidade do contorno de grão, enquanto a porosidade é removida a altas temperaturas. Em princípio, é possível escolher o tipo e a quantidade da segunda fase que inibe o crescimento dos grãos à temperatura de serviço<sup>(2)</sup>. As partículas da segunda fase também aumentam a tenacidade da matriz por uma variedade de mecanismos, podendo ser por deflexão da trinca, microfissuras ou através da indução de tensões compressivas devido à transformação de fase das partículas da segunda fase<sup>(3)</sup>. No caso do material em estudo a estabilização de partículas de zircônia, em compósitos, é conseguida graças à presença de uma matriz de alumina, sendo a estabilização da zircônia não necessária<sup>(4)</sup>.

Outra maneira de controlar o crescimento de grão é através de curvas de sinterização. A técnica de sinterização em duas etapas vem sendo estudada para se obter materiais cerâmicos com uma estrutura mais fina e densa<sup>(5)</sup>.

A sinterização em etapas estabelecida por De Jongue e colaboradores<sup>(6,7)</sup> envolve um tratamento térmico a baixa temperatura, como primeira etapa, seguido de uma sinterização isotérmica convencional, obtendo assim uma microestrutura mais homogênea e refinada. Já sinterização em etapas proposta por Chen e Wang<sup>(8)</sup>, consiste em submeter o material a um pré-tratamento a uma temperatura alta, seguida do resfriamento a uma temperatura mais baixa de sinterização.

A sinterização em três etapas vem sendo estudada para se observar o comportamento do material quando adicionada mais uma etapa a baixa temperatura no início da curva de sinterização<sup>(9)</sup>.

Assim o objetivo deste trabalho foi de estudar o efeito da sinterização em etapas na microestrutura e propriedades de nanocompósitos de alumina-15%vol de zircônia nanométrica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho utilizou-se pó comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (pureza 99,995%, diâmetro médio de partícula 0,2  $\mu\text{m}$  e área superficial específica 13,6  $\text{m}^2/\text{g}$ , tipo AKP-53, Sumitomo Chemical Co., Japão) e  $\text{ZrO}_2$  nanométrica (pureza 99,9%, monoclinica, com tamanhos de partículas primárias 60 a 100 nm, área superficial específica 20 a 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , densidade 5,89  $\text{g}/\text{cm}^3$ , Nanostructured Materials Inc.).

O procedimento para a mistura dos pós e conformação dos corpos de prova foram realizados conforme a referência (10). Para a determinação das condições de sinterização em etapas a serem utilizadas, inicialmente foi verificada a evolução microestrutural dos nanocompósitos com a temperatura. Para isso, as amostras foram sinterizadas num forno elétrico Lindberg/Blue nas temperaturas de 1000°C a 1600°C, com patamar de 2 horas e com taxa de aquecimento constante de 15°C/min. Essas amostras sinterizadas foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, feita pelo método de Arquimedes e por medidas de tamanho médio de grão. A partir desses resultados, foram definidas as curvas de sinterização em etapas, conforme apresentado na tabela 1.

Tabela 1: Temperaturas utilizadas na sinterização dos corpos de prova.

Método	Taxa de aquecimento	T1 (°C)	Patamar	T2 (°C)	Patamar	T3 (°C)	Patamar
Convencional	15°C/min	1600	2h	-	-		
De Jonghe	15°C/min	1100	2h	1400	2h		
		1100	2h	1600	2h		
Chen	15°C/min	1420	5 min	1380	2h		
		1420	5 min	1380	4h		
		1420	5 min	1380	8h		
		1450	5min	1400	2h		
		1450	5min	1400	4h		
		1450	5min	1400	8h		
Três etapas	15°C/min	1100	2h	1420	5min	1380	4h
		1100	2h	1450	5min	1400	4h

Após a sinterização em etapas as amostras foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, feita pelo método de Arquimedes. Para as medidas de tamanho de grão, as amostras foram embutidas, lixadas, polidas e atacadas termicamente. 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 5 imagens para cada condição utilizada.

As medidas de propriedades mecânicas foram feitas por medidas de microdureza Vickers (marca: Leica modelo: VMHT-MOT) utilizando carga de 2Kgf e tempo de 15 segundos. A tenacidade à fratura foi avaliada pelo método de impressão, utilizando carga de 2Kgf e tempo de 60 segundos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação 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 1. Observa-se que, até a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , ocorre pouca densificação. Acima de  $1200^\circ\text{C}$ , a densidade dos corpos-de-prova aumenta rapidamente, atingindo, a  $1400^\circ\text{C}$ , uma densidade de 94,2%DT. Quanto ao tamanho de grão, nota-se que até a temperatura de  $1300^\circ\text{C}$ , o crescimento de grão é pequeno. Contudo para temperaturas mais altas (acima de  $1400^\circ\text{C}$ ) o aumento da densidade é pequeno e o crescimento de grão é intenso<sup>(10)</sup>.

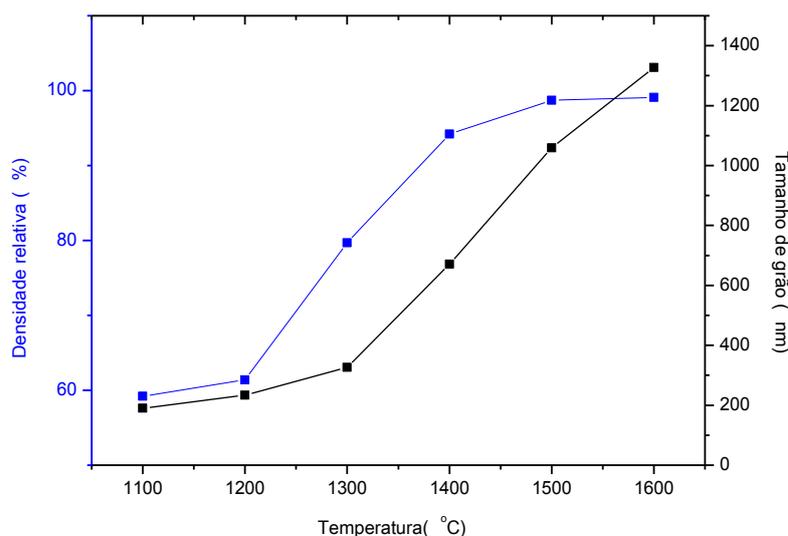


Figura 1. Variação da densidade relativa e tamanho de grão da alumina com a temperatura de sinterização da  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15\% ZrO}_2$ .

Para a sinterização em etapas segundo De Jonghe e colaboradores<sup>(6,7)</sup>, a temperatura inicial escolhida foi de 1100°C, pois, como observado durante o estudo da evolução microestrutural, nesta temperatura o processo de densificação ainda não se iniciou; sendo o tempo de tratamento isotérmico de 2 horas. Para a segunda etapa de sinterização, as temperaturas escolhidas foram de 1400°C, por ser a temperatura que, no estudo da evolução microestrutural, atingiu uma alta densidade; e a temperatura de 1600°C, pois ser a temperatura de sinterização convencional para os compósitos. O tempo de patamar nessas temperaturas foi de 2 horas.

Para a sinterização em etapas segundo Chen e Wang<sup>(8)</sup>, a temperatura para o primeiro patamar de sinterização deve garantir que densidades relativas entre 75% e 92% da densidade teórica sejam alcançadas. Dessa forma, a partir da Figura 1, foram escolhidas as temperaturas de 1420°C e 1450°C para a primeira etapa de sinterização. Para a segunda etapa de sinterização, foram escolhidas temperaturas em torno de 50°C abaixo da temperatura inicial, ou seja, 1380°C e 1400°C, com tempos de patamares de 2, 4 e 8 horas.

Na Tabela 2 são apresentados os valores de densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina sinterizadas de acordo com a proposta de De Jonghe. Para comparação são apresentados também os dados da sinterização convencional a 1600°C/2h.

A sinterização em duas etapas com  $T_2=1600^\circ\text{C}$  apresenta alta densidade relativa e menor tamanho de grão em comparação com a sinterização convencional (1600°C/2h). Já a condição onde a  $T_2=1400^\circ\text{C}$  apresenta um crescimento de grão menor em relação às outras duas condições da Tabela 2, porém a densidade relativa é baixa, o que indica que essa temperatura foi relativamente baixa para promover a densificação do material.

Tabela 2: Resultados obtidos para as amostras sinterizadas pelo método De Jonghe e, para comparação, os resultados das amostras sinterizadas a 1600°C/2h.

Condições de sinterização	Densidade relativa (%DT)	Tamanho médio de grão da alumina (nm)
1600°C/2h	99,1	1116 ± 383
1100°C/2h – 1600°C/2h	99,2	949,8 ± 372
1100°C/2h – 1400°C/2h	94,2	365,1 ± 153

Por esses resultados observa-se que, a primeira etapa de sinterização numa temperatura em que ocorre pouca ou nenhuma densificação e crescimento grão foi eficiente em controlar o processo de crescimento de grãos. O objetivo dessa primeira etapa é promover apenas um processo de coalescimento das partículas, a partir da eliminação das partículas mais finas, pelo processo conhecido como “ripening de Osvald”<sup>(6,7)</sup>.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina sinterizadas de acordo com a proposta de Chen e a sinterização em três etapas. Para comparação são apresentados também os dados da sinterização convencional a 1600°C/2h.

Tabela 3: Resultados de densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina das amostras sinterizadas.

Condições de sinterização	Densidade relativa (%DT)	Tamanho médio de grão da alumina (nm)
1600°C/2h	99,1	1116 ± 383
1420°C/5min – 1380°C/2h	95,3	335,2 ± 115
1420°C/5min – 1380°C/4h	95,7	378,6 ± 133
1420°C/5min – 1380°C/8h	97,4	429,7 ± 147
1450°C/5min – 1400°C/2h	95,7	392,1 ± 151
1450°C/5min – 1400°C/4h	97,3	442,1 ± 144
1450°C/5min – 1400°C/8h	98,1	464,4 ± 151
1100°C/2h-1420°C/5min – 1380°C/4h	94,5	410 ± 133
1100°C/2h-1450°C/5min – 1400°C/4h	96,5	438,3 ± 146

Todas as curvas de sinterização deste método apresentaram tamanho de grão menor em relação à sinterização convencional, porém a densidade relativa também foi menor, somente a condição de 1450°C/5min-1400°C/8h conseguiu alcançar uma densidade relativamente alta, 98,1%DT, e com tamanho de grão de aproximadamente 58% menor em relação à sinterização convencional.

A figura 2 apresenta a variação da densidade relativa e do tamanho de grão em função do tempo de patamar para as condições 1420°C/5min–1380°C e 1450°C/5min–1400°C. Nas duas condições tanto a densidade quanto o tamanho de

grão aumentam com o aumento do tempo de patamar. A densidade para a condição onde a  $T_2=1400^\circ\text{C}$  é maior em relação à condição onde a  $T_2=1380^\circ\text{C}$ , porém o tamanho de grão também é maior, no entanto esse aumento ocorre de maneira mais controlada. Para  $T_2=1380^\circ\text{C}$  do patamar de 2 horas para de 8 horas o aumento do tamanho de grão foi de aproximadamente 28%, já para  $T_2=1400^\circ\text{C}$  o aumento do tamanho de grão do patamar de 2 para 8 horas foi de aproximadamente 18%.

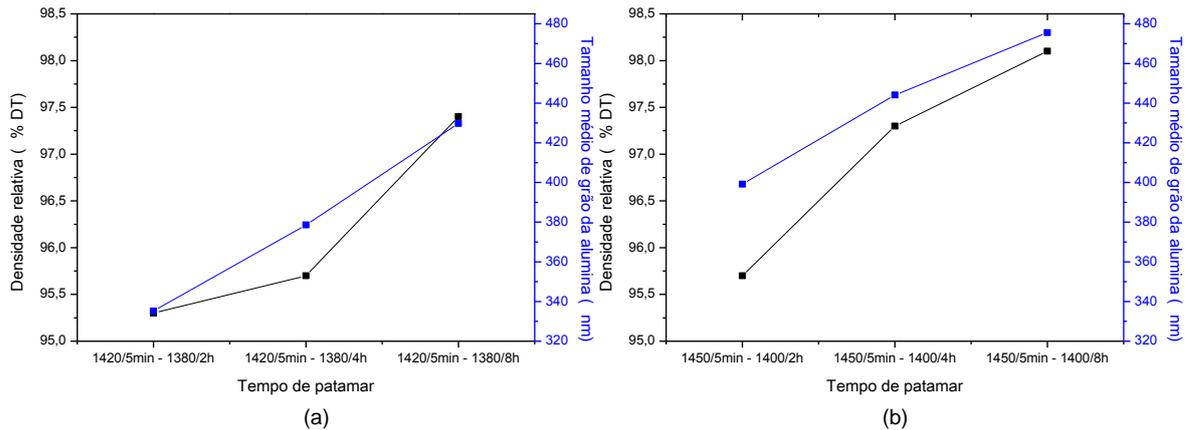


Figura 2: Variação da densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina versus tempo de patamar para as condições de sinterização de: (a) 1420°C/5min-1380°C e (b) 1450°C/5min-1400°C.

Na sinterização em duas etapas pela técnica de Chen e Wang<sup>(8)</sup> as escolhas tanto da temperatura  $T_1$  quanto da temperatura  $T_2$  são importantes para a efetividade da técnica<sup>(8,11)</sup>. A temperatura  $T_1$  deve atingir uma densidade inicial suficientemente elevada<sup>(8)</sup>, as densidades relativas alcançadas foram de 86,8%DT para a temperatura  $T_1=1420^\circ\text{C}$  e 91,2%DT para a temperatura  $T_1=1450^\circ\text{C}$ . Mesmo sendo uma diferença de apenas  $20^\circ\text{C}$  nas temperaturas  $T_1$ , os dados finais apontam que essa diferença é significativa.

Já a temperatura  $T_2$  não pode ser muito baixa, para que não ocorra a supressão da difusão atômica, resultando numa densificação incompleta<sup>(11)</sup>, o que pode ter ocorrido na condição onde a  $T_2=1380^\circ\text{C}$ , pois mesmo aumentando o patamar até 8 horas não foi possível atingir uma densidade alta.

As condições de sinterização em três etapas estudadas apresentaram tamanho de grão menor em relação à sinterização convencional, porém a densidade relativa foi mais baixa que a da sinterização convencional. A condição onde a

$T_3=1400^\circ\text{C}$  apresentou melhor resultado de densidade em relação à condição onde a  $T_3=1380^\circ\text{C}$ .

Comparando a sinterização em três etapas com a de duas etapas, a inserção de mais uma etapa a baixa temperatura não apresentou grandes vantagens em relação à densidade e ao tamanho de grão. Wright e Yeomans<sup>(9)</sup> encontraram uma situação parecida em seu trabalho, no qual estudaram a sinterização em três etapas da zircônia. Eles observaram que, em algumas situações, a sinterização em três etapas diminuiu o tamanho médio do poro e/ou estreitou a distribuição de tamanho do poro. Eles sugeriram então que a adição de um patamar de  $1100^\circ\text{C}$  influencia na estrutura do poro<sup>(9)</sup>.

Todas as condições de sinterização estudadas promoveram um refinamento da matriz de alumina em comparação com a sinterização convencional. A razão de crescimento de grão da alumina, que é a razão do tamanho de grão final pelo tamanho de grão inicial (200nm)<sup>(11)</sup>, foi reduzida consideravelmente, de 5,58 da sinterização convencional para 4,77 a 1,68 para as demais curvas de sinterização, confirmando a efetividade da técnica de sinterização em duas etapas para o refinamento da microestrutura.

Na figura 3 são apresentados os dados de dureza de todas as condições estudadas. Observa-se que a dureza variou de 15 a 17,5GPa, para as condições de sinterização estudadas. Os melhores resultados foram as condições de  $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$  do método De Jongue (16,9GPa), a condição de  $1100^\circ/2\text{h}$ - $1450/5\text{min}$ - $1400/4\text{h}$  da sinterização em três etapas (17,6GPa) e a condição de  $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/8\text{h}$  do método Chen (17GPa). Os resultados encontrados estão coerentes com o trabalho de Casellas e colaboradores<sup>(12)</sup> que estudaram o compósito de alumina com 15%vol. de zircônia estabilizada com 3% de ítria e sinterizada a  $1600^\circ\text{C}$  por 2 horas e encontraram o valor de aproximadamente 16,2GPa para o compósito.

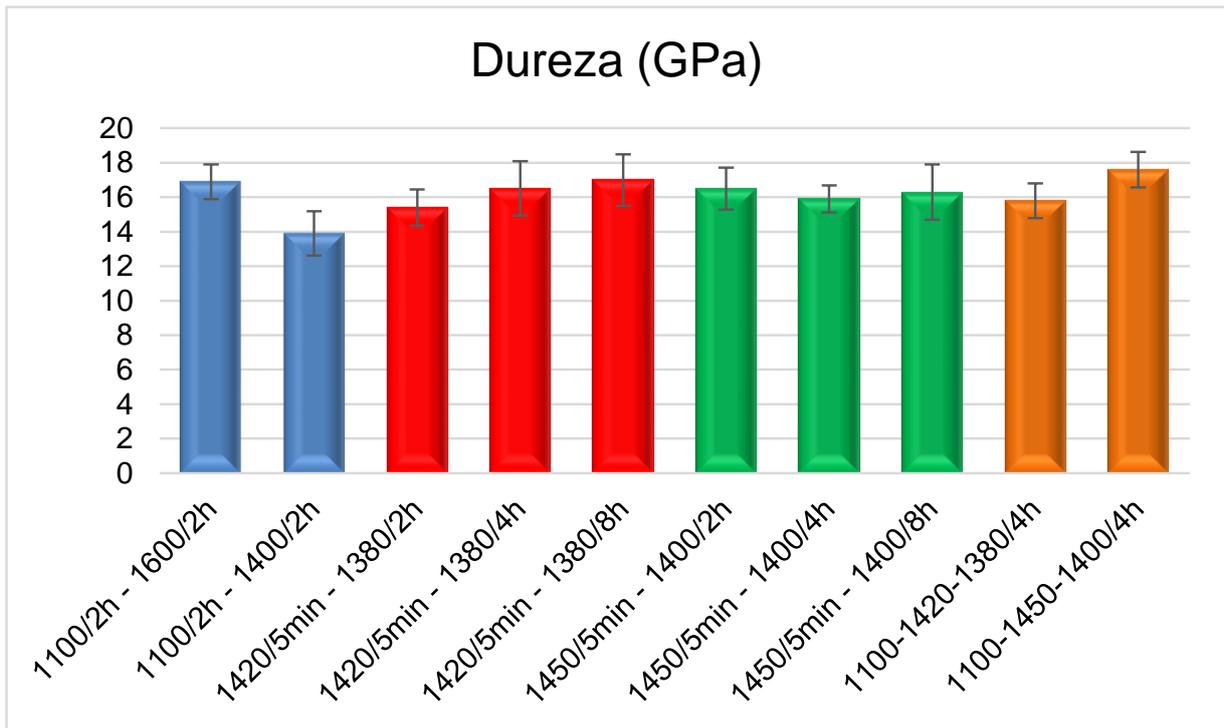


Figura 3: Valores de dureza Vickers das amostras sinterizadas em etapas.

Na figura 4 estão apresentados os valores de tenacidade à fratura. Casellas e colaboradores<sup>(13)</sup> verificaram a tenacidade à fratura do compósito de alumina com 15% de zircônia estabilizada com 3% de ítria sinterizada a 1600°C por 2 horas e o valor foi menor que 3MPa.m<sup>1/2</sup>. Nas condições de sinterização estudadas nesse trabalho, somente a condição 1100°C/2h-1400°C/2h teve o seu valor de tenacidade próximo a 3 MPa.m<sup>1/2</sup>, as demais foram superiores a esse valor, mostrando que os métodos de sinterização em etapas pode influenciar de maneira positiva na tenacidade do material.

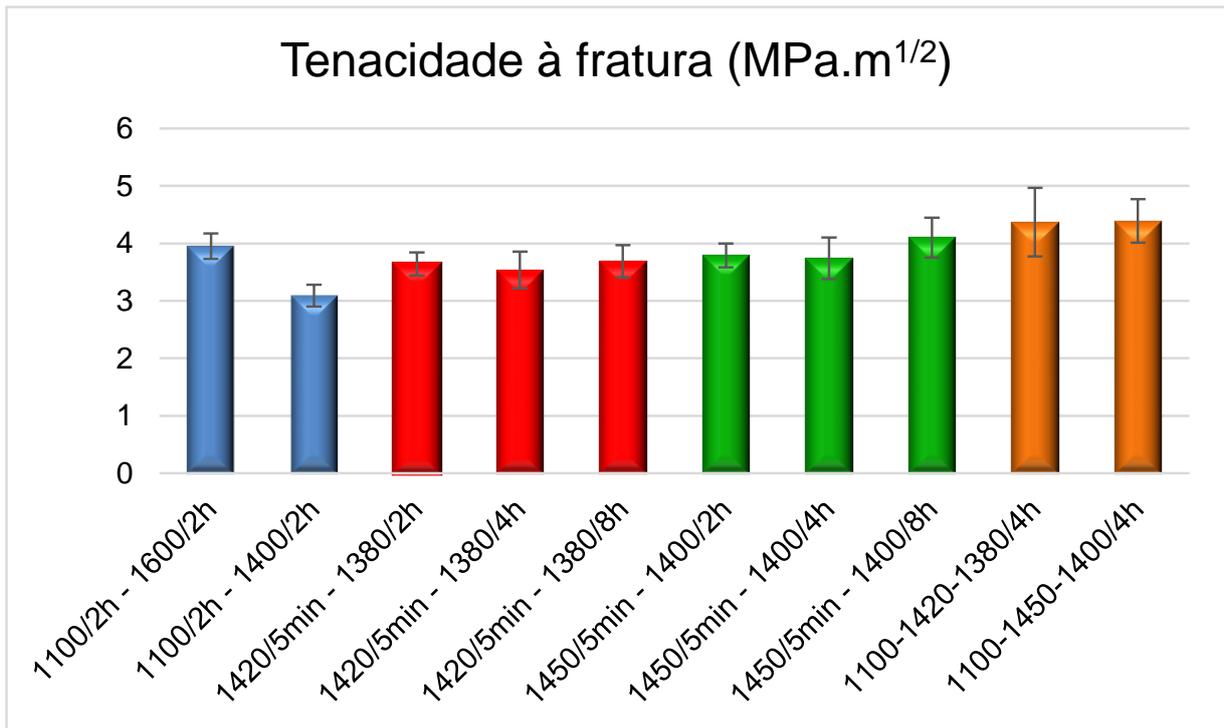


Figura 4: Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas em etapas.

Os melhores resultados da tenacidade à fratura foram das amostras sinterizadas em três etapas, alcançando 4,37 MPa.m<sup>1/2</sup> para a condição de 1100°C/2h-1420°C/5min-1380°C/4h e 4,39 MPa.m<sup>1/2</sup> para a condição de 1100°C/2h-1450°C/5min-1400°C/4h.

## CONCLUSÃO

O refinamento do tamanho de grão da matriz de alumina foi conseguido através da sinterização em etapas, sendo que a condição de 1450°C-1400°C/8h foi a que apresentou melhores resultados de densidade e tamanho de grão.

A inserção de mais um patamar, na sinterização em três etapas não apresentou grandes melhorias em relação ao tamanho de grão e a densidade, quando comparada com a sinterização em duas etapas.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- (1) BOTTINO, M. A. et al. Implantodontia estética – o desenvolvimento de um novo pilar cerâmico. **ImplantNews**. v. 2, n. 6, 2005. Disponível em: <[http://www.wilcos.com.br/wilcos/pilar/bottino\\_ed\\_6\\_V\\_2.pdf](http://www.wilcos.com.br/wilcos/pilar/bottino_ed_6_V_2.pdf)>. Acesso em: 01 jul. 2012.
- (2) CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composites**. London: Chapman & Hall, 1993, 423p.
- (3) CONDER, R.J.; PONTON, C. B.; MARQUIS, P.M. Processing of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites. In: FREER, R. **Nanoceramics**. London: The Institute of Materials, 1993, p.105-115. (British ceramic proceedings).
- (4) CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 29, p. 1245-1255, 2009.
- (5) CHEN, I-W. Grain boundary kinetics in oxide ceramics with the cubic fluorite Crystal structure and its derivatives. **Interface Science**. v.8. p.147-156, 2000.
- (6) LIN, F. J. T.; DE JOUGHE, L. C.; RANAMAN, M. N. Initial coarsening and microstructural evolution of fast-fired and MgO-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 80, n. 11, p. 2891-2896, 1997.
- (7) LIN, F. J.; DE JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M.N. Microstruture refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 80, p.2891-2896, 1997.
- (8) CHEN, I. W.; WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**. v. 404, p. 168-171, 2000.
- (9) WRIGHT, G.J.; YEOMANS, J. A. Three-step sintering of constrained yttria stabilised zirconia layers and its effect on microstructure and gas permeance. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 29, p.1933-1938, 2009.
- (10) OJAIMI, C. L.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; PALLONE, E. M. J. A. Evolução microestrutural de nanocompósitos alumina-zirconia. In: 56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Curitiba, PR, 2012. Anais... São Paulo, ABC, 2012, p. 2676-2687. Ref. 18-007.
- (11) WANG, C. J.; HUANG, C. Y.; WU, Y. C. Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics. **Ceramics International**. v. 35, n. 4, p. 1467-1472, 2009.
- (12) CASELLAS, D. et al. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 143-144, p. 148-152, 2003.
- (13) CASELLAS, D. et al. Fracture toughness of zirconia-alumina composites. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. v. 17, p. 11-20, 1999.

## **EFFECT OF DIFFERENT CURVES SINTERING ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15VOL% $\text{ZrO}_2$**

### **ABSTRACT**

Among the processing variables, controlling grain growth is one of the most important, due to the strong relationship with the mechanical properties. One option to adjust a microstructure with controlled grain size and high density is the sintering steps, to be a simple and inexpensive process. Another option is the addition of nanometric inclusions, which retard the grain growth of the matrix. In this work, the effect of sintering steps on the microstructure and properties of nanocomposites of alumina-15 vol% of nano- zirconia was studied. The pressed samples were sintered at different sintering curves. The characterization of the sintered bodies was made by X-ray diffraction, measurements of density and grain size, Vickers hardness and fracture toughness. The results showed that the sintering steps allows you to control the final microstructure of the nanocomposite and affects its mechanical properties.

*Keywords: Nanocomposite, alumina, zirconia, sintering steps.*