

Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando produção de nanocompósitos de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3

(Dispersion of nanoparticles of ZrO_2 for the production of ZrO_2 nanocomposites in Al_2O_3 matrix)

J. J. Pierril¹, S. C. Maestrelli¹, E. M. J. A. Pallone², R. Tomasi¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa
Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

²Engenharia e Ciência dos Materiais, PPG, Universidade S. Francisco
R. Alexandre R. Barbosa, 45, Centro, Itatiba, SP 13251-900

Resumo

Sistemas de materiais nanoestruturados são mais comumente definidos como aqueles que contêm pelo menos uma característica microestrutural com dimensões nanométricas (até 150 nm). O interesse em nanocompósitos de matriz cerâmica está associado à melhoria nas propriedades mecânicas e ao desgaste. Dispersões de pequenas quantidades de inclusões de zircônia nanométrica em corpo cerâmico de matriz de alumina, propiciam pelo menos um efeito benéfico: inibir o crescimento de grãos durante a sinterização. Um problema enfrentado para essa dispersão é decorrente da tendência das partículas nanométricas formarem aglomerados. Neste trabalho foram utilizados dois procedimentos distintos de dispersão da zircônia na matriz de alumina. A zircônia foi adicionada nas proporções volumétricas de 1%, 3% e 5%. Amostras foram conformadas por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática. Após sinterização, foi determinada a densidade aparente e realizada a caracterização microestrutural das amostras. Os resultados mostram significativa diferença na dispersão das nanopartículas de ZrO_2 resultante dos dois procedimentos empregados, sendo que a melhor dispersão aumenta o efeito de refino na microestrutura e permite a obtenção de maior densificação pelo processo de sinterização sem aplicação de pressão.

Palavras-chave: alumina, zircônia, nanocompósitos.

Abstract

Nanostructured materials systems have at least one microstructural characteristic with nanometric dimensions (up to 150 nm). The interest on nanocomposites with ceramic matrix can be associated to the improvement of mechanical properties and wear resistance. Dispersion of the small quantities of zirconia provides at least one benefit: the inhibition of grain growth during sintering. One problem related to the dispersion process is the tendency of powder agglomeration. In this work different dispersion procedures of nanometric powders of zirconia in the alumina matrix were investigated. These powders were dispersed (1, 3 and 5% vol) in an alumina matrix. The samples obtained were uniaxial and isostatic pressed, sintered and characterized by measurements of their physical and microstructural properties. The results showed that the improved dispersion of the zirconia particles leads a refinement of the microstructure and densification upon pressureless sintering.

Keywords: alumina, zirconia, nanocomposites

INTRODUÇÃO

Cerâmicas de alumina são essencialmente utilizadas como materiais estruturais devido ao seu elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao desgaste e ao ataque químico e estabilidade a elevadas temperaturas. Entretanto, algumas propriedades, tais como a baixa tenacidade à fratura e, para cerâmicas de alumina mais comuns (microestruturas mais grosseiras) baixa resistência à flexão, limitam sua gama de aplicações [1]. Compósitos de matriz de alumina com inclusões nanométricas têm sido estudados, apresentando bons resultados de propriedades mecânicas [2-5].

Em nanocompósitos de alumina-SiC, a melhoria das propriedades mecânicas é atribuída aos campos de tensão residual e outros mecanismos de tenacificação como microtrincamento, ramificações e deflexão de trincas [4].

Para compósitos de alumina-zircônia com inclusões micrométricas de zircônia, os mecanismos de tenacificação são, dependendo das dimensões das inclusões, a tensão induzida por transformações tetragonal-monoclínica das inclusões em torno da trinca que propaga e o microtrincamento [6]. Entretanto, em se tratando da inclusão de partículas nanométricas de zircônia, nenhum dos dois mecanismos anteriores devem ocorrer. Esses nanocompósitos são ainda

pouco estudados e o efeito das inclusões nanométricas ainda é pouco conhecido. Trabalhos recentes [5, 7] têm mostrado que o efeito das inclusões nanométricas de zircônia na matriz de alumina é a inibição do crescimento de grãos, o que favorece um aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito. Todavia, a presença de zircônia em alumina dificulta a densificação durante a sinterização. A inibição de crescimento de grãos também tem sido observada com inclusões nanométricas de SiC [8].

Outro problema que se observa na literatura é a dificuldade de dispersão das partículas nanométricas de zircônia na matriz de alumina, particularmente por métodos de mistura mecânica [9-11]. A obtenção de microestruturas em que as inclusões de zircônia aparecem como grãos individuais, onde aglomerados de duas ou mais dessas inclusões estão ausentes são obtidas através de métodos químicos ou sol-gel, como a mistura à suspensão de alumina de soluções diluídas de alcóxido de zircônio. No presente trabalho, foram utilizados dois procedimentos de mistura mecânica de uma zircônia nanométrica comercial a um pó de alumina, sendo que um deles permitiu a obtenção da completa dispersão. Assim, amostras similares quanto à origem dos pós permitem comparar o efeito de diferentes graus de dispersão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados como matérias-primas, pó comercial de Al_2O_3 (pureza 99,995%, diâmetro médio de partícula 0,2 μm e área superficial específica 13,6 m^2/g , tipo AKP-53, Sumitomo Chemical Co., Japão) e ZrO_2 nanométrica (pureza 99,9%, monoclinica, com tamanhos de partículas primárias 60 a 100 nm, área superficial específica 20 a 30 m^2/g , densidade 5,89 g/cm^3 , Nanostructured Materials Inc.). O pó de ZrO_2 foi caracterizado por difração de raios X (difratômetro Siemens, modelo 5100 com radiação $Cu K\alpha$), determinação de distribuição de tamanho de partículas (Sedigraph 5100, Micromeritics), área superficial específica (BET, Gemini 2370, Micromeritics) e análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução, FEG XL30, Phillips, e por microscopia eletrônica de transmissão (MET), Phillips CM120, a 120 kV.

Foram utilizados dois procedimentos de dispersão do pó de zircônia nanométrica na matriz de Al_2O_3 :

A - seguindo procedimento de mistura convencional estabelecido em trabalho anterior [7], consistiu em misturar o pó de zircônia à alumina em proporções de 1%, 3% e 5% em volume num moinho de bolas convencional (utilizando-se bolas de zircônia com 3 mm de diâmetro) por 24 h em suspensão de álcool anidro com 0,2% do defloculante PABA (ácido 4-amino benzóico), 0,5% do lubrificante ácido oléico e relação bolas/material de 5:1 em massa. O mesmo processamento foi aplicado ao pó de alumina sem adição de zircônia.

B - consistiu em se preparar uma suspensão da ZrO_2 por meio de moagem tradicional em moinho de bolas (bolas de ZrO_2 com 3 mm de diâmetro) utilizando-se 0,5% de

defloculante PABA em meio alcoólico e relação de bolas/pó de 4:1 em massa. Após 12 h de moagem, a barbotina resultante foi separada dos meios de moagem e reservada. Simultaneamente, foi preparada uma suspensão de Al_2O_3 em meio alcoólico com 0,2% de PABA e relação de bolas/pó de 5:1 durante 1 h em moinho de bolas. A esta suspensão, sob agitação, foi adicionada, por meio de gotejamento, quantidades calculadas da suspensão de ZrO_2 previamente preparada para obter as proporções em volume de 1%, 3% e 5% de ZrO_2 com relação à alumina. A suspensão final foi então misturada em moinho de bolas convencional por 22 h, seguindo a adição de 0,5% de ácido oléico - como estabelecido em trabalho anterior [7] - misturando-se a suspensão por mais 2 h.

Nota-se que o procedimento A é similar à maioria dos procedimentos convencionais de mistura mecânica de pós cerâmicos, com resultados satisfatórios amplamente relatados para pós micrométricos e sub-micrométricos. Por outro lado, não existem modelos que permitam prever a eficiência relativa de diferentes procedimentos de mistura, de modo que o procedimento B foi estabelecido a partir da hipótese de melhor dispersão seria possível com a desaglomeração e preparação de suspensões defloculadas separadas dos pós.

As misturas obtidas pelos dois procedimentos foram secas na temperatura ambiente, sob fluxo de ar e sob agitação dos frascos de moagem abertos e separados dos meios de moagem por peneiramento em malha #80. Com os pós obtidos, foram conformados corpos de prova em forma de cilindros com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 5 mm de altura, por meio de prensagem uniaxial a 50 MPa, seguida de prensagem isostática a 200 MPa. Foi determinada a densidade a verde dos corpos de prova. Após calcinação a 500 °C por 3 h ao ar, as amostras foram sinterizadas ao ar a 1500 °C durante 2 h com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. Após sinterização foi determinada a densidade aparente pelo método de Arquimedes.

Os corpos de prova foram cortados diagonalmente e as superfícies de corte polidas, atacadas termicamente a 1450 °C por 30 min. A microestrutura assim revelada foi analisada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução em um microscópio Philips - XL30-FEG, utilizando imagem de elétrons retro-espalhados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra o difratograma de raios X do pó de zircônia utilizado no presente trabalho. Pelo método da fórmula de Scherrer, determinando-se o alargamento dos picos de difração do pó de zircônia, foi calculado um tamanho de cristalitos de 27 nm.

A Tabela I apresenta os valores de tamanho de partículas, dado pelo diâmetro esférico equivalente para massa acumulada de 50% (D_{50}) e a área superficial específica (ASE) do pó de zircônia.

Tanto o tamanho de cristalitos (27 nm) como a ASE e o diâmetro esférico equivalente relativo à ASE (50 nm) são

razoavelmente próximos do tamanho de partículas primárias que se observa na Fig. 2. Por outro lado, o valor de D_{50} , mesmo estando abaixo do limite de validade para método de medida utilizado (por sedimentação), pode ser interpretado

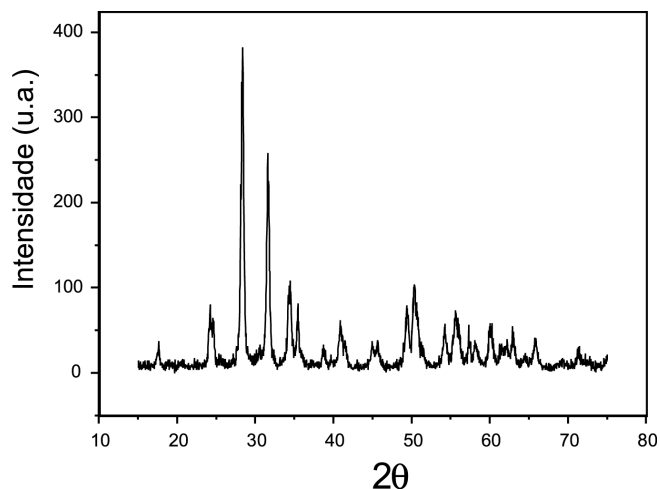


Figura 1: Difratoograma de raios X do pó de zircônia utilizada no trabalho.

[Figure 1: X-Ray diffraction pattern of the zirconia powder used in this work.]

como uma indicação de que as partículas primárias não se encontram completamente dispersas na suspensão de ensaio. Ainda na Fig. 2, observa-se que o pó de zircônia, como recebido, encontra-se na forma de aglomerados. São esses aglomerados que precisam ser eliminados nos processos de moagem e mistura com a alumina.

A Tabela II a seguir mostra os valores de densidade a verde (D_v) e densidade aparente (DA) das amostras obtidas através dos procedimentos A e B, com 0, 1, 3 e 5% de ZrO_2 em volume, dadas em porcentagem das densidades teóricas (DT) das respectivas composições. Observa-se que as amostras obtidas por ambos procedimentos apresentaram elevada

Tabela I - Valores de distribuição média de tamanho de partículas (D_{50}) e da área superficial específica ($A.E.$) do pó de zircônia estudado no trabalho.

[Table I - Values of mean size distribution (D_{50}) and specific surface area of the zirconia powder studied in this work]

| Amostra | D_{50} (nm) | A.E. (m^2/g) |
|--------------------|---------------|------------------|
| Zircônia comercial | 100,00 | 19,99 |

Tabela II - Densidade a verde (D_v) e densidade aparente (DA) das amostras obtidas por meio dos procedimentos A e B.

[Table II - Green density (D_v) and apparent density (DA) of the samples obtained by the procedures A and B.]

| Amostra | Procedimento A | | | | Procedimento B | | | |
|---|----------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 3 | 5 | 0 | 1 | 3 | 5 |
| Porcentagem de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 | | | | | | | | |
| D_v (% DT) | 60,55 | 60,70 | 63,08 | 63,40 | 60,95 | 60,76 | 64,48 | 64,10 |
| DA (% DT) | 99,10 | 98,45 | 97,90 | 97,10 | 99,60 | 98,93 | 98,35 | 97,96 |

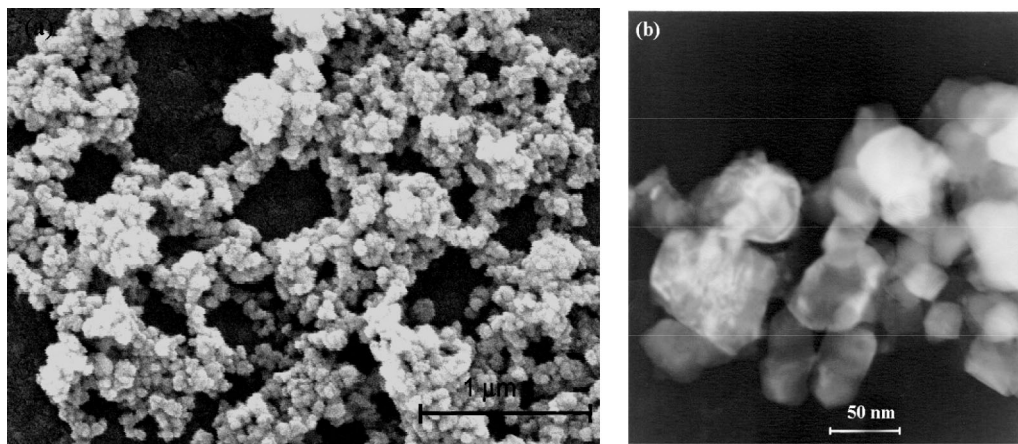


Figura 2: Micrografias MEV (a) e MET (b) do pó de zircônia utilizado neste trabalho.

[Figure 2: SEM (a) and TEM (b) micrographs of the zirconia powder used in this work.]

densidade a verde, sendo um pouco superiores às obtidas com o procedimento B. Isso pode ser um primeiro resultado da maior eficiência no processo de desaglomeração dos pós e distribuição mais homogênea das partículas de zircônia na matriz de alumina. Observa-se também que quanto maior o teor de zircônia adicionado, maior a densidade a verde, o que pode ser atribuído à presença da zircônia nanométrica ocupando parte dos vazios antes existentes na amostra de alumina pura, melhorando o empacotamento do pó.

No que concerne os valores de densidade aparente, o procedimento B permitiu a obtenção de amostras mais densas quando comparadas à literatura [7] e às amostras análogas obtidas pelo procedimento A. Observa-se também o esperado efeito do teor de zircônia sobre a densidade aparente. Apesar da zircônia possuir dimensão nanométrica, o aumento do teor desta zircônia na matriz de alumina exige uma maior temperatura de sinterização; assim, uma vez sinterizadas na mesma temperatura, é esperado que amostras com maior teor de zircônia apresentem menor densidade, como mostrado em diferentes relatos apresentados na literatura [5, 7-9, 11].

A Fig. 3 mostra as microestruturas obtidas através de MEV das amostras com 3% de zircônia obtidas, respectivamente, (a) pelo procedimento A e (b) pelo procedimento B. As micrografias obtidas com aumento baixo com relação ao

tamanho original das partículas primárias de zircônia dão destaque aos aglomerados de zircônia, que aparecem como regiões ou pontos branco. É evidente a melhor dispersão das partículas de zircônia bem com a maior homogeneidade da microestrutura na amostra obtida com o procedimento B.

Na Fig. 4 pode-se comparar as micrografias das amostras de (a) alumina pura e (b) com 1% de ZrO_2 , obtidas pelo procedimento B. Observa-se o efeito das inclusões de zircônia atuando como inibidor do crescimento de grãos de alumina mesmo para esse baixo teor de zircônia; para amostras de alumina pura o tamanho médio de grãos está em torno de 1,18 μm ; ao adicionar 1% de zircônia em alumina, o tamanho médio de grãos diminui para 0,68 μm . As Figs. 5 (a) e (b) mostram as micrografias das amostras de alumina com 1% e 3% de ZrO_2 obtidas pelo procedimento B. Estas micrografias vêm a confirmar o efeito de ancoramento (“pinning”) dos contornos de grãos de alumina pela presença de inclusões de zircônia. Observa-se não apenas nessas últimas, mas em todas as micrografias mostradas que as inclusões estão localizadas nos contornos de grãos, sendo que muitas delas encontram-se nos pontos triplices. Esse efeito já foi bem descrito na literatura [8], para o caso de inclusões de carbeto de silício. No presente caso, uma diferença significativa é que as inclusões de zircônia permanecem sempre nos

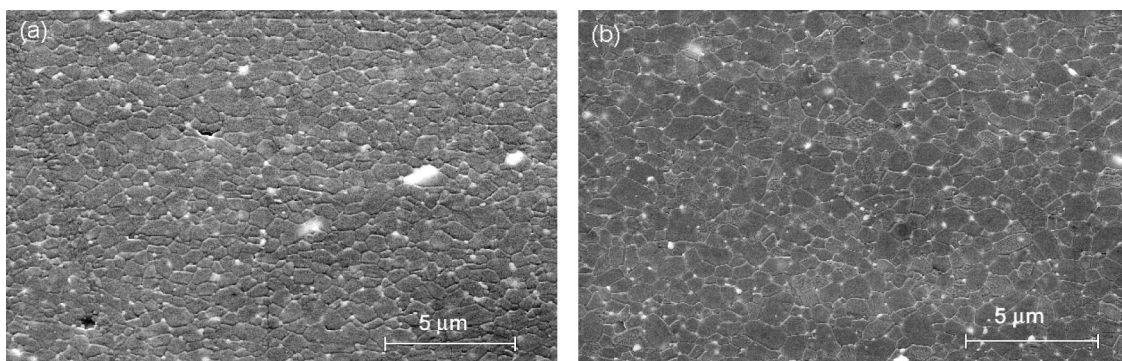


Figura 3: Micrografias MEV dos compostos obtidos com 3% de ZrO_2 nanométrica através do (a) procedimento A e (b) do procedimento B.

[Figure 3: SEM micrographs of the composites with 3% of nanometric ZrO_2 obtained by (a) procedure A and (b) procedure B.]

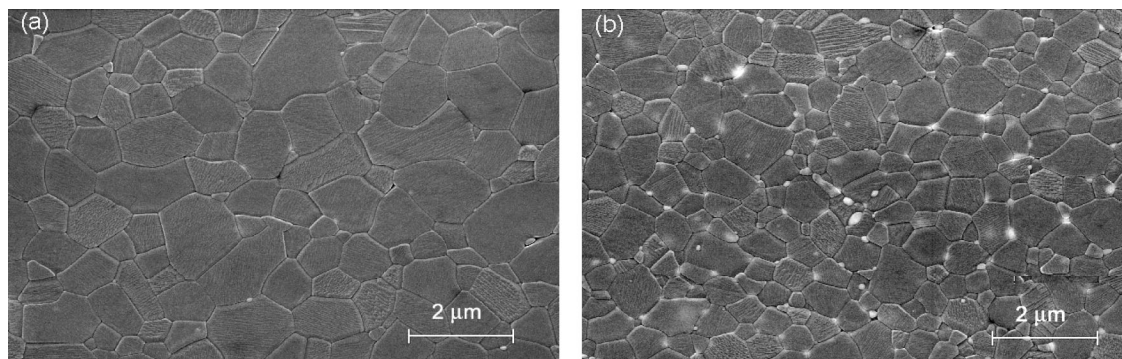


Figura 4: Micrografias MEV das amostras de (a) alumina pura e (b) com 1% de ZrO_2 obtidas pelo procedimento B.

[Figure 4: SEM micrographs of the samples of (a) pure alumina and (b) with 1% of ZrO_2 obtained by the procedure B.]

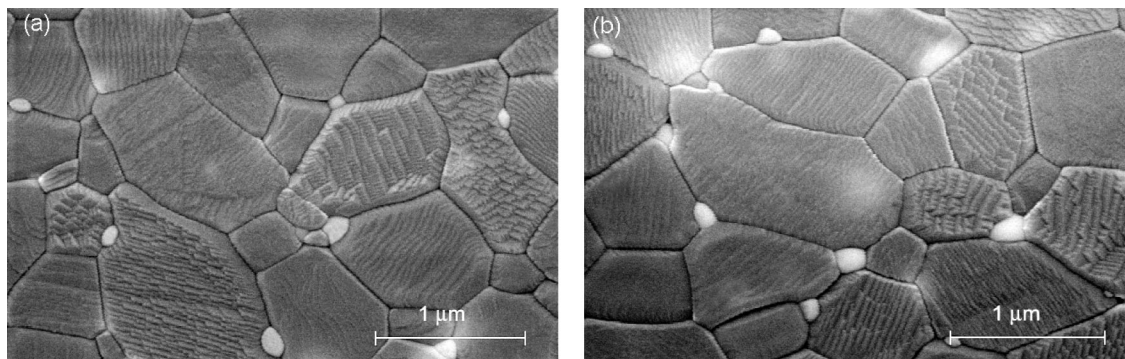


Figura 5: Micrografias MEV das amostras de alumina com (a) 1% e (b) com 3% de ZrO_2 obtidas pelo procedimento B. [Figure 5: SEM micrographs of the alumina samples with (a) 1% and (b) 3% of ZrO_2 obtained by the procedure B.]

contornos de grãos durante o processo de sinterização. Como ocorre crescimento de grãos, mesmo que controlado pela presença das inclusões e estas também aparecem com dimensões maiores que as inclusões originais, é possível que os mecanismos que controlam o efeito dessas inclusões sobre o processo de crescimento de grãos seja diferente dos observados para as inclusões de carbeto de silício.

CONCLUSÕES

O procedimento proposto, combinando a desaglomeração dos pós de alumina e de zircônia separadamente, por moagem em moinho de bolas, preparação de suspensões alcoólicas defloculadas desses pós e mistura das suspensões, permitiu a obtenção de uma dispersão homogênea e completa das partículas nanométricas de zircônia na matriz de alumina. Esse resultado, em termos de homogeneidade, é apenas comparável com os obtidos por processos de dispersão química relatados na literatura. É notória a influência das inclusões de zircônia nanométrica no crescimento de grãos de alumina durante a sinterização. A presença de pequenas quantidade de zircônia (1% em volume) é suficiente para promover uma inibição do crescimento de grãos de alumina, permitindo ao mesmo tempo que o processo de sinterização sem aplicação de pressão possa resultar em altas densidades finais. Isso mostra que a utilização de pequenas quantidades de inclusões nanométricas de zircônia pode ser uma solução interessante para a obtenção de corpos de alumina com microestrutura mais refinada homogênea, mais próxima à obtida por prensagem à quente, com os já esperados resultados de aumento da resistência mecânica e da resistência ao desgaste. Apesar de ocorrer uma diminuição da sinterabilidade com o aumento do teor de inclusões de zircônia, esse efeito não é tão pronunciado, sugerindo que

uma otimização com relação ao teor de zircônia pode levar a melhorias de propriedades decorrentes dessa fase, como mostrado na literatura [1, 5, 9].

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] P. G. Rao, M. Iwasa, T. Tanaka, I. Kondoh, T. Inoue, Scripta Mater. **48** (2003) 437-441.
 - [2] K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn. **99** (1991) 974-982.
 - [3] K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino, MRS Symposium Proceedings, v. 286, ed. S. Lomarneni, J. C. Parker e G. J. Thomas, Boston (1992) 405-412.
 - [4] M. Sternizke, J. Eur. Ceram. Soc. **17** (1997) 1061-1082.
 - [5] G. J. Liu, H. B. Qiu, R. Todd, R. J. Brook, J. K. Guo, Mater. Res. Bull. **33** (1998) 281-288.
 - [6] A. G. Evans, A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc. **63** (1980) 241.
 - [7] J. J. Pierri, R. Tomasi, V. Trombini, S. C. Maestrelli, E. M. J. A. Pallone, Anais do 15^o Cong. Bras. Eng. Ci. Mater., Natal, RN (2002) p.1446-51.
 - [8] L. C. Stearns, J. Zhao, M. P. Harmer, J. Eur. Ceram. Soc. **10** (1992) 473-477.
 - [9] W. H. Tuan, R. Z. Chen, T. C. Wang, C. H. Cheng, P. S. Kuo, J. Eur. Ceram. Soc. **22** (2002) 2827-2833.
 - [10] D. Casellas, M. M. Nagl, L. Llanes, M. Anglada, J. Mater. Proc. Techn. **143-144** (2003) 148-152.
 - [11] S. Deville, J. Chevalier, G. Fantozzi, J. F. Bartolomé, J. Requena, J. S. Moya, R. Torrecillas, L. A. Diaz, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (2003) 2975-2982.
- (Rec. 01/07/04, Ac. 29/09/04)