

“Spark plasma sintering” (SPS) de nanocompósitos de Al_2O_3 - ZrO_2

(Spark plasma sintering (SPS) of Al_2O_3 - ZrO_2 nanocomposites)

V. Trombini¹, E. M. J. A. Pallone², Z. A. Munir³, R. Tomasi¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, SP, Brasil

²Universidade de S. Francisco, PPG, Engenharia e Ciência dos Materiais, Itatiba, SP, Brasil

³Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Davis, CA, USA

Resumo

Uma alternativa mais recente para a sinterização de cerâmicas nanocristalinas é a sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* - SPS). Esse processo permite a utilização de temperaturas mais baixas e tempos muito menores, comparado com a sinterização convencional, produzindo alta densificação com pequeno crescimento de grãos. Nesse trabalho pós de alumina contendo 5%vol de inclusões de zircônia nanométrica foram sinterizados utilizando o método SPS em temperaturas variando de 1250 a 1400 °C, com diferentes tempos de patamar, visando a obtenção de materiais densos e com microestrutura nanométrica. Os corpos de prova obtidos foram analisados através da determinação da densidade aparente, microscopia eletrônica de varredura e microdureza Vickers. Os resultados mostraram o efeito das diferentes condições de sinterização na microestrutura, sendo que as melhores condições foram obtidas usando uma temperatura de 1300 °C e tempo de patamar de 2 min, condições estas que possibilitaram a obtenção de amostras com microestrutura refinada com tamanho de grão próximos ao tamanho das partículas do pó inicial e valores de microdureza de aproximadamente 22 GPa.

Palavras-chave: spark plasma sintering, alumina, ZrO_2 , nanocompósito.

Abstract

A recent alternative to sintering nanometric ceramics is Spark Plasma Sintering – SPS. This process permits the sintering at lower temperatures and short times producing materials with density near the theoretical density with small grain sizes. In this work alumina powder with well dispersed 5%vol addition of nanometric zirconia inclusions were obtained and sintered using SPS method by heating to temperatures ranging from 1250 to 1400 °C and different holding times were applied to determine the best condition for obtaining dense material with minimal grain growth. The samples were characterized by apparent density measurement, high-resolution SEM, and microhardness. The results show microstructural evolution for different sintering temperatures and holding times and the effect of inclusions on the alumina matrix grain growth, which is related to the results of densification under SPS conditions. Using the SPS method it was possible to obtain samples with full density at 1300 °C and holding time of 2 min with homogeneous microstructure, and microhardness near 22 GPa.

Keywords: spark plasma sintering, alumina-zirconia, nanocomposites.

INTRODUÇÃO

A sinterização de pós nanométricos com densidades próximas a densidade teórica, sem o crescimento indesejado de grãos continua até hoje um desafio, sendo que nenhum avanço significativo foi apresentado nos últimos anos [1]. A produção de materiais cerâmicos nanoestruturados densos é feita principalmente pela densificação de pós nanométricos, uma vez que rotas alternativas apresentam aplicabilidade limitada para esses materiais [1-4]. Quando as técnicas convencionais de sinterização são utilizadas, as altas temperaturas necessárias para a densificação dos materiais cerâmicos resultam no crescimento indesejado dos grãos, prejudicando assim suas propriedades finais [5, 6]. Outro problema encontrado na sinterização de pós nanométricos é a presença de aglomerados, que contribuem para o crescimento de grão durante a sinterização levando a obtenção de uma

matriz não uniforme [4]. O forte interesse pela obtenção de materiais cerâmicos com microestruturas homogêneas e refinadas, está no fato de que esse tipo de microestrutura leva a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas daquelas apresentadas por esses mesmos materiais, com microestruturas mais grosseiras [5, 6].

Para superar o problema do crescimento de grão durante o processo de sinterização de materiais nanométricos, várias técnicas não convencionais vêm sendo propostas. Dentre elas destaca-se a utilização de inibidores de crescimento de grão [7], densificação sob alta pressão [5, 6] e compactação com pulso magnético [8]. Apesar de algumas dessas técnicas terem apresentado sucesso houve uma grande dificuldade na reprodutibilidade desses resultados. Sendo assim o processo ideal seria aquele que permitisse a utilização de pós aglomerados típicos dos pós nanométricos com uma boa reprodutibilidade dos resultados.

Uma alternativa mais recente para a sinterização de cerâmicas nanocrystalinas é a sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* - SPS) [9, 10]. Esse processo permite a utilização de temperaturas mais baixas e tempos menores, produzindo densificação com pequeno crescimento de grãos [9]. A técnica de SPS foi utilizada para sinterizar nanocompósitos de alumina contendo 5%vol de SiC e apresentou excelentes resultados, uma vez que foi possível obter compactos densos utilizando curtos tempos de sinterização e uma temperatura, 200 °C menor do que as utilizadas na prensagem a quente [11]. No caso da alumina monolítica, a utilização de sinterização por plasma tornou possível a obtenção de amostras com microestruturas com tamanho homogêneo de grãos, maiores densidades e excelentes propriedades mecânicas [12].

O método de sinterização por plasma, SPS, é similar ao método de prensagem a quente, nesse método o pó é prensado uniaxialmente em um molde de grafite e pulsos de voltagem com altas correntes são aplicados diretamente no molde e no pó. O pó é aquecido pela descarga entre as partículas e pela corrente através do molde de grafite. Devido às descargas, as superfícies das partículas são ativadas e purificadas e um fenômeno de auto-aquecimento é gerado entre as partículas e assim, a transferência de calor e de massa ocorre rapidamente [9, 10]. O processo de SPS é caracterizado pela alta eficiência térmica devido ao aquecimento direto do molde de grafite e do pó a ser sinterizado pela passagem de altas correntes alternadas. O processo SPS oferece várias vantagens em relação aos processos convencionais, tais como, prensagem a quente (HP), prensagem isostática a quente (HIP) e sinterização sem pressão seguida de prensagem isostática a quente, incluindo a facilidade de operação, alta velocidade de sinterização, alta reprodutibilidade, segurança e confiabilidade, além de apresentar menor consumo energético, que é em torno de um

terço a um quinto menor do que nos processos apresentados acima [9]. Devido às vantagens apresentadas por essa técnica é esperado que ocorra um aumento no uso do processo de SPS na fabricação de vários materiais, tais como: compostos intermetálicos, cerâmicas reforçadas com fibras, compósitos de matriz metálica e materiais nanocrystalinos, os quais são difíceis de sinterizar utilizando métodos convencionais [9]. A Fig. 1 apresenta a configuração típica do sistema SPS.

No processo de prensagem a quente convencional o principal fator que promove densificação é o aquecimento gerado por uma resistência elétrica, e o fluxo plástico dos materiais devido à aplicação de pressão. No caso do processo de sinterização por plasma além desses fatores existe também a aplicação direta da corrente elétrica. O pulso de corrente alternada, aplicado diretamente no molde de grafite e na amostra pode gerar: (1) *Spark Plasma*, (2) pressão de impacto pela geração do plasma, (3) aquecimento Joule e (4) difusão por campo elétrico. A Fig. 2 apresenta um esquema de como pode ser o fluxo dos pulsos de corrente através das partículas do pó [10].

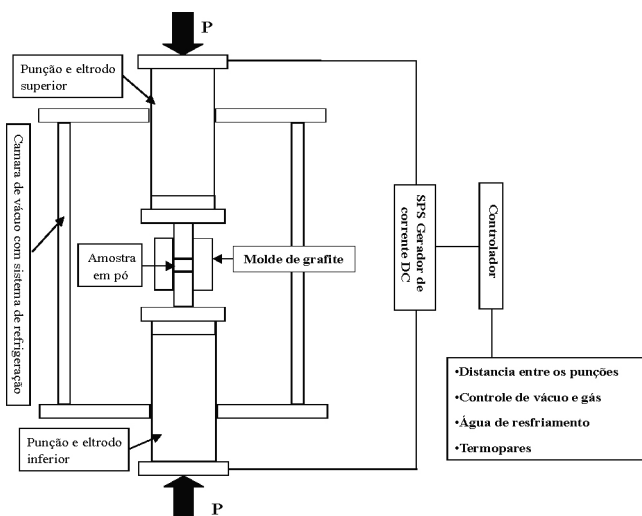


Figura 1: Configuração típica do sistema de *Spark Plasma Sintering* (SPS) [9].

[Figure 1: Schematic drawing illustrating the features of an SPS apparatus [9].]

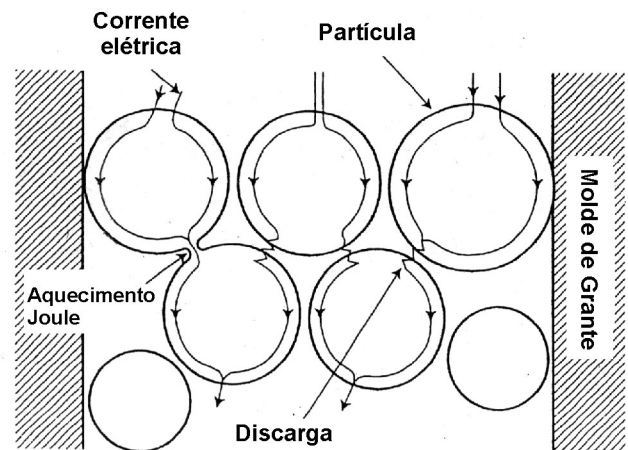


Figura 2: Fluxo dos pulsos de corrente através das partículas do pó [10].

[Figure 2: Pulse flow of current through of particle of powder [10].]

No presente trabalho amostras de alumina contendo 5%vol de inclusões nanométricas de zircônia foram sinterizadas utilizando-se o método de sinterização por plasma (SPS), com o intuito de verificar a evolução microestrutural dos nanocompósitos devido à presença das inclusões e ao método de sinterização, foram realizados alguns ensaios variando-se tempo e temperatura de sinterização [13-18].

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção do nanocompósito foram utilizadas como matérias primas pós comerciais de Al_2O_3 (pureza de 99,995%, diâmetro médio de partícula de 0,2 μm e área superficial específica de 13,6 m^2/g , AKP-53, Sumitomo Chemical Co., Japão) e ZrO_2 nanométrica (pureza de 99,9%, monoclinica, com tamanhos de partículas primárias de 60 a 100 nm, área superficial

específica de 20 a 30 m²/g, densidade de 5,89 g/cm³, produzido por Nanostructured Materials Inc.).

Foi preparada uma suspensão da ZrO₂ por meio de moagem tradicional em moinho de bolas, utilizando-se 0,5% de defloculante PABA em meio alcoólico e relação de bolas/pó de 5:1 em massa. Esta suspensão foi misturada à Al₂O₃ em solução alcoólica por meio de moinho de bolas durante 24 h contendo como aditivos 0,2% de PABA e 0,5% de ácido oléico. Após secagem da mistura em fluxo de ar comprimido, o pó que seria sinterizado utilizando SPS, recebeu um pré-tratamento a uma temperatura de 300 °C ao ar por 2 h, para a eliminação dos componentes orgânicos, oriundos da moagem e dos aditivos de processamento. Os pós de alumina contendo 5% vol de inclusões nanométricas de ZrO₂ foram densificados na forma de discos com diâmetro de 19 mm, utilizando-se a técnica de SPS, com taxa de aquecimento de 200 °C/min, pressão de 50 MPa variando-se a temperatura entre 1250 e 1400 °C para a obtenção da temperatura ideal de sinterização. O monitoramento, das temperaturas de sinterização foi realizado utilizando-se um pirômetro ótico, o qual medeia a temperatura na parede do molde de grafite. O molde de grafite utilizado e o efeito do aumento de temperatura podem ser observados na Fig. 3. Uma vez obtida a temperatura adequada para a sinterização dos nanocompósitos,

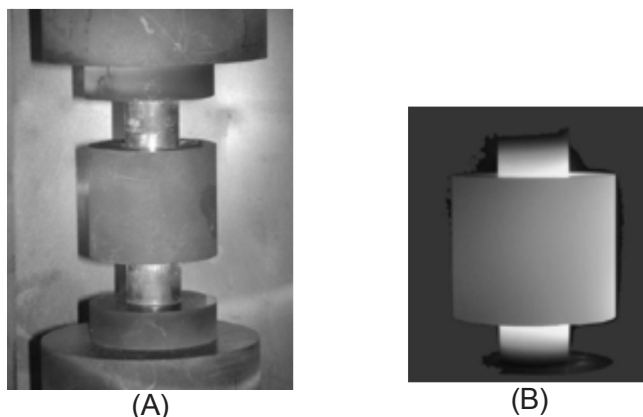


Figura 3: Molde de grafite utilizado na sinterização dos corpos de prova (a) antes do início da sinterização e (b) durante o processo de sinterização.

[Figure 3: Graphite die used in SPS (a) before sintering and (b) during the sintering process.]

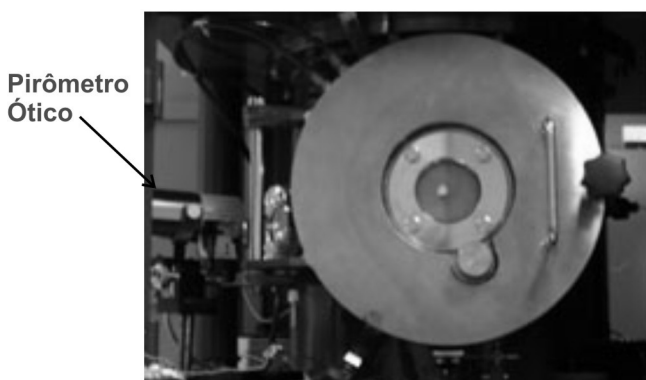


Figura 4: Câmara do equipamento de SPS.
[Figure 4: SPS chamber.]

variou-se o tempo de patamar, para o estudo do efeito das inclusões na inibição do crescimento de grãos. O equipamento de *Spark Plasma Sintering* utilizado foi da marca Dr. Sinter modelo SPS – 1050 Sumitomo Corporation, Japão. Na Fig. 4 podemos ver a câmara do equipamento de Spark Plasma Sintering e o pirômetro ótico utilizado no monitoramento da temperatura na parede do molde.

As variáveis de sinterização foram avaliadas pela caracterização das amostras obtidas principalmente pela medida de densidade aparente calculada pelo método de Archimedes, sendo que os resultados serão apresentados em forma de percentual de densidade teórica. Em seguida as amostras foram fraturadas e analisadas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura de alta resolução em um microscópio Philips - XL30-FEG. Algumas das amostras obtidas foram polidas em pasta de diamante com granulometria de 9 a 1 µm e submetidas a ensaios de microdureza Vickers para tanto foi utilizado um equipamento BUEHLER modelo 1600-6300.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta os valores de tamanho de partículas, dado pelo diâmetro esférico equivalente para massa acumulada de 50% (D50) e a área superficial específica (ASE) do pó de zircônia nanométrico utilizado.

Tanto a ASE como o diâmetro esférico equivalente relativo

Tabela I - Valores de distribuição média de tamanho de partículas (D50) e da área superficial específica (ASE) do pó de zircônia.

[Table I - Values of mean particles size and surface area (SA) from zirconium powder.]

Amostra	D ₅₀ (nm)	ASE (m ² /g)
Zircônia comercial	100	19,99

a ASE (50 nm), são razoavelmente próximos do tamanho de partículas primárias que se observa nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV e microscopia eletrônica de transmissão (MET), mostrado na Fig. 5. Por outro lado, o valor de D50, mesmo estando abaixo do limite de validade para método de medida utilizado (por sedimentação), pode ser interpretado como uma indicação de que as partículas primárias não se encontram completamente dispersas. Na Fig. 5, observa-se também que o pó de zircônia, como recebido, encontra-se na forma de aglomerados. São esses aglomerados que precisam ser eliminados nos processos de dispersão e mistura com a alumina.

A Fig. 6 apresenta a micrografia de alumina com 5% vol de inclusões nanométricas de zircônia sinterizadas por SPS, a uma temperatura de 1300 °C/2 min, com pressão de 50 MPa, onde foi possível observar as partículas de ZrO₂ (pontos claros) bem dispersas na matriz de alumina sem a formação de aglomerados grandes, evidenciando a eficiência do método de dispersão e secagem utilizado no trabalho. Os

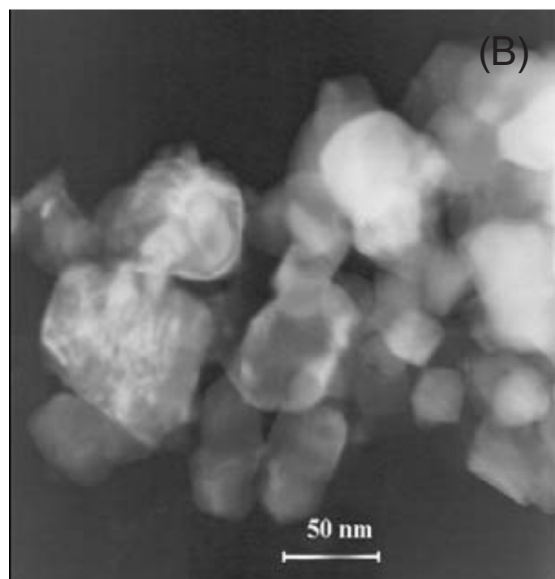
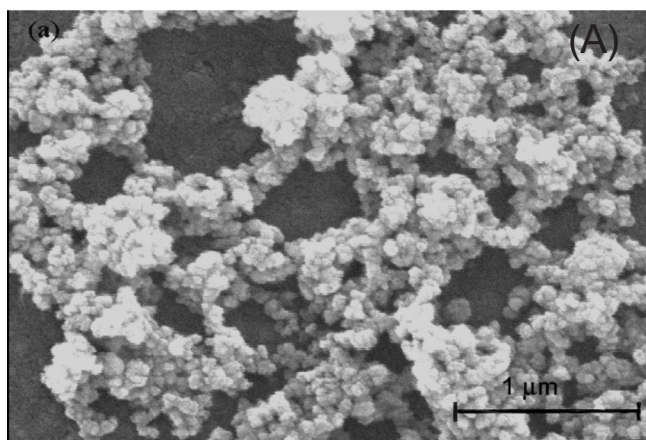


Figura 5: Micrografias (A) MEV e (B) MET do pó nanométrico de zircônia.

[Figure 5: Micrographs of ZrO_2 nanometric powder (A) SEM and (B) TEM.]

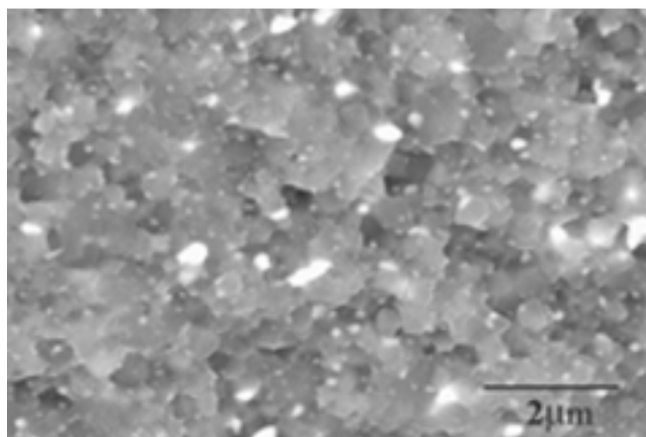


Figura 6: Micrografia de alumina com 5% vol de inclusões nanométricas de zircônia sinterizadas por SPS a uma temperatura de 1300 °C/2 min, com pressão de 50 MPa.

[Figure 6: Micrograph of Al_2O_3 5%vol ZrO_2 sintered by Spark Plasma Sintering at 1300 °C/2 min with pressure of 50 MPa.]

resultados encontrados de homogeneidade das fases, para os nanocompósitos de alumina zircônia, foram semelhantes àqueles encontrados em materiais obtidos pelo método de dispersão química mencionado na literatura [16-18].

A Tabela II apresenta os valores de densidade aparente para os nanocompósitos de alumina com 5%vol de ZrO_2 sinterizados por SPS.

Tabela II - Temperatura x densidade aparente das amostras de alumina com 5%vol de ZrO_2 sinterizadas por SPS com patamar de 2 min e pressão de 50 MPa.

[Table II - Temperature x apparent density of Al_2O_3 with 5vol% of ZrO_2 sintered by SPS with holding time of 2 min and pressure of 50 MPa.]

Alumina com 5%vol de ZrO_2	
Temperatura (°C)	Densidade Aparente (%DT)
1250	85,6
1300	99,5
1350	100
1400	100

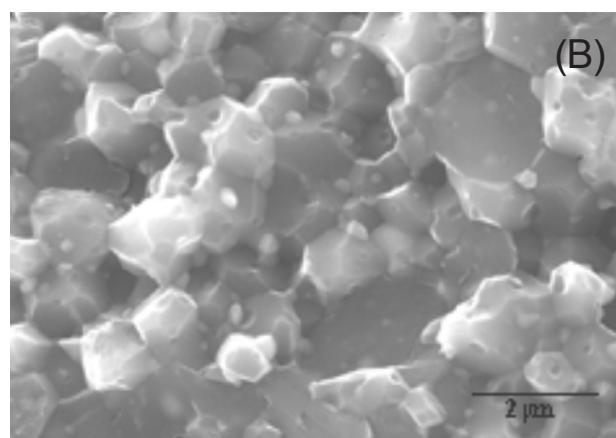
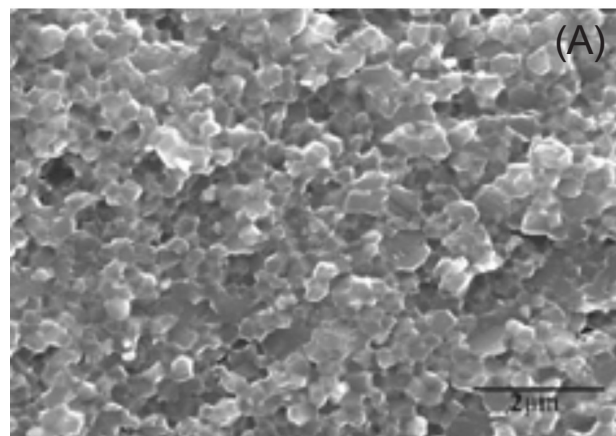


Figura 7: Micrografias das amostras de alumina com 5% vol de inclusões nanométricas de zircônia sinterizadas por SPS com temperatura de (A) 1300 °C/2 min e (B) 1400 °C/2 min, com pressão de 50 MPa.

[Figure 7: Micrographs of Al_2O_3 5%vol ZrO_2 sintered by Spark Plasma Sintering at (A) 1300 °C/2 min and (B) 1400 °C/2 min, with pressure of 50 MPa.]

Observa-se que foi possível a obtenção de amostras com densidades próximas as densidades teóricas usando temperatura de 1300 °C e patamar de 2 min. Comparando com os métodos tradicionais de sinterização sem pressão, a temperatura utilizada foi de aproximadamente 200 °C inferior as temperaturas tradicionalmente utilizadas [12, 13].

A Fig. 7 (A) e (B) apresenta, respectivamente, as micrografias das amostras de alumina com 5%vol de inclusões nanométricas de zircônia sinterizadas por SPS à 1300 °C e 1400 °C com patamar de 2 min e pressão de 50 MPa, onde pode ser observado o forte efeito do crescimento de grãos da alumina, com o aumento de temperatura. Na Fig. 7(a) observar-se que não ocorreu crescimento de grãos, pois o tamanho dos grãos da matriz de alumina se manteve muito próximo ao tamanho das partículas iniciais do pó de alumina, o qual era de aproximadamente 0,2 µm. Na Fig. 7(b), quando a temperatura de sinterização foi aumentada, ocorreu o crescimento indesejado dos grãos, apresentando resultados semelhantes àqueles obtidos para o mesmo material sinterizado pelo método convencional, como pode ser observado na Fig. 8.

A Tabela III apresenta a densidade aparente das amostras de alumina contendo 5%vol de ZrO₂, sinterizadas por SPS à 1300 °C com diferentes tempos de patamar e pressão de 50 MPa. Uma vez que o patamar de 2 min foi suficiente para

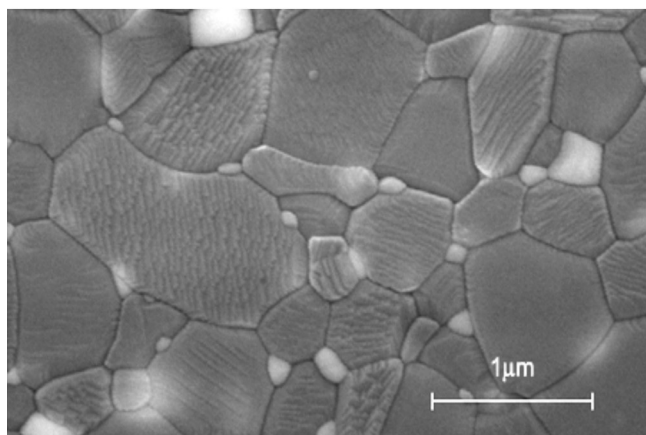


Figura 8: Micrografia das amostras de alumina com 5%vol de inclusões nanométricas de zircônia sinterizada pelo método convencional a 1500 °C/1 h. (%DT= 97,96).

[Figure 8: Micrograph of Al₂O₃ 5%vol ZrO₂ densified using conventional pressureless sintering at 1500 °C/1 h. (%TD= 97.96).]

Tabela III - Patamar x Densidade aparente das amostras de alumina com 5%vol de ZrO₂ sinterizada por SPS a 1300 °C.

[Table III - Holding time x apparent density of Al₂O₃ with 5vol% of ZrO₂ sintered by SPS at 1300 °C.]

Alumina com 5%vol de ZrO ₂	
Patamar (min)	Densidade Aparente (%DT)
7	100
12	100
17	100

a obtenção de amostras com densidade final próxima da densidade teórica, variou-se o tempo de patamar para verificar o efeito deste no crescimento de grãos da matriz.

A Fig. 9 (A) e (B) apresenta, respectivamente as micrografias das amostras de alumina com 5%vol de inclusões nanométricas de zircônia sinterizadas por SPS a 1300 °C por 7 min e 17 min, com pressão de 50 MPa. Como apresentado na literatura [12] para a alumina monolítica o aumento do tempo de patamar não levou a um aumento excessivo do tamanho de grãos do nanocompósito. No entanto como observado anteriormente na Fig. 7 (A) e (B) o aumento da temperatura levou ao crescimento dos grãos, efeito esse semelhante àqueles apresentados pela alumina monolítica, onde observou-se que acima de uma temperatura chamada de temperatura crítica, mesmo para curtos tempos de patamar ocorre o crescimento exagerado dos grãos de alumina [12].

Outro resultado interessante que pode ser observado na Fig. 9 é a homogeneidade microestrutural proporcionada pelo método de SPS.

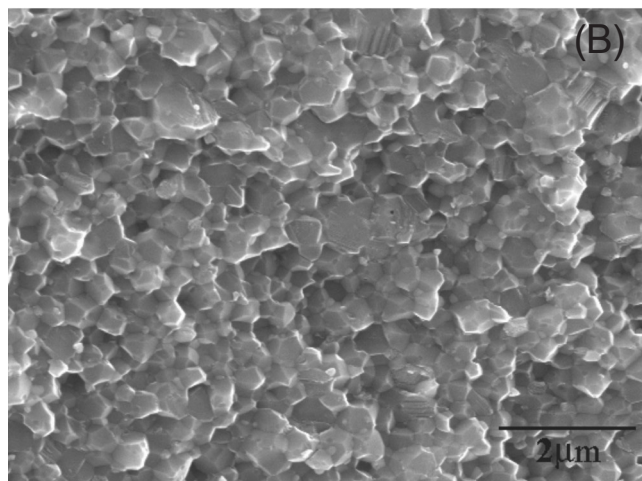
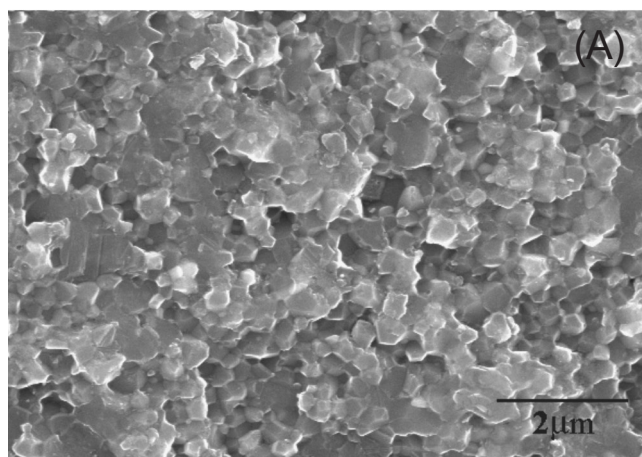


Figura 9: Micrografias das amostras de alumina com 5%vol de inclusões nanométricas de zircônia sinterizadas via SPS com temperatura de 1300 °C por (A) 7 min e (B) 17 min, com pressão de 50 MPa.

[Figure 9: Micrographs of Al₂O₃ 5vol% ZrO₂ sintered by Spark Plasma Sintering at 1300 °C for (A) 7 min and (B) 17 min, with pressure of 50 MPa.]

Na Tabela IV são apresentados os valores de microdureza Vickers para as amostras de alumina com 5%vol de ZrO₂ sinterizadas em diferentes temperaturas e com diferentes tempos de patamar. A presença das partículas de zircônia nanométrica na matriz de alumina aliada a técnica de sinterização por plasma tornou possível a obtenção de amostras com valores de dureza de aproximadamente 22 GPa, 2 GPa superior ao da alumina pura que foi em torno de 20 GPa. No entanto para a mostra sinterizada a 1400 °C, onde ocorreu crescimento dos grãos o valor da microdureza foi menor, evidenciando mais uma vez a forte influência do tamanho de grãos da matriz nas propriedades finais desses nanocompósitos.

Tabela IV - Microdureza Vickers das amostras de alumina com 5%vol de ZrO₂ sinterizadas por SPS.

[Table IV - Vickers Microhardness of Al₂O₃ with 5vol% of ZrO₂ sintered by SPS.]

Alumina com 5%vol de ZrO ₂		
Temperatura/tempo de patamar (°C/min)/min	Densidade Aparente (%DT)	Microdureza Vickers (MPa)
1300/2	99	22,29 ± 0,51
1400/2	100	19,32 ± 0,61
1300/7	100	21,33 ± 0,70
1300/17	100	22,71 ± 0,75

CONCLUSÕES

Os procedimentos propostos, 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 dispersão homogênea e completa das partículas nanométricas de zircônia na matriz de alumina. O processo de Spark Plasma Sintering se mostrou uma excelente técnica na sinterização de nanocompósitos cerâmicos. Foi possível a obtenção de amostras com densidades próximas a densidade teórica, com microestruturas bem homogêneas e com tamanho de grãos semelhantes ao tamanho das partículas iniciais do pó com temperatura de sinterização de 1300 °C, temperatura essa 200 °C inferior àquela utilizada tradicionalmente e com tempo total de queima de aproximadamente 1 h. A presença das partículas de zircônia nanométrica na matriz de

alumina aliada à técnica de sinterização por plasma tornou possível a obtenção de amostras com valores de dureza de aproximadamente 22 GPa.

AGRADECIMENTOS

FAPESP e CNPq pelo auxílio financeiro e a University of California – Davis.

REFERÊNCIAS

- [1] U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, Z. A. Munir Scripta Mater. **54** (2006) 823.
 - [2] H. Gleiter, 2nd Int. Conf. Nanostructured Mater., Stuttgart, Germany (1994) 3.
 - [3] A. L. Greer, Mater. Sci. Forum. **269-272** (1998) 3.
 - [4] C. Suryanarayana, Bull. Mater. Sci. **1** (1994)307.
 - [5] K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn. **99** (1991) 974.
 - [6] K. Niihara, A. Nakahira, T. Sekino, In: MRS Symp. Proc., Boston **286** (1992) 405.
 - [7] V. V. Srdic, M. Winterer, H. Hahn, J. Am. Ceram. Soc. **83** (2000) 1853.
 - [8] V. Ivanovi, S. Paranin, V. Khrustov, A. Medvedev, A. Shtol'ts, Key Eng. Mater. (2002) 203.
 - [9] M. Tokia, J. Soc. Powder Metallurgy of Japan **30** (1993) 790.
 - [10] M. Tokita, in Proc. 2000 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, Japan (2000) 729.
 - [11] L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. K. Miyamoto, Y. Nishikawa, D. D. L. Torre, J. Eur. Ceram. Soc. **19** (1999) 609.
 - [12] R. S. Mishra, A. K. Mukherjee, Mater. Sci. Eng. **A287** (2000) 178.
 - [13] K. Yamazaki, S. H. Risbud, H. Aoyama, K. J. Shoda, Mater. Proc. Tech. **56** (1996) 955.
 - [14] B. Fegley, P. White, H. K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc. **68** (1985) C-60.
 - [15] R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe, Nature **258** (1975) 703.
 - [16] S. Bhaduri, S. B. Bahduri, Nanostructured Mater. **8** (1997) 215.
 - [17] G. J. Liu, H. B. Qui, R. Todd, R. J. Brook, J. K. Guo, Mater. Res. Bull. **33**, 4 (1997) 221.
 - [18] W. H. Tuan, R. Z. Chen, T. C. Wang, C. H. Cheng, P. S. Kuo, J. Eur. Ceram. Soc. **22** (2002) 2827.
 - [19] 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.
- (Rec. 30/05/2006, Ac. 29/07/2006)