

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE FORMAÇÃO DO COMPÓSITO MULLITA-ZIRCÔNIA
POR SINTERIZAÇÃO REATIVA

A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE FORMATION OF MULLITE-ZIRCONIA
COMPOSITE BY REACTIVE SINTERING

Sonia R.H.M. Castanho, Ana Lúcia E. Godoy, Maria Teresa P. Acevedo,
Sonia Maria B. da Veiga e J.O.A. Paschoal

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05347 - São Paulo - SP

RESUMO

Aumentar o desempenho das cerâmicas à base de mullita tem sido o objeto de inúmeros trabalhos, dada a grande importância tecnológica deste material.

A possibilidade de formação do composto mullita-zircônia por sinterização reativa, a partir da zirconita e alumina, tem proporcionado um aumento expressivo no desempenho termo-mecânico da mullita, além de viabilizar sua produção em bases industriais.

No presente trabalho procurou-se estudar o comportamento de densificação/reacção por ensaios dilatométricos na faixa de temperatura de 1350 a 1550°C. A evolução microestrutural bem como as fases presentes, decorrentes da sinterização reativa, foram acompanhadas por análises em microscopia óptica e eletrônica de varredura e por difratometria de raios X.

Foi também avaliada a influência da distribuição do tamanho de partículas na cinética de densificação/reacção, na microestrutura final e na resistência ao choque térmico, processando a massa inicial em diferentes condições de moagem.

ABSTRACT

Improvements in properties of mullite base ceramics has been the objective of many attempts, specially since it is a tecnologically important material.

The possibility of obtaining mullite-zirconia composites by reactive sintering, with zircon and alumina as the starting material, has given rise to significant increase in the thermo-mechanical behavior of mullite, besides permitting its production on an industrial scale.

In this paper the densification behavior in the temperature range 1350 - 1550°C has been studied by dilatometry. The changes in the microstructure as well as the phases present due to reactive sintering have been investigated by optical and scanning electron microscopic analysis and X-ray diffactometry.

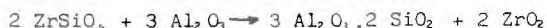
The influence of particle size distribution on the densification/reaction microstructure and thermal shock resistance have been evaluated by processing the initial mass under varying grinding conditions.

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de mulita ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$), embora sejam de uso corrente na indústria cerâmica, tem sido recentemente objeto de estudo em muitos Centros de Pesquisas, onde procura-se relacionar processo, microestrutura e propriedades. Desta forma, tem se alcançado um aumento significativo no desempenho termo-mecânico desses materiais.

Várias linhas de pesquisas tem sido adotadas em relação à mulita; porém, a que tem se mostrado mais promissora é a que trata da formação do composto mulita-zircônia por sinterização reativa, a partir da zirconita e alumina, por viabilizar sua produção em bases industriais. De fato, utilizando-se insumos de custo relativamente baixo (zirconita e alumina), pode-se obter via sinterização reativa a mulita reforçada com zircônia, com expressivo aumento no desempenho termo-mecânico.

Vários trabalhos foram realizados [3,4,5] com o objetivo de se estudar a formação do composto mulita-zircônia através da reação:



Entretanto, foi observado nesses estudos que a microestrutura final é difícil de ser controlada, devido a ocorrência simultânea, da reação e da sinterização. Claussen e Jahn [2] conseguiram bons resultados ao proporem para o processo, duas etapas: primeiro, a realização da sinterização a temperatura de 1450°C seguida da formação da mulita a 1550°C. Porém, este método não conduz a resultados reprodutíveis e parece ser muito susceptível às características dos materiais de partida (natureza do material, concentração de impurezas, distribuição de tamanho de partículas, etc.) [1].

Um aspecto pouco explorado nos trabalhos científicos referentes à sinterização reativa para formação do composto mulita-zircônia é a cinética da reação, particularmente, na questão da competição entre a densificação, que promove uma retração, e a reação propriamente dita, causando uma expansão no material. Este foi o principal objetivo do presente trabalho, ou seja, acompanhar a cinética da reação numa faixa de temperatura (1350 a 1550°C) onde estes dois fenômenos são competitivos. Foi avaliada também a influência da distribuição de tamanho de partículas da zirconita na cinética de reação e na microestrutura final. Finalmente, foram realizados alguns ensaios de flexão em amostras do composto submetidas a testes de choque térmico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparadas amostras a partir da mistura entre alumina (fornecida pela Metal Leve) e zirconita (fornecida pela Nucleon, tipo ALW) na forma como recebida (Z/R) e após moagem por 24 horas em moinho de bolas (Z/24). Os materiais de partida foram caracterizados, determinando-se o teor de impurezas (espectrometria de emissão e fluorescência de raios X), a distribuição de tamanho de partículas (Sedigraph) e a área de superfície específica (BET). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

As amostras foram preparadas partindo-se de duas massas:

a) alumina e zirconita Z/R, e b) alumina e zirconita Z/24; denominadas neste trabalho por AZ/R e AZ/24, respectivamente.

Os insumos foram, inicialmente, submetidos a uma etapa de mistura/homogeneização a seco, em misturador do tipo mixer, por 20 minutos, seguida de uma homogeneização em meio aquoso em moinho de bolas, com adição de 3% em peso de álcool polivinílico com ligante, por uma hora. As massas foram secas em estufa a 80°C por 5 horas e passadas em peneira 100 mesh.

As amostras foram confeccionadas na forma de pastilhas (diam. 9,8x10,0mm) e de barras (6x5x10mm) em prensa uniaxial, a uma pressão de 300 MPa.

O comportamento da reação-sinterização foi acompanhado por ensaios de dilatometria a 1350, 1400, 1500 e 1550°C durante 3 horas, utilizando-se um dilatômetro de marca Netzsch (402E), com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

As análises microestruturais foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura, a partir de amostras polidas e submetidas a ataque térmico a 1350°C por períodos de 15 a 30 minutos.

Após reação-sinterização a 1550°C, foram feitos alguns ensaios de flexão (04 pontos, velocidade do travessão de 0,1mm/min) em amostras submetidas a testes de choque térmico, a partir de 140, 250 e 350°C e resfriadas em água a 25°C.

TABELA 1: ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS DE PARTIDA

MATERIAL	Principais impurezas (µm)		Tamanho de partículas (µm)	Superfície específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃ -α	Ca: 500	Ti: 200	90% < 1,8 50% < 0,62	4,7 ± 0,1
	Si: 400	Mg: 100		
	Na: 100			
ZrSiO ₄	Fe: 75	Mg: 450	Z/R 90% < 4,9 50% < 3,9	2,3 ± 0,1
	Zn:1500	Yb: 150		
	Al:1500	Y: 300	Z/24 90% < 3,9 50% < 0,85	4,7 ± 0,1

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A formação do compósito mulita-zircônia via sinterização reativa a partir da alumina e zirconita é acompanhada de uma expansão volumétrica da ordem 4% [1], devido a baixa densidade da mulita em relação às outras fases. Por outro lado, ocorre, simultaneamente, uma retração do material, como consequência do processo de sinterização. Este comportamento antagônico (expansão volumétrica X retração) pode muito bem ser registrado em ensaios dilatométricos. Neste caso, a curva dilatométrica representa a variação dimensional resultante do processo de sinterização (retração) e da formação do compósito (expansão).

A figura 1 apresenta os resultados da análise dilatométrica realizados a partir das amostras AZ/R e AZ/24. Observa-se que a densificação tem início em torno de 1200°C, independente do tamanho de partículas.

As amostras AZ/24 (menor tamanho de partículas) apresentam uma taxa de densificação superior quando comparada às amostras AZ/R.

A figura 1a mostra que, aumentando a temperatura e mantendo-a constante a 1350°C por 4 horas, ocorre apenas retração; Na figura 1b, observa-se que o comportamento de retração das amostras é bastante distinto. A amostra AZ/R sofre uma retração no aquecimento até aproximadamente 1430°C seguida de uma acentuada expansão, mesmo quando mantida a temperatura de 1450°C por 4 horas. Por outro lado, a curva referente a amostra AZ/24, na figura 1b, descreve uma retração até 1450°C, seguida de um patamar nesta temperatura com o aumento do tempo.

A expansão observada na curva referente à amostra AZ/R (figura 1b) representa a reação entre zirconita e alumina para formação do composto, com início em torno de 1430°C, e indica que, nas condições realizadas, a taxa de reação (expansão) foi superior à taxa de densificação (retração). Com a amostra AZ/24, observou-se um patamar a 1450°C, indicando uma condição de equilíbrio entre os dois fenômenos, sem variação dimensional significativa mesmo após 4 horas. Portanto, a maior reatividade da zirconita desta amostra proporcionou uma maior taxa de densificação em relação à amostra AZ/R.

A figura 1c mostra que, com aquecimento até 1500°C, o comportamento da amostra AZ/R foi análogo ao da figura 1b. A amostra AZ/24 apresenta uma retração até 1450°C, seguida de uma expansão e novamente retração, indicando que, nos primeiros 30 minutos a 1500°C, houve um predomínio da taxa de reação sobre a taxa de densificação.

A figura 1d ilustra um comportamento análogo quando as amostras são aquecidas a 1550°C, com a diferença de que, após expansão, ambas as amostras apresentam uma acentuada retração, possivelmente indicando uma condição de reação completa.

Os resultados das análises de difração de raios X (figura 2) confirmaram as observações feitas a partir das curvas dilatométricas. Em amostras aquecidas a 1350°C foram identificadas apenas as fases zirconita e alumina, confirmando que, nesta temperatura, não ocorre reação entre elas.

Após tratamento a 1450°C foi possível identificar tanto os reagentes (alumina e zirconita) como os produtos (mulita e zircônia), indicando uma reação incompleta. Os resultados da difração a partir das amostras aquecidas a 1500 e 1550°C indicam que a reação foi praticamente completa, tendo sido identificadas apenas as fases zircônia (monoclinica e tetragonal) e mulita.

Na figura 3 apresenta-se algumas micrografias obtidas a partir das amostras AZ/R e AZ/24 após tratamento a 1350, 1450, 1500 e 1550°C. Na figura 3a (AZ/R-1350°C) observa-se as fases zirconita (partículas claras) e alumina (matriz). A micrografia 3c (AZ/R-1450°C) revela nitidamente os produtos da reação na interface zirconita/alumina, indicando que a reação avança da interface para o interior das partículas de zirconita. Uma microestrutura bastante distinta é obtida quando se utiliza zirconita moída (AZ/24) após tratamento a 1450°C (figura 3d). As demais micrografias, obtidas em amostras tratadas a 1500 e 1550°C, revelam partículas de zircônia numa matriz de mulita. Observa-se que o tamanho das partículas de zircônia aumenta com a temperatura (b,f) e com a diminuição do tamanho das partículas de zirconita (e,f).

O principal objetivo para a formação do composto mulita-zircônia está no aumento da resistência mecânica e ao choque térmico, proporcionado pela zircônia, que é mais efetiva quanto maior for o grau de retenção da fase zircônia tetragonal. Este, por sua vez, aumenta com a diminuição do tamanho da partícula de zircônia. Desta forma, os resultados indicam que é necessário um rígido controle da distribuição do tamanho de partículas dos insumos (alumina e zirconita), bem como da temperatura e tempo durante a sinterização reativa.

Alguns ensaios preliminares de resistência à flexão foram conduzidos, em amostras, após aquecimento a 1550°C por 3 horas, submetidas a testes de choque térmico. Os resultados indicaram que a resistência à flexão, da ordem de 110 MPa, não varia quando a diferença de temperatura no teste de choque térmico é inferior a 230°C. Com a diferença de temperatura da ordem de 350°C a resistência à flexão é da ordem de 70 MPa (figura 4). Estes estudos terão continuidade com o objetivo de se otimizar as condições da sinterização reativa, procurando desta maneira, aumentar a resistência mecânica do composto mulita-zircônia.

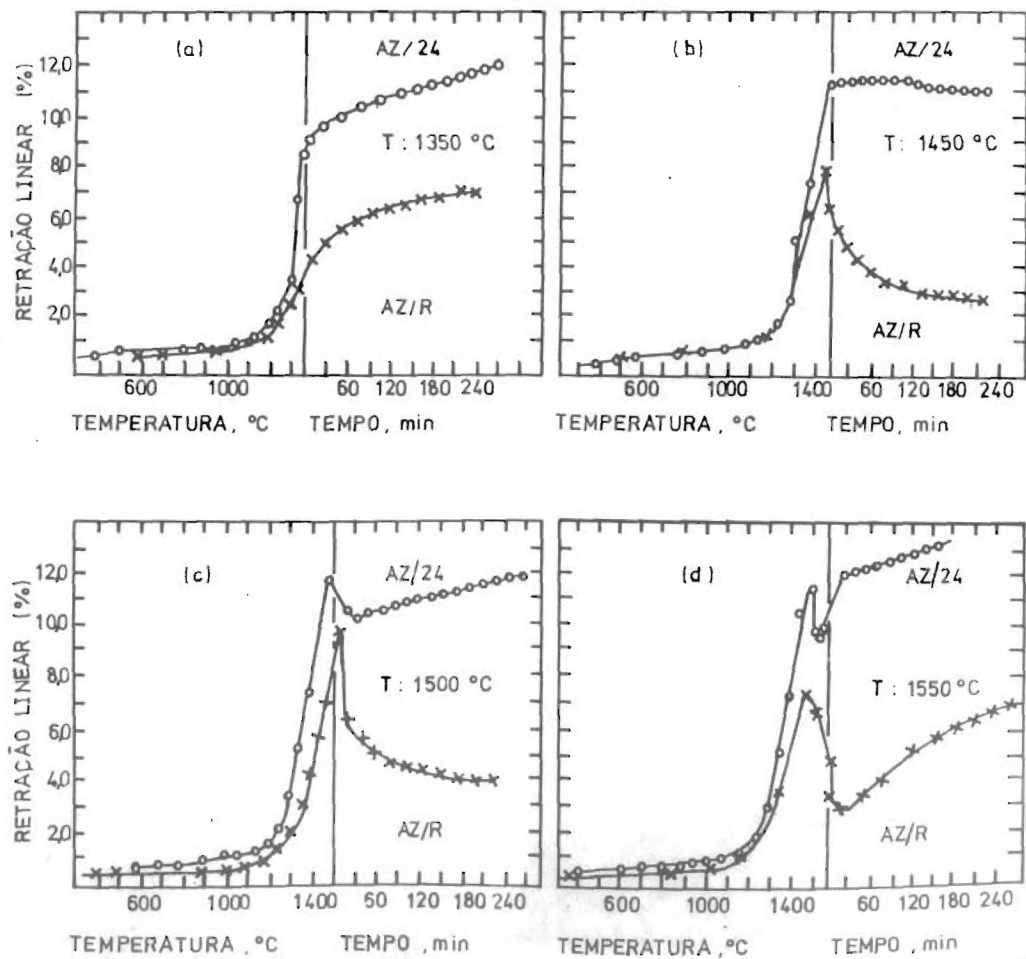


FIGURA 1: Resultados dos ensaios dilatométricos durante o aquecimento (100°C/min.) e a temperatura constante.

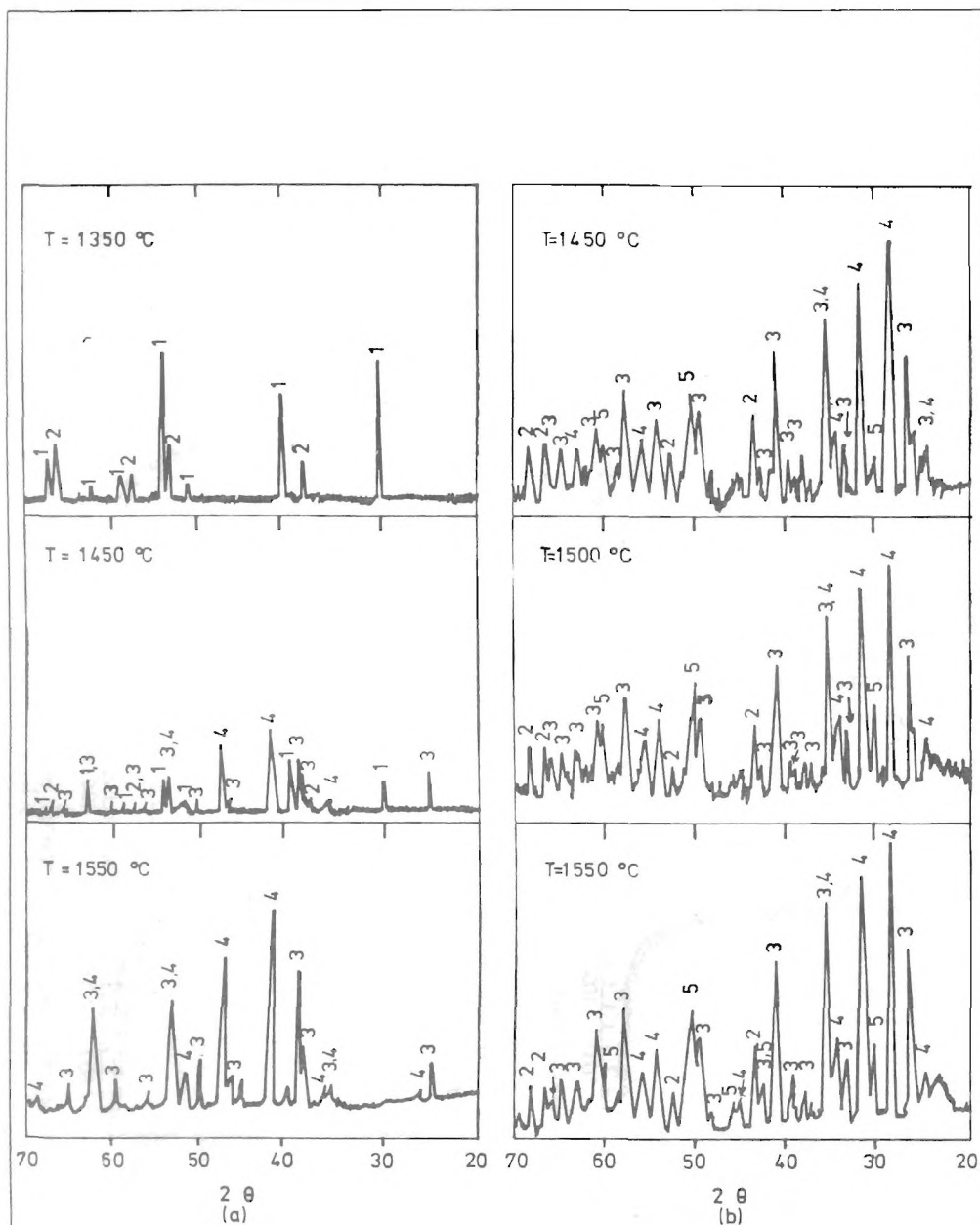
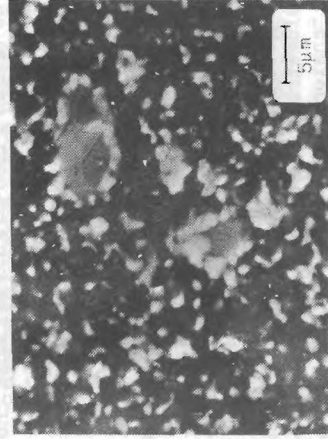


FIGURA 2: Resultados da difração de raios X
a) amostra AZ/R (radiação $K\alpha$ -cromo);
b) amostra AZ/24 (radiação $K\alpha$ -cobre)

LEGENDA: 1- zirconita;
2- alumina;
3- mulita;
4- zircônia-monoclínica;
5- zircônia-tetragonal.



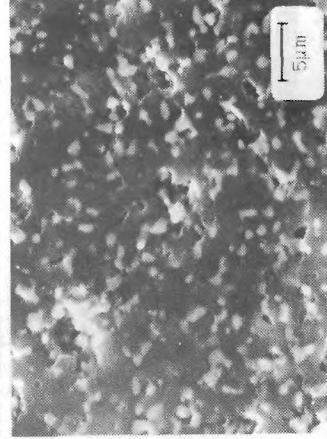
(a)



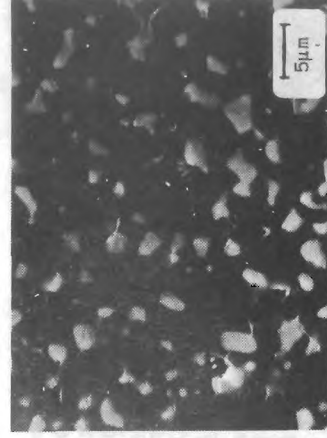
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

FIGURA 3: Micrografias obtidas após 3 horas nas seguintes temperaturas:

Amostra AZ/R a 1350°C (a), 1450°C (c) e 1550°C (e)

Amostra AZ/24 a 1500°C (b), 1450°C (d) e 1550°C (f)

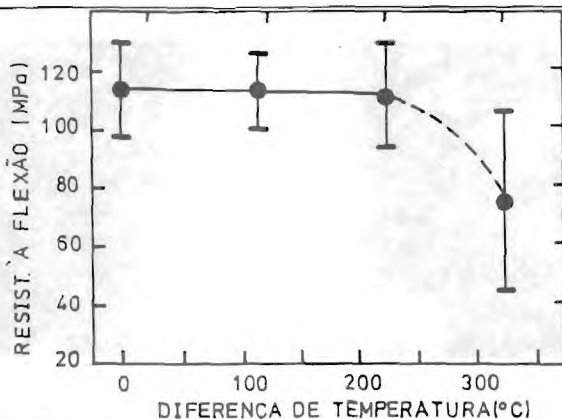


FIGURA 4: Resistência mecânica das amostras AZR/24 (1550°C/3 horas) após choque térmico

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir:

- 1) A retração se inicia próximo de 1200°C, independente do tamanho de partículas dos insumos.
- 2) A reação entre zircônia e alumina começa em torno de 1430°C e também, independente do tamanho de partículas.
- 3) Durante a sinterização reativa ocorrem simultaneamente uma retração, devido a densificação do material, e expansão volumétrica, como consequência da reação. A contribuição destas na variação dimensional da amostra depende do tamanho de partículas dos insumos e da temperatura da sinterização.
- 4) O tamanho das partículas da zircônia na matriz mullita é tanto maior quanto menor for o tamanho da zircônia e maior a temperatura da sinterização reativa.

5. REFERÊNCIAS

- [1] BOCH, P. & GIRY, J.P. Preparation and Properties of Reaction-Sintered Mullite - ZrO₂ Ceramics. *Mater.Sci.Eng.* 71:39-48, 1985.
- [2] CLAUSSEN, P. & JAHN, J. Mechanical Properties of Sintered, In Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites. *J.Am.Ceram.Soc.*, 63(3):228-9, 1980.
- [3] EMILIANO, J.V. & SEGADÃES, A.M. Reaction-Sintered Mullite-Zirconia Composites: Mechanism and Properties. *Proceedings of the 7th SIMCER/ZIRCONIA 88*, held in Bologna, Italy, dec. 1988.
- [4] ORANGE, G.O.; FANTOZZI; CAMBIER, F.; LEBLUD, G.; ANSEAU, M.R.; LERICHE, A. High temperature mechanical properties of reaction-sintered mullite/zirconia and mullite/alumina/zirconia composites. *J.Mater.Sci.* 20:2533-40, 1985.
- [5] WALLACE, J.; PETZOW, G.; CLAUSSEN, N. Microstructure and Property Development of in situ-reacted mullite-ZrO₂ composites. In: Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H., eds. *Advances in Ceramics. V.12. Science and Technology of Zirconia II.*

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Dr. A.N.Klein (UFSC) pela realização dos ensaios de dilatometria, ao Sr. A.C.Joaquim (Metal_Leve) pelas análises de MEV, à Srta. S.Silva e a Srta. I.F.Machado pelo apoio técnico.