



SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE ALUMINA, ZIRCÔNIA E TITÂNIA

C. O. Sasseron, J. Marchi, J.C. Bressiani e A.H.A. Bressiani

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 , Cidade Universitária
São Paulo, SP, Brasil, 05508-900

abressia@ipen.br

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CCTM – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais

RESUMO

Materiais densos à base de alumina, zircônia e titânia podem ser utilizados enquanto biomateriais estruturais devido às suas propriedades singulares, tais como biocompatibilidade e alta resistência mecânica. Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de sinterização destes materiais para otimizar os parâmetros de processo visando alta densidade com baixa perda de massa. Os óxidos estudados, puros ou misturas de alumina-zircônia, foram prensadas uniaxial e isostaticamente (250MPa) e sinterizadas no intervalo de temperatura de 1400°C/3h, e 1650°C/1h, em forno tipo Lindberg. A caracterização foi realizada utilizando difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: sinterização, óxidos, alumina, zircônia, titânia

INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de alumina e de zircônia, após sinterização adequada, possuem altas densidades e microestrutura controladas, tornando-se qualificadas para garantir um alto desempenho mecânico.

A alumina alfa ($Al_2O_3-\alpha$), densa e policristalina, destaca-se em função da combinação de suas propriedades de alta resistência ao desgaste, boa biocompatibilidade (bioinerte), baixo ângulo de molhamento (melhor adsorção no caso de biomateriais), além de elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica à compressão.



A zircônia na sua forma pura não é indicada para utilização como material cerâmico estrutural em razão das transformações de fases que ocorrem ao ser submetida a um ciclo de aquecimento e resfriamento, como por exemplo, durante a sua sinterização. A adição de óxidos que formam uma solução sólida com a zircônia, como o Y_2O_3 , entre outros, podem estabilizar estas fases. Desta forma as cerâmicas à base de zircônia podem ser projetadas para otimização das propriedades estruturais.

Entretanto, a seleção de um material não pode ser feita independentemente do processo de fabricação, do formato da peça e do custo agregado. A determinação de uma metodologia que avalie as propriedades finais de uma cerâmica estrutural é, porém, tão importante quanto sua própria seleção e processamento.

Algumas das características destes materiais são negativas, como por exemplo fraturas frágeis, normalmente não apresentam deformação plástica apreciável e sua resistência ao impacto é reduzida, isto é apresentam baixa tenacidade. Apesar dessas desvantagens, a alta resistência a abrasão, a inércia química e a resistência a altas temperaturas tornam essa área extremamente atrativa para futuros desenvolvimento.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de sinterização de cerâmicas à base de alumina, zircônia e titânia para otimizar os parâmetros de processo visando alta densidade com baixa perda de massa.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizados pós de:

- ◆ alumina (Al_2O_3) de diferentes procedências: A-16 SG e A-1000, Alcoa; Aop-1000 SR0M; Aop-1000 SR5M; Aop-1000 SR8M, Alcan
- ◆ zircônia (ZrO_2) (TZ3ySB, Tosoh)
- ◆ zircônia-alumina (ZA), contendo base ZrO_2 :3% em mol Y_2O_3 e 20% em massa de alumina (TZ3y20AB, Tosoh)
- ◆ titânia (TiO_2) (8141Sigma)
- ◆ alumina-zircônia (AZ), contendo base alumina A-16 com 20% em massa de zircônia (TZ3ySB, Tosoh)



A mistura alumina-zircônia (AZ) foi moída em moinho de alta energia (atritor) por 4 horas com velocidade de 400 rpm, utilizando esferas de Al_2O_3 e álcool isopropílico e seca em rotoevaporador.

As matérias primas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação da área de superfície específica, difração de raios-X e determinação do tamanho de partículas (CILAS). A área superficial dos pós foi determinada pelo método de absorção de gás (B.E.T.), utilizando gás N_2 .

Os pós e a mistura foram peneirados, prensados uniaxialmente em prensa Schulz para a obtenção de corpos de prova com 12mm de diâmetro, seguida de prensagem isostática a frio com pressão de 200 MPa e medida suas densidades a verde pelo método geométrico.

A sinterização das amostras foi realizada nas temperaturas de 1400°C com patamar de 3 horas e 1500°, 1600° e 1650°C com patamar de 1h. Após a sinterização foram medidas as densidades geométrica e hidrostática.

A densidade teórica da mistura foi calculada pela regra das misturas, fórmula A, onde ρ_t é a densidade teórica da mistura, ρ_i é a densidade de cada composto e x_i é a fração volumétrica de cada composto.

$$1/\rho_t = \sum \rho_i \cdot x_i \quad (A)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fases cristalinas

Os pós analisados não apresentaram fases secundárias como pode ser observado pelos difratogramas de raios-x apresentados na Figura 1.

A Alumina apresentou apenas fase- α e a zircônia apresentou duas estruturas cristalinas: monoclinica e tetragonal.

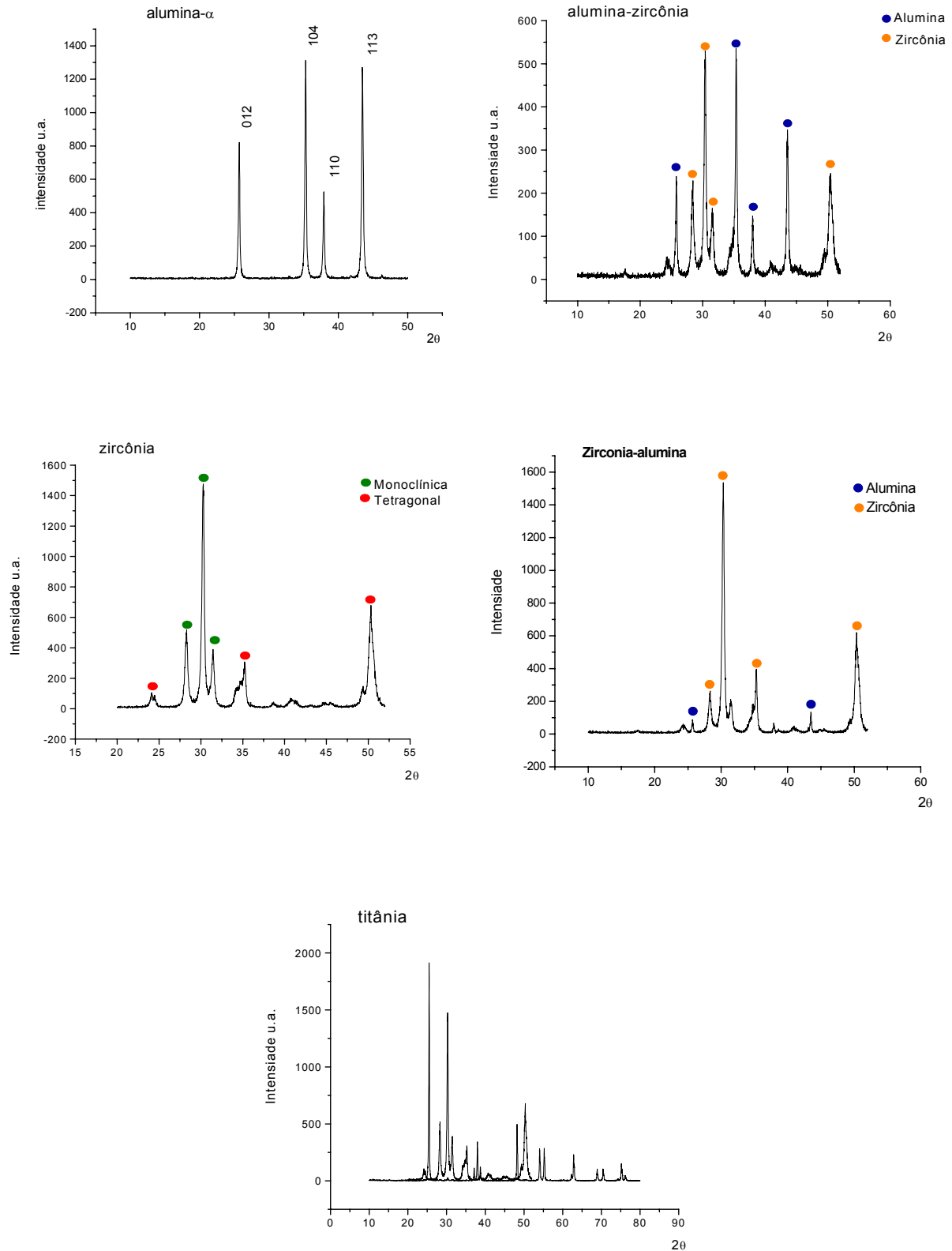


Figura 1: Difratoigramas de raios-X das amostras A-16, A-Z, ZrO₂, Z-A, TiO₂.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós estudados estão apresentadas na Figura 2.

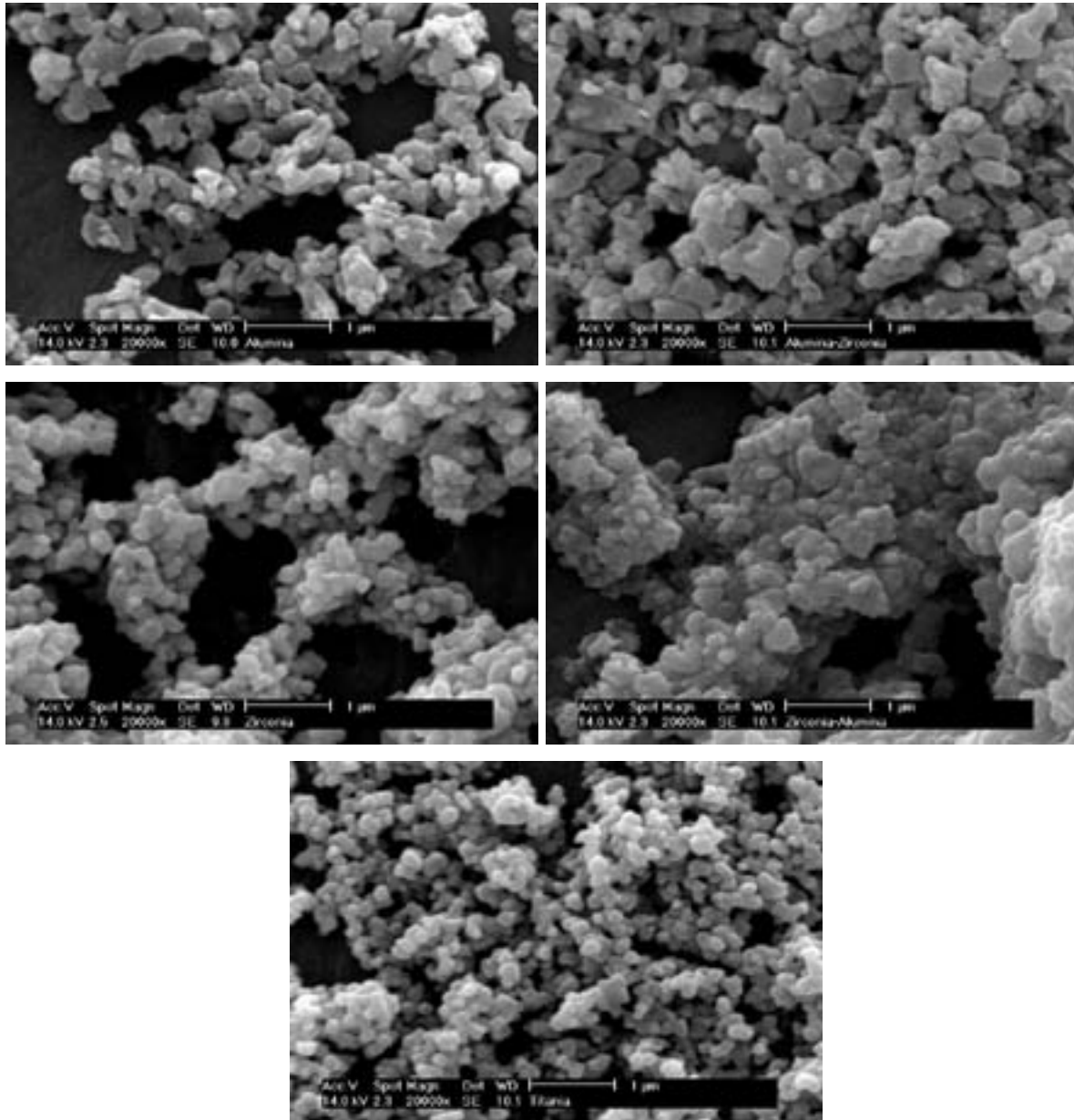


Figura 2: Micrografias dos pós de:

- a) alumina; b) alumina-zircônia; c) zircônia; d) zircônia-alumina; e) titânia

Observa-se nas amostras de alumina e zircônia uma larga distribuição granulométrica e grãos pouco arredondados, já o pó de titânia apresenta partículas arredondadas e uma distribuição granulométrica mais estreita.



Densidades a verde e área de superfície

Os resultados obtidos da porcentagem da densidade a verde e a área de superfície são apresentados na Tabela I.

Tabela I – Valores das densidades a verde, teóricas, a porcentagem da densidade a verde em relação a teórica e a área de superfície.

Amostra	Área da Superfície (m ² /g)	ρ_t (g/cm ³)	ρ_v (%)
Al ₂ O ₃	11,8	3,98	56
ZrO ₂ -Y	3,8	6,1	53
TiO ₂	10,4	4,26	50
A-Z	11,1	4,4	53
Z-A	10,0	5,6	54

A amostra de ZrO₂ apresenta baixo valor de área de superfície devido a um ligante contido em seu pó.

A densidade a verde ficou próxima dos 50% esperado, o que representa uma prensagem correta.

Distribuição de Tamanho de partículas

Na caracterização de tamanho de partículas foi empregado o método de difração a laser (CILAS). A Figura 3 apresenta o diâmetro médio das partículas por porcentagem de massa acumulada. A mistura ZA apresentou maior diâmetro médio aproximadamente 0,61 μm , a zircônia(ZrO₂) de 0,346 μm , a mistura AZ de 0,35 μm , a Alumina A-16 de 0,36 μm e a titânia (TiO₂) o menor diâmetro, 0,34 μm .

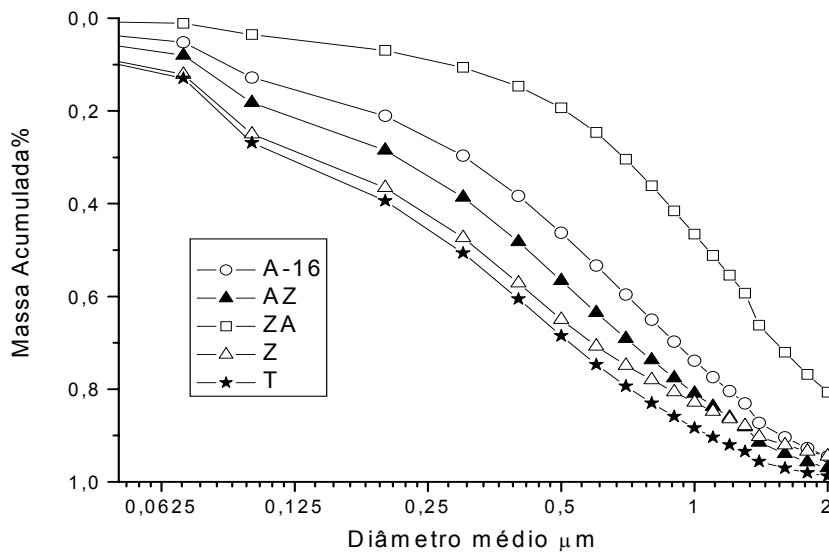


Figura 3: Diâmetro médio das partículas por porcentagem de massa acumulada dos pós das amostras.

Dilatometria

Análises dilatométricas foram realizadas utilizando taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e patamar de 1h. Para as amostras de alumina e alumina-zircônia a temperatura de patamar foi de 1650°C e para as amostras de zircônia e zircônia-alumina de 1500°C.

Os gráficos de retração linear em função da temperatura são apresentados na Figura 4.

A mistura Z-A apresenta uma densificação maior e mais baixa temperatura de retração linear que a alumina. A adição de 20% de alumina na zircônia provoca um deslocamento do início da retração para temperaturas mais baixas que a zircônia.

A mistura A-Z teve a temperatura do início de retração mais elevada que a alumina pura. A adição de 20% de zircônia na alumina eleva o início da retração para temperaturas superiores que a da alumina.

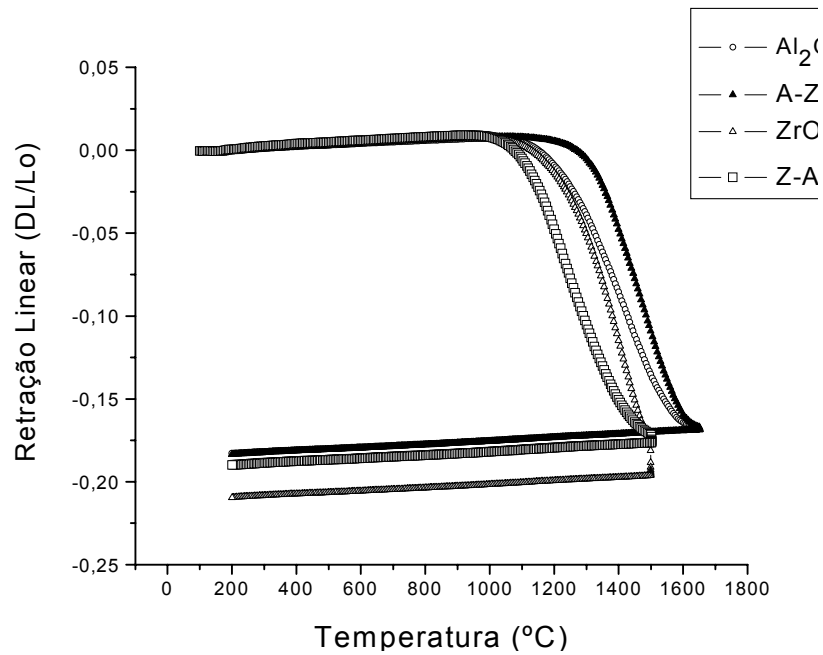


Figura 4: Gráficos de retração linear em função da temperatura para as amostras A-16, A-Z, ZrO₂-Y e Z-A.

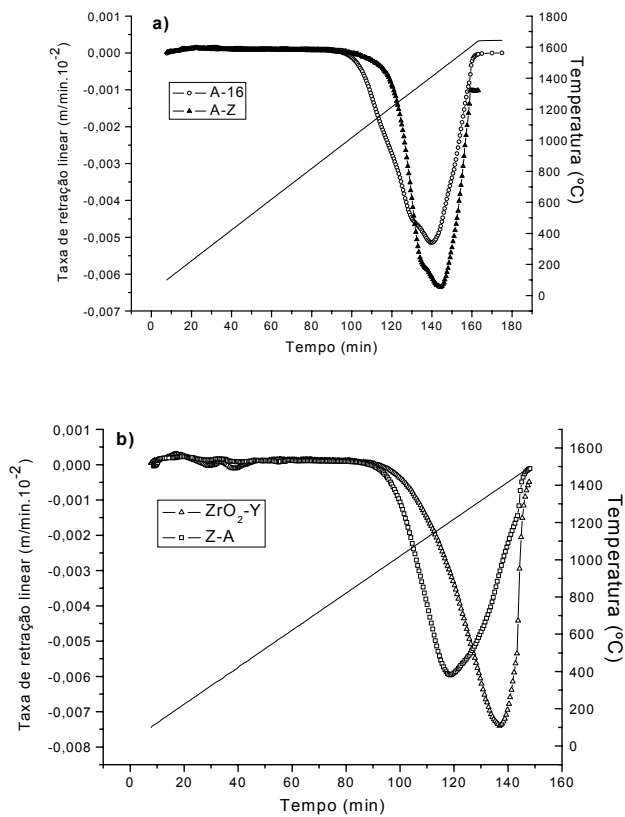


Figura 5: Gráficos da taxa de retração linear em função do tempo e da temperatura para as amostras A-16, A-Z (a) e ZrO₂, Z-A (b)



Densidades

A Tabela II apresenta a densidade hidrostática das amostras, sinterizadas em quatro temperaturas diferentes: 1400°C/3h, 1500°, 1600° e 1650°C/1h.

Tabela II: Densidade hidrostática (% densidade teórica) das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.

Amostras	%1400°C/3h	%1500°C/1h	%1600°C/1h	%1650°C/1h
Z	95,5	98,5	98,9	98,2
ZA	94,8	95,5	95,3	95,2
T	94,9	95,8	96,1	95,3
A-1000			97,5	96,6
A-16			97,2	97,5
Aop-sr0m			96,9	95,9
Aop-sr5m			96,8	95,8
Aop-sr8m			97,8	96,9
AZ			98,2	96,3

A mistura ZA teve maior densidade sinterizada a temperatura de 1500°C e a alumina A-16 a 1650°C, todas as outras amostras tiveram maiores densidades sinterizadas a temperatura de 1600°C e patamar de 1 hora. A zircônia foi a que apresentou a maior densidade a esta temperatura.

Microscopia das fraturas dos corpos de provas

Na Figura 6 são apresentadas as microscopias das fraturas das amostras sinterizadas a 1650°C com patamar de 1 hora.

A Figura 6a da alumina op1000-sr8m observa-se uma estreita distribuição do tamanho dos grãos com grãos maiores que 10µm e a formação de poucos poros, mas devido a impurezas também apresenta grãos com tamanho menores que 5µm.

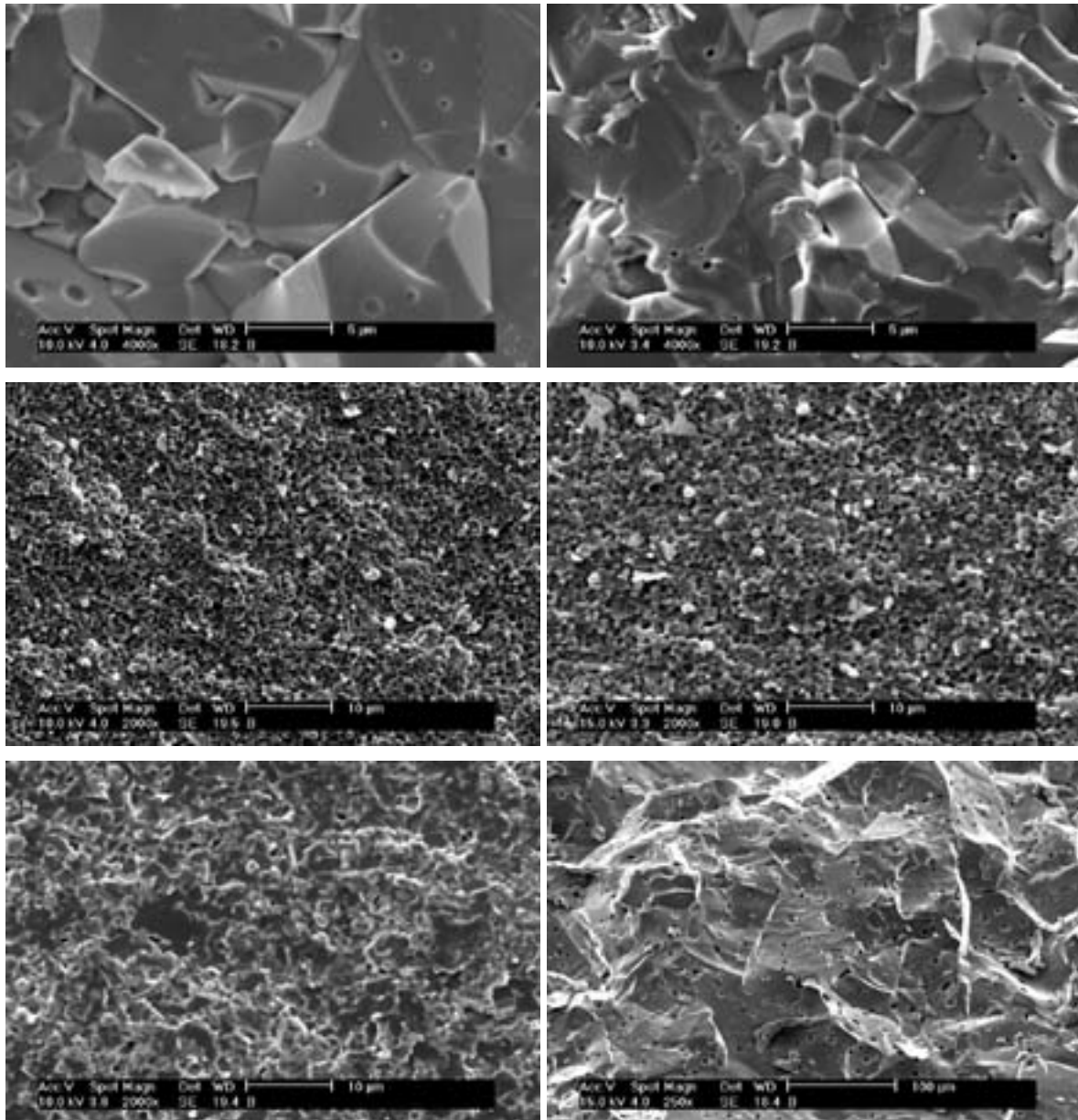


Figura 6: Micrografias de fratura: a) alumina Aop-1000 SR8M; b) alumina A-16; c) zircônia; d) zircônia-alumina; e) alumina-zircônia; f) titânia

Na Figura 6a é apresentada a micrografia da alumina Aop-1000 SR8M. Nesta alumina observa-se uma larga distribuição de tamanho de grãos ($2\mu\text{m}$ à $10\mu\text{m}$), isto devido a impurezas contidas nesta alumina mostrada na Tabela I. Durante a sinterização desta amostra ocorreu um crescimento dos grãos e pouca formação de poros. A alumina A-16 (Figura 6b) apresenta grãos menores que $5\mu\text{m}$ e uma densificação maior com formação de poucos poros, uma estreita distribuição no tamanho dos grãos devido a maior pureza desta alumina.



A Zircônia (ZrO_2) (Figura6c) apresenta uma estreita distribuição do tamanho de grãos, e grãos de aproximadamente $1\mu m$. Isto leva a uma maior densificação, mais rápida e em menores temperaturas e a formação de poucos poros. A mistura ZA (Figura 6d) também apresentou estreita distribuição no tamanho dos grãos e grãos pouco maiores que $1\mu m$ esta ocorrência se dá devido ao fato de serem dois materiais onde ocorre a competição entre eles impedindo um grande crescimento destes grãos.

Na mistura AZ (Figura6e) há uma larga distribuição do tamanho dos grãos, grãos maiores de alumina envolvendo os de zircônia. Por serem materiais diferentes, a competição entre eles não permite um maior crescimento resultando em um aumento da densidade.

Na titânia (TiO_2) (Figura6f) há a formação de muitos poros e grãos muitos grandes devido a temperaturas muito altas e muito tempo de sinterização, uma vez que, a densificação deste material ocorre em menores temperaturas.

Conclusões

A adição de 20% de alumina a zircônia provoca um deslocamento no início do processo de densificação para temperaturas mais baixas.

A adição de zircônia na alumina elevou a temperatura de densificação do processo.

As amostras de zircônia e Z-A foram as que apresentaram melhores densificação, com grãos menores e poucos poros.

Referências

1. L. A. Genova, Efeito de aditivos nas características microestruturais e ópticas da alumina. Dissertação, IPEN, São Paulo, 1993.
2. A. C. Camargo, Comparação das características de corpos de alumina á verde e após sinterização obtidos pelos processos de prensagem uniaxial e prensagem isostática. Dissertação, IPEN, São Paulo, 1993.



3. J. Marchi, Sinterização via fase líquida de cerâmicas a base de carbetos de silício com aditivos óxidos utilizando planejamento de experimentos. Tese IPEN, São Paulo, 2003.
4. J. J. Pierri, E. B. Roslindo, S. C. Maestrelli, R. Tomasi, E. J. Pallonem, E. C. S. Rigo, Anais do III Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2004, Campinas, SP, 2004.
5. R. M. Rocha, A. Rumbao, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, Anais do 45 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2000, São Pedro, SP, 2000.
6. S. R. H. M. Castanho. Contribuição ao estudo da influência de impurezas e da distribuição do tamanho de partículas na sinterização e microestrutura da alumina. Dissertação IPEN, São Paulo, 1990.

SINTERING OF ALUMINA, ZIRCONIA AND TITANIA CERAMICS

ABSTRACT

Dense materials based on alumina, zirconia and titania can be used as structural biomaterials due to its singular characteristics, such as biocompatibility and high mechanical resistance. The aim of this paper is to study the sintering behavior of such materials and, as consequence, optimize the process parameters in order to have materials with higher density and lower weight loss. Aluminium and zirconium oxides, as well as several mixture among them, were uniaxially and cold isostatically pressed (250MPa) and subsequent sintered at temperatures between 1400°C/3h and 1650°C/1h in air furnace. Sintered materials were characterized by x-ray diffraction and scanning electron microscopy.

Key-words: sintering, oxides, alumina, zirconia, titania