



SÍNTESE POR CO-PRECIPITAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO CERÂMICO 3Y- TZP / Al₂O₃

R.H.L.Garcia, V. Ussui, V., N.B. Lima, A. H. A. Bressiani; D.R.R.Lazar
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – São Paulo - SP
rlgarcia@ipen.br

RESUMO

A dispersão de alumina em matriz de zircônia estabilizada na fase tetragonal promove o aumento da dureza, módulo de elasticidade e resistência à flexão em temperaturas elevadas, além de inibir a transformação tetragonal → monoclinica em atmosferas aquosas. Para otimizar essas propriedades, correlacionou-se, neste trabalho, as características dos pós de 3Y-TZP contendo 20% em massa de alumina, obtidos por co-precipitação, com a microestrutura das cerâmicas. Os pós foram calcinados entre 600 e 1200°C por uma hora, e caracterizados por MEV, DRX, BET e análise granulométrica, apresentando elevada área de superfície específica, em relação a pós de 3Y-TZP obtidos pela mesma rota. As cerâmicas foram sinterizadas em temperaturas entre 1400 e 1620°C, por uma hora, e caracterizadas por MEV, DRX e medidas de densidade. A presença de Al³⁺ inibe a cristalização da zircônia, exigindo elevada temperatura de sinterização para a densificação e homogeneização da microestrutura.

Palavras- chave: Co-precipitação, ferramentas de corte, cerâmicas estruturais, compósito, alumina, zircônia, 3Y- TZP, microestrutura.



INTRODUÇÃO

A adição de 3 mol% de ítria em uma matriz de zircônia produz uma solução sólida, na qual a fase polimórfica tetragonal é estabilizada à temperatura ambiente. Nessa condição, a cerâmica TZP (*tetragonal zirconia polycrystals*) possui uma característica importante, a deflexão de trincas pela transformação martensítica. Essa consiste na alteração polimórfica de grãos tetragonais para monoclinicos, e pode ocorrer quando uma tensão mecânica é aplicada. Assim, há um incremento de volume do grão, possibilitando, por exemplo, o impedimento da progressão de uma trinca, resultando em um material com elevada tenacidade à fratura ¹. Por outro lado, cerâmicas compostas unicamente de alumina possuem elevada dureza, porém, baixa tenacidade ². Uma vez que zircônia e alumina têm baixíssima solubilidade, mesmo em elevadas temperaturas ¹, é possível produzir um compósito cerâmico com desempenho mecânico otimizado ². Os mecanismos envolvidos incluem a inibição do crescimento exagerado de grãos na sinterização ^{3,4}, formação de microtrincas ^{1,5,6}. Além disso, a presença da segunda fase pode promover a transformação martensítica no compósito ⁵.

Devido à excelente biocompatibilidade da alumina e da zircônia, estes são empregados para propósitos biomédicos ^{6,7}, além de aplicações estruturais e ferramentas de corte.

Para maximizar os benefícios da segunda fase, os grãos devem ser de tamanho reduzido e homoganeamente dispersos em uma matriz de elevada densidade. Porém, a densificação desse compósito apresenta dificuldades técnicas, uma vez que a presença da segunda fase inibe a cristalização ^{4,8}. Desse modo, geralmente se faz necessário o emprego de técnicas onerosas de sinterização como prensagem a quente ⁹ e prensagem isostática a quente ¹⁰. Como alternativa, métodos químicos podem ser empregados para a obtenção de pós de elevada reatividade, possibilitando uma sinterização que propicia excelente densificação sem a necessidade do uso de alta pressão. Alguns exemplos desses métodos não convencionais de preparação de pós são vaporização de solventes, redução eletroquímica ¹¹, combustão de solventes ¹², co-precipitação ^{4,8,13} e sol-gel ¹⁴. A rota da co-precipitação consiste na preparação de uma solução aquosa dos íons metálicos (ex: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_2) com a estequiometria desejada, e misturar lentamente com o agente precipitante (base aquosa, como NH_4OH), resultando num



gel que será filtrado. O processo ainda pode incluir lavagens do precipitado com solventes orgânicos e destilação azeotrópica para evitar a formação de aglomerados fortes na secagem¹⁵.

Devido às interessantes possibilidades e baixo custo da aplicação desse método para a fabricação de cerâmicas à base de zircônia, nesse trabalho procurou-se correlacionar as características dos pós contendo 20% (em massa) de alumina em matriz de 3Y-TZP, obtidos pela rota de co-precipitação, calcinados e sinterizados em diferentes temperaturas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A preparação dos pós contendo 20% em massa de alumina, em matriz de zircônia estabilizada com 3 mol % de ítria, foi realizada a partir das seguintes soluções: (a) oxiclreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio, com pureza 99,5% em massa de ZrO₂, (IPEN, Brasil); (b) cloreto de ítrio, preparado pela dissolução do respectivo óxido de pureza 99,9% em massa (Aldrich, EUA), (c) cloreto de alumínio hexaidratado, preparado pela dissolução do reagente de pureza 99% em massa (Synth, Brasil). Os demais reagentes, hidróxido de amônio, etanol e n-butanol são de grau analítico.

Realizou-se a co-precipitação dos hidróxidos mistos partindo-se de uma solução contendo 35 g·L⁻¹ dos específicos óxidos metálicos. O emprego do dobro do volume de precipitante, determinado em ensaios titulométricos com pHmetro (Micronal B-474), garantiu que o pH da solução fosse mantido sempre superior a 10.

O precipitado foi lavado e repolpado com água, para eliminação de cloretos, e foi tratado com etanol e n-butanol, para a eliminação da água remanescente.

Depois de seco a 80°C em estufa por 24h, os pós foram calcinados ao ar, nas temperaturas de 600, 800, 1000 ou 1200°C, por 1 hora. Por fim, os pós foram conformados por prensagem uniaxial a 100 MPa, em matriz de 10mm de diâmetro, e sinterizados a 1400, 1500 e 1620°C, por 1 hora. As rampas de aquecimento foram fixadas em 10°C·min⁻¹ até 800°C e 5°C·min⁻¹ até a temperatura de patamar. A codificação das amostras sinterizadas está descrita na tabela 1.



Tabela 1: Codificação das cerâmicas contendo 20% (em massa) de alumina em matriz de 3Y-TZP.

Codificação	Temperatura de calcinação (°C)	Temperatura de sinterização (°C)
6/14	600	1400
6/15	600	1500
6/16	600	1620
8/14	800	1400
8/15	800	1500
8/16	800	1620
10/14	1000	1400
10/15	1000	1500
10/16	1000	1620
12/14	1200	1400
12/15	1200	1500
12/16	1200	1620

As técnicas de caracterização dos pós incluíram: determinação da área superficial específica pela técnica de adsorção gasosa - BET (Micromeritics ASAP 2000), distribuição granulométrica dos aglomerados por difração a laser (Beckman-Coulter modelo LS 13 320 acoplado ao módulo seco Tornado DPS), microscopia eletrônica de varredura (PHILLIPS, modelo XL30), microscopia eletrônica de transmissão (JEOL, modelo 200-c) e difração de raios X (RIGAKU, modelo Multiflex) utilizando-se radiação de Cu-K α , na potência de 40kW e 20mA.

Por sua vez, as amostras sinterizadas foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, baseadas no princípio de Archimedes, microscopia eletrônica de varredura para observação das superfícies de fratura e difração de raios X para verificação das fases presentes nas cerâmicas. Utilizou-se o refinamento pelo método de Rietveld dos dados obtidos por difração de raios X para quantificação das fases da amostra 8/16, sendo esta varredura realizada com 8 segundos por passo angular de 0,02°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós produzidos, calcinados no intervalo de 600 a 1000°C são semelhantes quanto à forma dos aglomerados, conforme representado nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das figuras 1 e 2. No entanto, a 1200°C nota-se a diminuição da quantidade de partículas de pequeno tamanho (figura 2b), fato este evidenciado pelas curvas de distribuição granulométrica da figura 4b. Observando-se a micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (figura 3) evidencia-se o tamanho nanométrico das partículas calcinadas a 800°C.

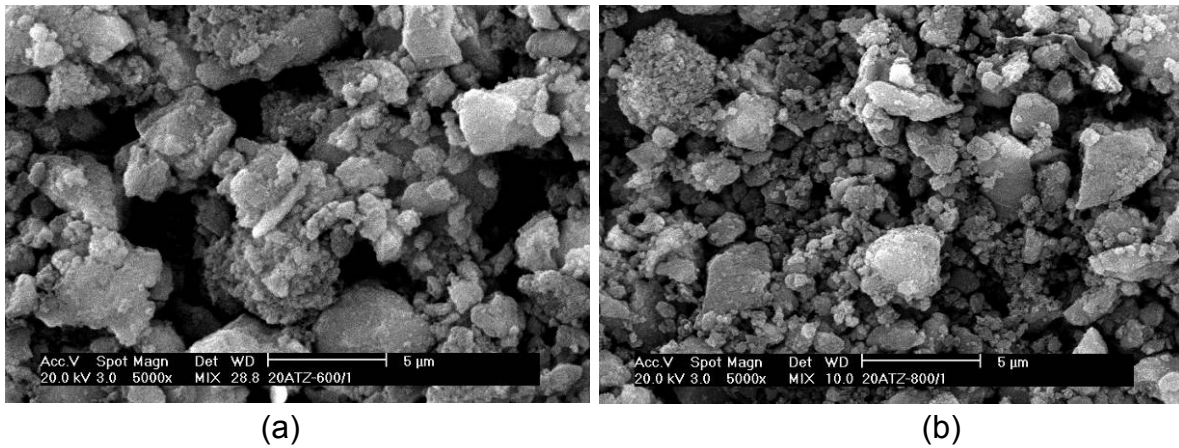


Figura 1: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de pós de 3Y-TZP / Al₂O₃- calcinados por uma hora a (a) 600°C e (b) 800°C,.

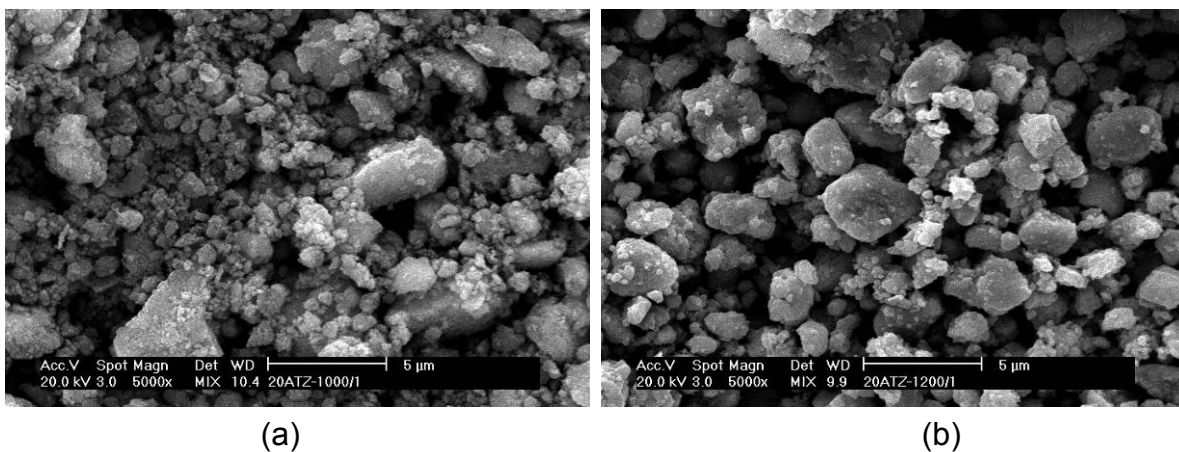


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de pós de 3Y-TZP / Al₂O₃- calcinados por uma hora, a (a) a 1000°C e (b) 1200°C.

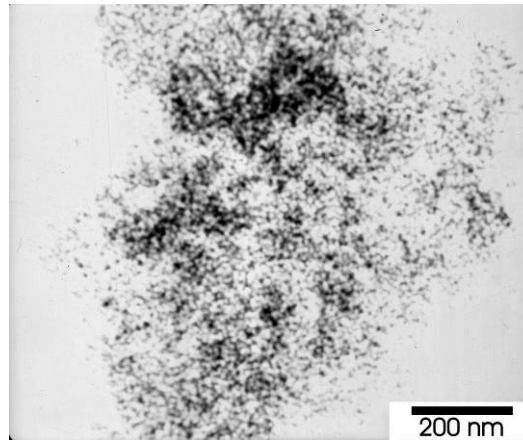


Figura 3: Micrografia, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, do pó cerâmico 3Y-TZP / Al₂O₃ calcinado a 800°C

A partir dos resultados das análises de adsorção gasosa, (figura 4a), verifica-se uma expressiva redução da área superficial específica em função da temperatura de calcinação dos pós. De 600 a 1200°C, a área passou de 179 a 1,21 m²·g⁻¹, em consequência do pronunciado crescimento das partículas. Observando-se os resultados de análise granulométrica (figura 4b), verifica-se um menor tamanho de aglomerados para os pós calcinados na faixa de 600 a 1000°C, e o aumento significativo dos aglomerados/partículas calcinadas a 1200°C, corroborando a hipótese de que nessa temperatura já atuam significativamente força motrizes da sinterização.

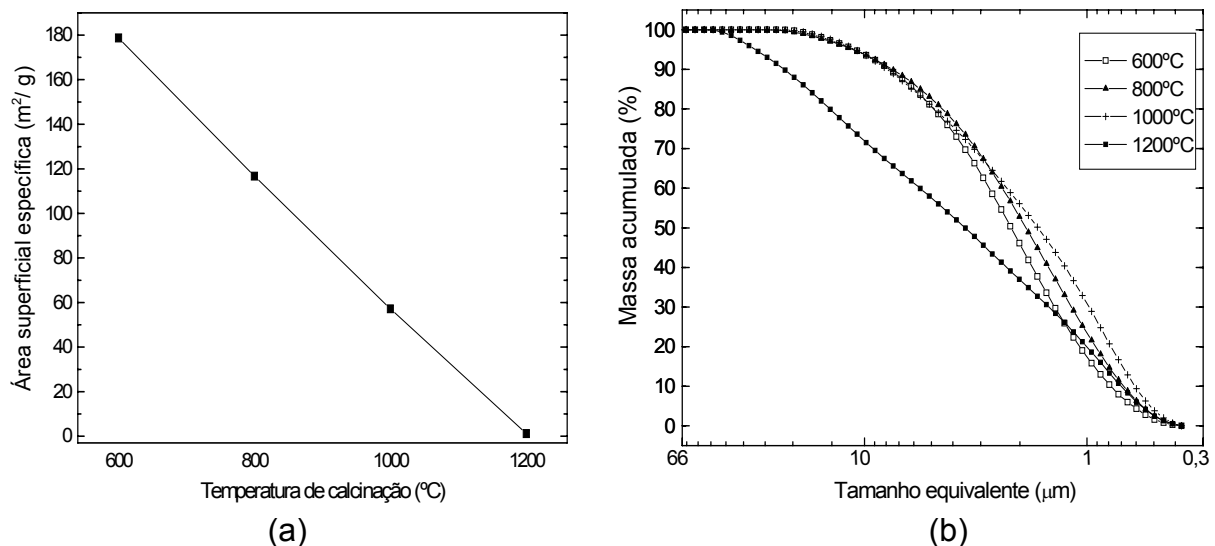


Figura 4: (a) Área de superfície específica e (b) curvas de distribuição granulométrica de pós cerâmicos 3Y-TZP/Al₂O₃, em função temperatura de calcinação.

Na ausência de segunda fase, a 3Y-TZP obtida por co-precipitação normalmente cristaliza em torno de 600°C^{4,16}. Do mesmo modo, a alumina cristaliza em torno de 400-500°C como γ -alumina, transformando-se para θ -alumina a 900°C e estabilizando-se em α -alumina a 1100°C⁸. Porém, no compósito estudado, a formação das estruturas cristalinas foi mutuamente inibida. Observando-se os padrões de difração dos pós, nota-se a baixa cristalinidade das amostras calcinadas abaixo de 1200°C (figura 5). A zircônia iniciou a cristalização, significativamente, acima de 600°C, não sendo possível observar as reflexões de alumina cristalina nas amostras calcinadas em temperaturas inferiores a 1200°C. Quando calcinada nessa temperatura, verificou-se a presença da alumina- θ , com baixíssima ocorrência da fase α (figura 6).

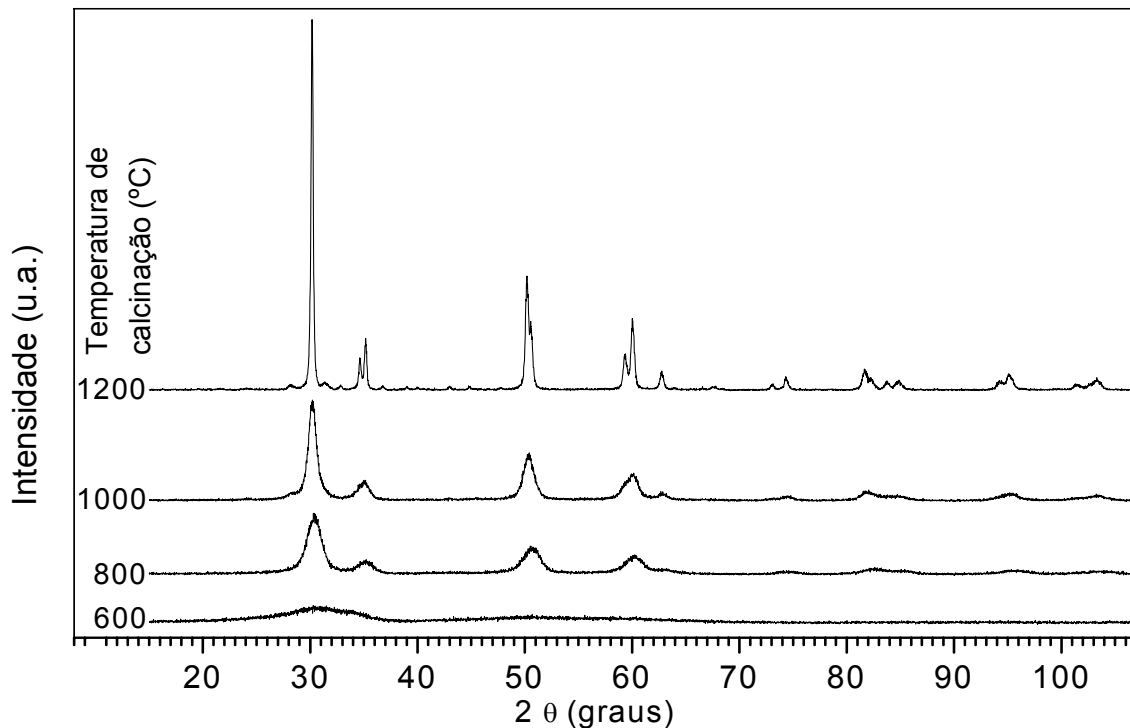


Figura 5: Difratomogramas de raios-X mostrando a evolução da cristalinidade dos pós de 3Y-TZP / Al₂O₃ em função da temperatura de calcinação

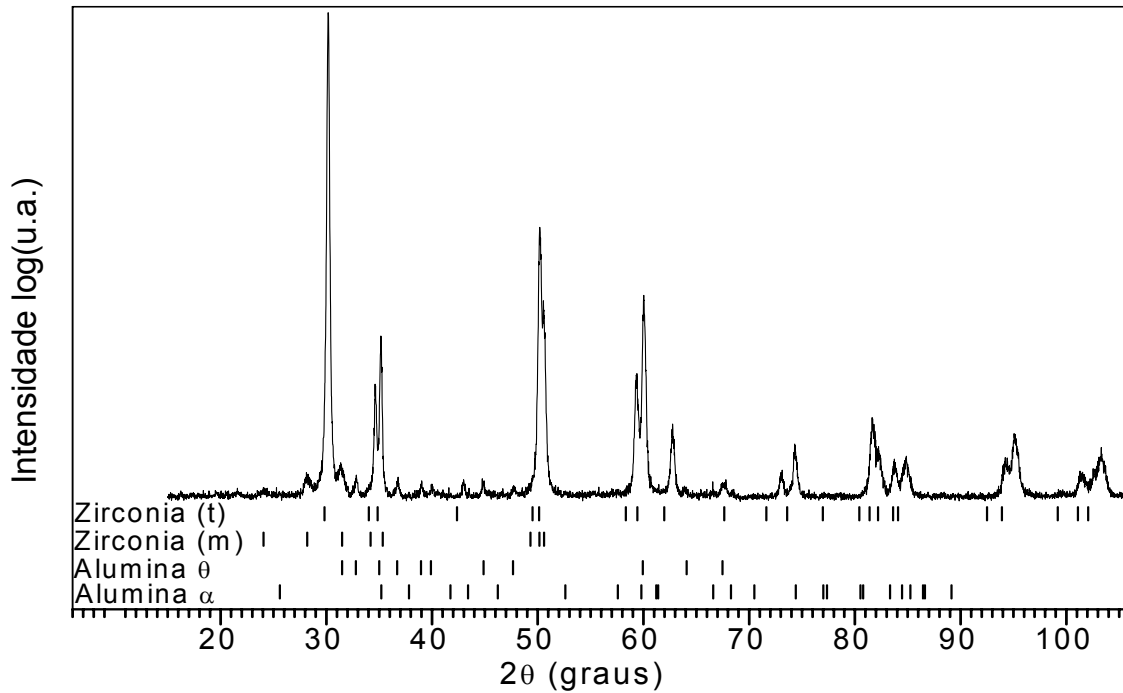


Figura 6: Difratoograma de raios-X do pó de 3Y-TZP / Al₂O₃ calcinado a 1200°C

Os valores de densidade aparente das amostras sinterizadas são apresentados na figura 7. As cerâmicas calcinadas até 1000°C e sinterizadas a 1620°C atingiram maior densificação,

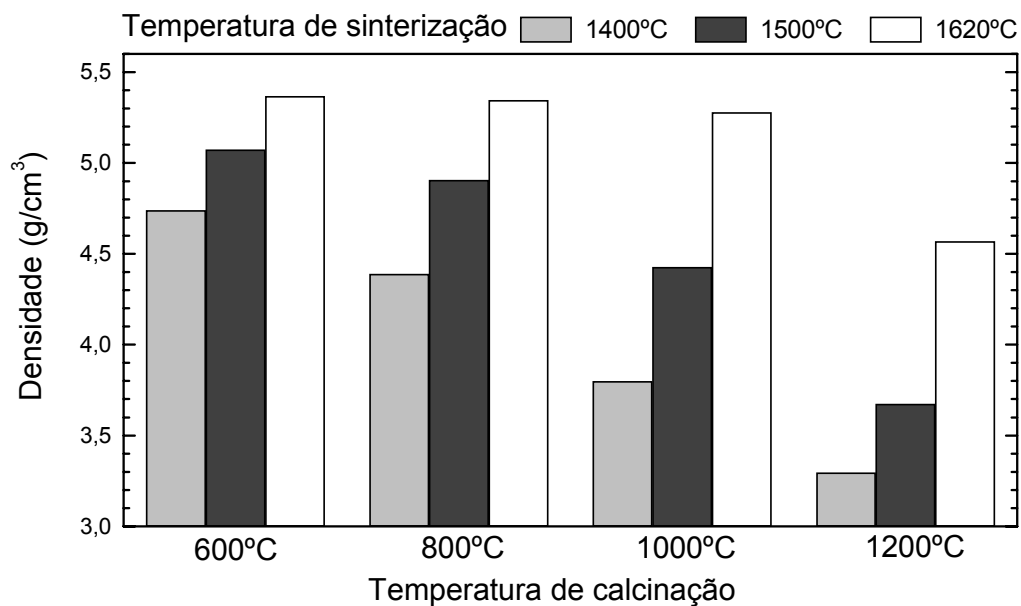


Figura 7: Densidade aparente das cerâmicas de 3Y-TZP/Al₂O₃ em função da temperatura de calcinação dos pós e de sinterização.

Nas figuras 8 e 9, é mostrada a evolução microestrutural das cerâmicas estudadas. Verificou-se que as amostras sinterizadas a 1620°C, preparadas a partir de pós calcinados em temperaturas inferiores a 1200°C apresentam homogeneidade e excelente dispersão dos grãos de alumina na matriz. Cabe ressaltar que os pós calcinados a 1200°C não possuem características adequadas para uma boa densificação. Por outro lado, as cerâmicas sinterizadas em temperaturas inferiores apresentaram heterogeneidade na microestrutura, pois é necessária, neste compósito uma maior energia para o desenvolvimento das forças motrizes na sinterização.

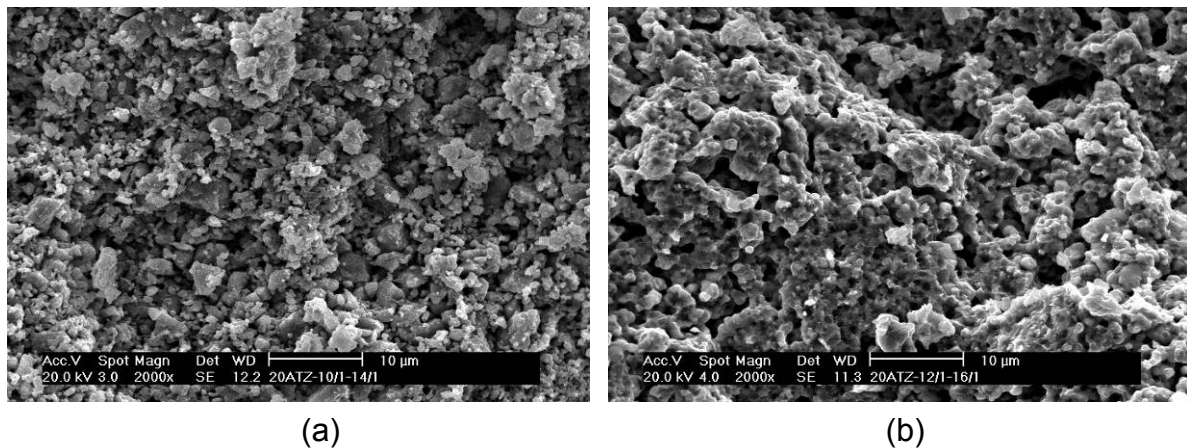


Figura 8: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das cerâmicas 3Y-TZP / Al₂O₃ codificações 10/14 (a) e 12/16 (b), respectivamente.

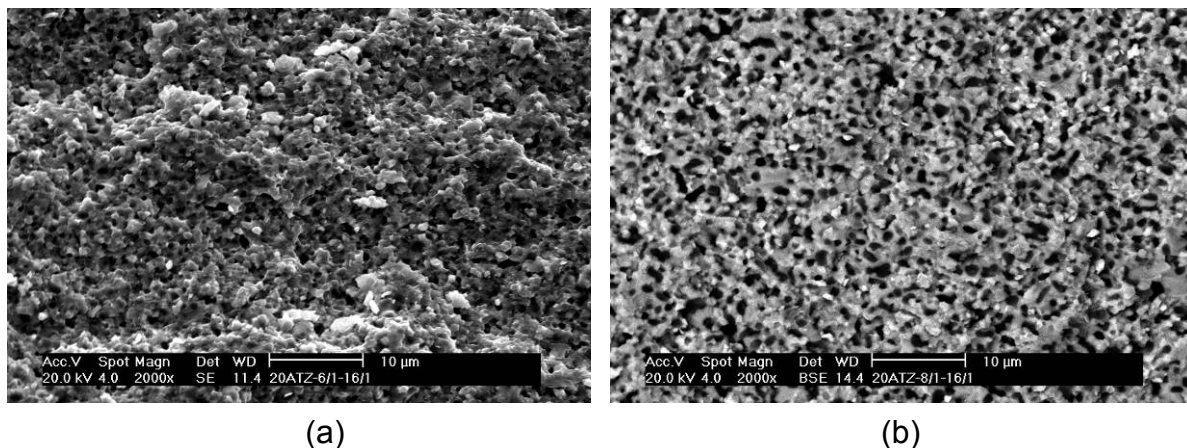


Figura 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das cerâmicas de 3Y-TZP/ Al₂O₃, codificações 6/16 (a) e 8/16 (b), respectivamente.



Nas cerâmicas sinterizadas a 1620°C, a obtidas a partir de pós calcinados a 800°C, o refinamento dos dados obtidos por DRX, pelo método de Rietveld, confirmou que o composto é constituído por 21% (em massa) de alumina, em matriz de zircônia de estrutura tetragonal, contendo ainda 20% de fase cúbica e 7,5% de fase monoclinica. A presença de fase cúbica pode ser decorrente de heterogeneidades na dispersão da ítria durante a etapa de síntese ou tratamento térmico. Outra hipótese, sugerida na literatura, é a formação de fases polimórficas metaestáveis, em consequência da incorporação de Al³⁺ na estrutura cristalina da zircônia²⁰. Por sua vez, a presença da fase monoclinica também pode ser decorrente de heterogeneidades microestruturais ou tensões provocadas por diferenças nos coeficientes de expansão térmica das fases envolvidas.

CONCLUSÃO

Os pós contendo 20% em massa de alumina em matriz de zircônia estabilizada com ítria, obtidos pela rota de co-precipitação, possuem tamanho nanométrico, elevada área superficial, porém, baixa cristalinidade, quando calcinados em temperaturas inferiores a 1200°C.

O estudo de sinterização realizado permitiu definir condições de tratamento térmico adequadas para atingir boa densidade, superior a 95% da densidade teórica. Neste caso, as condições otimizadas incluem calcinação a 800°C e sinterização a 1620°C, ambos por uma hora. Essa cerâmica apresenta, em sua composição, alumina α , zircônia cúbica, zircônia monoclinica, em matriz de zircônia tetragonal. A presença de zircônia cúbica e monoclinica será investigada em trabalhos futuros, por meio de técnicas de caracterização microestrutural, incluindo microscopia eletrônica de transmissão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os colegas Joana D. Andrade, Reinaldo A. da Costa, Sandra M. Cunha, Rene R. de Oliveira, Nildemar A. M. Ferreira e Celso V. de Moraes pelo auxílio no trabalho experimental e ao LAMI (Laboratório Associado Micronal-IPT) pelas medidas de granulometria.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. J. GREEN; R. H. J. HANNINK; M. V. SWAIN, Transformation toughening of ceramics. Boca Raton, Fla: CRC, 1989.
2. M. SZUTKOWSKA, J. Mater. Process. Technol. 153-154, p. 868-874, 2004.
3. C. A. FORTULAN, D. P. F. SOUZA, Mater. Res. 2 (3), p. 205-210, 1999.
4. D. D. UPADHYAYA, M. R. GONAL, R. PRASAD, Mater. Sci. Eng. A 270, p. 133-136, 1999.
5. BOKHIMI, X., MORALES, A., GARCIA-RUIZ, A., XIAO, T.D., CHEN, C., STRUTT, P.R. J. Solid State Chem., v.142, p.409-418, 1999.
6. HART, L.D. Alumina chemicals: Science and technology handbook. Westerville, Ohio. The American Ceramic Society, 1990.
7. J. L. SHI, J. H. GAO, B. S. LI, T. S. J. YEN, J. Eur. Ceram. Soc. 15, p. 967-973, 1995.
8. A. MARTI, Int. J. Care Injured 31, p. S-D-33-36, 2000.
9. S. DEVILLE, J. CHEVALIER, G. FANTOZZI, J. F. BARTOLOMÉ, J. REQUENA, J. S. MOYA, R. TORRECILLAS, L. A. DÍAZ. J. Eur. Ceram. Soc. 23, p. 2975-2982, 2003.
10. J. S. HONG, S. D. DE LA TORRE, K. MIYAMOTO, H. MIYAMOTO, L. GAO, Mater. Lett. 37, p. 6-9, 1998.
11. S. R. CHOI, N. P. BANSAL, Ceram. Int. 31, p. 39-46, 2005.
12. J. L. SHI, B. S. LI, M. L. RUAN, T. S. J. YEN, J. Eur. Ceram. Soc. 15, p. 959-965, 1995.
13. S. NAKAJIMA, S. SHIMADA, Solid State Ionics 101-103, p. 131-135, 1997.
14. S. BHADURI, S. B. BHADURI, Nanostruct. Mater. 8 (6), p. 755-763, 1997.
15. A. CUI, K. ITATANI, Key Eng. Mater., 247, p. 183-185, 2003.
16. J.M. DOMINGUEZ, J.L. HERNANDEZ, G. SANDOVAL, App. Catal., A 197, p. 119-130, 2000.
17. M. S. KALISZEWSKI, A. H. HEUER, J. Am. Ceram Soc. 73 (6), p. 1504-1509, 1990.
18. D. R. R. LAZAR, C.A.B. MENEZES, V. USSUI, E. FANCIO, N. B. LIMA, A. H. A. BRESSIANI, J.O.A. PASCHOAL, Mater. Sci. Forum, 416-418, p. 555, 2003.



19. R. H. L. GARCIA, V. USSUI; N.B. LIMA; D.R.R. LAZAR, Mater. Sci. Forum (a ser publicado).
20. J. SANTOYO-SALAZAR, G. GONZALEZ, J. A. ASCENCIO, J. TARTAJ-SALVADOR, J.A. CHÁVEZ-CARVAYAR J. Crystal Growth, 290, p. 307, 2006.

COPRECIPITATION SYNTHESIS AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF 3Y-TZP / Al₂O₃CERAMIC COMPOSITE

ABSTRACT

The dispersion of alumina in a zirconia matrix stabilized in tetragonal phase promotes the increase of hardness, elastic modulus and flexure strength at higher temperatures, moreover, it prevents the tetragonal → monoclinic polymorphic transformation at an aqueous environment. To optimize these properties, it was correlated, in this work, the characteristics of the 3Y-TZP powders containing 20 wt % of alumina, obtained by coprecipitation, with the microstructure of the ceramics. The powders were calcined from 600 to 1200°C, for one hour, and characterized by SEM, XRD, BET and granulometric analysis, presenting higher specific surface area compared to TZP powders obtained by the same route. The ceramics were sintered at temperatures from 1400 to 1620°C, by one hour, and characterized by SEM, XRD, and density measurements. The presence of Al³⁺ inhibits the crystallization of the zirconia, requiring a high sintering temperature for the densification and homogenization of the structure.

KEYWORDS: Coprecipitation, composite, microstructure, alumina, zirconia, cutting tools, structural ceramics.