

Al₂O₃ REFORÇADO COM NANOPARTÍCULAS DE ZrO₂(3%mol Y₂O₃)

Cossu, C.M.F.A (1); Alves, M. F. R. P (1); Campos, L. Q. B (1); Simba, B. G (3);
Magnago, R. O (1,2); Santos, C (1)

caio.cossu@usp.br

(1) Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Faculdade de Tecnologia de Resende, Rod. Presidente Dutra, km, 298, CEP 27.537-000, Resende-RJ, Brasil

(2) Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325 - Três Poços, V.Redonda-RJ, Brasil.

(3) UNESP – Univ Estadual Paulista - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333 - Portal das Colinas, CEP 12.516-410 Guaratinguetá-SP, Brasil.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um compósito à base de Al₂O₃ reforçado com nanopartículas de ZrO₂(Y₂O₃), objetivando avaliar o efeito do teor de nanopartículas de ZrO₂(Y₂O₃) nas propriedades mecânicas. As misturas contêm uma matriz de Al₂O₃ com frações, em peso, de 3%, 5%, 10% e 15%, de ZrO₂(Y₂O₃), e foram misturadas em moinho almofariz. As misturas receberam 5% de ligante polimérico (PVA); e após a adição do ligante, o material foi prensado uniaxialmente a 50MPa, sendo em seguida sinterizados a um temperatura de 1600°C - 2h. Os produtos sinterizados foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), densidade relativa, microdureza, e tenacidade à fratura. Os resultados de difração de raios X indicaram que Al₂O₃ e ZrO₂ tetragonal como fases cristalinas encontradas após a sinterização. Além disso, a densidade relativa a verde de 55% foi predominante nos compactos; e após sinterização, variou em função do teor de ZrO₂, alcançando 97% em composições sinterizadas com 3% de nanopartículas de ZrO₂(Y₂O₃). A dureza das amostras apresentou valores médios de 1670HV, e tenacidade máxima de 3,2 MPaxm^{1/2}, influenciada diretamente pela presença de nanopartículas de ZrO₂ dispersas uniformemente na matriz de Al₂O₃, que acarreta em, ao menos, dois mecanismos tenacificantes principais: transformação de fase tetragonal-monoclínica da zircônia, e tensão residual compressiva entre as duas fases presentes, Al₂O₃ e ZrO₂ tetragonal.

Palavra-Chave: Compósito Cerâmico e Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃)

INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de Al₂O₃ são utilizadas como biomaterial para a fabricação de próteses dentárias ou femorais devido às suas características funcionais e estruturais, dando garantia duradoura ao paciente⁽¹⁾.

É conhecido que a ZrO₂(Y₂O₃) possui grande interesse na fabricação do compósito Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃), pois as propriedades tenacificadoras da zircônia permitem seu uso

reforçado em matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁽²⁾. Os avanços de pós nanoparticulados de ZrO_2 possibilitaram a intensificação das propriedades mecânicas de compósitos fabricados utilizando ZrO_2 como agente tenacificadora⁽²⁻³⁾. Neste trabalho foi desenvolvido compósitos adicionando nanopartículas de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ em matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, gerando o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ cujas as principais propriedades mecânicas são: baixo coeficiente de atrito, diminuição da dureza, e conseqüentemente, aumento da tenacidade dos compósitos sinterizados e compatibilidade biológica.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados pós de alumina, Al_2O_3 , como matriz do compósito, e diferentes proporções de zircônia estabilizada com ítria, $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. A Tabela 1 mostra as principais características das matérias primas utilizadas para confecção dos compósitos caracterizados e discutidos, posteriormente.

Tab. 1 – Especificação técnica dos materiais utilizados

Características	Al_2O_3	$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$
Fabricante	ALMATIS CT – 3000 SG	TOSOH – ZPex
Tamanho médio das partículas	0,4 μm	40 nm
Massa específica	3,98 g/cm^3	6,05 g/cm^3

As matérias primas foram caracterizadas por Difração de Raios-X para identificação das fases cristalinas utilizando um difratômetro SHIMADZU XRD-6100, utilizando a radiação $\text{Cu-K}\alpha$, com varredura variando entre 20° à 80° ($20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$), com passo angular de $0,05^\circ$ e 3s por ponto de contagem. Os picos cristalinos encontrados no difratograma foram identificados utilizando o software CRYSTAL IMPACT MATCH! através de fichas de comparação utilizando a base de dados PDF-4-ICDD⁽⁴⁾, baseado nas micro fichas JCPDS. A morfologia das partículas das matérias primas foi observada usando um microscópio eletrônico HITACHI TM3000, através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Processamento das Misturas

A primeira etapa constituiu na calcinação dos pós de $ZrO_2(Y_2O_3)$ a $900^\circ C$ – 1h, com taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$. Nesta etapa foi promovido a remoção de partículas voláteis e ligantes. Após o processo de calcinação, os pós de $ZrO_2(Y_2O_3)$ foram peneirados atingindo granulação inferior a $32\mu m$.

Na segunda etapa, os pós de Al_2O_3 foram misturados em diferentes proporções, em peso, de $ZrO_2(Y_2O_3)$. As misturas continham concentrações iguais a 3%, 5%, 10% e 15% de $ZrO_2(Y_2O_3)$ e foram misturadas a seco utilizando um moinho almofariz MARCONI MA-500 com pistilo motorizado de alumina em dois turnos com tempo de moagem de 1 minuto e intervalos de 1 minuto entre cada turno, com rotação de 50 RPM. Após a moagem, foi adicionado na mistura 5wt% de ligante polimérico, o PVA (Álcool Polivinílico), em seguida, as misturas foram peneiradas na malha de 120 Mesh, atingindo granulação de $125\mu m$.

Na última etapa, os pós foram compactados uniaxialmente a uma pressão de ≈ 50 MPa durante 1 minuto, obtendo corpos de prova com dimensão igual a 15 mm de diâmetro e 7mm de espessura, e em seguida, as amostras foram sinterizadas no forno MAITEC F1650, com rampas de aquecimento: $900^\circ C$ – 2h, com taxa de aquecimento de $1^\circ C/min$, para eliminação do ligante polimérico, em seguida, $1600^\circ C$ – 2h, com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$, e por fim, resfriamento à temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de $10^\circ C/min$.

Caracterização das amostras sinterizadas

As amostras sinterizadas tiveram suas massas específicas medidas por dois métodos distintos: método geométrico, utilizando um paquímetro, com precisão de 0,01mm, e pelo método de Arquimedes, utilizando uma balança de precisão OHAUS DISCOVERY. Os valores obtidos foram comparados, com relação a massa específica teórica ($\rho_{teórico}$), através da Equação 1

$$\rho_{teórico} = \frac{100}{\frac{W_{Alumina}}{3,98} + \frac{W_{Zircônia}}{6,05}} \text{ [g/ cm}^3\text{]} \quad (1)$$

Onde: $\rho_{teórico}$ é a massa específica teórica do compósito; $W_{Alumina}$ é a concentração em peso (%) de alumina; $W_{Zircônia}$ é a concentração em peso (%) de zircônia.

Os resultados de microdureza e tenacidade a fratura foram aferidos utilizando o método de indentação de Vickers, com carga de indentação de 9,81N (1000gf) durante 30s, baseando-se nas normas ASTM-C-1327-99⁽⁵⁾ e ASTM-C-1421-99⁽⁶⁾, com a utilização da Equação 2 e Equação 3 para o cálculo da dureza e tenacidade a fratura das amostras sinterizadas, respectivamente.

$$H = 1,854 \times \frac{F}{D^2} \text{ [HV]} \quad (2)$$

Onde: H é a dureza do compósito; F é a carga de indentação; D é a média aritmética das diagonais formadas pela carga de indentação.

$$K_{Ic} = 0,019 \times H_a \times \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{2}{3}} \times l^{-\frac{1}{2}} \text{ [MPa}\times\text{m}^{1/2}] \quad (3)$$

Onde: K_{Ic} é a tenacidade à fratura do compósito; E é o módulo de elasticidade do compósito; l é o maior comprimento da trinca radial (Palmqvist);

A análise microestrutural dos compósitos foi realizado utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a identificação das fases presentes foi realizada por Difração de Raios-X (DRX). Todos os resultados foram correlacionados com o aumento da densificação do compósito após a sinterização, o gradiente de concentração de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ com estrutura cristalina tetragonal e a presença da matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na microestrutura do compósito sinterizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as análises em Difração de Raios-X das matérias primas utilizadas para a sinterização dos compósitos.

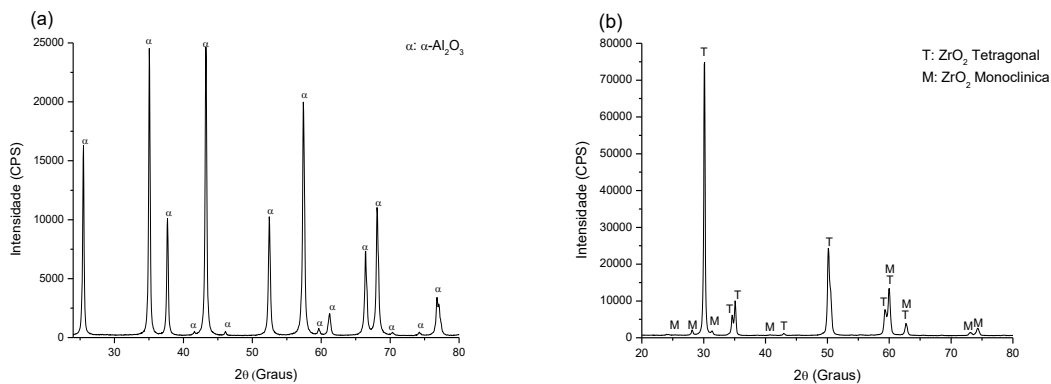


Fig. 1 – Difratoograma de Raios-X das matérias primas utilizadas: a) Al_2O_3 , b) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticulada.

Observa-se na Figura 1a a presença da fase α -Al₂O₃ utilizada como matriz para o compósito. Na Figura 1b, as fases cristalinas de ZrO₂ tetragonal (fase metaestável) e ZrO₂ monoclinica (fase estável) podem ser observadas no difratograma. É possível notar que o grau de impurezas das matérias primas são desprezíveis dentro da faixa de análise.

Caracterização das amostras compactadas

No difratograma mostrado na Figura 2 é apresentado as fases cristalinas antes do processo de sinterização, prensados uniaxialmente a 50 MPa. Nota-se que as amostras estão homogêneas, devido, a presença das fases cristalinas de α -Al₂O₃, ZrO₂ tetragonal e ZrO₂ monoclinica.

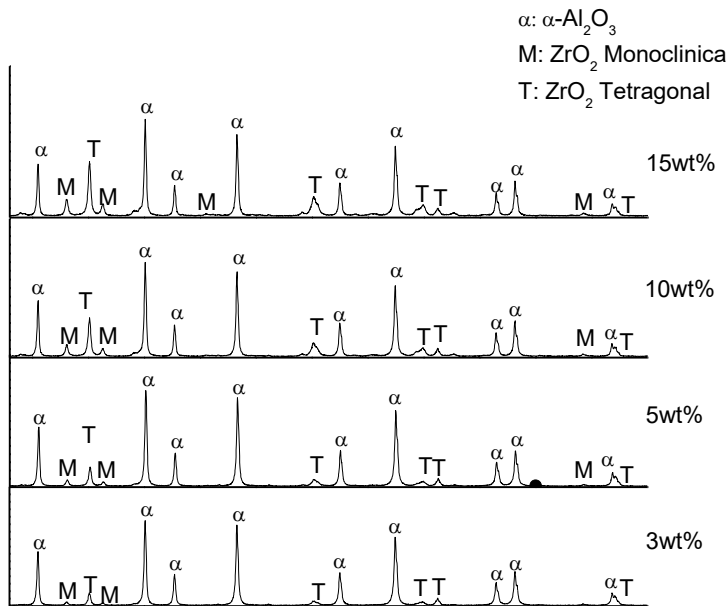


Fig. 2 – Difratograma em Raios X das amostras compactadas em diferentes composições de ZrO₂(Y₂O₃)

A Figura 3 apresenta os resultados da densidade relativa dos compactos a verde e dos compósitos sinterizados a 1600°C durante 2h.

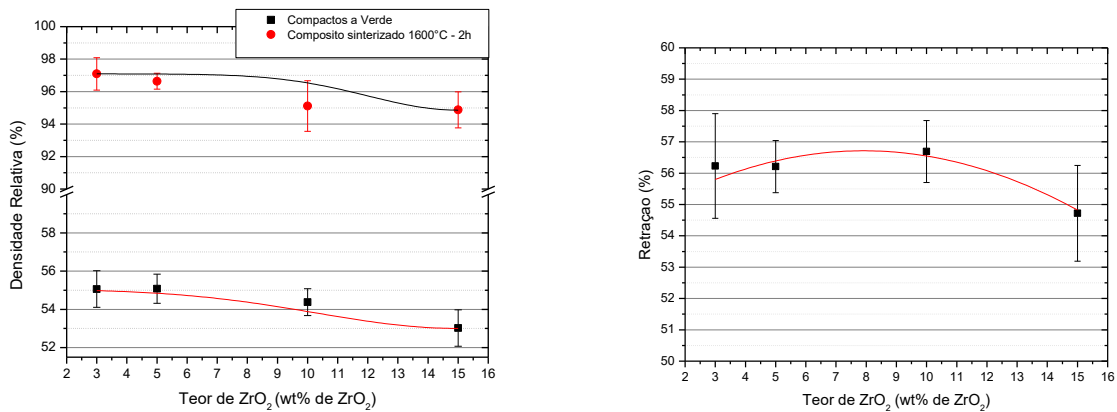


Fig. 3 – Densidade relativa e Retração volumétrica em função do teor de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada: compactos a verde (linha vermelha), e compósitos sinterizados (linha preta).

Observa-se na Figura 3 as amostras compactadas apresentaram densidade a verde na ordem de 55%. A aplicação de 5% de ligante, em peso, permitiu a homogeneidade do compósito, fazendo com que as partículas de ZrO₂ se acomodem na matriz de Al₂O₃, causando o alto grau de densidade a verde nas amostras. Após o processo de sinterização, o compósito apresentou densidade relativa superior a 95%, conseqüentemente, pode-se afirmar que os ciclos de sinterização das amostras foi eficaz, permitindo a eliminação contínua do ligante utilizado no processo de prensagem, aumento do crescimento dos grãos, que por sua vez, causará a eliminação de poros nas amostras sinterizadas. Já a retração volumétrica do material após o processo de sinterização a 1600°C – 2h, atingiu o valor máximo de 55%, indicando que quanto maior a porcentagem, em peso, de ZrO₂ no compósito, menor será a retração volumétrica do material, devido ao coeficiente de expansão térmica do ZrO₂ ($\alpha = 130 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ser maior do que o do Al₂O₃ ($\alpha = 80 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)⁽⁸⁻⁹⁾.

Na Figura 4, os compósitos sinterizados com diferentes proporções em massa de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada foram analisadas por Difração de Raios-X (DRX).

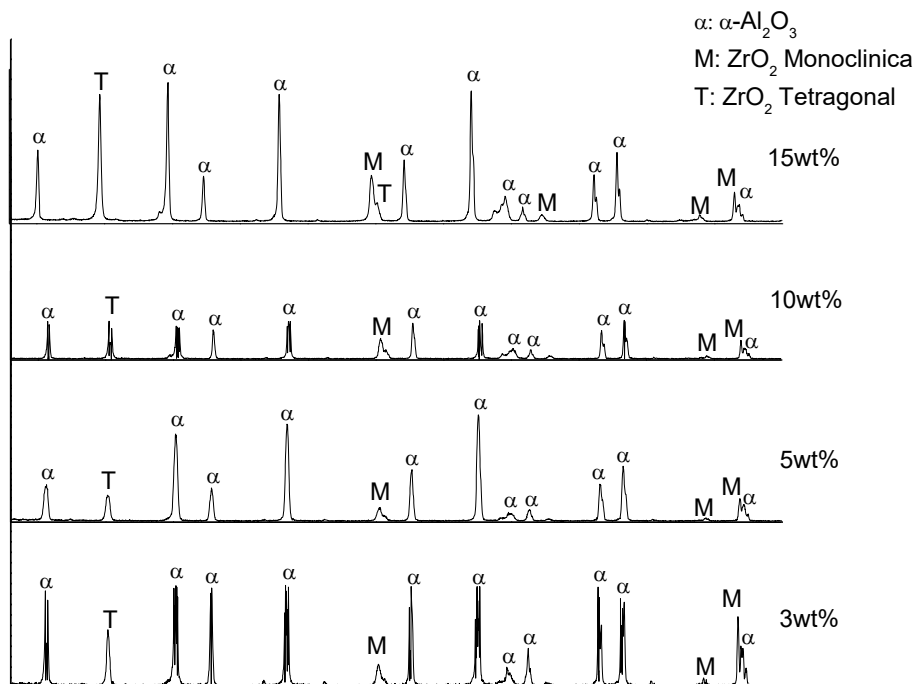


Fig. 4 - Difratoograma dos compósitos sinterizados a 1600 °C durante 2h com diferente teores de $ZrO_2(Y_2O_3)$ nanoparticulada

Observa-se que os picos cristalinos de ZrO_2 tetragonal (fase metaestável) aumentam de acordo com os teores $ZrO_2(Y_2O_3)$ nanoparticulada adicionado na matriz de $\alpha-Al_2O_3$. Observa-se a presença, em pequena quantidade, de ZrO_2 monoclinica, na faixa de análise 2θ entre 30° a 50° , independentemente dos compósitos cerâmicos analisados. Em comparação com o difratograma das amostras compactadas, observa-se o aumento da fase tetragonal (picos cristalinos) após o processo de sinterização, levando ao aumento da resistência mecânica do compósito.

Na Figura 5, observa-se os resultados em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras sinterizadas, lixadas até a granulção P1200 e polidas com pasta de diamante até $1\ \mu m$. As amostras lixadas e polidas foram atacadas termicamente a $1450^\circ C - 20\ min$, e posteriormente, foram metalizadas, cobrindo a superfície com uma fina camada de ouro, afim de melhorar a visualização dos contornos de grão e a posição dos grãos de zircônia na matriz de $\alpha-Al_2O_3$.

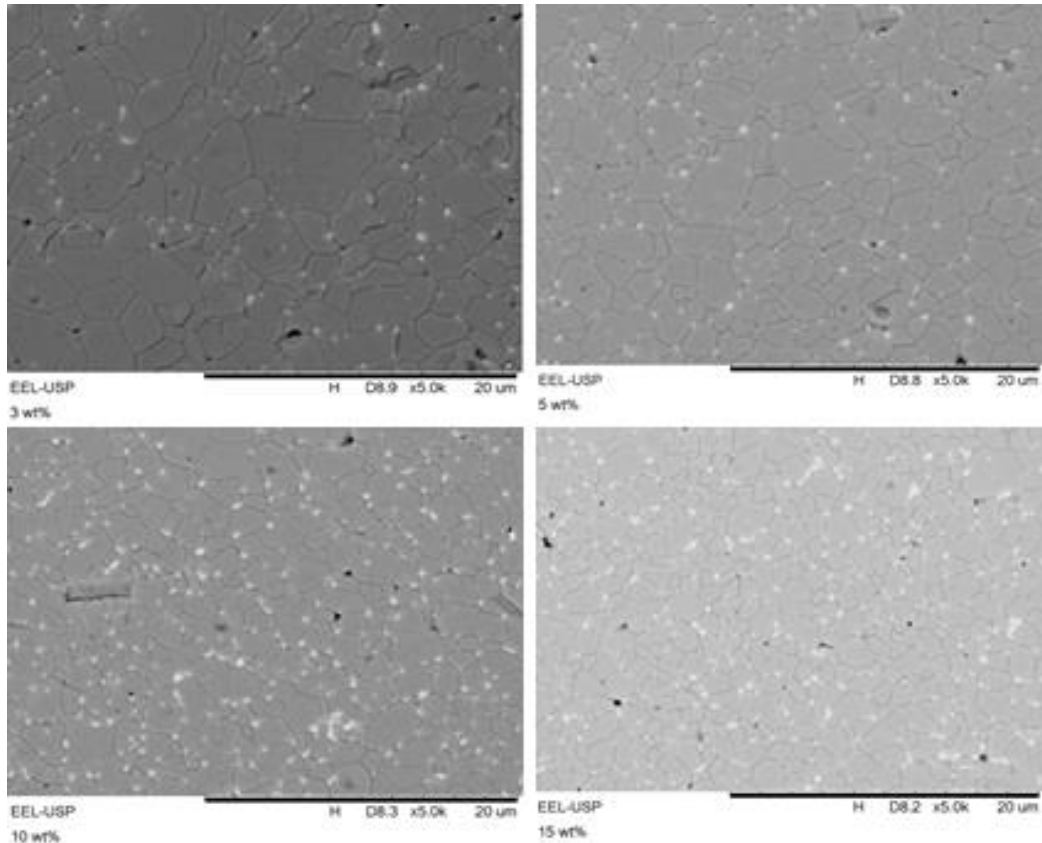


Fig. 5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do compósito Al₂O₃ com diferentes proporções de ZrO₂(Y₂O₃): 3wt% ZrO₂; 5wt% ZrO₂; 10wt% ZrO₂; 15wt% ZrO₂

Nas imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos sinterizados Fig 5, observa-se que as partículas de ZrO₂ (imagem clara) estão posicionadas em torno dos contornos de grão da matriz de α -Al₂O₃ (imagem escura), e aumentando a fração, em massa, de ZrO₂(Y₂O₃), aumenta-se a quantidade de aglomerados de grãos de ZrO₂ em torno dos contornos de grão, fazendo com que haja o aumento da tenacidade do compósito por transformação de fase.

Na Figura 6 observa-se imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras fraturadas em diferentes proporções de ZrO₂(Y₂O₃), observando a distribuição de grãos de ZrO₂ no interior dos compósitos sinterizados e fraturados, aplicando uma tensão cisalhante.

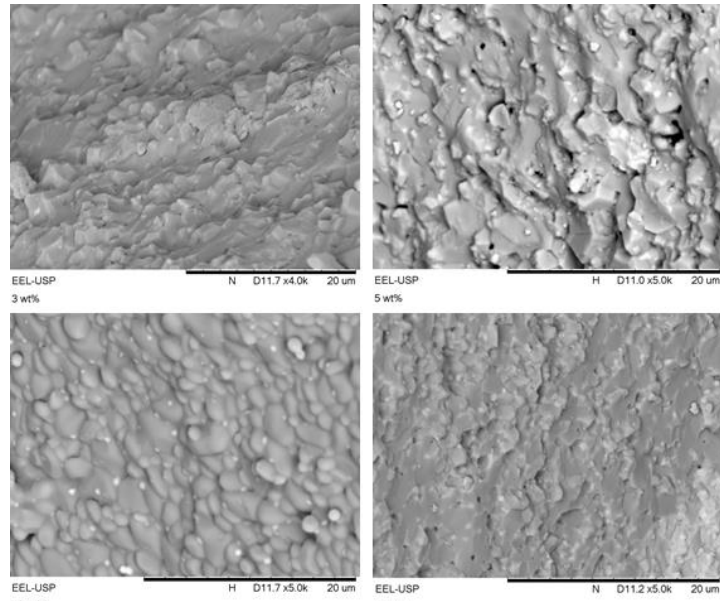


Fig. 6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras fraturadas, em diferentes proporções de ZrO₂(Y₂O₃): 3wt% ZrO₂; 5wt% ZrO₂; 10wt% ZrO₂; 15wt% ZrO₂

A imagem representada pela Figura 6 mostra os grãos de ZrO₂ posicionados no interior dos compósitos fraturados na matriz de α-Al₂O₃ observando a morfologia das amostras após a fratura.

Propriedades mecânicas

Na Figura 7, observa-se os resultados do ensaio de indentação, ou microdureza Vickers, das amostras com diferentes teores de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada.

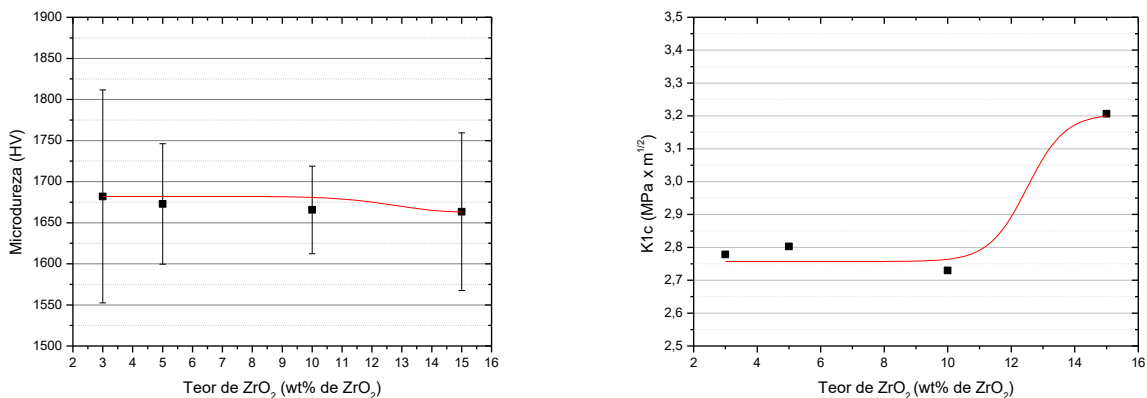


Fig. 7 – Microdureza Vickers e Tenacidade a Fratura dos compostos sinterizados em diferentes proporções de ZrO₂(Y₂O₃)

Observa-se que o aumento da fração mássica de $ZrO_2(Y_2O_3)$ nanoparticulada na matriz de Al_2O_3 , juntamente com o aumento da densificação do compósito permitiu a diminuição da dureza do material. Outro fator observado, é o aumento da tenacidade a fratura do material, justificada pela ativação de mecanismo de tenacificação por transformação de fases do reforço de zircônia. Este fenômeno é causado devido as tensões residuais de propagação de trincas na matriz de Al_2O_3 ao se propagar pode encontrar grãos de ZrO_2 causando a transformação de fase do grão de ZrO_2 em uma fase mais estável causando o aumento da tenacidade a fratura do material.

Já a Figura 8 mostra os resultados do tamanho médio de grão (TMG), com o auxílio do software IMAGEJ, sendo possível determinar o diâmetro de Ferret das partículas dos compósitos com diferentes proporções de ZrO_2 nanoparticulada.

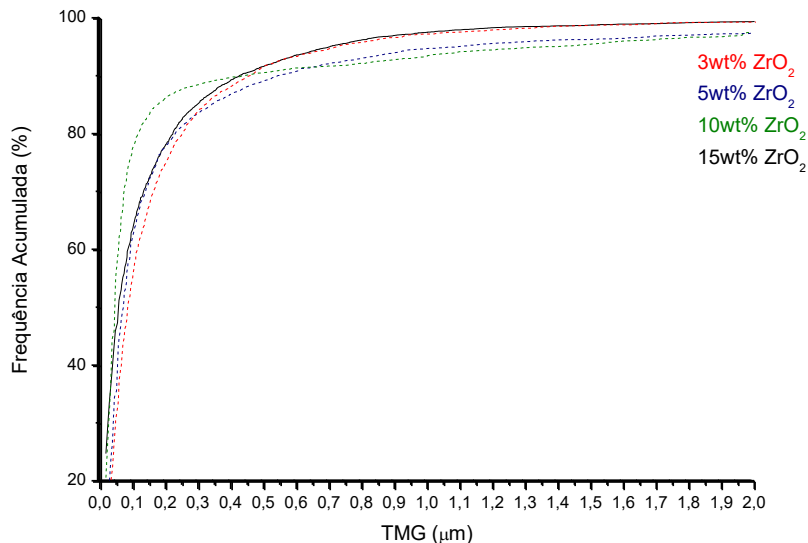


Fig. 8 – Tamanho Médio de Grão de Al_2O_3 em compósitos com diferentes proporções, em peso, de ZrO_2 : a) 3% $ZrO_2(Y_2O_3)$; b) 5% $ZrO_2(Y_2O_3)$; c) 10% $ZrO_2(Y_2O_3)$; d) 15% $ZrO_2(Y_2O_3)$

A sobreposição das curvas nos gráficos permite concluir que a matriz de $\alpha-Al_2O_3$ não sofreu alteração quanto ao teor de $ZrO_2(Y_2O_3)$ ⁽⁸⁾, observando que o tamanho de grão somente será influenciado pela tempo e temperatura de sinterização das amostras.

CONCLUSÕES

Nos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ utilizando $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticulada, variando as composições, em peso, de zircônia de 3% a 15%, sinterizados a 1600°C - 2 h, teve como resultado a presença das fases cristalinas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ZrO_2 tetragonal, atingindo densidade relativa em torno de 95%, dureza atingindo o valor mínimo de 1670 HV e tenacidade a fratura atingindo o valor máximo de $3,2\text{MPaxm}^{1/2}$ no compósito de maior porcentagem em massa de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro dado ao autor Claudinei dos Santos.

REFERÊNCIAS

1. ANUSAVICE, K. J. & PHILLIPS, **Materiais dentários, 11ª Ed., Elsevier LTDA. (2005)**
2. MORAES, M.C. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias, **2004, 256 pp. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, IME/ RJ, Rio de Janeiro.**
3. PALMEIRA, A. A. Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3 , **2012, 165 pp. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, USP/ SP, São Paulo.**
4. JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Inorganic Materials, **International Centre for Diffraction Data Swarthmore, Pensilvania, 2004.**
5. ASTM: C-1327-99, **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, 1999, pp. 1-8.**
6. ASTM: C-1421-99, **Standard Test for Method Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, 1999, pp. 1-32.**
7. TUAN, W.H., CHEN, R.Z., WANG, T.C., CHANG, C.H., KUO, P.S. Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites. **Journal of the Europe Ceramic Society, 22, (2002).**
8. CHAIM, R. Activation energy and grain growth in nanocrystalline Y-TZP ceramics. **Materials Science and Engineering A, 486, (2008), 439-446.**

Al_2O_3 REINFORCED NANOPARTICLE ZrO_2 (3at% Y_2O_3)

ABSTRACT

This work developed a composite Al_2O_3 -based reinforced with nanoparticles of ZrO_2 (Y_2O_3), to evaluate the effect of the content of ZrO_2 nanoparticles (Y_2O_3) on the mechanical properties. Mixtures containing a matrix of Al_2O_3 with fractions in weight of 3%, 5%, 10% and 15%, ZrO_2 (Y_2O_3), and were mixed in mortar mill. Mixtures received 5% polymeric binder (PVA); and after adding the binder, the material was pressed uniaxially to 50MPa, and then sintered at a temperature of 1600 ° C - 2h. The sintered products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), relative density, hardness and fracture toughness. The results of X-ray diffraction showed that Al_2O_3 and tetragonal ZrO_2 as crystal phases found after sintering. Furthermore, the relative green density of 55% was predominant in the compact; and after sintering, varied depending on the ZrO_2 content, reaching 97% in sintered compositions with 3% ZrO_2 nanoparticles (Y_2O_3). The hardness of the samples showed values of 1670HV and the maximum toughness of 3.2 MPa \times m^{1/2}, directly influenced by the presence of nanoparticles ZrO_2 uniformly dispersed in the matrix Al_2O_3 , which results in at least two main mechanisms tenacificantes: transformation of tetragonal-monoclinic phase of zirconia, and compressive residual strain between the two phases present, Al_2O_3 and tetragonal ZrO_2 .