

Caracterização de compósitos cerâmicos 3Y-TZP/Al₂O₃ processados com pós nanoestruturados

(Characterization of 3Y-TZP/Al₂O₃ ceramic composites processed with nanostructured powders)

N. M. Andrade¹, M. F. R. P. Alves¹, J. E. Amarante², C.R.M. Silva³, O. M.M. Silva⁴, C. Santos¹

¹ Faculdade de Tecnologia Campus Regional de Resende - UERJ
Rodovia Presidente Dutra km 298, Pólo Industrial – Resende-RJ

² Universidade Federal Fluminense -UFF

Rua Doze, Vila Santa Cecília – Volta Redonda-RJ

³ Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília-UNB
Asa Norte, Brasília-DF CEP 70910-900

⁴ Instituto de Aeronáutica e Espaço

Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 – Campus do CTA, São José dos Campos

nicolastmedeiros@gmail.com

Resumo

Neste trabalho, pós de partida de ZrO₂ e Al₂O₃ foram misturados em proporções de 80-20, 90-10 e 95-5 (%em peso) e processados por moagem de alta energia em meio úmido, usando álcool isopropílico, por um período de 2 horas. As massas resultantes foram secas, peneiradas até 32 µm, e homogeneizadas com 4% em peso de PVA como agente ligante. Os pós-resultantes foram compactados por prensagem uniaxial a 100 MPa e sinterizados a 1450°C por 2 horas. Corpos de prova foram caracterizados por difração de raios-X antes e após moagem e pós-sinterização, refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, modulo de Young, dureza Vickers e Tenacidade à fratura. Os resultados apontam para densificação completa, existência de microestruturas refinadas na matriz de ZrO₂-tetragonal com grãos Al₂O₃-Hexagonal homogeneamente dispersos, modulo de Young na ordem de 215-240 GPa, dureza 1287-1489 HV e tenacidade entre 5,4-6,2MPa.m^{1/2}.

Palavras-chave: Compósito cerâmico, Zirconia, Alumina, caracterização.

Abstract

In this study, powders of ZrO₂ and Al₂O₃ were mixed in proportions of 80-20, 90-10 and 95-5 in weight. Mixes were processed by high energy ball milling, in wet medium, using isopropyl alcohol, for a period of 2 hours. Resultant masses were dried and sieved to a 32 µm mesh, polyvinyl acetylene was added by 4% in weight as a binder. This powder was utilized for manufacturing of specimens by powder technology using a uniaxial press at 100 MPa and sintered at 1450°C for 2 hours. Proof bodies were characterized through X-ray diffraction, before, after milling and post-sintered, Rietveld refinement, scanning electron microscopy, Young modulus, Vickers hardness and fracture toughness. Results point to full densification, existence of refined microstructures of ZrO₂-Tetragonal matrix and Al₂O₃-hexagonal grains homogenously disperse along a section, Young modulus in order of 215-240 GPa, hardness in order of 1287-1489 HV and fracture toughness between 5,4-6,2 MPa.m^{1/2}.

Keywords: Ceramic composite, Zirconia, Alumina, characterization.

INTRODUÇÃO

O uso de materiais cerâmicos estruturais, como a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP), foi introduzido em aplicações como biomaterial [1,2] devido às suas excelentes propriedades mecânicas, especificamente a sua superior tenacidade à fratura em relação a outros materiais cerâmicos. A alta tenacidade da 3Y-TZP é baseada no bem conhecido mecanismo de endurecimento pela transformação das fases de zircônia tetragonal para monoclínica, $t \rightarrow m$ ZrO_2 , no campo de tensão da trinca, acompanhada por uma expansão de volume dos grãos transformados, induzindo tensões de compressão na matriz e dificultando a propagação da trinca [3,4].

Uma limitação do uso da 3Y-TZP como biomaterial se deve a suscetibilidade de sofrer uma transformação espontânea lenta a baixas temperaturas em ambientes úmidos que pode ser agravado na presença de tensões estáticas ou dinâmicas, fenômeno também conhecido como degradação à baixa temperatura - LTD, que é acompanhada pela formação de microtrincas com consequente perda de resistência mecânica a longo prazo [1,5]. Estudos relacionados à aplicações dentárias de 3Y-TZP apontam que um aumento da rugosidade do material, causado pela LTD, aumenta o desgaste do esmalte antagonista em restaurações monolíticas.

A norma ISO 13356-2008 [6] estabelece os parâmetros de controle para a fabricação de implantes 3Y-TZP para aplicações biomédicas, limites de porosidade, rugosidade, tamanho de grão e teor de fase monoclínica em sua microestrutura após serem submetidas a envelhecimento em autoclave a 134°C e pressão de 2 bar por 5 horas [4,5,7].

A alumina, Al_2O_3 , foi o primeiro material cerâmico empregado como biomaterial. As principais razões para seu uso como biomaterial em sistemas de implantes são a alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e alta dureza, além de benefícios relacionados à segurança biológica, rigidez e estabilidade a longo prazo em diferentes ambientes. Por outro lado, as cerâmicas de alumina apresentam dificuldade na sinterização, necessitando de altas temperaturas e/ou pressões externas para que se obtenha alta densificação, além de ser frágil, com baixa tenacidade à fratura e módulo de ruptura. Uma avaliação clínica mostrou uma alta taxa de fratura desses dispositivos cerâmicos devido ao lento crescimento de trincas, o que eventualmente resulta em falha [8].

Em compósitos cerâmicos de Zirconia reforçada com alumina (ATZ), a presença da fase secundária de Al_2O_3 é responsável por um novo mecanismo de tenacificação, relacionado às tensões residuais térmicas geradas pelos diferentes coeficientes de expansão térmica (CTE) das duas fases. [9,10].

O processo de moagem de alta energia (MAE) é comumente chamado de *mechanical alloying (MA)* quando um sistema de múltiplos componentes é usado. A MAE pode induzir modificações estruturais e microestruturais e sintetizar materiais em condições metaestáveis, soluções sólidas supersaturadas, ligas amorfas e materiais nanocristalinos [11,12]. Para pós cerâmicos, tem sido demonstrado que a aplicação da moagem de alta energia é eficiente na obtenção de pós nanoestruturados com alta sinterabilidade. Alguns dos parâmetros mais importantes a serem considerados são a velocidade de moagem e o tempo, assim como a distribuição do tamanho de partículas e dos tipos de pó, além da razão de massa dos meios de moagem para o pó, atmosfera e temperatura.

Neste trabalho pós cerâmicos de 3Y-TZP/Al₂O₃ foram misturados em diferentes proporções, processados em moinho de alta energia e sinterizados a 1450°C para obtenção de compósitos completamente densificados e homogêneos em temperaturas inferiores às tradicionalmente utilizadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Processamento

Neste trabalho, foram utilizados pós de 3Y-TZP, Zpex - Tosoh Inc., com área superficial específica de 13±2 m²/g como matriz e Al₂O₃, SG-1000, Almatix, Alcoa, com um tamanho médio de partícula de 0.6µm e uma área superficial específica de 8.2m²/g como fase de reforço nas proporções de ZrO₂/Al₂O₃ de 95/5, 90/10 e 80/20.

As misturas de pó de 3Y-TZP/Al₂O₃ foram processadas por moagem de alta energia, em um moinho planetário (Fritsch P-5- Alemanha), por 120 min, utilizando uma velocidade de rotação de 200 rpm, uma relação entre peso de bola e pó de 10: 1, jarro de cerâmica de WC (225 mL) e esferas Al₂O₃ (diâmetro 10 mm).

Após a moagem, 4% em peso de ligante PVA foi adicionado a cada mistura. As misturas foram então peneiradas através de uma malha com abertura de 64µm. As amostras foram prensadas uniaxialmente (100 MPa - 60 segundos) e sinterizadas em forno aquecido por resistência MoSi₂, MAITEC-F-1650, Brasil, com taxa de aquecimento de 1°C/min até 900°C, com permanência por 2h, e nova taxa de 5°C/min até 1450°C, com tempo de permanência de 2h. O ciclo foi completado por resfriamento controlado, utilizando taxa de 5°C/min.

Caracterizações

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi medida utilizando o método de Arquimedes com auxílio de uma balança analítica marca Ohaus modelo Discovery. A densidade teórica das amostras foi calculada por regra das misturas com base na composição dos compósitos por meio da relação entre estes valores foi obtida a densidade relativa.

A identificação das fases cristalinas foi feita por análise de difração de raios-X, usando um difratômetro PANalytical modelo Empyrian, radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com amplitude de 10 - 90 °, passo de 0,02 ° e tempo de contagem de 90s por passo. As fases formadas nas misturas de pós 3Y-TZP/Al₂O₃ foram inicialmente indexadas por comparação com o banco de dados Base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas ICSD [16], utilizando o software PowderCell [13].

Além disso, a análise de fases quantitativas foi realizada aplicando o refinamento de Rietveld com o software HighScore Plus –PANalytical [14] adotando curvas do tipo pseudo-Voigt para descrição dos picos. O tamanho de cristalito também foi calculado pelo software HighScore Plus pela análise da largura à meia altura do pico de maior intensidade dos difratogramas com base na equação de Scherrer [15]. A análise da fase quantitativa foi realizada para um material multifásico usando o formalismo descrito por Hill e Howard [16].

A morfologia das partículas moídas e microestruturas das amostras sinterizadas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), marca EVO modelo MA10. A seção transversal foi lixada, polida e atacada termicamente a 1400°C por 15 min. Após atacadas, foram recobertas numa camada de ouro em uma metalizadora marca BALTECH modelo MD-20 equipada com disco de prata

As distribuições de tamanho de grão das amostras sinterizadas foram determinadas usando o software *IMAGE J*. Todas as micrografias foram pré-processadas com filtros para minimizar imperfeições como pixels ruidosos, contraste inadequado e/ou brilho, entre outros. O tamanho médio dos grãos foi determinado como o diâmetro de Feret. Por razões estatísticas, o tamanho de grão de pelo menos 500 grãos de cada amostra foi medido para calcular o tamanho médio de grão.

Os valores de dureza e tenacidade foram determinados pelo método Indentação Vickers [17] aplicando uma carga de 1000gF por 30s. Para cada condição, 15 indentações foram produzidas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta as difrações de raio-X dos pós de partida nas condições pré e pós-moagem de alta energia.

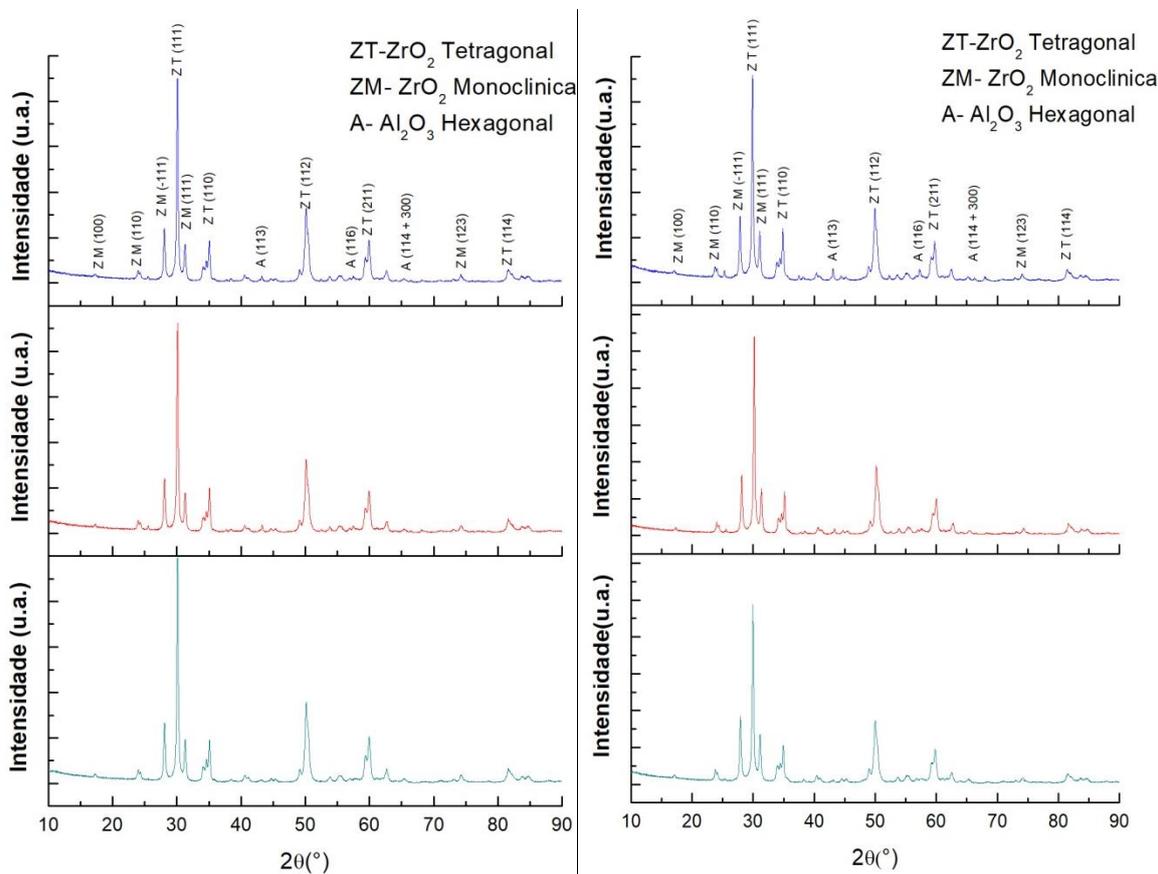


Figura 1: Difratoograma das misturas de pó, onde: A) Amostras pré-moagem; B) Amostras pós-moagem.

É possível observar nos difratogramas da Figura 1 uma expressiva redução na intensidade máxima apresentada nos pós submetidos ao processo de moagem, fenômeno normalmente associado ao aumento da densidade de defeitos promovido pelas colisões esferas-pós, características da moagem de alta energia. Por outro lado a intensidade relativa dos picos característicos da fase ZrO₂ – Monoclinica apresentaram um aumento significativo nas amostras submetidas a moagem de alta energia, comportamento esperado uma vez que a transformação da fase ZrO₂ – Tetragonal metaestável pode ser induzida por esforço mecânico.

A Tabela I apresenta os resultados da composição cristalográfica, obtida por meio do refinamento de Rietveld, dos pós antes e após moagem de alta energia.

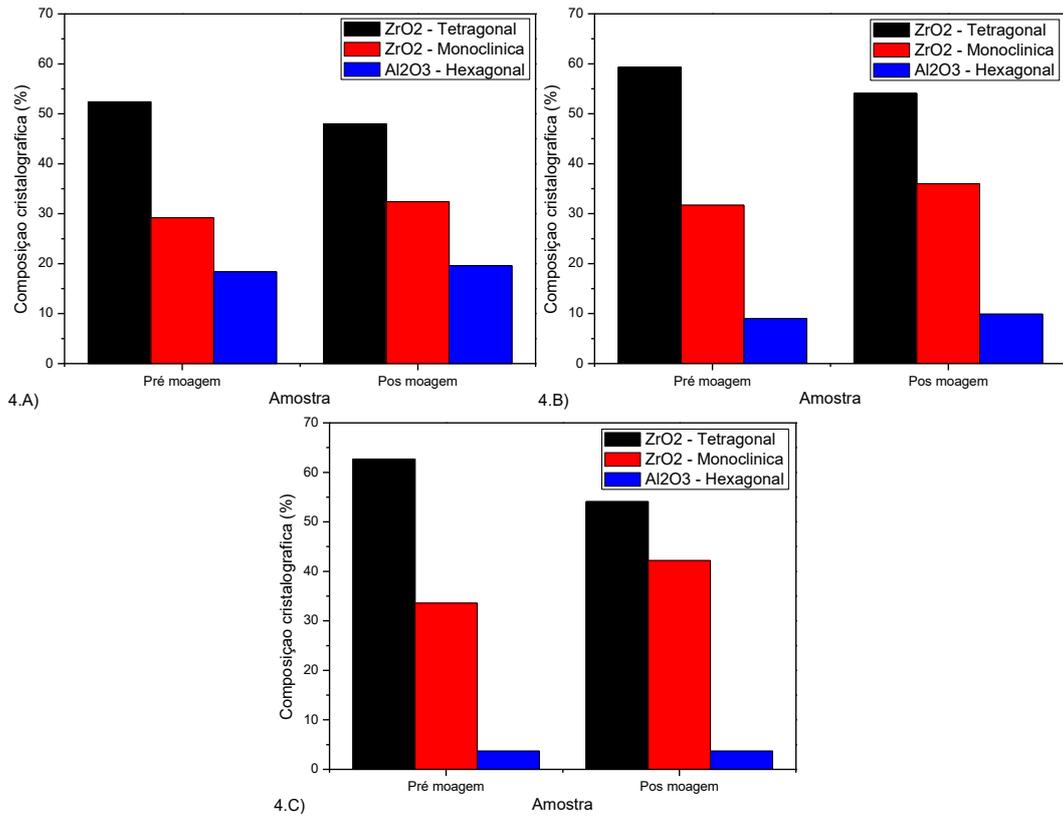


Figura 2: Quantificação de fases obtidos por meio do refinamento de Rietveld, onde: 2.A) 80ZrO₂-20Al₂O₃; 2.B) 90 ZrO₂-10Al₂O₃; 2.C) 90ZrO₂-10Al₂O₃.

Tomando por base a Figura 2, é possível observar um aumento quantitativo da fase ZrO₂-Monoclínica, na ordem de 16 a 25% nas amostras submetidas a moagem, enquanto o percentual de fase Al₂O₃ permaneceu basicamente inalterado. Foram aferidos também os valores de largura a meia altura (FWHM) para determinação do tamanho médio dos cristalitos, constatando que após a moagem houve uma redução da ordem de 15% no tamanho médio dos cristalitos, de ~40nm para ~35nm.

A Figura 3 apresenta as difrações de raio-X das amostras sinterizadas a 1450°C por duas horas, após moagem de alta energia.

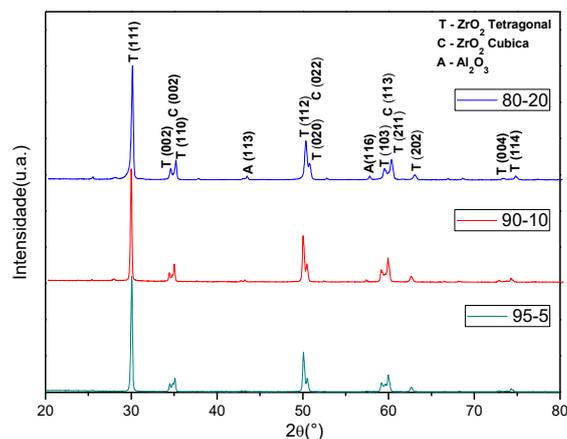


Figura 3: Difratoograma das amostras sinterizadas a 1450°-2h, onde: ZT) ZrO₂ Tetragonal e A) Al₂O₃ Hexagonal.

Os difratogramas obtidos para as amostras sinterizadas apontam para majoritariedade da fase ZrO₂-Tetragonal, com picos secundários referentes as fases ZrO₂-Cúbica e Al₂O₃-Hexagonal. Não foi possível identificar a presença de fase ZrO₂-Monoclínica em nenhum dos compósitos sinterizados, indicando que mesmo havendo um aumento do percentual de fase monoclínica durante a moagem de alta energia a sinterização foi efetiva na re-estabilização da fase ZrO₂-Tetragonal.

A Figura 4 apresenta as micrografias obtidas para as amostras sinterizadas.

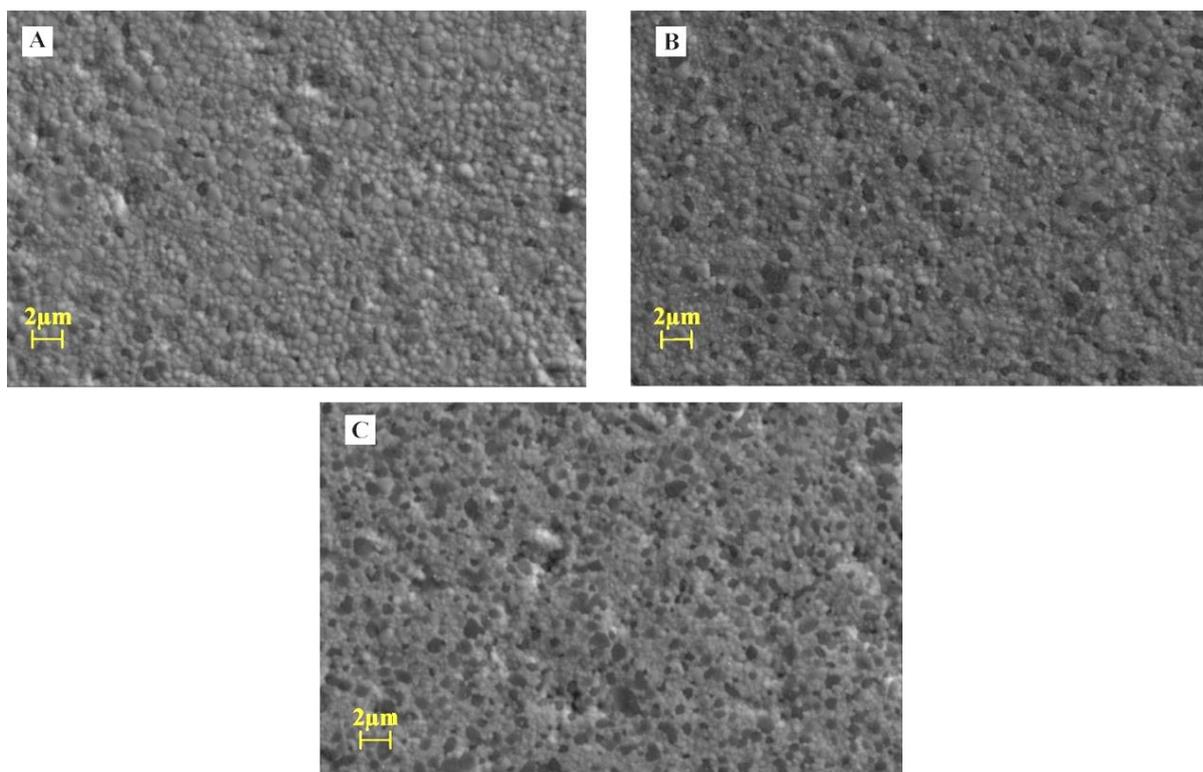


Figura 4: Micrografias obtidas por MEV de compósitos sinterizados a 1450°C-2h: A) 95 ZrO₂-5 Al₂O₃; B) 90 ZrO₂-10 Al₂O₃; C) 80 ZrO₂-20 Al₂O₃.

É possível observar a presença de grãos de coloração mais escura, associada à fase de menor número atômico (Al₂O₃), homogeneamente distribuídos ao longo de uma matriz de grãos mais claros, associados à fase de maior número atômico (ZrO₂). Não foi possível identificar a presença de porosidades nas seções analisadas, contudo, é nítido o aumento da fração dos grãos associados a fase Al₂O₃ nas micrografias 4.B) e 4.C), reiterando a correta associação dessas microestruturas com a fase em questão.

A Figura 4 apresenta a distribuição dos tamanhos de grão para as amostras tratadas termicamente.

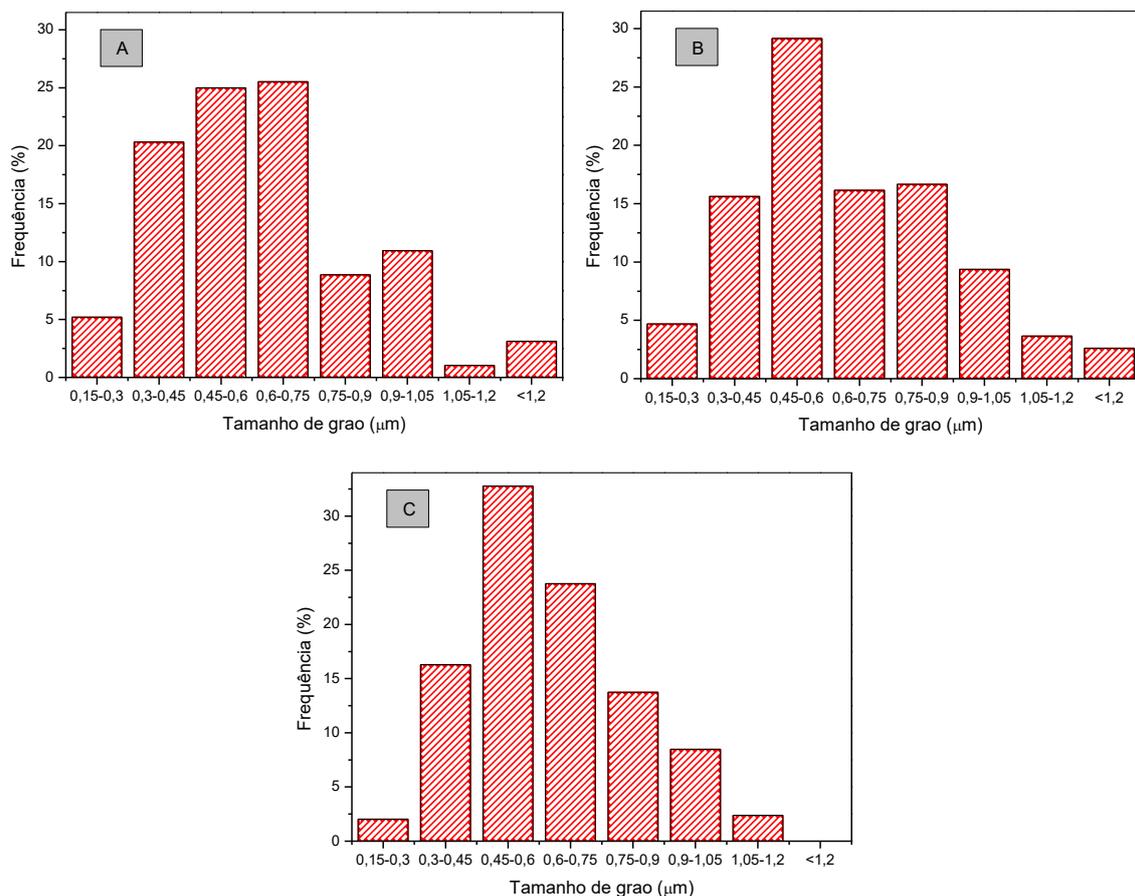


Figura 5: Histograma dos tamanhos de grão, onde: A) 95ZrO₂-5Al₂O₃; B) 90 ZrO₂-10Al₂O₃; C) 80ZrO₂-20Al₂O₃.

Os histogramas apresentados na Figura 5 apontam para distribuições monomodais com o tamanho médio dos grãos da fase de reforço (Al₂O₃) na ordem de 0,59 μm para a amostra 80ZrO₂-20Al₂O₃, 0,54 μm para a amostra 90ZrO₂-10Al₂O₃ e 0,60 μm para a amostra 95ZrO₂-05Al₂O₃. Na tabela II são apresentados os resultados de dureza Vickers, tenacidade à fratura e densidade relativa embasados na densidade teórica do material, calculada por regra da mistura.

Tabela II - Densidade relativa e Dureza Vickers das amostras sinterizadas

Composição ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ (%p)	Densidade teórica da mistura (g/cm ³)	Densidade Medida por Arquimedes (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Dureza (GPa)	Tenacidade a fratura (MPa. m ^{1/2})
95:05	5,99	5,84	97,48	12,37±0,33	5,7±0,4
90:10	5,88	5,77	98,07	13,20±0,27	6,2±0,5
80:20	5,67	5,51	97,30	13,79±0,32	5,4±0,3

As amostras analisadas apresentaram densificação na ordem de 98%, ligeiramente inferior a densificação total, contudo, tendo em vista que os compósitos possuem uma fase de reforço de alumina, que normalmente necessita de temperaturas na ordem de 1600°C para

atingir densificações elevadas, os níveis de densificação obtidos para a temperatura de sinterização de 1450°C foram satisfatórios. Além disso, pode-se observar um aumento da dureza do material, de 12,37 para 13,79 GPa, conforme houve aumento do teor de alumina nos pós de partida. Os valores de tenacidade obtidos são da ordem de 5,4 - 6,2MPa.m^{1/2}. A metodologia utilizada para aferir a tenacidade à fratura foi baseada na propagação de trincas nos vértices das indentações Vickers, portanto possuem um grau de imprecisão, portanto os resultados não são conclusivos, mas apontam para uma boa tenacidade à fratura. Assim, sugere-se que técnicas mais precisas de medida de tenacidade, como método do entalhe, devem ser utilizadas na caracterização mecânica desse compósito.

CONCLUSÕES

O processo de moagem de alta energia possibilitou a sinterização de compósitos Y-TZP reforçados com Al₂O₃ em temperaturas relativamente baixas (1450°C-2h), com boa densificação, da ordem de 98%, sem transformação precoce de ZrO₂-Tetragonal em monoclinica durante o resfriamento. O aumento do teor de Al₂O₃ leva a um discreto mas contínuo aumento da dureza do material, e os resultados preliminares de tenacidade à fratura são da ordem de 5,4 - 6,2MPa.m^{1/2}.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ (processo E26-202.997/2017) e ao CNPq (processo 311119/2017-4) pelo apoio financeiro.

REFERENCIAS

- [1] J. Chevalier, What future for zirconia as a biomaterial?, *Biomaterials* (2006). 27 p. 535.
- [2] C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* (1999). p. 20.
- [3] R. Stevens, An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum (Magnesium Elektron Publications, n113) (1986).
- [4] J Chevalier, L Gremillard, AV Virkar, DR Clarke. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J. Am. Ceram. Soc.* 92.9 (2009) p.1901.
- [5] J Chevalier, L Gremillard, S Deville. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res.* 37, (2007) p. 1

- [6] International Standard Organization ISO 13356 – Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) (2008).
- [7] E Siarampi, E Kontonasaki, KS Andrikopoulos, , N Kantiranis, , GA Voyiatzis, , T Zorba, et al., Effect of in vitro aging on the flexural strength and probability to fracture of Y-TZP zirconia ceramics for all-ceramic restorations. *Dent. Mater*, 30, (2014) p. 306
- [8] A. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses, *Biomaterials* 23 (2002),p. 937.
- [9] B. Basu, J. Vleugels, O. Van Der Biest, Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. *Mat Sci Eng A*, 366.2 (2004), p. 338.
- [10] M. Taya, S. Hayashi, A.S. Kobayashi, H.S. Yoon, Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress. *J Am Ceram Soc*, 73.5(1990), p.1382.
- [11] C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci* (2001) 46, p. 01.
- [12] J.S. Benjamin, Fundamentals of mechanical alloying. *Mat. Sci. Forum*, 88, (1992) p. 1.
- [13] M. Huller, G.G. Chernik, E.L. Fokina, N.I. Budim, Mechanical alloying in planetary mills of high accelerations, *Rev.Adv.Mater.Sci.* (2008) 18, p. 366.
- [14] M. Hellenbrandt, The inorganic crystal structure database (ICSD) - Present and future, *Crystallogr. Rev.* 10, (2004) p. 17.
- [15] W. Kraus, G. Nolze, POWDER CELL - A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, *J. Appl. Crystallogr.* (1996) 29, p. 301.
- [16] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, The high score suite, *Powder Diffraction*. (2014) 29, S13.
- [17] P. Scherrer, Bestimmung der grosse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels rontgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse* 2 (1918) 98–100.
- [18] R.J. Hill, C.J. Howard, Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, *J. Appl. Crystallogr.* (1987) p. 20, p. 467.
- [19] American Society for testing materials ASTM C1327 – 14, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics (2014)