

ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO DE $Al_2O_3-ZrO_2$

Ana H. A. Bressiani e J.C. Bressiani
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Divisão de Materiais Cerâmicos - MMC
São Paulo - SP

RESUMO

Foram realizados estudos de sinterização em materiais conjugados de Al_2O_3 com ~15 vol% de ZrO_2 , utilizando-se ZrO_2 - Merck e ZrO_2 - obtida a partir de adequação de $Zr(OH)_4 \cdot H_2O$ produzido no IPEN. Nos dois casos foram obtidas pastilhas de alta densidade ($\geq 96\%$ DT) e microestrutura controlada, com os grãos de ZrO_2 possuindo estrutura tetragonal, homogeneamente dispersos na matriz de Al_2O_3 e em posições intergranulares. A análise microestrutural envolveu difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

ABSTRACT

STUDIES ON $Al_2O_3-ZrO_2$ SINTERING

Al_2O_3 - 15 vol% ZrO_2 composite materials have been prepared in the pellet form for the study of sintering parameters. Zirconia powders of two origins have been used: commercial grade from Merck and the one obtained by processing $Zr(OH)_4 \cdot H_2O$ from IPEN pilot plant. High density ($\geq 96\%$ TD) pellets have been obtained using powders of both origins. Moreover, the microstructure attained showed ZrO_2 tetragonal grains homogeneously dispersed in intergranular positions in the Al_2O_3 matrix. Microstructure analyses were carried out by X-ray diffractometry and scanning & transmission electron microscopy.

I - INTRODUÇÃO

A zircônia apresenta, dentre os materiais cerâmicos, um dos mais elevados potenciais de aplicação em função da combinação de suas propriedades, e do uso controlado de suas transformações de fase. ZrO_2 é um material polimorfo, apresentando três estruturas: cúbica (c), tetragonal (t) e monoclinica (m), sendo a transformação t-m martensítica, acompanhada de aumento de volume (3 a 5%)⁽¹⁾. A adição de ZrO_2 em matriz cerâmica pode aumentar sensivelmente a tenacidade do material, através do controle da transformação martensítica.

A estabilidade das partículas de ZrO_2 dispersas na matriz cerâmica é de terminada pela composição química, compressão da matriz, tamanho, formato e localização das partículas de ZrO_2 ⁽²⁾. Para que haja um aumento na tenacidade do material, as partículas devem permanecer em estado meta-estável, de forma a ocorrer a transformação quando da retirada de compressão matricial, por exemplo, por propagação de trincas. Para a obtenção de máxima tenacidade a microestrutura deve ser otimizada através do controle da fração volumétrica de t- ZrO_2 e do tamanho das partículas. Tendo-se que o aumento da fração volumétrica de t- ZrO_2 eleva a tenacidade do material até um determinado valor (dependente da matriz), após o qual tem-se uma redução da resistência mecânica gerada pela interação das micro-trincas formadas durante a transformação (t-m) das partículas meta-estáveis de ZrO_2 . As partículas de t- ZrO_2 possuem um intervalo de tamanho crítico (função da matriz) onde ocorre a transformação induzida por tensão nas regiões próximas à propagação de trincas⁽³⁾. Sendo que, acima do valor crítico superior a transformação ocorre espontaneamente e abaixo do valor crítico inferior a transformação não ocorre.

Dentre as diversas matrizes cerâmicas passíveis de utilização, tem-se a Al_2O_3 como a mais analisada. Neste trabalho foi desenvolvido processamento para a obtenção de conjugados Al_2O_3/ZrO_2 -15 vol%, com microestrutura controlada, a partir de matérias primas importadas (Al_2O_3 -A16-SG e ZrO_2 -Merck) e de ZrO_2 -grau cerâmico produzida no IPEN.

EXPERIMENTAL

Na preparação das amostras foram utilizadas como matérias primas: Al_2O_3 , A16-SG (Alcoa), ZrO_2 -Merck e ZrO_2 obtida a partir de $Zr(OH)_4 \cdot H_2O$ produzido no IPEN, tendo sido submetido a um processo de moagem em moinho de bolas de alta-alumina por 0, 1 e 5 horas, e calcinado a $1000^\circ C$ -1 hora. Foram preparadas misturas de Al_2O_3 -15 vol% ZrO_2 , com os dois tipos de ZrO_2 . As misturas foram trituradas e homogeneizadas em moinho de bolas de alta-alumina por 10 horas, em meio aquoso. Pastilhas foram compactadas uniaxialmente com pressão de 150 MPa e sinterizadas a temperaturas entre 1450 e $1580^\circ C$ por 1 e 3 horas.

A determinação das fases tetragonal e monoclinica foi realizada por difração de raios-X a partir das alturas relativas dos picos referentes aos planos (111) e (11 $\bar{1}$) da estrutura tetragonal⁽⁴⁾. A análise foi realizada nas superfícies das amostras após: sinterização; corte; polimento; e tratamento térmico ($1350^\circ C$ - 30 min).

As superfícies transversal e longitudinal das amostras foram observadas em MEV, após polimento (pasta de diamante até $1 \mu m$), ataque térmico ($1350^\circ C$ - 30 min) e recobrimento com ouro, para observação da localização dos grãos de ZrO_2 na matriz de Al_2O_3 (inter- ou intragranular) e determinação do tamanho médio dos grãos (Al_2O_3 e ZrO_2). Utilizou-se microscopia eletrônica de transmissão de amostras preparadas por desbaste iônico para análise de grãos tetragonais e monoclinicos e observação de fase amorfa em pontos triplos e contornos de grão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela I apresenta alguns resultados obtidos para os conjugados Al_2O_3 : ZrO_2 (15 vol%) utilizando-se ZrO_2 -Merck como matéria prima. As densidades são bastante elevadas para temperatura de sinterização igual ou superior a 1500°C . O tamanho médio dos grãos de Al_2O_3 e de ZrO_2 cresce com o aumento da temperatura, e mais sensivelmente com o aumento do tempo de sinterização ($T=1500^\circ\text{C}$).

TABELA I - Densidade e tamanho médio dos grãos de ZrO_2 e Al_2O_3 em amostras com ZrO_2 -Merck.

T/t	Densidade	$\bar{d}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	\bar{d}_{ZrO_2}
($^\circ\text{C}/\text{h}$)	(%DT)	(μm)	(μm)
1400/1	83,1	0,41	0,35
1500/1	97,2	0,52	0,43
1500/3	97,6	0,94	0,67
1580/1	97,2	0,60	0,51

A quantidade de fase tetragonal nas amostras é apresentada na Tabela II, tendo-se as seguintes superfícies: 1) Após sinterização, 2) Após corte com velocidade reduzida, em disco adiantado, 3) Após desbaste mecânico cuidadoso da região afetada pelo corte, em pasta de diamante, e 4) Após tratamento térmico (1350°C -30 min) e resfriamento ao ar. Nos casos 1 e 4 foram analisada as superfícies: inferior - que manteve contato com o suporte de Al_2O_3 durante a sinterização ou tratamento térmico e, superior; obtendo-se valores próximos (dentro do limite de precisão do método)⁽⁴⁾. Nas amostras sinterizadas por 1 hora a quantidade de fase tetragonal é bastante elevada (~75 vol%), enquanto na amostra sinterizada por 3h ($T=1500^\circ\text{C}$) constitui apenas 57% do volume de ZrO_2 , o que pode ser explicado pelo elevado tamanho de grão da última ($0,67\mu\text{m}$).

TABELA II - Quantidade de fase tetragonal em amostras ZrO_2 - Merck.

Superfície/Amostra	vol% ZrO_2 - tetragonal			
	1400/1	1500/1	1500/3	1580/1
Sinterizada	77	74	57	75
Cortada	44	45	40	50
Desbastada	63	65	54	-
Atacada	67	66	51	-

O nível de transformação (t-m) durante o corte é bastante significativo e a região transformada não é espessa, pois após desbaste de alguns microns, o nível de fase tetragonal aumenta bastante (Tab. II). A alta taxa de transformação é ocasionada pelas partículas de ZrO_2 que estão em posição intergranular (onde a reatividade é maior⁽⁵⁾), e que possuem tamanho de grão pouco abaixo do tamanho crítico - onde ocorre a transformação martensítica espontânea, em temperatura ambiente ($0,52\mu\text{m}$)⁽⁶⁾. Um exemplo é a amostra sinterizada a 1500°C por 1h, cuja microestrutura, com as partículas de ZrO_2 distribuídas homogeneamente e em posições intergranulares é apresentada na figura 1.

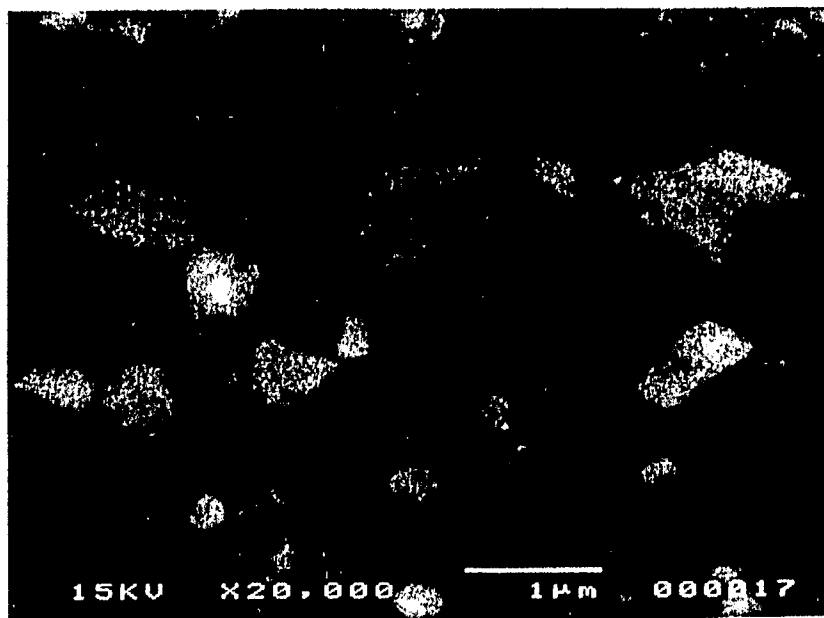


FIGURA 1 - Micrografia eletrônica de varredura de amostra com ZrO_2 - Merck sinterizada a $1500^\circ C$ por 1h.

As amostras sinterizadas a $1500^\circ C$ por 3 horas possuem a menor quantidade de fase transformada durante o corte, por possuir uma fração das partículas de ZrO_2 em posição intragranular, como mostra a figura 2, e porque uma parte das partículas (com diâmetro acima do tamanho crítico) já possuem estrutura monoclinica.

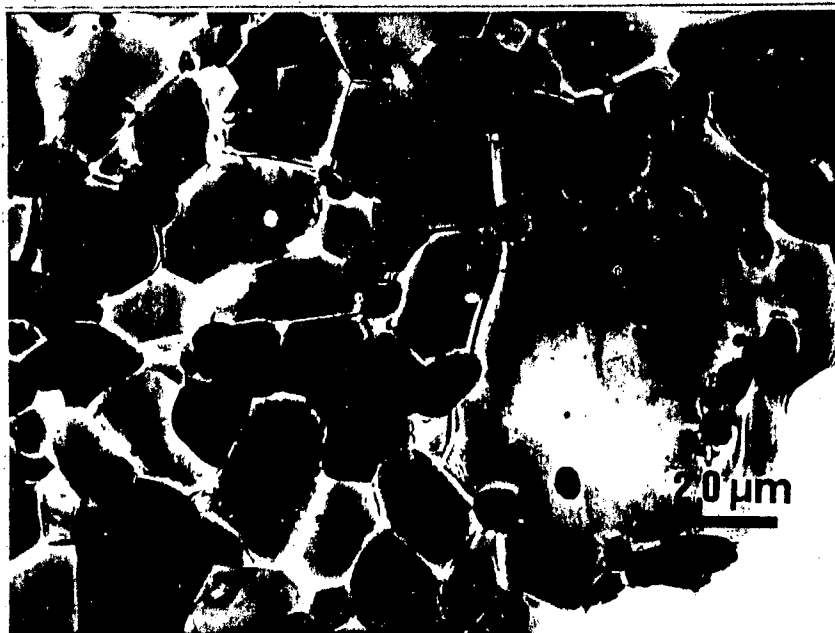


FIGURA 2 - Técnica de campo claro (MET) de amostra contendo ZrO_2 - Merck, sinterizada a $1500^\circ C$ por 3 horas.

As transformações t-m foi observada "in situ" em MET, através da focalização do feixe eletrônico sobre uma pequena região da amostra, tendo-se que apenas as partículas intragranulares, de pequeno diâmetro, não sofrem transformação. Foi constatada a presença de fase amorfa nos contornos de grão e pontos triplos de todas as amostras contendo ZrO_2 -Merck observadas (Fig.3). Sendo que, a existência de grandes quantidades de fase amorfa em alguns pon -

tos triplos próximos a grãos $t\text{-ZrO}_2$, aparentemente não modificaram suas propriedades em relação à transformação martensítica.



FIGURA 3 - Técnica de campo claro (a) e de campo escuro a partir de elétrons espalhados difusamente (MET) (b) de região contendo fase amorfa (Amostra com ZrO_2 -Merck sinterizada a 1580°C , 1h).

Os conjugados obtidos com ZrO_2 do IPEN produzida sem moagem prévia possuem baixa quantidade de partículas tetragonais (Tab.III), tendo-se observado que as partículas de ZrO_2 não estão distribuídas homogêneas, formando aglomerados, e atingem boa densidade apenas com temperatura de sinterização de 1600°C . A moagem de $\text{Zr(OH)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por 1 hora possibilita a obtenção de conjugados de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ sinterizados a 1500°C por 1 hora com densidade de 97% DT e 66 vol% de fase tetragonal (Tab.III). O aumento do tempo de moagem de $\text{Zr(OH)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para 5 horas provoca uma elevação substancial na quantidade de fase tetragonal, sem alteração na densidade. No último caso, a distribuição das partículas de ZrO_2 na matriz de Al_2O_3 é homogênea e basicamente intergranular, e os valores de tamanho dos grãos (Al_2O_3 e ZrO_2) são próximas aos valores obtidos com ZrO_2 -Merck.

TABELA III - Principais resultados em amostras com ZrO_2 - IPEN.

Amostras	Densidade	Fase Tetrag.	$\bar{d}_{Al_2O_3}$	\bar{d}_{ZrO_2}
$t_M - T_s - t_s$	(%DT)	(vol%)	(μm)	(μm)
0-1500-1	88	38	-	-
0-1600-1	97	11	-	-
1-1500-1	97	66	-	-
5-1500-1	96	89	0,6	0,4

onde t_M = tempo de moagem de $Zr(OH)_4$.

T_s, t_s = temperatura e tempo de sinterização, respectivamente.

A instabilidade das partículas de t- ZrO_2 em conjugados com ZrO_2 - IPEN foi constatada "in situ" por MET, similarmente às amostras contendo ZrO_2 - Merck. Um exemplo de partícula transformada pelo feixe eletrônico é apresentada na figura 4. A quantidade de fase amorfa existente nessas amostras é bem menor do que em amostras produzidas a partir de ZrO_2 - Merck, como pode ser observado na figura 5. Isto pode ser explicado pelo alto grau de pureza do material de partida.



FIGURA 4 - Campo escuro (MET) de partícula ZrO_2 transformada durante observação "in situ". Amostra 5-1500-1.

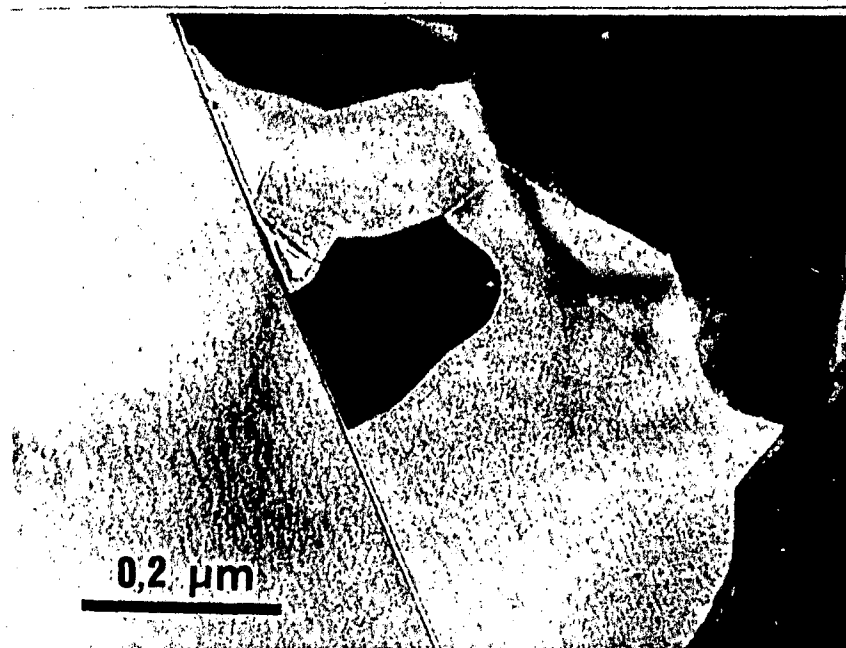


FIGURA 5 - Campo claro defocalizado (MET) para observação de fase amorfa nos contornos de grão e ponto triplo de amostra 5-1500-1.

CONCLUSÕES

1. As melhores condições de processamento do conjugado $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ (15 vol%) utilizando-se Al_2O_3 -A-16-SG (Alcoa) e ZrO_2 - Merck foram: Homogeneização de 10 horas, temperatura e tempo de sinterização de 1500°C e 1 hora, respectivamente. Obteve-se elevada densidade (97% DT), alta quantidade de fase tetragonal (74 vol%) e microestrutura apropriada para cerâmica estrutural, isto é, partículas de ZrO_2 homogeneamente dispersas na matriz, em posições intergranulares e com diâmetro médio de $0,43 \mu\text{m}$.
2. ZrO_2 - IPEN substitui adequadamente ZrO_2 - Merck na obtenção de conjugados $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$, havendo a adequação prévia de $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, isto é, moagem de 5 horas. Temperatura e tempo de calcinação de 1000°C e 1 hora, respectivamente. Utilizando-se as melhores condições de sinterização encontradas para o conjugado contendo ZrO_2 - Merck ($T=1500^\circ\text{C}$, $t_s=1\text{h}$) foram obtidos: densidade de 96% DT, 89 vol% t- ZrO_2 , partículas de ZrO_2 com diâmetro médio de $0,4 \mu\text{m}$, em posições intergranulares e homogeneamente distribuídas na matriz de Al_2O_3 .

REFERÊNCIAS

1. Garvie, R.C. - Zirconium dioxide and some of its binary systems, p.117, in "High Temperature Oxides. Part II", ed. Alper A.M., Academic Press, 1970.
2. Claussen, N. and Jahn, J. - Transformation of ZrO_2 particles in matrix, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 55, 487, 1978.
3. Claussen, N. Umwandlungsverstärkte Keramische Werkstoffe. Z. Werkstoff Tech. 13, 138, 1982.
4. Kosmac, T.; Wagner, R. and Claussen, N. - X-Ray Determination of Transformation Depths in Ceramics Containing Tetragonal ZrO_2 . J. Am. Ceram. Soc. 64, C-72, 1981.
5. Schmauder, S.; Mader, W. and Ruhle, M. - Calculations of strain distribution in and around ZrO_2 inclusions, p. 251, in "Science and Technology of Zirconia II", ed. Am. Ceram. Soc., Columbus, 1983.

6. Wagner, R. - Die Umwandlung tetragonaler ZrO_2 -Teilchen in einer Al_2O_3 - matrix und ihr Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Tese de Doutorado - Universidade de Stuttgart, RFA, 1980.