SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE ALTA ALUMINA COM INCLUSÕES DE ZRO_2

Sintering of high alumina ceramics with ZrO_2 inclusions

Sylma C. MAESTRELLI
Faculdade de Jaguariúna
Faculdade Politécnica de Campinas

Elíria M. J. A. PALLONE
Universidade São Francisco

Fabio R. PASSADOR
Universidade Federal de São Carlos

Mariana S. NASCIMENTO
Universidade Federal de São Carlos

R. TOMASI
Universidade Federal de São Carlos

Resumo: Cerâmicas técnicas de alta alumina que apresentam alto desempenho são utilizadas em diversas aplicações como: selos mecânicos, guias-fio, polias, camisas, pistões entre outras; são geralmente produzidas com aluminas comerciais oriundas do processo Bayer e sinterizadas com aditivos formadores de fases vítreas. Os compósitos de alumina-zircônia pertencem à outra categoria de produtos de maior desempenho. O ZrO_2 em pequenas quantidades de uma segunda fase insolúvel, presente nos contornos de grãos, atuam durante a sinterização como inibidores do crescimento de grãos e assim são aditivos de sinterização que permitem obter densidades próximas à teórica. Neste trabalho procura-se obter compósitos de Al_2O_3 com inclusões de ZrO_2 visando melhoria de desempenho em composições típicas das aluminas técnicas mais convencionais. Foram utilizadas duas aluminas comerciais de características distintas, sendo que uma obtida pela moagem de uma alumina calcinada comum do processo Bayer, visando o aumento de sinterabilidade e outra uma alumina de alta reatividade e baixa soda. Foram preparadas composições com adições de talco e zircônia (2% e 5%) e as sinterizações foram realizadas a 1500, 1550 e 1600°C. As amostras foram caracterizadas quanto à densidade e análise microestrutural. Foi mostrado que os efeitos benéficos de cada tipo de aditivo são complementares e que uma pequena quantidade de zircônia é efetiva na prevenção do crescimento de grãos e em aumentar a densificação final.
Palavras-Chaves: Alumina; Sinterização; Zircônia

Abstract: High performance technical ceramics of high alumina are used in several applications such as mechanical seals, thread guides, pulleys, cylinder jackets, pistons, among others. They are usually produced with alumina powders obtained by the Bayer process and sintered with additives that forms vitreous phases. The composites of alumina-zirconia belong to a class of higher performance stands products. The ZrO_2 added in small amount to high alumina ceramics, as a insoluble second phase in the grain boundaries, acts during sintering as a grain growth inhibitor and accordingly, they are additives of sintering that improve final densification to near the theoretical density. This work aims to obtain alumina composites with zirconia inclusions in order to improve the performance of conventional technical ceramics of high alumina. Two commercial alumina powders were used in the experimental work, one of then obtained from a coarse normal soda calcined Bayer alumina by milling to increase sinterability and the other a reactive low soda alumina. Compositions were prepared with talc (1%) and zirconia (2 and 5%) additions and sintered at 1500, 1550 e 1600°C. The samples were characterized by density measurements and microstructure analyses. It was shown that the beneficial effects of each type sintering additive are complementary and that a small amount of zirconia is effective in prevent grain growth and increase final densification.
Key-words: Alumina; Sintering; Zirconia

INTRODUÇÃO

As cerâmicas de alta tecnologia têm encontrado um grande campo de aplicações industriais como elementos estruturais. Cada vez mais, componentes cerâmicos têm sido introduzidos como parte de sistemas automotores, como elementos de corte em tornos, além de selos mecânicos, guias-fio, polias, camisas e pistões devido às suas características particulares, tais como elevados limites de resistência à compressão, dureza, isolamento térmico e elétrico, entre outras (Tjong, Ma & Li, 1999; Krell, Klaffke, & Am, 1996).

Num corpo cerâmico, a obtenção de uma microestrutura constituída de grãos uniformes com tamanhos sub micrométricos pode resultar num aumento considerável da resistência mecânica, tenacidade e da resistência à abrasão e desgaste (Tjong, Ma & Li, 1999; Krell, Klaffke, & Am, 1996).

A alumina é uma das cerâmicas quimicamente mais puras dentre os pós comercialmente disponíveis com tamanhos de partículas submicrométricas. A utilização de alumina com menor tamanho de grão e pequenas quantidades (menor que 5% em peso) de inclusões de zircônia, têm mostrado maior desempenho no que concerne

principalmente a resistência mecânica, já que estas inclusões atuam durante a sinterização como inibidores do crescimento de grãos.

No que concerne a adição de talco, estudos a década de 50 já comprovavam a eficiência do MgO no controle do crescimento de grãos de alumina. Desde então, muitas pesquisas foram feitas com o intuito de explicar quais os mecanismos responsáveis pela inibição do crescimento de grãos na alumina com a adição de MgO (Johnson, Coble & Am, 1978; Ikegami, Eguchi & Mater, 1999); segundo alguns autores (Benninson & Harmer, 1990), a alumina reage à presença de MgO de diferentes maneiras, dependendo do nível e tipos de impurezas presentes; mas, apesar destas, o efeito mais importante do MgO é a redução da mobilidade de contornos, através do mecanismo de ancoragem por soluto, mantendo os poros juntos aos contornos de grãos e possibilitando a eliminação desses poros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas duas aluminas de pureza e granulometrias distintas, a alumina calcinada S3G (ALCAN - Brasil) e alumina MR 70 (Martinswerk – Alemanha). Como aditivos de sinterização foram utilizadas a zircônia (DAIICHI-KIGEWSO EP-GRADE) e o talco (Minasolo). As aluminas, como recebidas, tinham como especificações dos fornecedores, d_{50} (tamanho abaixo do qual encontram-se 50% em peso das partículas), respectivamente de 2-3 μm e 0,6-0,8 μm. Outra importante diferença entre as duas aluminas é o grau de pureza. Enquanto a alumina S3G apresenta um teor de óxido de sódio de até 0,35% em peso, típico de uma alumina do processo Bayer não submetida a qualquer processo especial de purificação, a alumina MR 70 apresenta teor total de impurezas - inferior a 0,05% em peso.

Após prévio estudo da otimização do processo de moagem (Pallone et. al., 2002), a alumina S3G foi moída em moinho vibratório por 28 horas visando o aumento de sinterabilidade do pó, utilizando-se razão bola:material de 10:1, 60% de água e 1% peso de defloculante (Drew) em relação à massa de alumina. A secagem do pó foi realizada em Spray Dryer (Niro Atomizer). Esse pó foi caracterizado quanto à

distribuição de tamanhos de partículas, utilizando-se o equipamento Sedigraph 5100 (Micromeritics), determinando-se o valor de d_{50} de cerca de 1,0μm. Devido ao menor tamanho médio de partículas da alumina MR 70 (menor que 1 μm), a etapa de moagem não se fez necessária, trabalhando-se diretamente com o pó fornecido pelo fabricante.

A Tabela I mostra as composições estudadas no presente trabalho bem como suas respectivas identificações. As composições apresentadas são referentes ao dois tipos de alumina utilizados e as quantidades de aditivos utilizadas são dadas em porcentagem em peso.

Para a preparação das composições supracitadas as misturas foram feitas em moinho de bolas via úmida por 6 horas, com adição de Polietilenoglicol e Ácido Oléico como defloculante e lubrificante de prensagem, respectivamente. As suspensões obtidas foram secas em ”spray dryer”.

Tabela I. Composições estudadas utilizando os dois tipos de alumina e suas respectivas identificações.

Código	Composição estudada
A	Alumina pura
AT	Alumina + 1% Talco
A2Z	Alumina + 2% Zircônia
A2ZT	Alumina + 1% Talco + 2% Zircônia
A5Z	Alumina + 5% Zircônia
A5ZT	Alumina + 1% Talco + 5% Zircônia

Pastilhas de 12mm de diâmetro e 3,5mm de altura foram obtidas através de prensagem uniaxial (50MPa), seguida de prensagem isostática (200MPa). Foi determinada a densidade a verde dos corpos de prova. Após calcinação, as amostras foram sinterizadas em forno de resistência “Super Kantal” marca LINN HIGH THERM, nas temperaturas de 1500º, 1550º e 1600ºC, usando taxa e aquecimento de 10°C/min e patamar de 2 horas. A caracterização das amostras sinterizadas foi feita através de medidas de densidade aparente e porosidade aparente, utilizando-se o princípio de

Arquimedes e de análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura em superfícies polidas e atacadas termicamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas de distribuição de tamanho de partículas da alumina S3G após moagem em moinho vibratório durante 28 horas e da alumina MR70 como recebida. Como mencionado anteriormente, a alumina S3G apresentou d_{50} de aproximadamente 1μm após moagem, enquanto que para a alumina MR70 o valor de d_{50}, em torno de 0,4μm.

A Figura 2 a seguir mostra os resultados de densidade a verde obtidos para as diferentes composições estudadas variando-se, para uma mesma composição, o tipo de alumina. Pode-se observar que todas as composições da alumina S3G apresentaram maior densidade a verde quando comparadas às respectivas composições da alumina MR70. Apesar desta diferença, todas as amostras apresentaram elevados valores de densidade a verde, já que os menores valores estão em torno de 57% do valor da densidade teórica. Além disso, de um modo geral, pode-se assumir que as diferenças de densidade a verde entre as amostras não são significativas quanto à influência que possam ter sobre o comportamento das mesmas na sinterização.

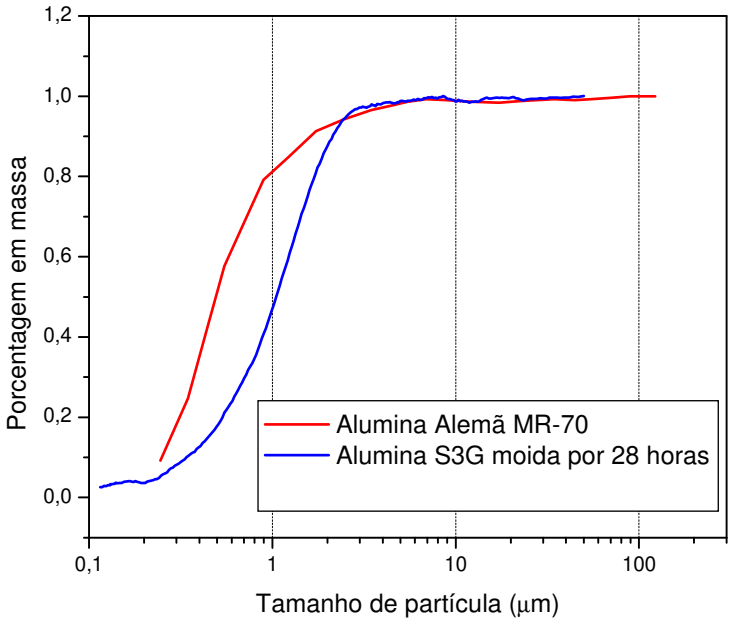

Figura 1. Curvas de distribuição de tamanho de partículas da alumina S3G após moagem em moinho vibratório durante 28 horas e da alumina MR-70 sem moagem.

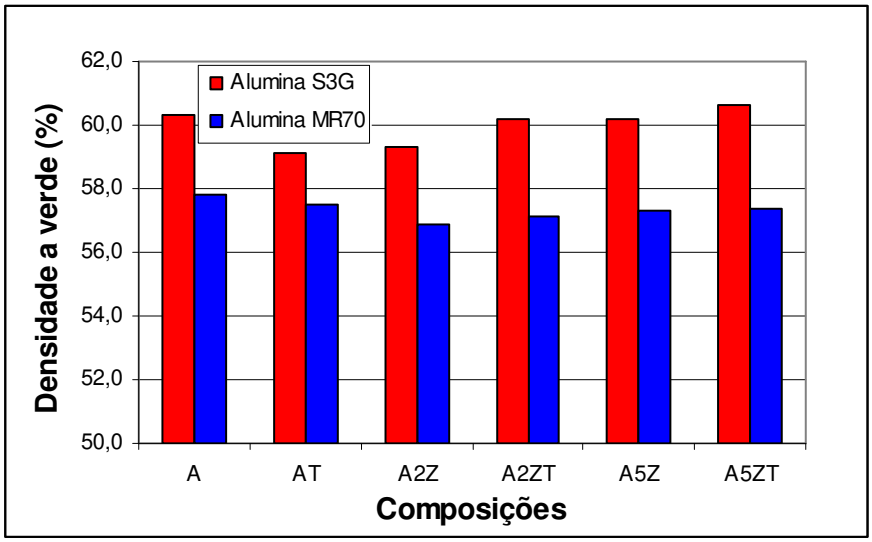

Figura 2. Medidas de densidade a verde das diferentes composições estudadas.

A Figura 3(a) e (b) mostra, respectivamente, os resultados de densidade aparente das amostras obtidas com as aluminas S3G e MR70 sinterizadas a 1500, 1550 e 1600°C com patamar de 2 horas. Para todas as composições estudadas e sinterizadas a temperaturas distintas, observa-se que a alumina MR70 atinge maiores

densidades do que a alumina S3G, em toda a faixa de temperatura estudada. Tal comportamento se deve ao menor tamanho médio de partículas da alumina MR70, o que implica numa maior reatividade do pó. Isso fica evidente nas amostras sem aditivos de sinterização. Nessas, a alumina S3G atinge densidade pouco acima de 80 %DT em sinterização a 1600°C enquanto a alumina MR70 resulta em densidades superiores a 95 %DT mesmo com sinterização a 1500°C.

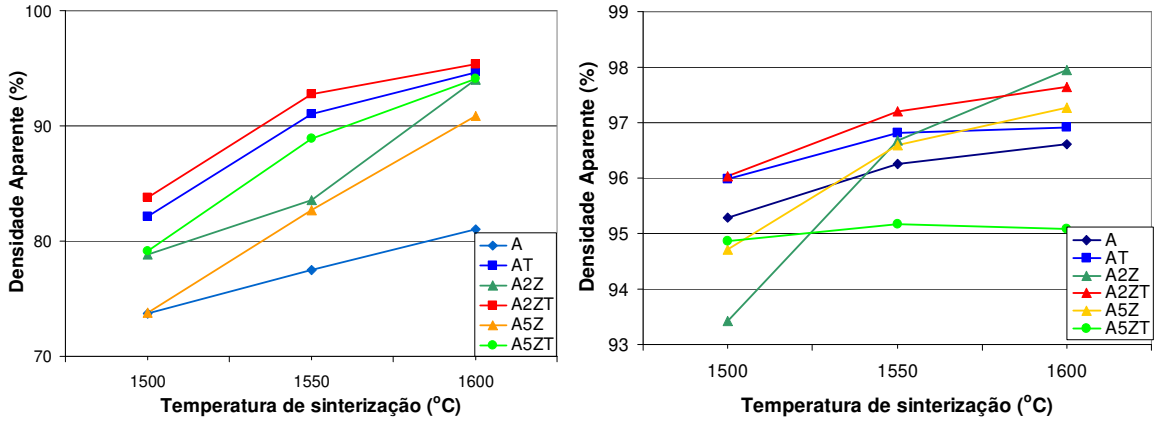

Figura 3. Densidade aparente (g/cm^3) das aluminas: (a) S3G e (b) MR70, sinterizadas a 1500, 1550 e 1600°C com patamar de 2 horas.

Observa-se ainda na Figura 3, que os aditivos de sinterização atuam de modo diferenciado sobre os diferentes tipos de aluminas. Para a alumina S3G o efeito da adição de talco é bem acentuado mesmo na menor temperatura de sinterização. Nesse caso deve-se considerar a presença do sódio na alumina que, na presença da sílica e da magnésia fornecidas pelo talco, promove a formação de fase líquida durante a sinterização a baixas temperaturas. O efeito das adições de zircônia também é significativamente benéfico para o aumento da densidade de sinterização, sendo a adição de 2% mais efetiva que a de 5%. É bem conhecido o efeito de teores entre 10% e 20% de zircônia na sinterização de aluminas usuais quando se deseja o efeito de tenacificação por transformação de fase. Nesses casos, a presença da zircônia eleva significativamente a temperatura de sinterização. Aqui vemos que pequenos teores de zircônia têm efeito contrário, aumentando a densidade das amostras sinterizadas. Como a zircônia tem pouca ou nenhuma solubilidade na alumina, o seu efeito é provavelmente devido a uma atuação de ancoramento do movimento dos contornos de

grãos, atuando assim, de modo similar ao da adição de MgO. A presença de talco junto com a zircônia resulta em aumento adicional da densidade.

A Figura 4 mostra as micrografias da alumina S3G somente moída e com adições de talco e de zircônia, sinterizadas a 1550ºC por 2 hs. Essas micrografias mostram o aumento de densidade como resultado dos aditivos e a presença dos poros junto aos contornos de grãos.

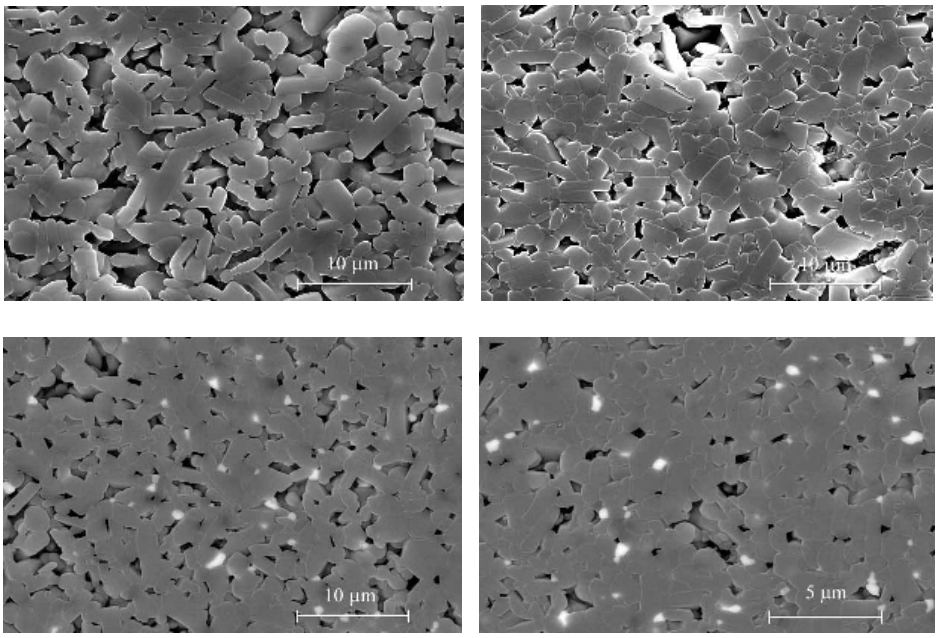

Figura 4. Micrografias de alumina S3G: (a) somente moída, (b) com 1% peso de talco, (c) com 2% peso de ZrO_2 e (d) com 2% peso de ZrO_2 e 1% peso de talco, sinterizadas a 1550ºC por 2hs.

Para ambas aluminas, as composições Alumina+2% de zircônia+1% de talco apresentaram os melhores resultados, sendo que o efeito mais pronunciado ocorre para a alumina S3G, já que esta, sem aditivos, apresenta baixa sinterabilidade. Por outro lado, para a alumina MR 70, que apresenta alta sinterabilidade devido ao menor tamanho de partículas, a adição de talco é pouco efetiva em aumentar a densidade após sinterização. Nesse caso, com a baixa porosidade a tendência a ocorrer crescimento de grãos é maior e o talco atua de modo a favorecer o crescimento de grãos e o aparecimento de poros no interior dos grãos, como mostra a Figura 5. Este último efeito é prejudicial à continuidade do processo de densificação e às

propriedades mecânicas do corpo cerâmico obtido. A adição de 2% de zircônia nessas amostras atua prevenindo o crescimento de grãos.

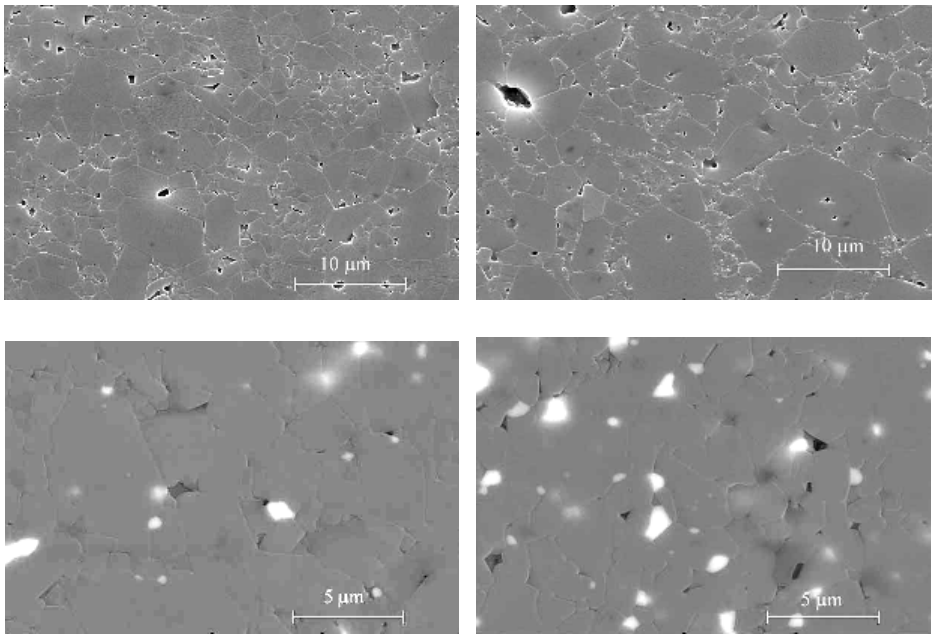

Figura 5. Micrografias de alumina MR70: (a) somente moída, (b) com 1% peso de talco, (c) com 2% peso de ZrO_2 e (d) com 2% peso de ZrO_2 e 1% peso de talco, sinterizadas a 1550ºC por 2 horas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adição de talco e ZrO_2 (2% peso) nas duas aluminas estudadas melhoram a densificação, sendo que para a alumina S3G, após moagem, esse efeito é muito mais pronunciado. Assim, para essa alumina observou-se que os valores de densidade e as características microestruturais se aproximam das obtidas com a alumina MR 70, que uma alumina de maior qualidade e mais cara. Para a obtenção desse resultado com a alumina S3G, o talco se mostrou mais efetivo em aumentar a densidade final de sinterização enquanto a adição de apenas 2% em peso de zircônia foi mais importante como inibidor do crescimento de grãos. Para a alumina MR 70, que originalmente já apresenta alta sinterabilidade, o efeito da zircônia parece ser mais importante ao prevenir o crescimento de grãos nos estágio finais de sinterização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o financiamento da FINEP, através do projeto CTPetro e do CNPq/RHAE e a ENGECER Ltda., pela colaboração.

BIBLIOGRAFIA

TJONG, S.C., MA, Z.Y., LI, R.K.Y.. **Materials Letters**, 38, 39-44 (1999).

KRELL, D., KLAFFKE, AM, J.. **Ceram. Soc**., 70[5], 1139-46 (1996).

JOHNSON, W.C., COBLE, R.L., AM, J.. **Ceram. Soc**., 61, nº 3-4, 110-14 (1978).

HEUER, H., AM, J. **Ceram. Soc**., 62, nº 5-6, 317-18 (1979).

BENNINSON, S.J., HARMER, M.P., AM, J.. **Ceram. Soc**., 68, nº 1, C22-C24 (1985).

IKEGAMI, T., EGUCHI, K., MATER, J.. **Res**., 14, nº 2, 509-517 (1999).

BENNINSON, S.J., HARMER, M.P.. **Ceramic transaction**, 7, 13-19 (1990).

PALLONE, E.M.J.A., PASSADOR, F.R., GUERRA, R.E.C., NASCIMENTO, M.S. e TOMASI, R.. **Anais do 46°Congresso Brasileiro de Cerâmica**, (2002).