

# EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO $ZrO_2-Al_2O_3$ SINTERIZADO POR FASE SÓLIDA<sup>1</sup>

Manuela Harue Koizumi<sup>2</sup>

Luis Henrique perdão Teixeira<sup>2</sup>

Claudinei dos Santos<sup>3</sup>

Juliana Kelmy Macário de Faria Daguano<sup>2</sup>

Carlos Nelson Elias<sup>4</sup>

Alfeu Saraiva Ramos<sup>5</sup>

## Resumo

O objetivo do presente trabalho foi estudar a influência das características das partículas cerâmicas nas propriedades de compósitos a base de  $ZrO_2-Al_2O_3$  para emprego em implantes dentários. Pós de alta pureza de zircônia ( $ZrO_2$ ) e alumina ( $Al_2O_3$ ) na fração mássica de 80:20 foram preparados por moagem de alta energia. Na seqüência, os pós-móidos foram compactados, sinterizados a 1400 e 1600°C, e então caracterizados quanto a sua densidade relativa. Esses materiais foram caracterizados quanto à morfologia e tamanhos das partículas, utilizando microscopia eletrônica de varredura, enquanto as fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X. Este trabalho discute basicamente sobre as características de sinterabilidade do compósito  $ZrO_2-20Al_2O_3$  produzido por moagem de alta energia visando demonstrar os efeitos benéficos da utilização dessa técnica de moagem.

**Palavras-chave:** Biomateriais; Moagem de alta energia; Transformação de fases; Propriedades mecânicas.

## EFFECT OF THE HIGH ENERGY MILLING ON THE PROPERTIES OF $ZrO_2-Al_2O_3$ COMPOSITE SOLID STATE SINTERED

### Abstract

The objective of this work was to study the influence of the characteristics of ceramic particles in the properties of  $ZrO_2-Al_2O_3$  based ceramic, for dental materials. High purity zirconia ( $ZrO_2$ ) and alumina ( $Al_2O_3$ ) powders, in a ratio of 80:20 were prepared by high energy milling at different milling times. The compacted samples were sintered at 1400 and 1600°C, and then characterized by their relative density. These materials were characterized by morphology and distribution of particle sizes, using scanning electron microscopy, while the crystalline phases were identified by X-ray diffraction. This work basically argues on the characteristics of sinterability of the  $ZrO_2-20Al_2O_3$  composites produced for high energy milling, aiming to demonstrate to the beneficial effect of the use of this milling technique.

**Key words:** Biomaterials; High energy milling; Phase transformations; Mechanical properties.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Aluno de iniciação científica do Departamento de Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

<sup>3</sup> Professor do Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

<sup>4</sup> Professor do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais - Instituto Militar de Engenharia – IME

<sup>5</sup> Professor do Instituto de Pesquisa da Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP

## 1 INTRODUÇÃO

A estabilização da zircônia tetragonal pode ocorrer mediante a ocorrência de vários mecanismos que podem estar atuando simultaneamente, dependendo do tamanho do cristalito da zircônia:  $>1\mu\text{m}$ ,  $100\text{nm}-1\mu\text{m}$  ou  $<100\text{nm}$ .

Normalmente, a zircônia tetragonal contendo tamanhos de cristalito superiores a  $1\mu\text{m}$  pode ser estabilizada em altas temperaturas devido à ocorrência de um aumento da concentração de vacâncias de íons de oxigênio, enquanto a estrutura cúbica pode ser formada mediante uma maior concentração, mesmo em temperaturas mais baixas dependendo da atmosfera (baixa pressão de vapor de oxigênio) do tratamento térmico.<sup>(1-2)</sup> Este mesmo efeito pode ser obtido a partir da adição de substâncias com características de cátions trivalentes, como por exemplo  $\text{Y}^{+3}$  e  $\text{Gd}^{+3}$ , o que propicia o aumento da geração de vacâncias de íons de oxigênio e assim contribui para a estabilização da zircônia tetragonal à temperatura ambiente.<sup>(3)</sup> Isto torna-se possível devido a alteração do número de coordenação cátion  $\text{Zr}^{+4}$  de 7 para 8.

No caso de zircônia contendo tamanhos de cristalito inferiores a  $100\text{nm}$ , a estrutura tetragonal pode ser estabilizada à temperatura ambiente sem necessidade da adição de dopantes. Neste caso, foram propostos diferentes mecanismos que podem estar atuando para a estabilização desta fase metaestável à temperatura ambiente: (i) efeito do tamanho do nanocristalito, (ii) aspectos associados à energia interfacial, (iii) à energia de deformação, (iv) efeito de pressões hidrostáticas externas e (v) internas, (vi) de similaridades estruturais, (vii) de revestimento de superfícies, (viii) de pressão de vapor da água, (ix) de ânions e (x) vacâncias de íons de oxigênio.

Em pós de zircônia isenta de dopantes, o domínio da estrutura tetragonal fica restrito a valores máximos de  $17\text{nm}$ , ou seja, acima disso os grãos tetragonais tendem a se transformar na estrutura monoclinica. Acima de  $30\text{nm}$ , foi relatada apenas a presença da estrutura monoclinica, sendo este o tamanho crítico considerado para a obtenção da estrutura tetragonal metaestável. Ainda, a estabilidade da estrutura tetragonal é reduzida com o aumento da temperatura durante o tratamento térmico de calcinação.<sup>(4)</sup> Enaltecendo o efeito do tamanho do cristalito na estabilidade da estrutura tetragonal, estudos mais recentes indicaram que este tamanho crítico para a zircônia (monocristal, esférica e isenta de deformação) está próximo de  $10\text{nm}$ .<sup>(5)</sup>

Vários estudos indicaram que existe uma influência da atmosfera (por exemplo, a presença de vapor de água) e/ou a formação excessiva de agregados (a partir de nanocristalitos) pode alterar de forma significativa os valores da energia superficial e afetar no tamanho crítico necessários para a estabilização da estrutura tetragonal.<sup>(6-7)</sup> Assumindo-se que os agregados atuam como precipitados coerentes e tiveram suas energias interfaciais e de superfícies alteradas, valores estimados de tamanhos críticos próximos de  $33\text{nm}$  (necessários para a estabilização da estrutura tetragonal) foram calculados a partir de difração de raios X.<sup>(4,8)</sup>

Em pós de zircônia processados por moagem de alta energia, observou-se que as partículas tetragonais isoladas apresentaram características de deformação a partir da identificação de defeitos estruturais (discordâncias e/ou defeitos iônicos) gerados durante o processo de moagem de alta energia.<sup>(4)</sup> Dessa forma, a energia interna armazenada foi então aumentada. Ainda, foi notada redução do domínio da estrutural tetragonal para valores inferiores a  $10\text{nm}$  em pós de zircônia processados por moagem de alta energia, devido a fragmentação de agregados e a introdução

de defeitos estruturais e superficiais. Assumindo-se que a transformação de fases tetragonal-monoclínica ocorre inicialmente na superfície, a diferença da energia interfacial das fases é reduzida (mediante a fragmentação dos agregados) e sítios para a nucleação são formados na superfície.<sup>(9-11)</sup> Aspectos envolvendo o efeito da introdução de pressões hidrostáticas externas e internas também apresentaram uma influência significativa na estabilidade da estrutura tetragonal. Observou-se que o domínio da estrutura tetragonal pode ser estendido em pós fortemente agregados ou isolados, em nanocristalitos com dimensões próximas de 10 e 33nm, respectivamente, aumentando a estabilidade desta fase à temperatura ambiente, mediante a introdução de energia de deformação hidrostática. Ao contrário, ocorre a redução do domínio de estabilidade da fase tetragonal mediante a introdução de energia não-hidrostática. Como consequência desses efeitos, os tamanhos dos domínios das estruturas tetragonal e monoclínica podem ser >100nm e <10nm, respectivamente, enquanto preferencialmente em processos em que a energia é introduzida por mecanismos isentos de pressões hidrostáticas.

No caso de pós ZrO<sub>2</sub> revestidos com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observou-se que o recobrimento superficial contribuiu para a estabilização da estrutura tetragonal à temperatura ambiente. É bem conhecido que ocorre uma expansão de volume durante a transformação de fases tetragonal para monoclínica. Neste caso, a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> envolvendo as partículas de zircônia oferece resistência e, mediante a dificuldade de mudança de volume e a ocorrência de alterações da energia superficial (redução de sítios para a nucleação, restrição para a difusão de oxigênio), o crescimento de grão foi controlado e a estrutura tetragonal foi estabilizada à temperatura ambiente.

A estabilidade da estrutura tetragonal pode ser encontrada em partículas de pós (esféricos) de zircônia contendo dimensões entre 500-600nm. Isto pode ocorrer em partículas contendo nanocristalitos com dimensões de 10-100nm (acima do valor previsto pela teoria da energia de superfície) devido a tendência dos agregados atuarem como barreira para uma expansão de volume (teoria da energia por deformação), gerando tensões hidrostáticas no interior de nanocristalitos (atuando como precipitados coerentes) e aumentando o tamanho crítico para a transformação tetragonal-monoclínica.<sup>(12-14)</sup>

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Processamento

Os pós de ZrO<sub>2</sub> estabilizada com 3%mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando 20% de fase monoclínica residual, TZ-3YSB (Tosoh-Japão) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SG-1000-Almatis, grupo Alcoa) foram usados como materiais iniciais. As características principais desses materiais são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características dos materiais utilizados nesse trabalho (dados do fabricante).

Material	Pureza (%)	Tamanho médio de partículas (µm)	Área superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
ZrO <sub>2</sub>	99,98	0,7	7,5	6,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99	0,4	8,4	3,98

Foram preparadas misturas de pós com composição contendo 80% em peso de zircônia, e 20% de alumina.

### a) Moagem convencional

As misturas de pós foram preparadas via úmido em moinho de atrito por 4h usando álcool isopropílico, e utilizando bolas de ZrO<sub>2</sub> sinterizadas como meio moedor. Após a moagem, as misturas de pós foram secadas em estufa a 90°C por 24h, e em seguida, desaglomeradas, utilizando a seguinte seqüência de peneiras: 425, 125, 63 e 32µm.

### b) Moagem de Alta energia

Os pós foram misturados em moinho de bolas planetário Fritsch P-5, utilizando vaso (225mL) e esferas (10mm de diâmetro) de nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) sinterizado, velocidade de 200 rpm e uma relação de esferas/pós de 10:1, variando-se o tempo de moagem em 1, 5, 10, 30 e 60h.

### c) Sinterização

Amostras foram prensadas uniaxialmente a frio sob pressão de 80 MPa. Corpos-de-prova com aproximadamente 15 mm de diâmetro foram compactadas e sinterizadas a 1400°C e 1600°C. As taxas de aquecimento variaram em função da temperatura alcançada, que foram 10°C/min até 1100°C, 5°C/min até 1400°C e 3°C/min até a temperatura final. A taxa de resfriamento foi de 5°C/min até 1400°C e de 3°C/min até 1100°C, com o resfriamento feito de forma automática pelo forno. Utilizou-se um patamar de sinterização de 120 minutos.

## 2.2 Caracterizações

As fases presentes nas misturas de pós e nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-Kα com varredura entre 10° e 80°, com passo de 0.05° e velocidade de 2s / ponto de contagem.

As misturas de pós foram analisadas quanto a sua morfologia, tamanho de partículas e análise química (utilizando EDS), através de microscópio eletrônica de varredura (MEV), modelo LEO1450VP, com WDS e EDS acoplados.

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi realizado utilizando o princípio de Arquimedes, ou seja, imersão do corpo de prova por um fio de nylon, utilizando água destilada a 20°C como veículo. Foram realizadas 10 medições em balança de precisão (10<sup>-5</sup> g). Os valores medidos foram aplicados à Equação (1).

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (1)$$

onde:

$\rho_{Sint}$  = Massa específica das amostras sinterizadas ( g/cm<sup>3</sup> )

$W_1$  = massa da amostra seca ( g )

$\rho_{H_2O}$  = massa específica da água a 20 °C ( g/cm<sup>3</sup> )

$W_2$  = massa da amostra imersa ( g )

$W_f$  = massa do fio imerso ( g )

O valor da massa específica da água (  $\rho_{H_2O}$  ) foi obtido utilizando a Equação (2)

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315.T \quad (2)$$

A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada ( $\rho_{Sint}$ ) e a massa específica teórica de cada composição estudada ( $\rho_T$ ), como mostrado na Equação (3).

$$\rho_{Rel} = \left( \frac{\rho_{s\ int.}}{\rho_T} \right) \times 100 \quad (\%) \quad (3)$$

As amostras foram caracterizadas quanto a sua retração linear e volumétrica pelas medidas dos corpos de prova antes e após sinterização.

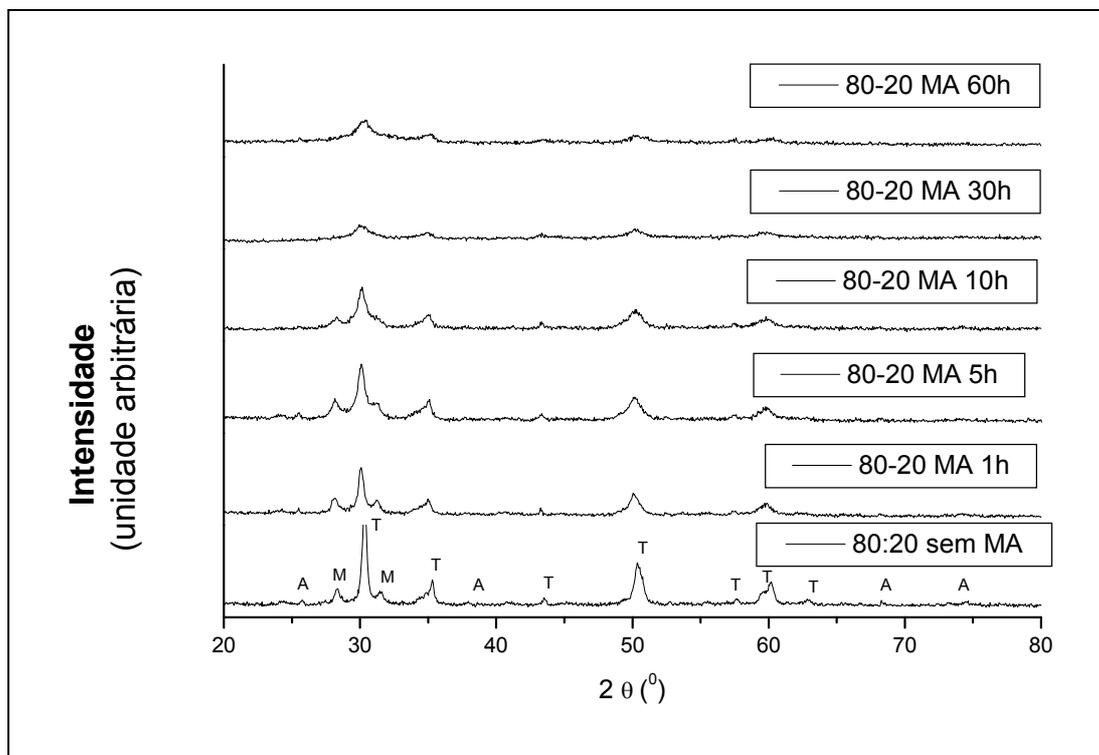
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Distribuição de Tamanho de Partículas

As análises de distribuição de tamanho de partículas utilizando sedimentação gravimétrica não apresentaram resultados conclusivos. Em todos os casos, o tamanho médio de partículas foi da ordem de  $0,4\mu\text{m}$ , independentemente do tempo de moagem. Acredita-se que a técnica não seja eficiente para obtenção de tamanhos muito pequenos de partículas, como é o caso do pós aqui analisado, ou que o dispersante utilizado não conseguiu romper os aglomerados, individualizando-os. De qualquer forma, se fez uso da microscopia eletrônica de varredura para identificar os efeitos da moagem de alta energia nas características dos pós.

#### 3.2 Difração de Raios X

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das misturas moídas em diferentes tempos.



**Figura 1.** Difratogramas de raios X de amostras moídas em diferentes tempos de moagem (A- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; M- $\text{ZrO}_2$  monoclinica; T- $\text{ZrO}_2$  tetragonal).

Inicialmente, as misturas de pós  $ZrO_2-20Al_2O_3$  apresentavam as fases  $\alpha$ -alumina ( $\alpha-Al_2O_3$ ), zircônia ( $ZrO_2$ ) tetragonal, majoritária, e monoclinica (badeleita) em menor quantidade. Foi notado ainda que, dentro do limite de detecção do difratômetro de raios X, não ocorreu contaminação dos materiais de partida, por outros materiais cristalinos.

Observou-se o alargamento e a diminuição da intensidade dos picos de  $\alpha-Al_2O_3$  e  $ZrO_2$  (tetragonal) durante o processamento por moagem de alta energia de pós  $ZrO_2-20Al_2O_3$ . Após moagem por 10h, os picos de  $Al_2O_3$  desapareceram, o que pode ser ter ocorrido por três razões: (i) sua quantidade limitada e relativa na mistura de pós-reagentes, (ii) a redução de tamanhos de partículas (e cristalito) e (iii) sua dissolução em uma matriz de zircônia formando uma solução sólida estendida. Estudos recentes envolveram o processamento de pós  $\gamma-Al_2O_3$  por moagem de alta energia e indicaram que não ocorreu nenhuma variação significativa dos parâmetros de rede (ou tamanho de grão/partícula) após moagem por 20h (moinho SPEX 8000D, utilizando vasos e esferas de aço inoxidável mediante uma relação de massas de 10:1).<sup>(15)</sup> Outros trabalhos indicaram a ocorrência de uma completa transformação de  $\gamma \Rightarrow \alpha$ , em pós, moídos por 10h. Contudo, foi notado que a energia introduzida durante o processo de moagem promoveu uma distorção dos parâmetros de rede do material a partir da introdução de defeitos, o que explica o alargamento dos picos de alumina e de zircônia observados em pós  $ZrO_2-20Al_2O_3$  moídos por 10h. Notou-se ainda que os picos de  $ZrO_2$  (monoclinica) desapareceram em pós-moídos por 30h, sugerindo que ocorreu a estabilização da  $ZrO_2$  tetragonal. Além disso, notou-se a formação de um halo em pós-moídos por 30 e 60h, sugerindo que estruturas amorfas podem ter sido formadas. Vários trabalhos têm relatado sobre a possibilidade de estabilização à temperatura ambiente desta fase metaestável.<sup>(9,14,16)</sup> Como já mencionado, a estabilização da estrutura tetragonal à temperatura ambiente pode ocorrer em partículas fortemente agregadas com dimensões de 500-600nm e contendo domínio tetragonais inferiores a 100nm.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálises por EDS

As Figuras 2 a 5 mostram as micrografias (MEV) pós  $ZrO_2-20Al_2O_3$  para diferentes tempos de moagem.

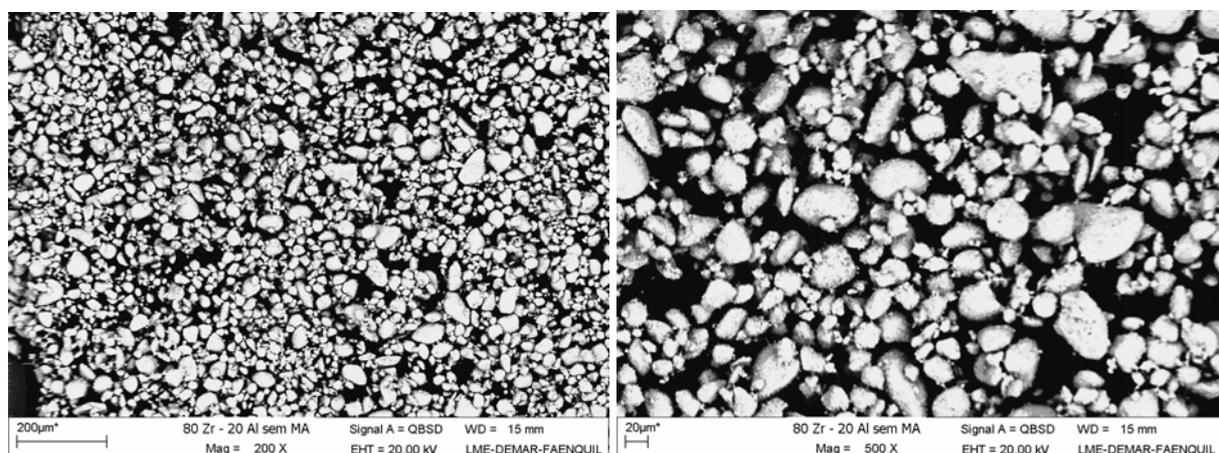
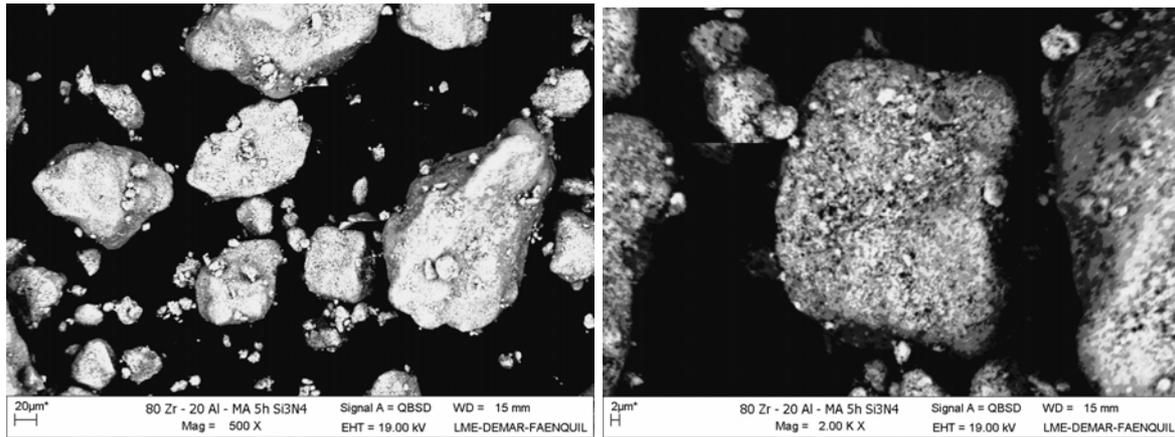
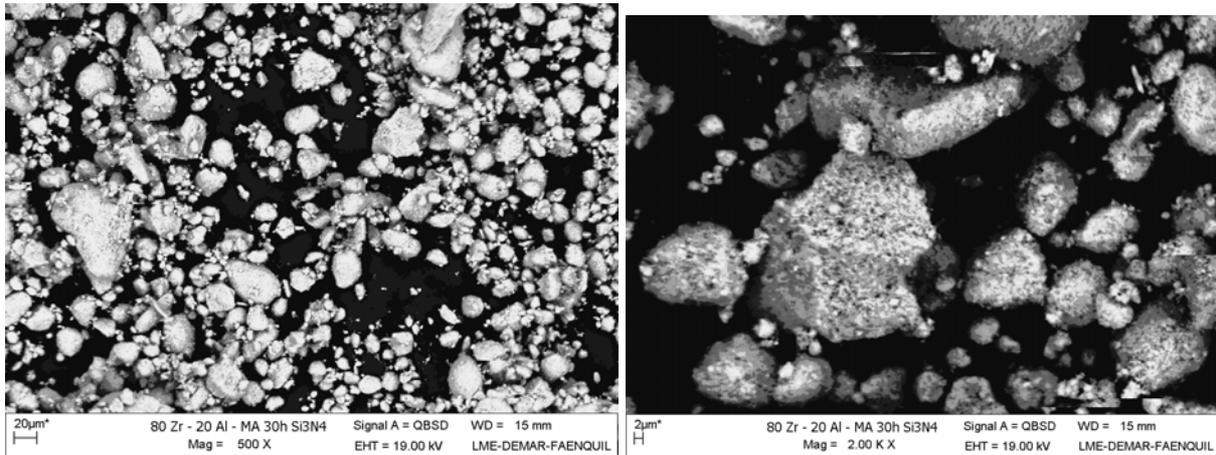


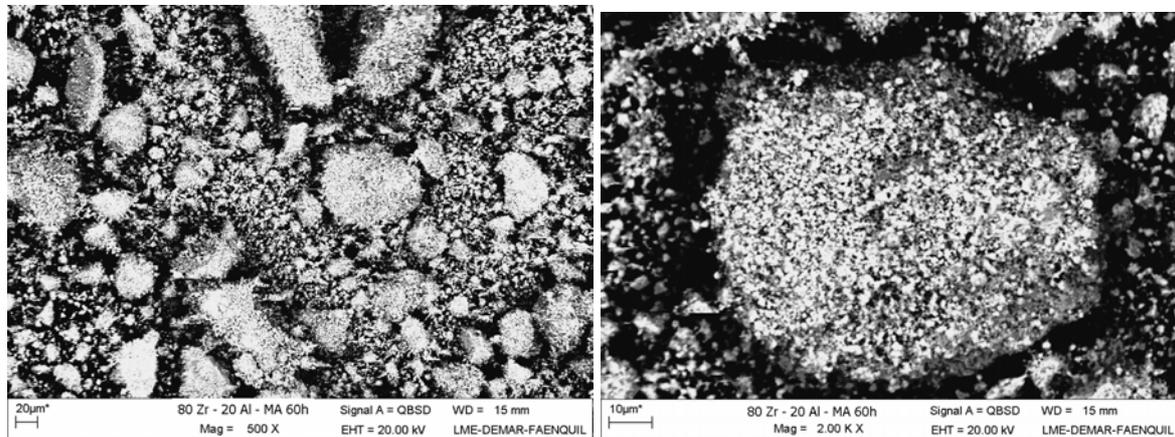
Figura 2. Mistura 80:20 sem Moagem de alta energia (Apenas moinho de atrito 4h-1000rpm).



**Figura 3.** Mistura 80:20 após 5 horas de Moagem de alta energia.



**Figura 4.** Mistura 80:20 após 30 horas de Moagem de alta energia.



**Figura 5.** Mistura 80:20 após 60 horas de Moagem de alta energia.

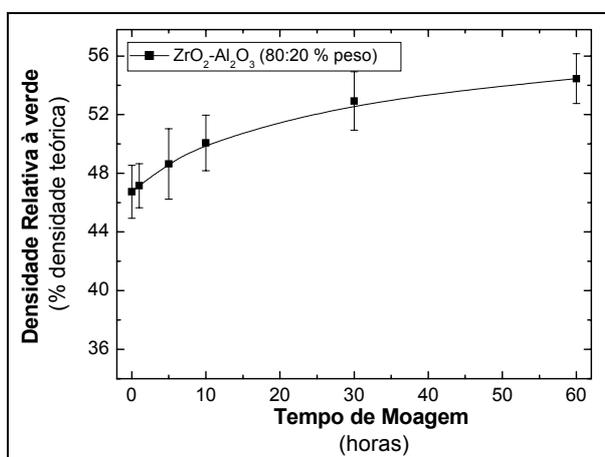
É observado claramente que, mesmo em tempos menores de moagem de alta energia, há formação de aglomerados formados de partículas muito finas, Figuras 3 e 4, dispersas sobre os agregados. O aumento do tempo de moagem leva a um aumento do número desses aglomerados, que por sua vez, são formados de um número maior de nanopartículas, caso da Figura 5. Inicialmente, formam-se mais agregados que foram fragmentados com o aumento do tempo de moagem...assim, há homogeneização química e os tamanhos dos cristalitos da alumina e da zircônia foram sendo reduzidos. Os resultados de microanálises, apresentados na Tabela 2, indicaram uma contaminação de silício inferior a 1%-at. Os teores de Zr, Al e O (%-at.) foram variados entre 16-20, 10-13 e 66-73, respectivamente.

**Tabela 2.** Análise química das misturas de pós obtidas por moagem de alta energia, obtidas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Composição química (% atômico)				
tempo	O	Zr	Al	Si
0h	66,80	20,16	13,04	--
1h	73,01	16,15	10,72	0,12
5h	68,11	19,13	12,56	0,20
10h	69,56	18,09	11,63	0,72
30h	66,26	20,24	12,52	0,98
60 h	68,30	18,73	11,65	1,32

### 3.4 Compactação

A Figura 6 apresenta os resultados de densidade relativa à verde, das amostras compactadas, em função do tempo de moagem.



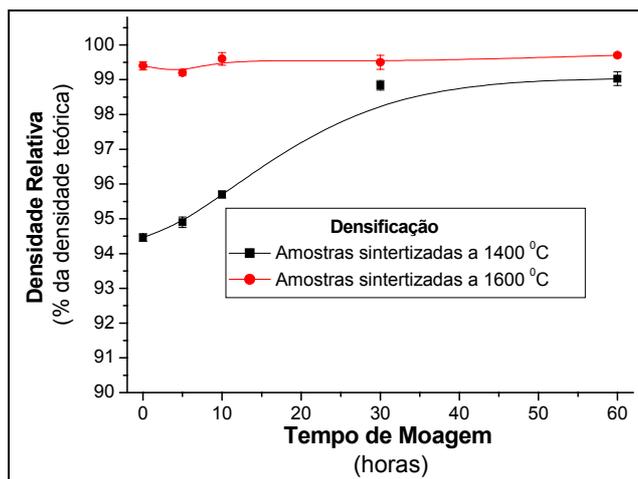
**Figura 6.** Influência do tempo de moagem na densidade à verde dos compactos prensados uniaxialmente a 80 MPa.

É observado um aumento da densidade relativa à verde em função do aumento do tempo de moagem. Esse comportamento está diretamente ligado ao menor tamanho das partículas em função do aumento do tempo de moagem. Com maiores tempos, menores partículas são formadas, facilitando a sua acomodação entre as partículas maiores. Com isso, um maior número de contatos entre as partículas é formado, vindo a interferir favoravelmente na sinterabilidade<sup>(17)</sup> dos compósitos, como será mostrado a seguir.

### 3.5 Sinterização

A Figura 7 apresenta os resultados de densificação (densidade relativa) em função da temperatura e do tempo de moagem, utilizados.

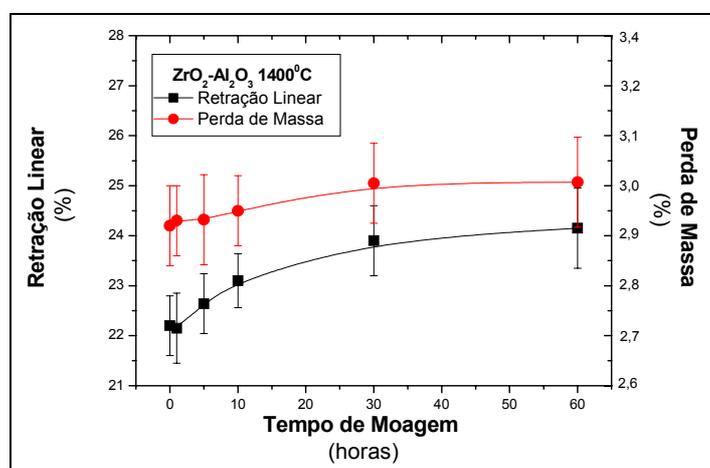
As amostras sem moagem de alta energia são indicadas pelo tempo de moagem = 0h. Observa-se que nessa situação, amostras sinterizadas a 1400°C, apresentam baixa densificação, com aproximadamente 94,5% de densidade relativa. À medida que os tempos de moagem vão aumentando a densidade relativa do material também se torna mais pronunciada.



**Figura 7.** Efeito do tempo de moagem de alta energia na densificação do composto  $ZrO_2-Al_2O_3$ .

É observado que em temperaturas da ordem de  $1600^{\circ}C$ , o tempo de moagem não interfere na densificação dos compósitos. Nessa temperatura, os mecanismos de sinterização por fase sólida são suficientes para consolidação dos compactos, praticamente eliminando seus poros e obtendo corpos cerâmicos densos, com porosidade inferior a 1%. A utilização de temperaturas de sinterização de  $1400^{\circ}C$  reduz a força motriz para ativação dos mecanismos de sinterização. Dessa forma, baixas densificações são obtidas para amostras sintetizadas com pó obtido por moagem convencional (em torno de 94,5%). O acréscimo no tempo de moagem compensa essa redução na força motriz para o processo de sinterização basicamente pela redução do tamanho das partículas. Com isso, há: (i) uma maior densidade relativa à verde dos compactos, Figura 6, resultando em maior número de contato entre as partículas. Com isso há maior número de pontos de formação de pescoços, o que incentiva a ativação dos mecanismos de evaporação-condensação de matéria; (ii); além disso, há um aumento considerável na área superficial específica do “bulk”, gerado pela redução do tamanho de partículas em um mesmo volume de matéria, produzindo sensível aumento na importância dos mecanismos de difusão pela superfície do material dentro do fenômeno de sinterização.<sup>(17)</sup>

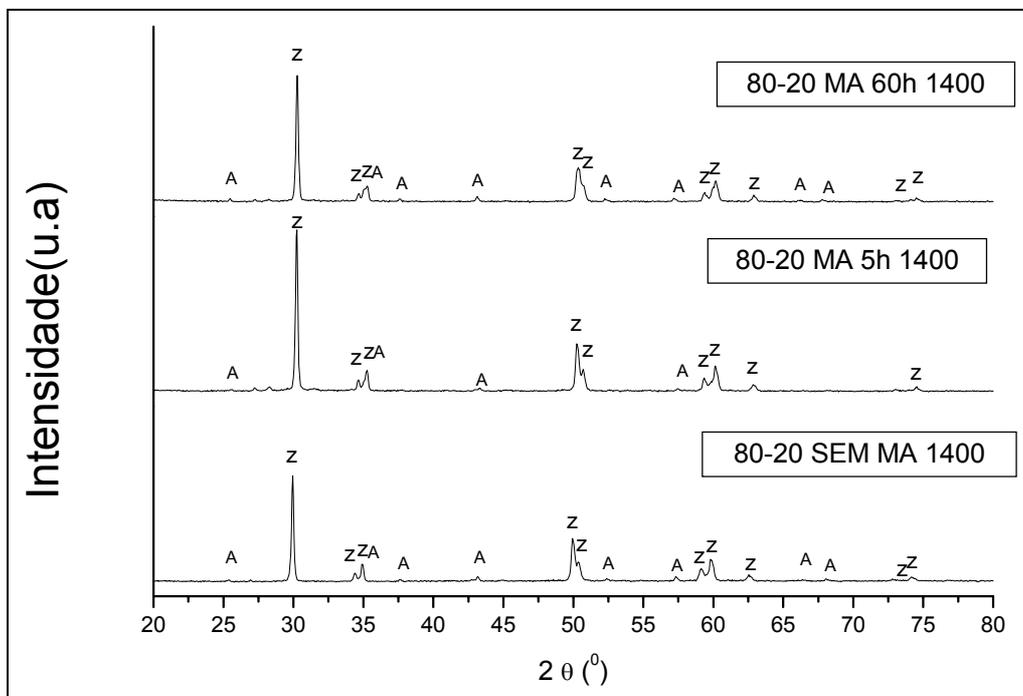
A Figura 8 apresenta os resultados de retração linear e perda de massa em função do aumento do tempo de moagem, para amostras sintetizadas a  $1400^{\circ}C$ .



**Figura 8.** Influência do tempo de moagem na retração e na perda de massa das amostras sintetizadas a  $1400^{\circ}C$ .

Os resultados de retração linear são próximos da linearidade. A partir dos resultados de densidade à verde, apresentados na Figura 6, era esperado que menores retrações fossem obtidas para tempos maiores de moagem, pois os compactos estão mais densos. Porém, a densificação em tempos menores é reduzida, com densidade relativa da ordem de 94,5% para amostras sem moagem de alta energia. Isso explica o leve aumento da retração para as amostras mais densas, com altos tempos de moagem de alta energia. O aumento da perda de massa observado em função do aumento do tempo de moagem estão diretamente ligados ao aumento da adição de ligante para obtenção de compactação, haja visto que pós muito finos são muito difíceis de serem compactados. Assim se faz necessário adição de quantidade maior de ligante, que volatizam durante o aquecimento para sinterização.

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1400°C. Difrações de raios X também foram realizados para as amostras sinterizadas a 1600 °C, porém, devido à similaridade com as amostras sinterizadas a 1400°C, não se faz necessário a sua apresentação.



**Figura 5.** Difratogramas de raios X de amostras  $ZrO_2-Al_2O_3$  obtidas em diversos tempos de moagem, sinterizadas a 1400°C.

Nota-se claramente que, independentemente do tempo de moagem utilizado, há total estabilização da fase  $ZrO_2$  tetragonal, além da fase  $\alpha-Al_2O_3$ , após sinterização. Dessa forma, não é notado nenhum efeito negativo da utilização de elevados tempos de moagem na formação de fases cristalinas pós-sinterização e na estabilização da fase tetragonal a temperatura ambiente. Com relação as propriedades mecânicas, testes de dureza e tenacidade à fratura deverão ser realizados visando avaliar os efeitos dessa técnica de moagem nas propriedades finais do material. Além disso, caracterizações microestruturais deverão ser realizadas para corroborar com as propriedades mecânicas dos compósitos.

## CONCLUSÃO

Nesse trabalho são apresentados os efeitos da moagem de alta energia no processo de sinterização do compósito  $ZrO_2-20\%Al_2O_3$ . É notado que há redução considerável do tamanho de partículas em função do aumento do tempo de moagem. Isso interfere na compactação e conseqüentemente, na sinterabilidade dos pós cerâmicos. Por outro lado, após sinterização, somente as fases  $ZrO_2$  tetragonal e  $\alpha-Al_2O_3$  são observadas por difratometria de raios X, indicando que a técnica de moagem de alta energia não alterou as características dos produtos sinterizados. A redução do tamanho médio das partículas aumentou a reatividade dos pós cerâmicos levando a uma redução na temperatura final de sinterização de 12,5% na temperatura final de sinterização (de  $1600^{\circ}C$  para  $1400^{\circ}C$ ), para amostras moídas em tempos de 60h, o que pode se traduzir em redução no custo final de obtenção desses compósitos. Porém, avaliação microestrutural e de propriedades mecânicas deverão ser realizados para confirmar essa proposição.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, pelo apoio financeiro dado a esse projeto, através do processo 05/51337-9.

## REFERÊNCIAS

- 1 E. G. Rauh and S. P. Garg: J. Am. Ceram. Soc., 1980, 63, 239– 240.
- 2 M. Hillert: J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74, 2005–2006.
- 3 P. Li, I.-W. Chen and J. E. Penner-Hahn: J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77, 118–128.
- 4 R. C. Garvie: J. Phys. Chem., 1965, 69, 1238–1243.
- 5 T. Chraska, A. H. King and C. C. Berndt: Mater. Sci. Eng., 2000, A286, 169–178.
- 6 Z. Zhan and H. C. Zeng: J. Mater. Res., 1998, 13, 2174–2183.
- 7 X. Lu, K. Liang, S. Gu, Y. Zheng and H. Fang: J. Mater. Sci., 1997, 32, 6653–6656.
- 8 R. C. Garvie: J. Phys. Chem., 1978, 82, 218–224.
- 9 T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke: J. Am. Ceram. Soc., 1974, 52, 97–101.
- 10 N.-L. Wu, T.-F. Wu and I. A. Rusakova: J. Mater. Res., 2001, 16, 666–669.
- 11 M. Ruhle and A. H. Heuer: in 'Advances in ceramics', Vol. 12,(ed. N. Claussen et al.), 14–32; 1983, Columbus, OH, American Ceramic Society.
- 12 S. Shukla, S. Seal, R. Vij, S. Bandyopadhyay and Z. Rahman: Nano Lett., 2002, 2, 989–993.
- 13 S. Shukla, S. Seal and R. Vanfleet: J. Sol-Gel Sci. Technol., 2003, 27, 119–136.
- 14 S. Shukla and S. Seal, Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia, International Materials Reviews 2005 Vol 50 n 1, 45-64.
- 15 Y. Wang, C Suryanarayana, L. An, Phase Transformation in Nanometer-Sized  $\alpha$ -Alumina by Mechanical Milling, J. Am. Ceram. Soc., 88 (3) 780–783 (2005).
- 16 R. Ramamoorthy, D. Sundararaman and S. Ramasamy: J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19, 1827–1833.
- 17 R.M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, 1996, 550p.