

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO $ZrO_2-Al_2O_3$ ¹

*Luis Henrique perdão Teixeira*²

*Juliana Kelmy Macário de Faria Daguano*³

*Claudinei dos Santos*⁴

*Manuela Harue Koizumi*⁵

*Carlos Nelson Elias*⁶

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar compósitos cerâmicos a base de zircônia (ZrO_2) e alumina (Al_2O_3), para futuras aplicações como componentes odontológicos. A utilização destas cerâmicas como biomateriais vem sendo proposta, pois, além de boa estabilidade química, elevada dureza, alto ponto de fusão, bom isolamento térmico e elétrico e alta resistência mecânica em temperaturas elevadas, tem boa biocompatibilidade. Foram preparadas 4 composições com mistura dos óxidos variando o percentual de adição de alumina na zircônia, em 0, 10, 20 e 30% em peso. As amostras foram sinterizadas a 1600°C então a densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada e a massa específica teórica de cada composição estudada. Foram realizadas difrações de raios-X para análise das fases presentes e da transformação martensítica. Além disso, observou-se também o tamanho médio e o crescimento de grão através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras obtidas apresentaram baixo nível de porosidade (menor que 1%) refletindo em uma boa resistência mecânica, demonstrando a viabilidade desse compósito para aplicações onde resistência mecânica seja uma exigência. Das caracterizações microestruturais espera-se obter uma correlação entre a quantidade de Al_2O_3 e o crescimento de grão em ambas as fases presentes, ZrO_2 e Al_2O_3 .

Palavras-chave: Materiais cerâmicos; $ZrO_2-Al_2O_3$; Caracterizações.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF $ZrO_2-Al_2O_3$ CERAMIC COMPOSITES

Abstract

The objective of this work is the development and characterization of the zirconia-alumina ($ZrO_2-Al_2O_3$) ceramic composites, for application as dental materials. The use of these ceramics has been proposed because of the chemical stability, hardness, fracture toughness and biocompatibility. Four compositions were prepared adding 0, 10, 20 and 30 wt.% of Al_2O_3 in ZrO_2 matrix. Samples were compacted and sintered at 1600°C-120 min, in air. The relative density was calculated using Archimedes method. X-Ray diffraction was performed aiming to characterize the crystalline phases and identify tetragonal-monoclinic transformation. Furthermore, grains size average and grain growth have been observed by scanning electron microscopy (SEM). Low porosity ceramic composites were obtained. Furthermore, microstructural characterization shows a correlation between the grain growth of ZrO_2 and Al_2O_3 grains.

Key words: Ceramics; $ZrO_2-Al_2O_3$; Characterizations.

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

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

³ Aluna de iniciação científica do Departamento de Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

⁴ Professor do Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

⁵ Aluna de iniciação científica do Departamento de Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

⁶ Professor do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais - Instituto Militar de Engenharia – IME

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias para a produção de novos materiais biocompatíveis tem sido motivado pela demanda de materiais que executem novas funções ou desempenhem antigas funções de forma mais adequada.^[1-2] A elaboração de materiais cerâmicos avançados para esse fim, teve início na década de 70 e tem alcançado resultados promissores, sendo verificado inclusive, uma contínua evolução no desenvolvimento e uso destes materiais em diversas aplicações.

Uma grande evolução nas técnicas de restauração dentária vem sendo estabelecida pelo uso de materiais cerâmicos. Esses materiais apresentam vantagens relativas, devido ao ótimo desempenho das suas propriedades funcionais, principalmente estética, biocompatibilidade e estabilidade química.^[1-3] Uma tendência objetivada nas técnicas de cerâmica dental vem sendo a eliminação da subestrutura metálica das restaurações, inclusive das restaurações sobre implantes, visando uma melhor estética, utilizando para isso, cerâmicas de maior tenacidade à fratura, minimizando a sua fragilidade.

A utilização de cerâmicas a base de alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2) de alta densidade relativa vem sendo proposta, em função da alumina possuir uma excelente biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, e a zircônia ter exibido boa resistência à flexão e tenacidade à fratura.^[4-5] A zircônia pura não pode ser utilizada na fabricação de peças sem a adição de estabilizantes. A zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) se tornou uma alternativa popular a alumina, como cerâmica estrutural, uma vez que é também inerte em meio fisiológico, apresenta maior resistência à flexão, maior tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade.^[5-10] Além de suas propriedades mecânicas, a zircônia se torna esteticamente bastante interessante quando polida.

Diante das evidências do papel da zircônia como agente tenacificador de cerâmicas, vários sistemas matriz cerâmica-zircônia têm sido estudados. Tal reforço é conseqüência da transformação induzida por tensão da fase tetragonal para fase monoclinica das partículas de zircônia, a qual é acompanhada de uma expansão volumétrica (3 a 6%).^[5] A transformação absorve parte da energia necessária para a propagação da trinca, gerando um aumento da tenacidade à fratura.

Dois tipos de compósitos podem ser preparados a partir do sistema: uma matriz de zircônia estabilizada com ítria reforçada com partículas de alumina (ATZ) ou uma matriz de alumina reforçada com partículas de zircônia (ZTA). Com ambos os materiais bifásicos (ZTA e ATZ), é esperada a obtenção de maiores valores de tenacidade à fratura quando comparado com os materiais cerâmicos monofásicos.^[4,11-14]

A proposta desse estudo é desenvolver e realizar caracterização cristalográfica e microestrutural de materiais cerâmicos à base de $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ com potencial para aplicações como componentes de sistemas de implantes dentários.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Processamento

Os pós de ZrO_2 estabilizada com 3%mol de ítria, apresentando 80% de fase monoclinica residual, TZ-3YSB (Tosoh-Japão) e Al_2O_3 (SG-1000-Almatis, grupo Alcoa) foram usados como matérias-primas.

Foram preparadas quatro composições com mistura dos óxidos variando o percentual de adição de alumina na zircônia, em 0, 10, 20 e 30wt.% nas misturas.

As misturas de pós foram preparadas via úmido, em moinho de atrito por 4h usando álcool isopropílico como meio e utilizando bolas de ZrO_2 sinterizadas. Após a moagem, as misturas de pós foram secadas em estufa a $90^\circ C$ por 24h, e em seguida, desaglomeradas e prensadas uniaxialmente a frio sob pressão de 80 MPa.

Amostras com aproximadamente 15 mm de diâmetro foram compactadas e sinterizadas a $1600^\circ C$. As taxas de aquecimento variaram em função da temperatura alcançada, que foram $10^\circ C/min$ até $1100^\circ C$, $5^\circ C/min$ até $1400^\circ C$ e $3^\circ C/min$ até a temperatura final. A taxa de resfriamento foi de $5^\circ C/min$ até $1400^\circ C$ e de $3^\circ C/min$ até $1100^\circ C$, com o resfriamento feito de forma automática pelo forno. Utilizou-se um patamar de sinterização de 120 minutos.

2.2 Caracterizações

As misturas de pós, após compactação, foram caracterizadas quanto à sua densidade relativa à verde. As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto a sua retração volumétrica e perda de massa, através das medições antes e após a sinterização. O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi executado pelo método de imersão utilizando o princípio de Arquimedes.

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação $Cu-K\alpha$ com varredura entre 20° e 80° , com passo de 0.05° e velocidade de 2s / ponto de contagem.

As amostras sinterizadas foram analisadas quanto a sua microestrutura, através de microscopia eletrônica de varredura, MEV, visando obter o tamanho médio de grãos da ZrO_2 e Al_2O_3 , em função da composição da amostra. Essas amostras foram lixadas, polidas, sofreram ataque térmico ($1300^\circ C$, por 15 min), para revelação dos contornos de grão, e foram analisadas utilizando analisador de imagem.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sinterização

A Figura 1 apresenta os resultados de densidade relativa em função do teor de Al_2O_3 .

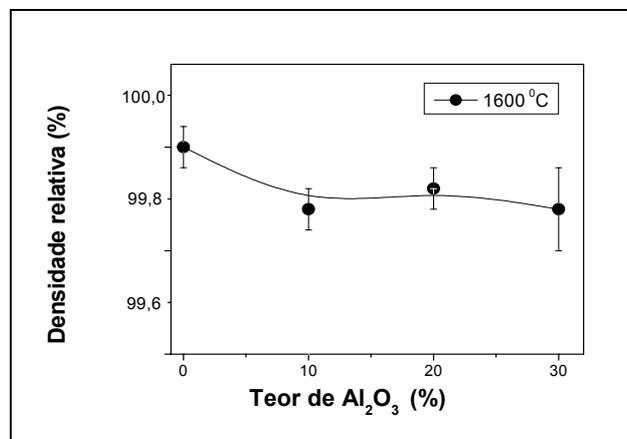


Figura 1. Influência do teor de alumina na densidade relativa das amostras sinterizadas.

Foi observado, que todos os materiais estudados apresentaram densidade relativa acima de 99%, o que favorece as propriedades mecânicas dos materiais, elevam sua confiabilidade e resultam em produtos de melhor comportamento em aplicações estruturais.

Notou-se que, de uma forma geral, os compósitos apresentaram níveis de porosidade bastante reduzidos, e próximos, independentes dos teores de Al_2O_3 utilizados. Dessa forma, os teores de Al_2O_3 não influenciaram nos níveis finais de densificação. Isso é justificável, pois as misturas de pós apresentaram distribuição de tamanho de partículas bastante próximas. Além disso, os resultados de densidade relativa à verde (após compactação e antes da sinterização) não variaram em função da adição de Al_2O_3 , tendo, em média, densidade em torno de 50%.

A Figura 2 Apresenta os resultados de perda percentual de massa e da retração linear das amostras sinterizadas em função do teor de alumina adicionada.

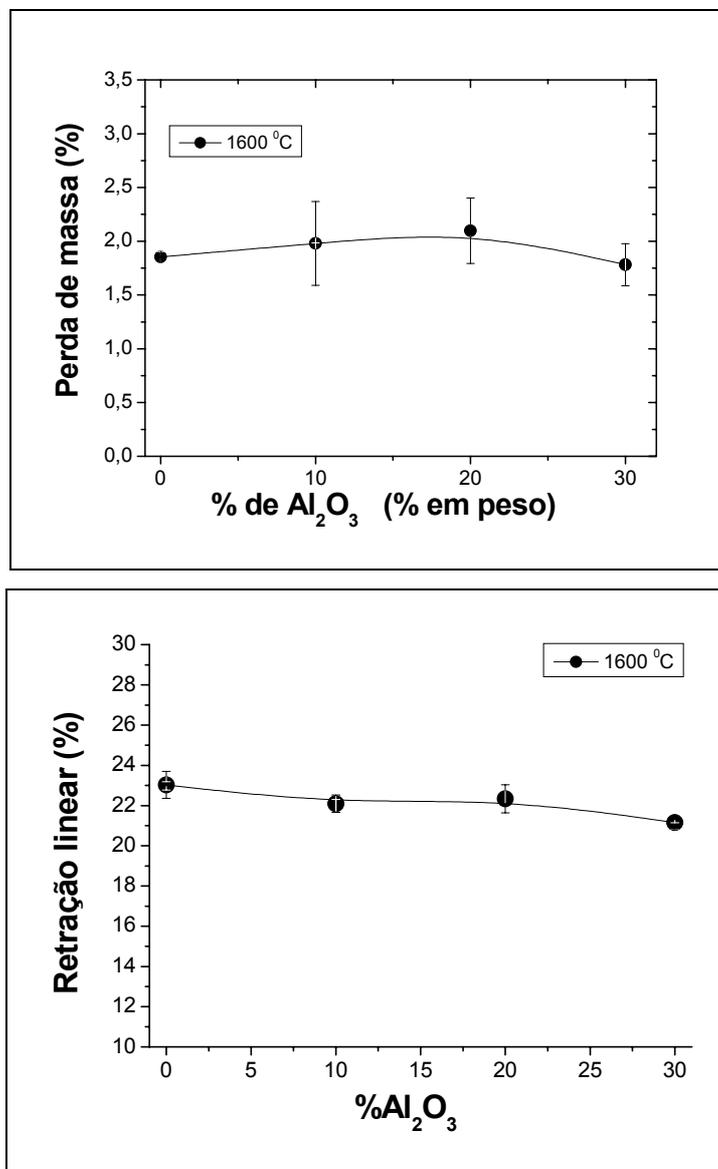


Figura 2. Influência do teor de alumina na perda de massa e na retração linear das amostras sinterizadas.

Pode-se observar que a perda de massa foi muito pequena para todos os casos analisados, não tendo grande variação em relação a mudança da quantidade de alumina adicionada. Essa perda de massa pode ser atribuída a volatilização de compostos orgânicos, utilizados no processo de fabricação e de compactação (ligantes e ou lubrificantes)

Considerando que as amostras foram compactadas e sinterizadas seguindo a mesma seqüência, foi observado que quanto maior o teor de alumina, uma leve redução dos níveis de retração é observada, seguindo uma mesma tendência para as diferentes temperaturas.

A Figura 3 apresenta os difratogramas para as diferentes amostras sinterizadas a 1600 °C.

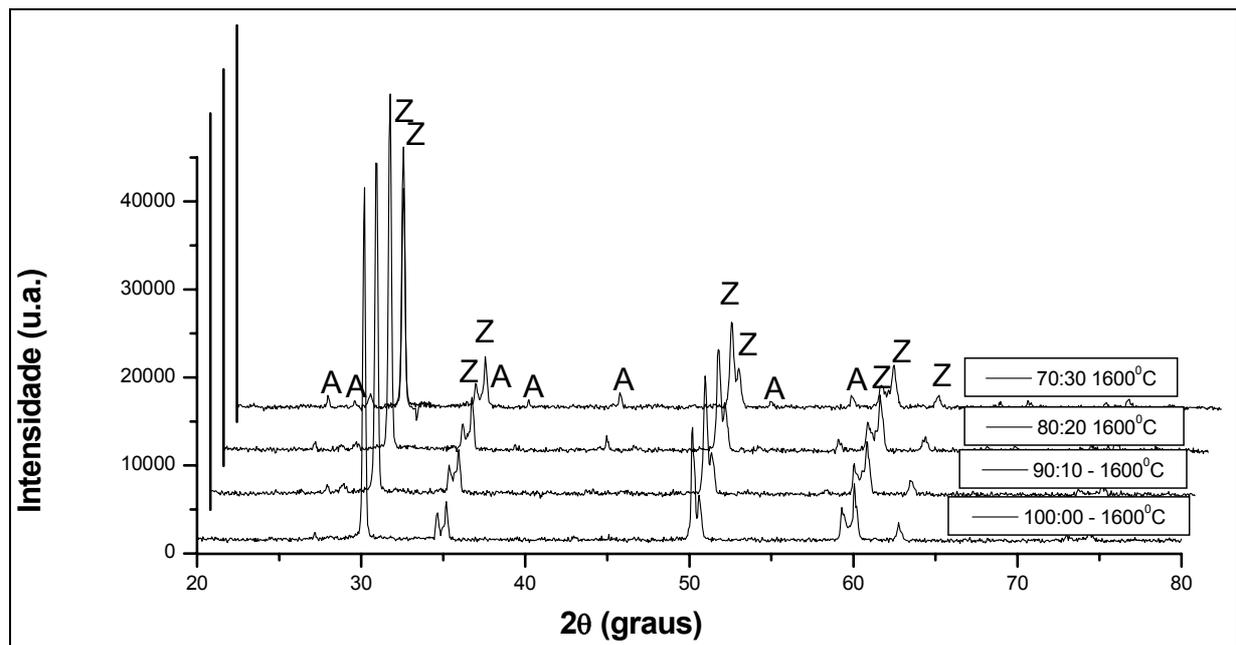


Figura 3. Difratogramas de raios X dos compósitos ZrO₂-Al₂O₃ sinterizados a 1600°C.

É observado, em diferentes composições, somente a presença de zircônia tetragonal estabilizada, indicando que o percentual de zircônia monoclinica presente no pó de partida foi integralmente transformada. Nota-se ainda que nas composições com adições de alumina, que há também ausência da fase ZrO₂ monoclinica, indicando também total transformação durante a sinterização. Isso indica que a alumina não influenciou nas taxas de transformação de fase t-m, durante o processo de fabricação. Nota-se ainda, um aumento da intensidade dos picos da fase α-Al₂O₃, consistente com o aumento do teor desse reforço na composição final do compósito.

É conhecido^[5] que a aplicação de tensões sobre a superfície da zircônia tetragonal pode gerar transformações T-M, como no caso de aplicação de esforços de lixamento e polimento. A Figura 4 apresenta difratogramas relativos às superfícies após preparação superficial (lixamento e subsequente polimento), de amostras sinterizadas a 1600 °C - 120min, visando detectar tal transformação.

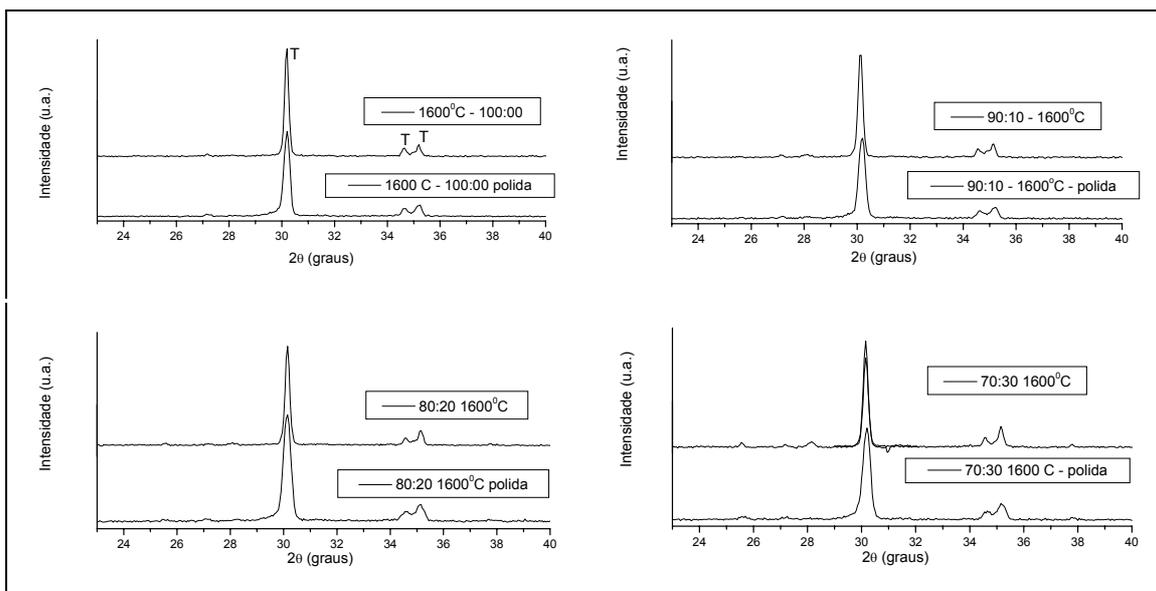


Figura 4. Difratoograma de raios X da superfície polida das amostras sinterizadas com diferentes teores de Al_2O_3 a 1600°C .

Pode-se observar que, dentro do limite de detecção do difratômetro (cerca de 2%) não é notada a presença da fase ZrO_2 monoclinica caracterizada por picos de difração nas posições $2\theta=28^\circ$ e $2\theta=31^\circ$. Assim pode-se inferir que o teor de transformação T-M, é desprezível, ou inferior a 2%vol.

3.2 Microestrutura

A Figura 5 apresenta microestruturas características dos compósitos sinterizados a 1600°C , para as diferentes composições de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A partir das micrografias apresentadas, é observado que há um aumento da fase Al_2O_3 caracterizada pela fase escura. Para se observar com mais detalhes as microestruturas, uma avaliação dos parâmetros microestruturais foi realizada, e está resumida na Tabela 1, sendo representados graficamente na Figura 6.

Tabela 1. Tamanho médio de grãos dos compósitos por unidade de área

Composição $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Densidade grão/ μm^2	TMG (μm)
70-30	Al_2O_3	0,18
	ZrO_2	1,07
80-20	Al_2O_3	0,15
	ZrO_2	1,51
90-10	Al_2O_3	0,13
	ZrO_2	2,02
100-00	ZrO_2	2,08

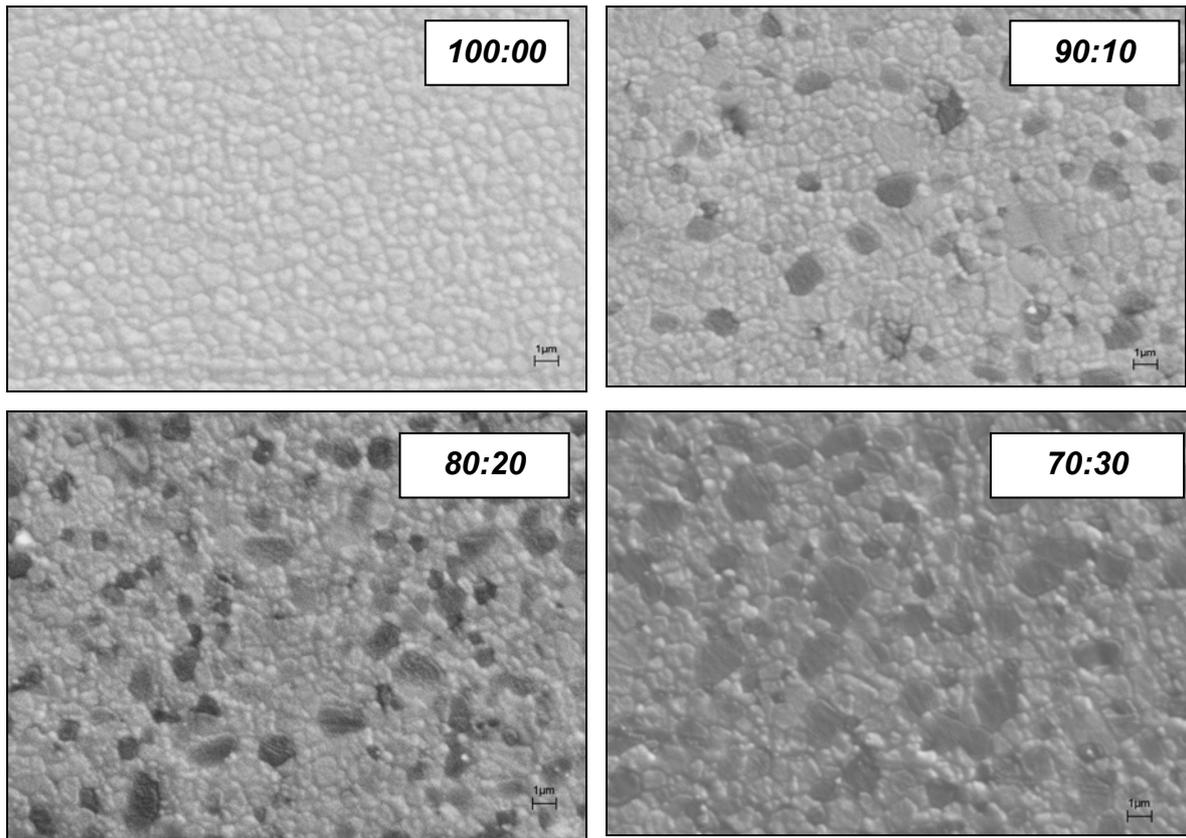


Figura 5. Micrografias dos compostos $ZrO_2-Al_2O_3$ sinterizado a $1600\ ^\circ C$, para os diferentes teores de ZrO_2 . (Magnificação – 8000x)

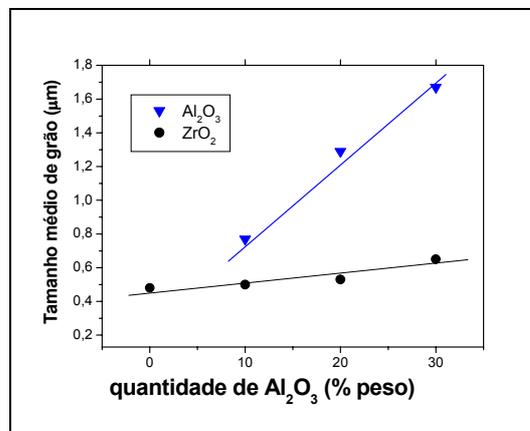


Figura 6. Tamanho de grãos em função do teor de Al_2O_3 .

É observado que a adição de alumina leva a um aumento do tamanho médio de grãos, em ambos os materiais, zircônia e alumina. Pela Figura 6, nota-se que há uma maior tendência ao crescimento dos grãos de alumina, que migram pelos contornos dos grãos de zircônia, gerando grãos de maior tamanho médio. Isso também acontece com a zircônia, porém numa menor escala. A inclinação das retas relativas aos tamanhos médios de grão da zircônia e da alumina, indicam que os grãos de alumina são mais influenciados pela adição desse material, em relação ao seu crescimento que os grãos de zircônia. É possível ainda que os mecanismos de crescimento de grão também sejam diferentes para os dois materiais, porém, um maior número de análises e condições devem ser realizados, para obtenção de resultados mais conclusivos.

4 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados apresentados, é observado que a adição de diferentes teores de Al_2O_3 , não influencia significativamente nos resultados de sinterização (densificação, perda de massa, retração volumétrica). Além disso, as fases cristalinas também não são influenciadas pela presença de diferentes teores de Al_2O_3 .

A microestrutura da ZrO_2 é influenciada pela adição de Al_2O_3 : O aumento do reforço gera aumento do tamanho de grão em ambas as fases ZrO_2 e Al_2O_3 , em intensidades diferentes, o que acarretará em diferentes resultados de propriedades mecânicas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a *FAPESP* (processo 04/04386-1) pelo apoio financeiro.

REFERENCIAS

- 1 HENCH, L.L. , *Bioceramics*, J Am Ceram Soc. 1998; 81(7): 1705-1728.
- 2 WILLIAMS, D. F. **Biointerface and biocompatibility**. *Medical and Dental Materials*. New York: VCH, 1992.
- 3 HENCH, L.L.; WILSON, J. *An Introduction to Bioceramic*. Singapura: World Scientific, 1993. Cap 1, p.1-23. (Advanced Series in Ceramics, 1).
- 4 De AZA, A.H., CHEVALIER, J., FANTOZZI, G. et al. **Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses**. *Biomaterials*, 23, , p. 937-945, 2002.
- 5 STEVENS, R., **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektronik, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
- 6 BASU, D., SARKAR, B. K., **Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced cracks**, J. Mater. Res., v. 11, n. 12, pp. 3057-3062, Dec. 1996.
- 7 BASU, B., VLEUGELS, J., VAN DER BIEST, O . **$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites with tailored toughness**, J Alloys and Compounds, 2004, in press.
- 8 PICONI, C. & MACCAURO, G. **Zirconia as a ceramic biomaterial**. *Biomaterials* v.20, p. 1-25, 1999.
- 9 PICONI, C., BURGER, W., RICHTER, H.G. et al. **Y-TZP ceramics for artificial joint replacements**. *Biomaterials*, 19, p. 1489-1494, 1998
- 10 STEVENS, R., **Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics**. *Trans Brit Ceram Soc*, 80, p 81-85, 1981.
- 11 RÜHLE, M., STECKER, A., WAIDELICH, D., KRAUS, B. **In situ observations of stress-induced phase transformation in ZrO_2 containing ceramics**. In: eds. Claussen, N. Rühle, M., Heuer, A. *Advanced in ceramics. Science and technology II*. Columbus: American Ceramic Society, 12, p.256-274, 1984
- 12 KARIHALOO, B. L. **Contributions of t-m phase transformation to the toughening of ZTA**. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 74 p. 1703-1706, 1991.
- 13 BECHER, P. F., ALEXANDER, K. B., WARMICK, W. **Influence of ZrO_2 grain size and content on the transformation response in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(12\% \text{ mol CeO}_2)$ system**. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 76 p. 657-663, 1993.
- 14 GREGORI, G., BURGER, W., SERGO, V. **Piezo-spectroscopic analysis of the residual stress in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation**. *Materials Science and Engineering A271*, p. 401-406, 1999.