SINTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ DE ZIRCÔNIA COM PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE ALUMINA

Caroline Bueno Almeida (PROVIC/ UEPG), Christiane O. Lago (co-autora), Adriana Scoton Antonio Chinelatto (Orientadora), e-mail: adriana@uepg.br.
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais

Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Materiais não Metálicos, Cerâmicos.

Palavras-chave: zircônia, alumina, nanocompósitos.

Resumo

Compósitos cerâmicos vêm sendo estudados afim de obter-se materiais com propriedades melhores, dentre eles, estão os compósitos de matriz de zircônia com reforço de alumina. Uma das principais dificuldades no processamento desses materiais é a dispersão das partículas nanométricas, devido a sua alta área superficial e tendência a aglomeração. Assim, o objetivo deste projeto foi produzir nanocompósitos de zircônia com adição de nanopartículas de alumina. Os pós utilizados para a produção foram pó de zircônia comercial estabilizada com 3% em mol de ítria e pó de alumina nanométrica. A mistura dos pós foi feita por meio do método de mistura de suspensões. Foram feitas duas misturas, variando-se a quantidade de defloculante. As suspensões foram secas com fluxo de ar quente e a conformação dos corpos de prova foi feita por prensagem uniaxial seguida de prensagem isostática. A sinterização foi feita a 1500°C por 2h, os nanocompósitos sinterizados foram caracterizados por medidas de densidade aparente e microscopia eletrônica de varredura, no qual se observou melhora na dispersão da alumina nanométrica com o aumento da porcentagem em peso de defloculante.

Introdução

Dentre os biomateriais, as biocerâmicas já vêm sendo utilizadas há um longo tempo na área da saúde. A elevada estabilidade química, a biocompatibilidade melhor que a dos metais para diversas aplicações e as excelentes propriedades tribológicas das cerâmicas garantem sua aplicação com êxito em aplicações biomédicas (1). O potencial das cerâmicas como biomateriais depende da sua compatibilidade com o meio ambiente fisiológico, normalmente ocorrendo sua compatibilidade pelo fato de apresentarem, em sua composição, íons normalmente encontrados no ambiente fisiológico (potássio, cálcio, magnésio, sódio, entre outros) (2).
Dentre os materiais cerâmicos mais pesquisados na área de biomateriais, estão a alumina e a zircônia, as quais têm sido utilizadas como materiais inertes, para uma variedade de aplicações (3). Tanto a alumina quanto a zircônia apresentam ótimas propriedades mecânicas, tais como elevada resistência à compressão, tenacidade à fratura, alta dureza, resistência ao desgaste, e resistência ao choque térmico (4), porém a alumina apresenta restrições dimensionais e em comparação com a zircônia, tem menor tenacidade à fratura. Por sua vez, a zircônia pura apresenta transformações de fase polimórficas acompanhadas de significativa alteração dimensional, característica que reduz sua aplicação sem ser estabilizada. Com um compósito cerâmico pode-se combinar as propriedades da alumina e da zircônia,

podendo assim, aumentar a tenacidade da alumina utilizando como reforço a zircônia e diminuir, ou mesmo inibir o efeito do envelhecimento da zircônia, por meio da introdução de alumina na matriz de zircônia (5). Estudos de compósitos de matriz de zircônia com alumina submicrométrica já vendo sendo feito por esse grupo, sendo que o que se pretende com esse trabalho é substituir a alumina submicrométrica por alumina nanométrica. Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo produzir nanocompósitos de zircônia com a adição de nanopartículas de alumina.

Materiais e Métodos

Para este trabalho utilizou-se como matéria-prima pó de zircônia estabilizada com 3%mol de ítria na fase tetragonal (3Y-TZP, Tosoh, Japão) e pó de alumina nanométrica (Al_2O_3, Nanostructured&Amorphous Materials Inc., 27-43nm). Para a obtenção do compósito de zircônia-alumina fez-se a mistura dos pós, a qual foi realizada de duas maneiras (Experimento 1 e Experimento 2). Para o Experimento 1, inicialmente desaglomerou-se a zircônia, utilizando-se moinho de bolas, com bolas de zircônia de 5 mm de diâmetro, em meio alcóolico, com relação de bola:material de 4:1, e adição de 0,5% em peso de ácido para-aminobenzoico (PABA, Vetec, Brasil) como defloculante, por 6 horas. Já o pó nanométrico de alumina foi colocado em suspensão de álcool isopropílico com 0,2% de defloculante PABA, o qual foi desaglomerado através de ultrassonificação, com incidência de 5 minutos em pulsos de 30 segundos alternados com pausas de 30 segundos, na potência de 350 W. Com isso, a suspensão de alumina foi então misturada à suspensão de zircônia no moinho de bolas por 12 horas. Após este tempo adicionou-se à mistura 0,5% em peso de ácido oleico, sob a massa total, misturando-se essa suspensão por 2 horas.
Para o Experimento 2, inicialmente desaglomerou-se a zircônia, utilizando-se o moinho de bolas, com bolas de zircônia de 5mm de diâmetro, em meio alcóolico, com relação de bola:material de 5:1, por 16 horas, com adição de 0,5% em peso de PABA como defloculante. Já o pó nanométrico de alumina, foi submetido a ultrassonificação para sua desaglomeração, em um ultrassom com uma incidência de 5 minutos em pulsos de 30 segundos alternados com pausas de 30 segundos, na potência de 350 W, durante 30 minutos. Em seguida adicionou-se à alumina o defloculante, com 2% em peso (o qual foi determinado através de teste de sedimentação, que será explicado abaixo), já diluído em álcool, com o ultrassom ainda em funcionamento. Posteriormente, com o ultrassom ainda ligado, adicionou-se lentamente a suspensão de zircônia por meio de gotejamento. Com isso, a mistura final foi mantida em moinho de bolas por 8 horas. Após este tempo adicionou-se à mistura 0,5% de ácido oleico, sob a massa total, misturando-se essa suspensão por 2 horas.
Após a mistura dos pós, realizou-se a secagem desta duas novas misturas obtidas, por meio de fluxo de ar quente. Posteriormente a esta secagem, separou-se os pós dos meios de moagem, desaglomerando os mesmos com o auxílio de almofariz e pistilo de ágata, e passando-os por uma peneira de nylon. A conformação dos pós foi feita por meio de prensagem uniaxial, em um molde de 6mm de diâmetro, seguida de prensagem isostática (200 MPa). Com as amostras devidamente conformadas, as mesmas foram sinterizadas em uma temperatura de 1500^{o}C para as amostras do Experimento 1 e de 1550^{o}C para as amostras do Experimento 2, por 2 horas em forno elétrico, com uma taxa de aquecimento de 10^{o}C/min, realizando-se

um patamar de 600^{o}C por uma hora. Determinou-se então a densidade teórica por meio de média ponderada, e a densidade aparente foi determinada através do princípio de Arquimedes. Posto isto, preparou-se devidamente as amostras por meio de lixamento, polimento (com pasta diamantada de 1 e 3 µm) e ataque térmico para a realização da análise microestrutural das amostras, a qual foi feita em microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-MEV, marca TESCAN, modelo MIRA3).

A realização do teste de sedimentação foi feita para a obtenção aproximada de uma porcentagem de defloculante suficiente para a dispersão das nanopartículas de alumina na matriz de zircônia. Para isto preparou-se quatro amostras cada uma com 0,500g de $Al_2O_{3(nano)}$, variando apenas a porcentagem de PABA, sendo a primeira com 0,40%, a segunda com 1%, a terceira com 1,20% e a quarta com 1,50% de PABA. Para as amostras 1 e 2 adicionou-se o defloculante, diluído em álcool, à alumina, que foi então misturada em um ultrassom , com uma incidência de 5 minutos em pulsos de 30 segundos alternados com pausas de 30 segundos, na potência de 350 W, durante 30 minutos. Já, para as amostras 3 e 4, primeiramente o pó nanométrico de alumina, foi submetido a ultrassonificação para sua desaglomeração, em um ultrassom com uma incidência de 5 minutos em pulsos de 30 segundos alternados com pausas de 30 segundos, na potência de 350 W, durante 30 minutos, após esse período adicionou-se à alumina o defloculante, já diluído em álcool, com o ultrassom ainda em funcionamento, repetindo o mesmo ciclo com incidência de 5 minutos em pulsos de 30 segundos alternados com pausas de 30 segundos, na potência de 350 W, durante 30 minutos. Com isso, cada suspensão foi colocada em um tubo, os quais foram analisados após 24 horas. Os tubos com maior porcentagem de defloculante apresentaram uma menor sedimentação. Deste modo para a realização do Experimento 2 utilizou-se uma porcentagem de 2% de defloculante.

Resultados e Discussão

Para o Experimento 1 de mistura de pós, observou-se que houve pouca dispersão do pó nanométrico de alumina, como pode ser visto na Figura 1. Observa-se a presença de aglomerados de alumina distribuídos na matriz de zircônia. Na Figura 1 (c) observa-se claramente um grande aglomerado de alumina, em que houve o crescimento dos grãos de alumina, os quais deixaramde ser nanométricos, atingindo um tamanho de grão em torno de 1 µm, sendo que o tamanho inicial de partículas eram de 27-43 nm.

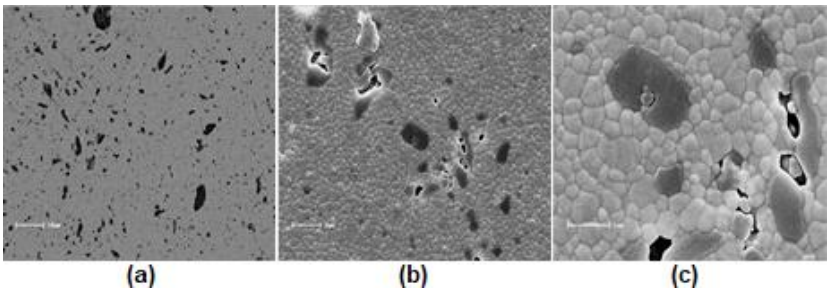


Figura 1- Micrografias da amostra de ZrO_2/5%vol Al_2O_3, do Experimento 1, em diferentes ampliações.

A densidade alcançada por essas amostras foi 96,7%DT.

Para o Experimento 2, no qual aumentou-se a quantidade de defloculante para 2% em peso, observou-se uma melhora na dispersão do pó nanométrico de alumina,

tendo-se uma diminuição do tamanho do aglomerado de alumina, como pode ser visto na Figura 2. Porém, mesmo não alcançando a dispersão desejada, a mudança no processo de mistura dos pós melhorou a distribuição e o tamanho de grão, como mostra o último quadro da Figura 2, onde, através da escala apresentada, pode-se observar que a maioria dos grãos de alumina está com tamanho em torno de 500nm, ou seja, uma diminuição considerável em relação ao Experimento 1.

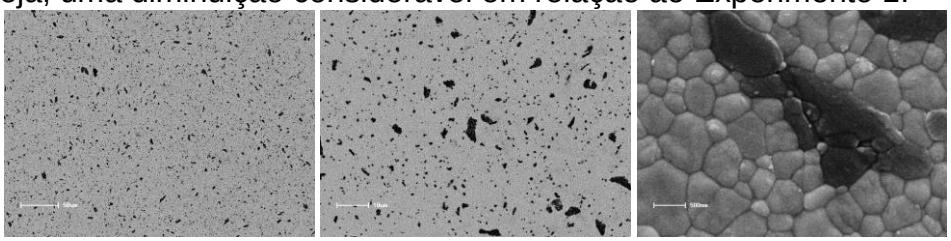


Figura 2- Micrografias da amostra de ZrO_2/5%vol Al_2O_3, Experimento 2, com diferentes ampliações.

A densidade alcançada por essas amostras foi de 96,5%DT. Pelos dados da % da densidade teórica alcançados, observa-se que os dois experimentos permitiram uma boa densificação dos nanocompósitos.

Conclusões

No Experimento 1 a amostra não apresentou uma boa dispersão da alumina nanométrica na matriz de zircônia, formando aglomerados de alumina e ocorrendo crescimento de grão. Quanto ao Experimento 2, com o aumento da porcentagem de defloculante, pode-se observar uma melhora nesta dispersão, tendo uma diminuição dos aglomerados, entretanto esta dispersão obtida ainda não foi totalmente satisfatória. Dessa forma, esse projeto continua em andamento, pois novos experimentos estão sendo feitos para melhorar a dispersão da alumina na matriz da zircônia.

Agradecimentos

Agradeço ao PIBIC e à UEPG pelo apoio e auxilio nas análises, pesquisas e desenvolvimento deste projeto.

Referências

[1] PEREIRA, M. M. et al. Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais. In: ORÉFICE, R. L. et al. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.pp.61-81.
[2] HULTER, S. F. The use of alumina andzirconia in surgicalimplants. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Cientific, 1993. pp. 25-36. (Advanced Series in Ceramics, v. 1)
[3] HENESS, G.; BEN-NISSAN, B. Innovative Bioceramics. **Materials Forum**. v. 27, pp. 104-114, 2004.
[4] JONES, J. R. Bioactive ceramic and glasses. In: BOCCACCINI, A. R.; GOUGH, J. E. **Tissue engineering using ceramics and polymers**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007. pp. 52-71.
[5] TANG, D. et al. Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants. **Ceramics International**,v.38, pp. 2429-2436, 2012.