

# ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS INCLUSÕES DE $3Y-ZrO_2$ EM COMPÓSITOS CERÂMICOS DE ALUMINA-ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÃO COMO FERRAMENTA CERÂMICA

**Miguel Adriano Inácio<sup>a</sup>, Maria do Carmo de Andrade Nono,  
José Vitor Candido de Souza e Sergio Luiz Mineiro**

Instituto de Pesquisas Espaciais – INPE, Laboratório Associado de Materiais e Sensores – LAS  
Avenida dos Astronautas, 1758, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil

<sup>a</sup>*inacio@las.inpe.br*

**Resumo:** *Os compósitos cerâmicos de alumina-zircônia apresentam uma combinação benéfica das propriedades individuais das cerâmicas de alumina e de zircônia. Esta combinação resulta em compósitos cerâmicos com propriedades mecânicas melhores para aplicações estruturais, como para insertos para usinagem de materiais especiais. Tem sido relatado na literatura, que nestes compósitos cerâmicos a zircônia pura prejudica a sua densificação durante a etapa de sinterização. A densificação destes compósitos é uma característica essencial para garantir as suas propriedades mecânicas. No entanto, em relação ao uso de zircônia tetragonal, as informações na literatura especializada são praticamente inexistentes. Neste trabalho são mostrados os resultados de um estudo da influência de inclusões de grãos de zircônia na capacidade de densificação de compósitos cerâmicos com matriz de alumina alfa durante a etapa de sinterização. Estes resultados mostram evidências que a quantidade de inclusões de  $3Y-ZrO_2$  tetragonal (zircônia tetragonal estabilizada com 3 % mol de  $Y_2O_3$ ) em matriz de alumina influenciam no grau de densificação destes compósitos cerâmicos.*

**Palavras chave:** *compósito cerâmico, alumina-zircônia, microestrutura, inclusões de zircônia.*

## 1 - Introdução

Os materiais compostos ou compósitos são constituídos por dois ou mais materiais, cujo propósito é combinar as propriedades individuais de cada componente, resultando em um material que exiba as propriedades de todos os seus componentes. Os compósitos cerâmica-cerâmica, para aplicações estruturais, são constituídos por uma matriz cerâmica com segunda fase dispersa na sua microestrutura. Nos compósitos do tipo cerâmica-cerâmica, em que é necessária uma maior tenacidade à fratura, geralmente esta segunda fase são inclusões nas formas de fibras ou partículas (CANON, 1989; MORRELL, 2000).

Um dos compósitos cerâmicos mais estudados é aquele constituído por uma matriz de alumina com inclusões de zircônia tetragonal policristalina (*zirconia tetragonal/alumina - ZTA*) BREDER, 2000; MORRELL, 2000).

As cerâmicas de alumina alfa ( $\alpha-Al_2O_3$ ), densa e policristalina, destacam-se em função da combinação de suas propriedades de resistência ao desgaste alta, inércia química, além de valores altos de resistência mecânica à compressão. No entanto, apresenta valores de resistência à flexão entre 250 a 400 MPa e tenacidade à fratura entre 3 e 4 MPa. m<sup>1/2</sup> (MORRELL, 2000).

As cerâmicas de zircônia tetragonal estabilizadas com 3 % em mol de ítria, além da inércia química, apresenta valores de resistência à flexão de até 800 MPa e de tenacidade à fratura de até 12 MPa (MORRELL, 2000). Esta capacidade de desenvolver valores altos de tenacidade da zircônia é conseqüência da transformação de fase cristalina tetragonal (t) para a monoclinica (m), que ocorre devido à:

a) formação de microtrincas ao redor das partículas (grãos ou inclusões) na matriz da cerâmica resultante da expansão volumétrica que acompanha a transformação  $t \rightarrow m$ , onde é gerado um estado de tensão mecânica

de compressão. Estas microtrincas irão absorver parte da energia durante o processo de desenvolvimento das trincas, aumentando a tenacidade da cerâmica.

b) transformação induzida por tensão que ocorre quando a trinca encontra partículas de zircônia tetragonal que absorve parte da energia e se transformam em zircônia monoclinica. Esta transformação  $t \rightarrow m$  absorve parte da energia necessária para a propagação da trinca, ocorrendo um aumento da tenacidade à fratura.

Portanto, os compósitos cerâmicos alumina-zircônia à base de alumina (com maior quantidade de alumina) apresentam propriedades mecânicas de resistência à flexão e de tenacidade à fratura melhores do que as cerâmicas da alumina. Porém, mantém as propriedades de resistência mecânica à compressão, resistência ao desgaste, dureza e módulo de elasticidade que são características das cerâmicas de alumina (CANON, 1989; MORRELL, 2000).

Por outro lado, a adição de zircônia à alumina como aditivo de sinterização vem sendo praticada há muito tempo com objetivo de densificação de cerâmicas à base de alumina. Todavia, a compreensão dos mecanismos de aumento da tenacidade à fratura de matriz de cerâmicas de alumina por dispersão de inclusões de zircônia somente ocorreu nas últimas 2 décadas. A introdução de pequena quantidade de zircônia em alumina como aditivo de sinterização das cerâmicas de alumina resulta na formação de solução sólida, a qual contribui para a densificação devido à introdução de defeitos na estrutura cristalina (WANG, 1989; MORRELL, 2000).

Neste trabalho, pretende-se mostrar os resultados de estudos preliminares da influência da quantidade de inclusões de 3Y-ZrO<sub>2</sub> tetragonal (zircônia tetragonal estabilizada com 3 % mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em matriz de alumina no grau de densificação de compósitos cerâmico de alumina-zircônia.

## 2 - Metodologia

### 2.1 - Materiais

Utilizou-se o pó de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OP 1000, produzido pela Alcan (Alumínio do Brasil Ltda.), com grau de pureza de 99,5%, com diâmetro médio de partículas de 0,36  $\mu$ m e densidade de 3,95 g/cm<sup>3</sup>. A zircônia policristalina estabilizada com 3 % EM mol (ou 5,2 % em peso) de ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), produzida pela Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd (China) com grau de pureza de 99,9%, diâmetro médio de 1,6  $\mu$ m e densidade de 6,05 g/cm<sup>3</sup>. Estes pós foram previamente caracterizados por Mineiro (MINEIRO, 2007) e Fonseca (Solange, 2007) utilizando difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e distribuição dos tamanhos de partículas dos pós. Apenas as análises por difração de raios X foram refeitas neste trabalho. Desta forma, as análises das fases cristalinas presentes nos pós de 3Y-ZrO<sub>2</sub> e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram realizadas em um difratômetro de raios X de alta resolução da marca Philips, modelo JEOL JSM - 5310. alocado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE.

### 2.2 - Procedimento experimental

Os pós de 3Y-ZrO<sub>2</sub> (partículas com tamanhos na escala nanométrica) e o pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (partículas com tamanhos na escala micrométrica) foram misturados nas proporções de 5 %, 7,5 % e 10 % em peso, utilizando o procedimento de mistura convencional a úmido destes pós estabelecido em trabalho anterior

(INÁCIO, 2010). As misturas de pós foram utilizadas para a conformação corpos compactados em forma de pastilha quadrada nas dimensões de 16,36 x 16,36 x 7,5 mm, pelo uso de prensagem uniaxial com pressão de 80 MPa, seguida de prensagem isostática com pressão de 300 MPa. As cerâmicas compactadas foram sinterizadas na temperatura de 1600 °C, por 3 horas. Todos os procedimentos utilizados para a obtenção das cerâmicas sinterizadas foram estabelecidos em trabalho anterior (INÁCIO, 2010). Após a sinterização, foram determinados os valores de massa específica que foram utilizados para o cálculo dos valores de densidade relativa das cerâmicas. A retração linear das cerâmicas foi obtida pelas medições de seu comprimento antes e depois da sinterização. Os dados de massa específica foram obtidos utilizando os valores de massa e das dimensões das cerâmicas sinterizadas. As cerâmicas sinterizadas foram cortadas nas suas diagonais, polidas e submetidas ao ataque químico à quente com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), para a revelação dos contornos de grãos da microestrutura. As superfícies destas amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM - 5310, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do CTE/INPE.

### 3 - Resultados e discussões

#### 3.1 - Fases cristalinas presentes nos pós iniciais

As partículas dos pós de alumina e de zircônia, previamente caracterizados por Mineiro (MINEIRO, 2007) e Solange (FONSECA,2007) , apresentam-se na forma de aglomerados de nanopartículas. O pó de alumina apresenta aglomerados com tamanhos na faixa de 0,07 a 1,77  $\mu m$  e tamanho médio de aglomerados de 0,36  $\mu m$ . Os aglomerados de nanopartículas constituintes do pó de zircônia apresentam-se com tamanhos na faixa de 0,06 a 14  $\mu m$  e tamanho médio de aglomerados de 2,6  $\mu m$ . Em ambos os materiais a maioria dos aglomerados são formados por nanopartículas ligadas mais fracamente, provavelmente por forças de van der Waals, o que facilita a desaglomeração. Consequentemente, é possível se obter uma mistura mais homogênea entre as partículas dos pós de alumina e de zircônia, desde que estes aglomerados possam ser destruídos.

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos pós de zircônia e de alumina utilizados no presente trabalho. Nos difratogramas de raios X foram observadas as seguintes fases cristalinas presentes: alumina ( $\alpha-Al_2O_3$ ), zircônia ( $ZrO_2$ ) tetragonal majoritária.

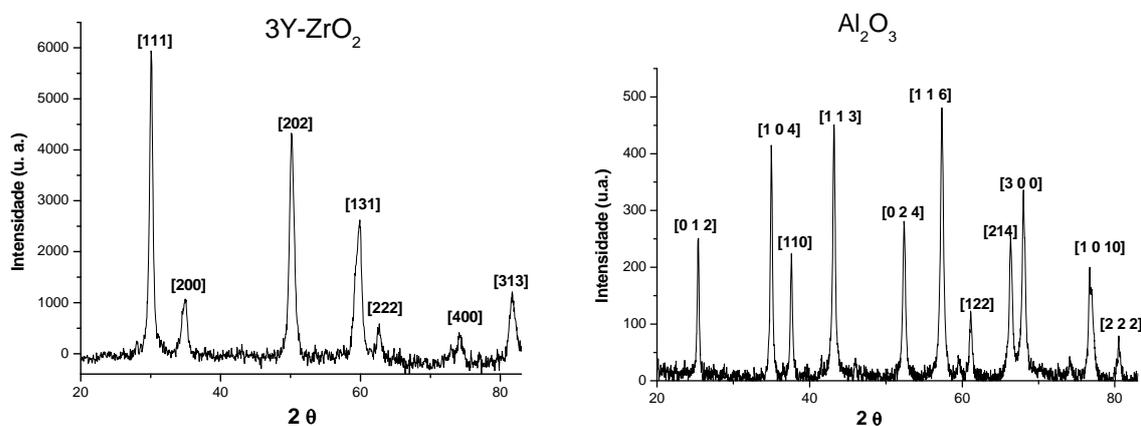


Figura 1 - Difratogramas de raios X dos pós de 3Y- ZrO<sub>2</sub> nanoparticulado e  $\alpha-Al_2O_3$  submicroparticulado.

### 3.2- Características físicas das cerâmicas sinterizadas

O difratograma de raios X do compósito cerâmico de alumina-zircônia mostra a presença de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{ZrO}_2$  na fases cristalina tetragonal majoritária. As fases cristalinas presentes são coerentes com as dos pós utilizados para a confecção das cerâmicas e indica que a temperatura de sinterização utilizada não promoveu mudanças nas estruturas cristalinas da alumina e da zircônia.

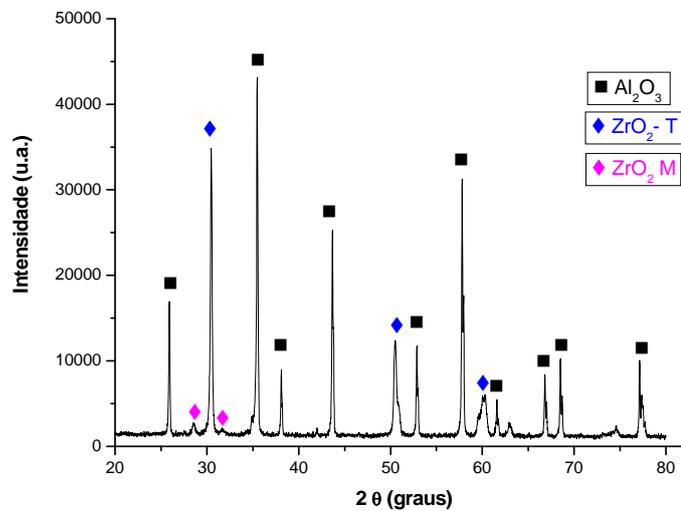


Figura 2 - Difratograma de raios X do compósito cerâmico de alumina-zircônia sinterizado.

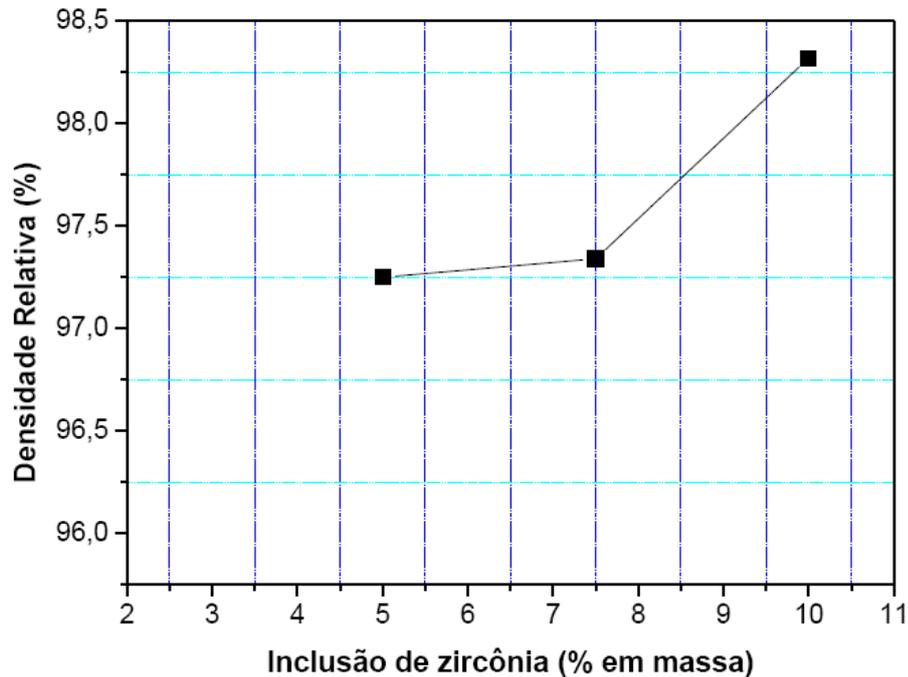
Os valores de retração linear e densidade relativa dos compósitos cerâmicos estudados neste trabalho são mostrados na Tabela 1, e indicam que a densidade relativa aumenta com a quantidade de 3Y-  $\text{ZrO}_2$ .

Tabela 1- Valores de retração linear e densidade relativa.

Compósito cerâmico	Quantidade (em peso %)		Retração Linear (%)	Densidade relativa (%)
	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	3Y- $\text{ZrO}_2$		
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 3Y- $\text{ZrO}_2$	95	5	19,93	97,25
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 3Y- $\text{ZrO}_2$	92,5	7,5	20,34	97,34
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 3Y- $\text{ZrO}_2$	90	10	20,01	98,32

Na Figura 3 observa-se que os valores de densidade relativa dos compósitos cerâmicos de alumina-zircônia estudados aumenta com o aumento da quantidade de 3Y- $\text{ZrO}_2$  adicionado à cerâmica. Este resultado

indica que a zircônia tetragonal estabilizada com ítria contribui para a densificação da cerâmica durante a etapa de sinterização.

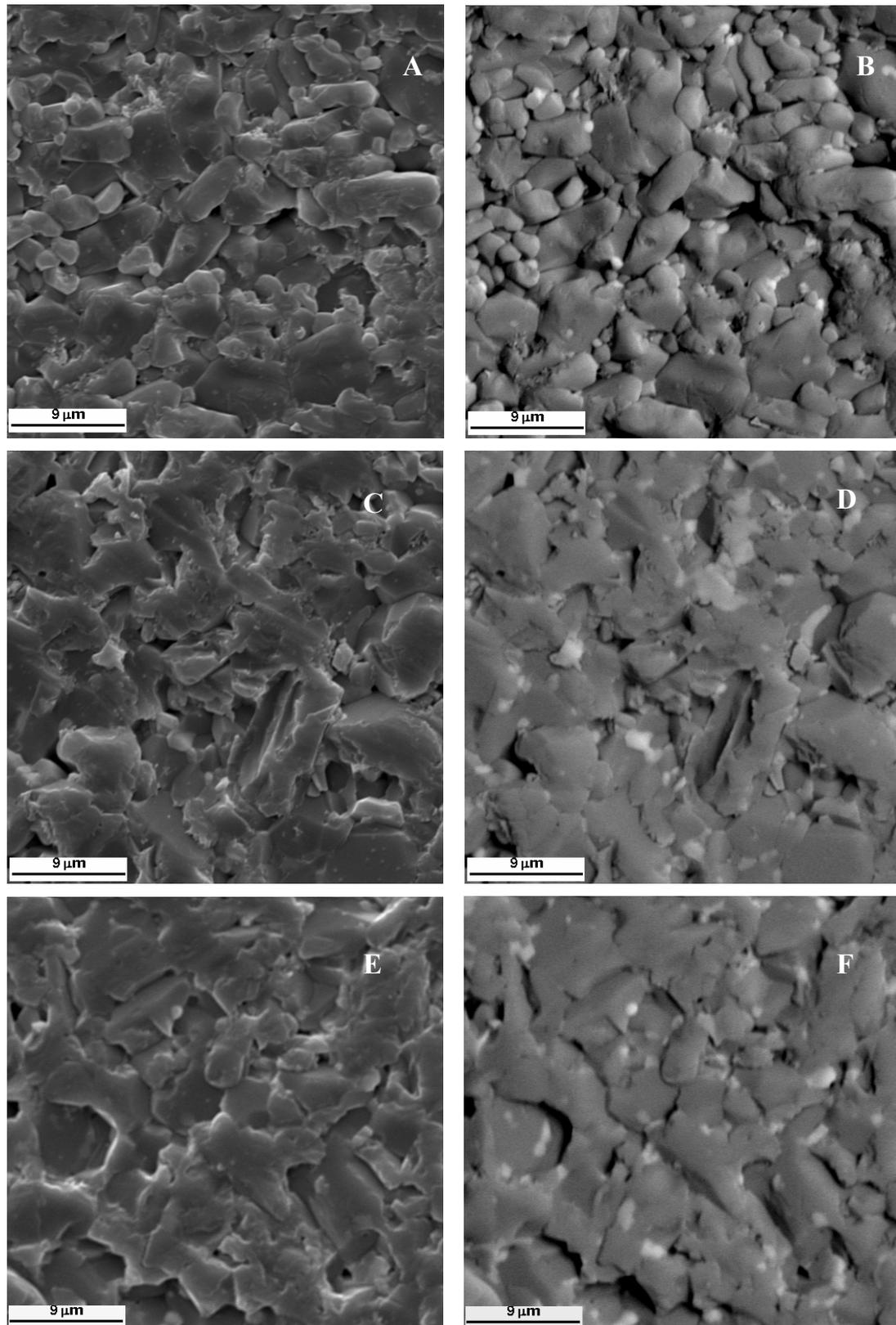


**Figura 3 - Comportamento da densidade relativa em função da quantidade de 3Y- ZrO<sub>2</sub> adicionada à alumina nos compósitos cerâmicos estudados.**

### 3.3 - Caracterização da microestrutura das cerâmicas sinterizadas

As imagens das microestruturas dos compósitos cerâmicos podem ser observadas na Figura 4. As imagens A, C e E foram obtidas utilizando elétrons secundários e permite a observação de poros nas microestruturas (grau de densificação). As imagens B, D e F foram obtidas por elétrons retroespalhados, nas quais podem ser observadas i) matriz de alumina - regiões mais escuras e ii) grãos de zircônia - grãos mais claros. Devido ao aumento e à resolução das imagens, somente é possível observar os grãos de zircônia com tamanhos na escala micrométrica. As imagens destas microestruturas apresentam: i) tamanhos de grãos da matriz de alumina em uma faixa muito grande, ii) tamanhos de grãos das inclusões de zircônia também muito grandes e iii) distribuições de grãos de 3Y-ZrO<sub>2</sub> na matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não homogêneas. Estes resultados indicam que a técnica utilizada para mistura dos pós de alumina e de zircônia e para a desaglomeração dos aglomerados de nanopartículas de ambos os materiais não foi eficiente para estas tarefas. É necessário a utilização de uma técnica que neste trabalho por ter sido eficiente para desaglomerar os aglomerados de nanopartículas dos pós envolvidos, porém não foi eficiente para manter estas partículas desaglomeradas (PIERRI,2005). A reaglomeração pode ter ocorrido durante a etapa de secagem da mistura dos pós de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 3Y-ZrO<sub>2</sub> tetragonal .

No entanto, é possível observar que as microestruturas das cerâmicas apresentam um aumento no grau de densificação com a aumento da quantidade de 3Y-ZrO<sub>2</sub> presente no compósito cerâmico (Tabela 1). Este resultado é coerente com aqueles mostrados na Figura 3, indicando que, na faixa de quantidade utilizada, a 3Y-ZrO<sub>2</sub> promove um aumento na densificação do compósito cerâmico de alumina-zircônia.



**Figura 4 –** Imagens obtidas por MEV de elétrons secundários (A, C e E) e de elétrons retroespalhados (B, D e F) das superfícies dos compostos cerâmicos sinterizados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3Y-ZrO<sub>2</sub> com diferentes quantidades de zircônia (A e B = 5 %; C e D =7,5 % e E e F =10 % em peso de 3Y-ZrO<sub>2</sub> ).

#### 4 - Conclusão

As características dos compósitos cerâmicos de alumina - zircônia estudados indicaram que a temperatura de sinterização 1600 °C foi eficiente no processo de sinterização da cerâmica. A densificação destas cerâmicas mostrou ser influenciada pela quantidade de 3Y-ZrO<sub>2</sub> tetragonal adicionada à alumina. No entanto, neste estudo preliminar não foi alcançada uma homogeneidade adequada de distribuição de grãos de zircônia na microestrutura da matriz de alumina. Além disto, não se obteve uma desaglomeração desejável dos aglomerados de nanopartículas de zircônia. Estes resultados indicam a necessidade de estudo sistemático destes fatores que certamente irão influenciar as propriedades mecânicas do compósito cerâmicos de alumina-3Y-ZrO<sub>2</sub> para aplicação como ferramenta cerâmica para usinagem de materiais especiais para o uso espacial.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao MCT pelo suporte financeiro.

#### Referências bibliográficas

CANON, W. R. **Transformation toughened ceramics for structural applications**. In: Torti, M.L., Treatise on Materials Science and Technology, 1 ed. V. 29, chapter 5, New Jersey, USA, Academic Press Inc., p. 195-225, 1989.

MORRELL, R. Matrix materials. In: Kelly, A.; Zweben, C. (ed.). **Comprehensive Composite Materials, volume 4: Carbon/carbon, Cement, and Ceramic Matrix Composites**. Elsevier Ltd., 2000, p.1-24.

BREDER, K.; MORRELL, R. Toughening mechanisms in short fiber and particle toughened ceramic. In: Kelly, A.; Zweben, C. (ed.). **Comprehensive Composite Materials, volume 4: Carbon/carbon, Cement, and Ceramic Matrix Composites**. Elsevier Ltd., 2000, p.1-17.

WANG J. AND STEVENS R. **Review zirconia-toughened alumina(ZTA) ceramics**. J. Mat. Science., 24, p. 3421-3440, 1989.

MINEIRO, S. L. **Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas**. Tese. Curso de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007, 196 p (INPE-15156-TDI/1288).

INÁCIO, M. A. **Desenvolvimento de compósitos cerâmicos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> para confecção de ferramentas de corte para torneamento**. Dissertação. Curso de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2010. 97p. (INPE-16694-TDI/1638).

PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI R. Dispersão de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> visando produção de nanocompósitos de ZrO<sub>2</sub> em matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cerâmica, v. 51, p. 08-12, 2005.

FONSECA, S. T. **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. 2007. 89 p. (INPE-15153-TDI/1285). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/12.07.12.40>>. Acesso em: 12 ma. 2011.