



Revisão da literatura: Estudo de cerâmicas de alumina dopada com SiC e ZrO₂ para aplicação aeroespacial

Carolina Gomes de Souza¹, Maurício Ribeiro Baldan², Isaías de Oliveira², Sergio Luiz Mineiro²

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

Aluna de Mestrado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

²COPDT - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

cgsouza@unifesp.br

Resumo. *O crescimento pela busca de materiais cerâmicos com propriedades melhoradas tem aumentado devido à possibilidade da substituição dos materiais metálicos por estes materiais. Com isso, materiais com matriz de alumina dopadas com carbetos de silício e zircônia estão sendo estudados devido a melhora nas propriedades de tenacidade e de resistência mecânica em altas temperaturas, elevada dureza, baixa densidade, entre outras propriedades. O escopo deste trabalho é apresentar uma revisão da literatura do estudo de cerâmicas de alumina dopadas com SiC e ZrO₂-Y₂O₃ e a influência deste reforço na resistência mecânica da matriz de alumina.*

Palavras-chave: Carbetos de silício; Alumina; Zircônia; Compósitos.

1. Introdução

Devido ao avanço tecnológico mundial, uma grande necessidade em melhorar o desempenho dos materiais tem aumentado principalmente pelas diversas aplicações que este mesmo pode apresentar (REZENDE, 1997). Dentre muitos materiais, as cerâmicas têm se destacado devido às diversas propriedades que apresentam, como por exemplo, alta resistência mecânica, baixa condutividade térmica, alta estabilidade química, entre outras (DOERRE, 1984).

No entanto, esses materiais cerâmicos apresentam uma aplicação limitada principalmente devido a sua fragilidade, uma vez que a presença de uma trinca neste material se propaga com muita facilidade quando submetida a altas tensões ou cargas (OLIVEIRA, 1997). Esses materiais apresentam uma baixa tenacidade que os tornam frágeis, assim uma alternativa utilizada para que este problema seja melhorado é a adição de outro material a cerâmica, este novo material formado é chamado de compósito (CALLISTER, 2008).

Na indústria aeroespacial, muitos materiais metálicos tradicionalmente utilizados para esta aplicação estão sendo substituídos por novos materiais, como por exemplo, os compósitos, que apresentam melhor desempenho e propriedades mecânicas (REZENDE, 1997).



Um dos principais materiais compósitos de alta tecnologia que vem sendo utilizados por este setor são os a base de alumina com a adição de outros reforços, como por exemplo, alumina-carbeto de titânio, alumina-zircônia, alumina-carbeto de silício, entre outros materiais (FERREIRA, 2001).

Cerâmica de Alumina (Al_2O_3)

A alumina atualmente é umas das matérias-primas da indústria de cerâmicas técnicas que apresenta uma vasta aplicação (ROCHA, 2011). Este material pode ser encontrado na crosta terrestre por ser um óxido derivado de minerais que são facilmente encontrados como alumínio, silício e oxigênio (CHIANG, 1999).

Em relação estrutura cristalina, a mais encontrada é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, também conhecida como corídon, nos quais os íons de alumínio estão preenchendo os interstícios octaédricos e os íons de oxigênios formam uma estrutura hexagonal compacta (LI, 2014). A Figura 1 mostra que as camadas A e B são preenchidas de íons de oxigênio e a camada C é preenchida pelos íons de alumínio (ASSIS, 2008).

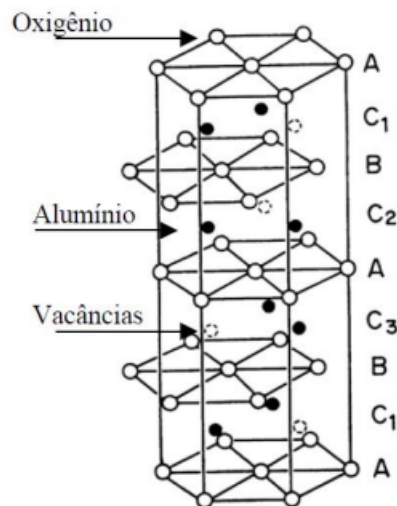


Figura 1. Estrutura cristalina hexagonal da α -alumina. [Fonte: ASSIS, 2008]

Devido ao caráter de sua ligação predominantemente iônica e ao arranjo dos seus íons, a α -alumina é a fase mais estável e apresenta boas propriedades mecânicas devido a sua estrutura cristalina, como por exemplo, alta dureza, resistência à corrosão e desgaste, boa condutividade térmica e estabilidade química (ASSIS, 2008). Contudo, o principal motivo da alumina não ser amplamente utilizada em aplicações aeroespaciais é devido a sua grande fragilidade e baixa tenacidade que apresenta, além da fragilidade ao choque térmico e mecânico (SANTANA, 2015).

Para a obtenção do Al_2O_3 , o processo Bayer é o mais utilizado. Neste processo, o Al_2O_3 para ser utilizado como uma matéria-prima necessita ser calcinado para a redução do teor de óxido de sódio presente e assim controlar o tamanho e forma dos cristais (ANDREU, 2007).



Quando a alumina pura é sinterizada, a sua microestrutura apresenta poros intragranulares e um crescimento anormal dos grãos causando assim uma diminuição nos valores das propriedades mecânicas (FERREIRA, 2001).

Devido a essa necessidade da obtenção de peças de alumina com um aumento na densidade e uma microestrutura com granulometria mais controlada, estudos sobre a tenacificação da matriz cerâmica de Al_2O_3 por partículas de uma segunda fase foram desenvolvidos após Niihara adicionar whiskers de SiC em uma matriz de alumina e obter melhoras nessas propriedades obtidas posteriormente a sinterização (JOHNSON et al, 2014). Além da adição do carbetto de silício, também houve a adição do MgO utilizado como um aditivo de sinterização, no qual melhora a densificação e no controle da microestrutura deste compósito de Al_2O_3 -SiC (JEONG, 1999).

Para garantir essas boas propriedades ao corpo sinterizado, os aditivos a serem utilizados devem garantir uma redução na temperatura de sinterização, remoção de impurezas, inibição do crescimento de grãos, mudanças nas propriedades físicas e químicas, entre outras propriedades (ASSIS, 2008).

Cerâmicas de Zircônia (ZrO_2)

A zircônia, comumente conhecida como óxido de zircônio (ZrO_2), foi descoberto pelo alemão Martin Heinrich em 1789 e desde então vem sendo utilizada em diversas áreas devido às suas propriedades, tais como, elevada dureza, resistência à corrosão e resistência mecânica. Devido a essas propriedades, estes materiais são adequados principalmente para aplicações industriais e/ou médicas (SANTOS, 2012).

Este material possui três formas polimórficas: monoclinica (que se encontra na temperatura ambiente até $1170^\circ C$), a tetragonal (até $2370^\circ C$ esta fase permanece estável) e a cúbica (se mantém até o ponto de fusão por volta de $2680^\circ C$) como mostrado na Figura 2.

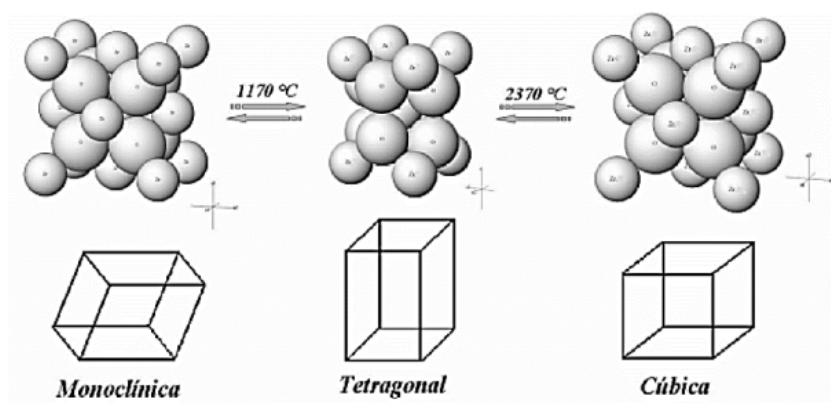


Figura 2. Formas polimórficas da zircônia com o aumento da temperatura. [Fonte: SANTOS, 2012]

Durante essa transformação de fase, um fenômeno é observado, pois ocorre uma transformação martensítica, sem difusão e que pode ser reversível. Essas transformações de



fases causam um aumento de volume, sendo de 3% a 5% da fase tetragonal para a monoclínica e aproximadamente 2,5% da fase tetragonal para a cúbica (SANTOS, 2012).

Para estabilizar as fases de alta temperatura para a temperatura ambiente evitando a formação de microtrincas, é necessário adicionar agentes como MgO, Y_2O_3 , CaO, entre outros. No caso do óxido de ítrio (Y_2O_3), o uso deste estabilizante retém a fase tetragonal à temperatura ambiente numa fase metaestável. O papel deste óxido é inibir a transformação da fase monoclínica estável no resfriamento (PALMERO et al, 2014).

Além desta adição, outra modalidade a ser analisada é a de se utilizar a zircônia como reforço de outra cerâmica, como por exemplo, Al_2O_3 (SANTOS, 2012). Uma possibilidade para estabilizar a fase tetragonal metaestável é adicionar ítria (Y_2O_3) em baixa concentração, melhorando as suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas (VAGKOPOULOUS, 2009).

A zircônia tem sido muito utilizada como um aditivo de sinterização para ajudar nas limitações da matriz de alumina, esta mistura promove a densificação através da introdução de defeitos (TUAN et al, 2002).

Carbeto de Silício (SiC)

O carbeto de silício apresenta como estrutura básica um tetraedro composto por um íon de carbono no centro e silício nos vértices que se combinam em camadas paralelas e antiparalelas ou se empilham paralelamente, como ilustrado na Figura 3 (CHIMELLI, 2010).

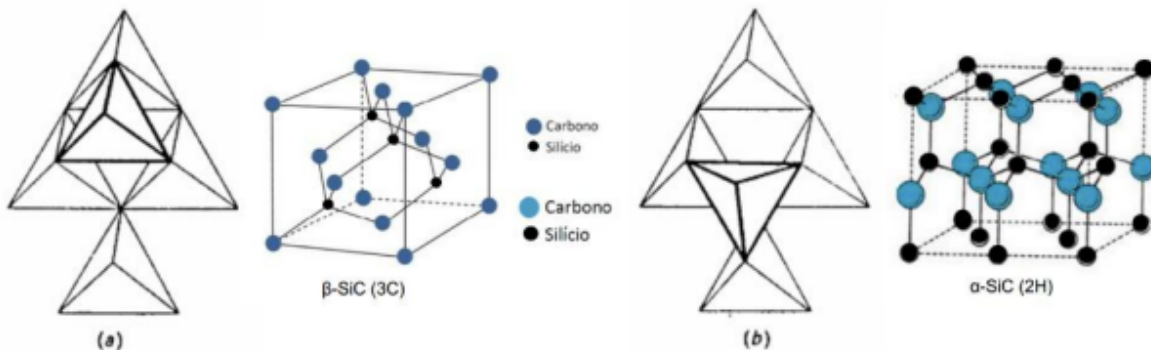


Figura 3. Esquema do empilhamento do SiC na célula unitária (a) β -SiC e (b) α -SiC.

[Fonte: SANTOS, 2017]

Este material cristalino apresenta o fenômeno conhecido como polimorfismo, ou seja, pode existir sob mais de uma forma cristalina sendo estas formas cúbica, hexagonal ou romboédrica (SILVA, 2009). A primeira forma é denominada como carbeto de silício beta (β -SiC), sendo formado a baixas temperaturas e se cristalizando no sistema cúbico. A segunda forma é denominada como carbeto de silício alfa (α -SiC), sendo formado a altas temperaturas e se cristalizando nos sistemas hexagonal e romboédrico. (SOMIYA, 1988).

A dureza é uma das principais propriedades do carbeto de silício, porém este material apresenta outras propriedades como resistência ao desgaste, química e ao calor,



permitindo que este material atue em áreas de condições extremas de operação (LIMA, 2011).

Mecanismos de Tenacificação (Alumina-Carbeto de Silício)

Um dos sistemas de compósitos que se destaca é o Al_2O_3/SiC , quando este material é comparado a alumina pura apresenta valores de resistência mecânica superiores. Segundo Niihara, com apenas uma adição de 5% de carbeto de silício em uma matriz de alumina obtemos um aumento de 50% na tenacidade à fratura e aproximadamente 300% na resistência à flexão (NIIHARA, 1991).

O ganho dessas propriedades mecânicas pode ser explicado pela mudança da forma de fratura, pois a grande maioria dos compósitos apresenta uma trinca intragranular e em contrapartida a alumina apresenta uma fratura intergranular. Já o aumento da tenacidade à fratura pode ser explicado pelo mecanismo de tenacificação da trinca pelas nanopartículas de SiC situadas nos contornos de grãos (RIGUEIRO et al, 1998).

Segundo a literatura, a adição de SiC na matriz de rolos cerâmicos de alumina proporciona também melhoras nas propriedades termomecânicas e de resistência ao choque. Em relação à densificação, o aumento pode estar associado ao SiO₂, obtido pela oxidação do SiC na sinterização e que contribui para o fechamento dos poros (FARIA, 2006).

Mecanismos de Tenacificação (Alumina-Zircônia)

As cerâmicas de alumina tenacificadas com zircônia, também conhecidas como ZTA, apresentam um aumento na tenacidade devido à adição de zircônia tetragonal policristalina a α -alumina, formando um compósito. Neste sistema ZTA, a zircônia atua como uma fase precipitada que aumenta a dureza, resistência à fratura e a tenacidade à fratura desta matriz de alumina (JIA, 2004).

Estes compósitos cerâmicos apresentam também melhorias consideráveis nas propriedades mecânicas em relação às cerâmicas de alumina, isto ocorre devido ao mecanismo de tenacificação por transformação de fase induzida pela tensão externa aplicada que é promovido pela adição de quantidades estabelecidas de partículas de zircônia tetragonal na matriz. A Figura 4 mostra a propagação de trincas no corpo cerâmico, onde a estrutura cristalina das partículas de zircônia na região próxima da ponta da trinca transforma a fase tetragonal metaestável para fase monoclínica estável.

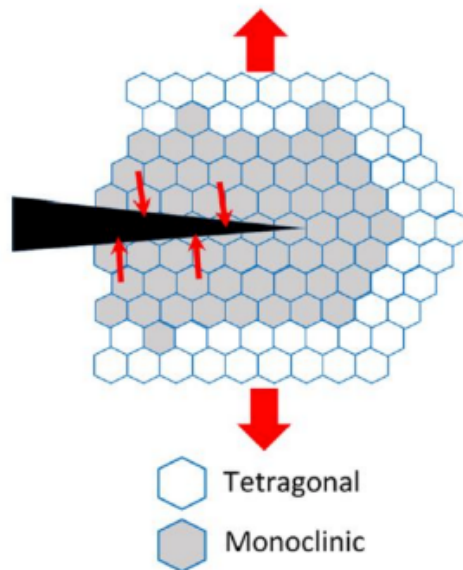


Figura 4. Tenacificação por transformação de fase.

[Fonte: PALMERO, 2014]

Durante esta transformação de fases, há um aumento no volume das partículas e a produção de tensões de compressão na matriz que vão funcionar como uma barreira energética para um posterior crescimento de trinca (PIAO, 2005).

2. Metodologia

Para este projeto, foram realizadas pesquisas bibliográficas em dissertações, teses, livros, artigos publicados em revistas nas quais apresentavam tema na área de adição de um material como reforço para uma matriz de alumina, com o foco principal nas caracterizações mecânica e microestrutural do compósito final obtido. Assim, buscou-se predominantemente as pesquisas relacionadas ao comportamento mecânico que este material apresenta quando comparado à matriz pura.

3. Resultados e Discussão

A partir de toda revisão da literatura sobre o tema, as pesquisas realizadas resultam em um levantamento sobre os efeitos da adição do SiC e da ZrO₂ tanto na microestrutura como também nas propriedades mecânicas. Estas propriedades foram verificadas através de ensaios, como por exemplo, ensaio de flexão e dureza. Por isso, foram coletadas informações pertinentes sobre como é a influência dessa dopagem na alumina sobre suas propriedades.

4. Conclusão

Deste modo, conclui-se que esta revisão da literatura possibilitou o entendimento sobre como melhorar as propriedades mecânicas de uma matriz cerâmica com a adição de um reforço e sobre como esta “dopagem” possibilita que um material cerâmico frágil adquira uma



determinada resistência mecânica, principalmente para que seja possível empregar este material em uma aplicação aeroespacial. Com isso, percebe-se que é de extrema relevância conhecer as propriedades e estruturas cristalinas de cada material para que se possa compreender como cada um deles se comporta quando são adicionados a uma matriz.

***Agradecimentos:** Agradeço ao Dr. Sérgio Luiz Mineiro pela confiança e auxílio no trabalho, ao Dr. Maurício Baldan e Dr. Isaias Oliveira pelo suporte ao longo do desenvolvimento de todo o processo. Ao INPE por todo o suporte e oportunidade de desenvolvimento do projeto. E por fim, a CAPES por toda ajuda financeira e apoio ao projeto.*

Referências

ANDREU, J. C. Minerais industriais - Aluminas. 12º Congresso Brasileiro de mineração. 2007. ALCOA.

ASSIS, J. M. Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas alumina aditivada com nióbio para aplicações estruturais. 208. 116 F. Dissertação (Mestrado) - Curso de engenharia e tecnologia espaciais/ciência e tecnologia de materiais e sensores, Instituto Nacional De Pesquisas Espaciais, São José Dos Campos, 2008. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/06.12.18.20>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

CHIANG Y.M., BIRNIE D.P., KINGERY W.D. Physical ceramics, principles for ceramic science and engineering. John Wiley & Sons., 1999.

CHIMELLI, C. P. Processamento, caracterização e propriedades do carbetto de silício (SiC) obtido por sinterização de fase líquida. (COPPE/UFRJ, D.Sc Engenharia Metalúrgica e de materiais), Tese – UFRJ, RJ, 2010.

DOERRE, E., HUEBNER, H. Alumina: Processing, properties and applications, 329p., 1984.

FARIA, J.C. Efeito do SiC na microestrutura de rolos cerâmicos de Al₂O₃/mulita. Dissertação de Mestrado. Universidade de Federal de São Carlos, p. 123, 2006. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/751/DissJCF.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

FERREIRA, V. Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito Al₂O₃-NbC. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. p. 125. 2001. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-17122001-143416/en.php>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

JEONG, Y.K., NAKAHIRA, A., NIIHARA, K. Effects of additives on microstructure properties of alumina/silicon carbide nanocomposites. J. Am. Ceram. Soc, v.82, p.3609-3612, 1999. Disponível em: <<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02286.x>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.



JOHNSON, O. T., ROKEBRAND, P., SIGALAS, I. Microstructure and Properties of Al₂O₃-SiC Nanomaterials. Proceedings of the World Congress on Engineering. Vol II. London, U.K. 2014. Disponível em: <http://www.iaeng.org/publication/WCE2014/WCE2014_pp1317-1320.pdf>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

LI, Y.; SHEN, W. Morphology-dependent nanocatalysis: Rod-shaped oxides. Chem. soc. rev., 43. 1543-1574. 2014. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/CS/C3CS60296F>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

LIMA, T. C. F.; TENÓRIO, J.A.S. Utilização de matéria-prima aglomerada na produção de carbureto de silício em escala-piloto. Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, 64(3), 341-345, 2011. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rem/a/Gjnsg3j4qSKSntzGC85JygP/?lang=pt>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics – ceramics nanocomposites. The Centesimal Memorial Issue of Ceramic Society of Japan, v. 99, p, 974, 1991a. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj1988/99/1154/99_1154_974/_pdf/-char/en>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

OLIVEIRA, A. P. A. Influência de fatores físico-químicos na produção de pós de zircônia. Doctoral Thesis. PUC-RJ. 1997.

PALMERO, P. Et al. Surface Coating of Oxide Powders: A New Synthesis Method to Process Biomedical Grade Nano-Composites. Materials (Basel). 2014. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5455818/>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

PIAO Y. Et al. Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina membranes. Electrochimica Acta, v.50, p. 2997-3013, 2005. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/223849745_Nanostructured_materials_prepared_by_use_of_ordered_porous_alumina_membranes>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

REZENDE, D. T. Influência da adição de zircônia na tenacidade à fratura do nitreto de silício obtido via sinterização normal. Dissertação de mestrado, PUC-RJ, 1997.

RIGUEIRO, J. Et al. Revisiting the mechanical behaviour of alumina/silicon carbide nanocomposites, Acta Mater, v.46, i.15, p.5399-5411, 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645498001931>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

ROCHA, C. D. Estudo do processamento da alumina visando aplicação em geometria hemisférica. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro, UFRJ, 2011. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/60/teses/coppe_m/CassianoDuarteRocha.pdf>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

SANTANA, M. Estudo e caracterização de compósitos cerâmicos submicrométricas de alumina-zircônia para aplicações em pilares cerâmicos. 2015. 106 F. Dissertação (Mestrado) -



Curso De Engenharia Mecânica: Área De Concentração: Materiais E Processos De Fabricação, Universidade Estadual De Campinas, Campinas, 2015. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/265831/1/Santana_Marcio_M.pdf>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

SANTOS, H. Propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria submetida à degradação hidrotérmica. 2012. 140 F. Dissertação (Mestrado) - Curso de ciência dos materiais, Instituto Militar De Engenharia, Rio De Janeiro, RJ, 2012. Disponível em: <http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Dissertacao_Heraldo.pdf >. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

SANTOS, A. Estudo das variáveis no processo de compactação de pós à base de alumina. 2012. 80 F. Dissertação (Mestrado) - Curso De Ciências Na Área De Tecnologia Nuclear - Materiais, Ipen - autarquia associada à Universidade De São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-05112012-100337/publico/2012SantosEstudos.pdf>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

SANTOS, P. H. Influência da adição de carbetto de silício em matriz cerâmica à base de alumina. Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <https://www.demat.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/25/2018/06/TCCII_Vers%C3%A3o-corrigida_Pedro-Henrique-Thiayamiti-Santos-201312070048.pdf>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

SILVA, R. P. Estudo do processamento e da microestrutura de carbetto de silício ligado por reação, (COPPE/UFRJ, D.Sc Engenharia Metalúrgica e de materiais), Tese – UFRJ, RJ, 2009. Disponível em: <<https://patheon.ufrj.br/bitstream/11422/8052/1/monopoli10003630.pdf>>. Acesso em: 29 de setembro de 2021.

SOMIYA, S., INOMATA, Y. Silicon Carbide Ceramics: Fundamental and Solid Reaction. New York, Elsevier Science Publishers, 1988.

VAGKOPOULOUS, T. Et Al. Zirconia in dentistry: part 1. discovering the nature of a upcoming bioceramic. The European Journal of esthetic dentistry, V. 4, N. 2, 2009. Disponível em: < <Http://Befaiith.Com.Tw/Userfiles/File/Journal/2010%2004/52.Pdf> >. Acesso em: 30 de setembro de 2021.