

Caracterização de compósitos cerâmicos a base de ZrO₂ dopada com CeO₂/Y₂O₃ e reforçada com plaquetas de Al₂O₃

(Characterization of ceramic composites based on ZrO₂ doped with CeO₂/Y₂O₃ and reinforced with Al₂O₃ platelets)

Andrade, N.M.¹; Alves, M.F.R.P.², Amarante, J.E.V.³ Silva, C.R. M.⁴; Santos, C.¹

¹Faculdade de Tecnologia Campus Regional de Resende – UERJ – Rodovia Presidente Dutra km 298, Pólo Industrial – Resende-RJ

²Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo Pólo – Urbo Industrial, Gleba AI-6, S/N, Lorena/SP

³Universidade Federal Fluminense, R. Dr. Silvio Henrique Braune, 22 - Centro, Nova Friburgo - RJ

⁴Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília – UnB - Asa Norte Brasília, DF, 70910-900

nicolastmedeiros@gmail.com

Resumo

No presente trabalho, dois compósitos cerâmicos comerciais, a base de Zircônia (ZrO₂) e Alumina (Al₂O₃), são caracterizados quanto suas propriedades cristalográficas, microestruturais e mecânicas. Pós de Zircônia (ZrO₂-6-10%p Y₂O₃+CeO₂) reforçada com plaquetas de alumina, 15%p. ou 25%p. de Al₂O₃, foram processados por tecnologia do pó, em prensagem uniaxial à 100MPa, e sinterizados a 1475°C-2h. Pós de partida e bulks foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, análise do tamanho médio dos grãos, difração de raio-X, Refinamento de Rietveld, modulo de Young, dureza Vickers e tenacidade à fratura. Resultados preliminares apontam para densificação total e microestruturas com morfologia coesas de grãos de alumina (equiaxiais e plaquetas) dispersos na matriz de zircônia com baixa dispersão de tamanhos de grão. Dureza e modulo de elasticidade são da ordem de 1260HV-1508HV, e 221GPa-253GPa, em função do aumento do teor de alumina. Para ambas composições, sugere-se alta tenacidade à fratura possivelmente superior 7 MPa/m² devido ao bloqueio instantâneo das trincas observadas nas indentações piramidais.

Palavras chave: Compósito, Zircônia, Alumina, caracterização, microestrutura.

Abstract

In this present work, two commercial ceramic composites, based on Zirconia (ZrO₂) and Alumina (Al₂O₃), are characterized as their crystallographic, microstructural and mechanical properties. Zirconia powders (ZrO₂- 6-10%wt. Y₂O₃+CeO₂) reinforced with alumina platelets, 15%wt. and 25% wt., Al₂O₃, were processed by powder technology, in a uniaxial press under 100 MPa, and sintered at 1475°C-2h. Powder and bulks were characterized by dilatometry, scanning electron microscopy (SEM), grain size analysis, X-ray diffraction(XRD), Rietveld Refinement, Young Modulus, Vickers Hardness, and fracture toughness by indentation method. Preliminary results point towards full densification of composites in order of 99% and microstructures with cohesive morphology of alumina grains (equiaxial or platelets) disperse in a zirconia matrix with low dispersion of grain size. The results to hardness and elasticity modulus are in order of 1260HV-1508HV and 221GPa-253GPa, in function of the increase of alumina content. For both compositions, high fracture toughness is suggested to be higher than 7 MPa / m² due to the instantaneous blocking of the crack observed in the pyramidal indentations.

Keywords: Composite, Zirconia, Alumina, characterization, microstructure

INTRODUÇÃO

Por suas excelentes propriedades mecânicas, estéticas e químicas, superiores à de outros materiais cerâmicos, como sua tenacidade à fratura, estabilidade química, biocompatibilidade, translucidez e coloração natural à zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP) se estabeleceu como biomaterial [1,2]. Os principais mecanismos de tenacificação da 3Y-TZP estão diretamente associados à metaestabilização da fase tetragonal em temperatura ambiente, pois esta, ao ser alvo de um campo de tensões propagado pelo avanço de uma trinca, tende a sofrer uma transformação martensítica para fase monoclinica acompanhada de aumento volumétrico, gerando tensões compressivas que inibem a propagação da trinca. [3,4].

Apesar do óxido de ítrio, Y_2O_3 ser o mais utilizado, a nível comercial, para a estabilização da zirconia, este estado também pode ser obtido com outros óxidos como óxido de cério, óxido de cálcio ou óxido de magnésio [1,4]. Quando se compara a 3Y-TZP à zirconia estabilizada com céria (12% CeO_2), a céria tende a induzir um maior tamanho de grão fazendo com que suas propriedades mecânicas sejam inferiores, no entanto, apresentam resistência a degradação a baixa temperatura, por não formarem hidretos em meio aquoso [5].

O interesse pelo desenvolvimento de compósitos cerâmicos com base numa matriz de 3Y-TZP reforçados com alumina (Al_2O_3) se justifica pela demanda em associar a alta tenacidade a fratura da 3Y-TZP com a elevada resistência ao desgaste da Al_2O_3 [6-8]. A aplicação deste tipo de compósito logo se popularizou na aplicação em ferramentas de corte devido a sua excelente dureza, tenacidade a fratura e resistência a abrasão e posteriormente em implantes biomédicos [9-11].

Neste compósito, além do mecanismo de tenacificação baseado na transformação martensítica $t \rightarrow m$, a formação de microtrincamentos e a presença de uma fase de reforço (Al_2O_3), com coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade diferentes da matriz, inibem a nucleação e propagação de trincas [12]. As tensões térmicas residuais surgem durante o resfriamento e são promovidas pelas diferenças entre os coeficientes térmicos e elásticos dos componentes ZrO_2 e Al_2O_3 . Por outro lado, a presença de microtrincamentos ao redor dos grãos de zircônia pode surgir pela transformação de grãos que não estão sendo imediatamente solicitados por uma abertura de trinca e atua inibindo a propagação da falha por meio da dissipação da energia na ponta da trinca [13-14].

Neste trabalho, dois compósitos comerciais de zircônia co-estabilizada com mistura de ítria e céria, e reforçada com alumina (ATZ) foram caracterizados quanto à sua microestrutura e propriedades mecânicas a fim de se observar o desempenho deste material.

MATERIAIS E MÉTODOS

Processamento

Pós cerâmicos comerciais de composição química descrita na Tabela I foram processados por tecnologia do pó, utilizando de prensagem uniaxial à 100 MPa por 60 segundos, e posteriormente sinterizados num forno equipado com resistências de MoSi₂, marca MAITEC e modelo F-1650, Brasil, com taxa de aquecimento de 3°C/min até 700°C com isoterma de 1 hora para retirada dos aditivos poliméricos e uma taxa de 5°/min até 1475°C com isoterma de 2 horas, seguido de taxa de resfriamento de 5°C/min até a temperatura ambiente.

Tabela I- Composição química dos pós de partida de acordo com o fabricante

Designação	Material	ZrO ₂ +Hf O ₂ (%p.)	Y ₂ O ₃ +Ce O ₂ (%p.)	Al ₂ O ₃ (%p.)	SiO ₂ (%p.)	Na ₂ O (%p.)	Fe ₂ O ₃ (%p.)	Densidade (g/cm ³)
ZrS	Saint Gobain ZirPro®Shock	79	6.0±0.7	15.0±1.0	<0.02	<0.02	<0.005	5,65
ZrI	ZirPro®Intense	64.5	10.5±0.7	25±1.0	<0.02	<0.02	<0.005	5,40

Caracterizações

A densidade relativa dos corpos de prova foi aferida através da relação entre a massa específica dos corpos sinterizados, obtida por meio do método de Arquimedes, com auxílio de uma balança de precisão da marca Ohaus modelo Discovery, e a massa específica do compósito, calculada com base na regra das misturas, tomando por base as informações cedidas pelo fabricante.

Para a identificação das fases cristalinas foram realizados ensaios de difração de raios-X em um difratômetro, marca PANalytical modelo Empyrium, equipado com tubo de cobre, radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), realizando varreduras de 10 a 90°, com passo de 0,02 ° e tempo de contagem de 90 segundos. Os difratogramas obtidos foram indexados por meio de comparação com fichas cristalográficas padrão da base de dados de estruturas cristalográficas inorgânicas ICSD [15], utilizando o software Powdercell [16].

A quantificação das fases cristalinas foi realizada por meio do refinamento de Rietveld utilizando o software Philips X'Pert Highscore- PANalytical [17] adotando curvas do tipo Pseudo-Voigt para ajuste dos picos. A análise quantitativa das fases foi realizada para o material multifásico usando o formalismo descrito por Hill e Howard para os dados obtidos por meio do refinamento [18].

Para se observar a morfologia das partículas às amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV- FEG), por meio de um MEV-FEG marca JEOL modelo JSM 7100FT. As superfícies lixadas e polidas foram atacadas termicamente com taxa de aquecimento de 20°C/min até 1450°C com tempo de permanência de 15 e resfriamento de 10°C/min, sendo posteriormente metalizadas para viabilizar o fluxo de elétrons, para isto foi utilizada uma metalizadora, marca Baltech e modelo MED-20, equipada com disco de prata.

A determinação do tamanho médio dos grãos foi realizada por meio do software IMAGE J. As imagens passaram por ajustes para diminuir imperfeições como pixels ruidosos, contraste incongruente e brilho para possibilitar a análise do software. O tamanho médio de grãos foi feito a partir do diâmetro de Feret com a avaliação de no mínimo 500 grãos por amostra para que se obtivesse um valor estatístico coerente.

O módulo de Young das amostras foi obtido através de ensaio acústico não-destrutivo utilizando um equipamento de detecção acústica, marca Sonelastic modelo SB-AP, tomando atenção aos parâmetros dimensionais e ao paralelismo das faces indicado pelas normas ASTM C1259 e ASTM E756 [19,20]. O ensaio para dureza Vickers feito de acordo com a norma ASTM C1327-15 [21] utilizando um indentador TIME-Group China aplicando carga de 9.8 N por um período 30 segundos por indentação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta os resultados aferidos para a densidade relativa nos corpos de prova sinterizados. Observa-se que densidades relativas superiores a 98% foram obtidas após sinterização. A ausência de porosidade aberta ou poros de tamanho crítico, a qual será observada posteriormente, indica que a porosidade residual destes materiais está uniformemente distribuída em seu volume.

Tabela II – Densidade relativa dos corpos de prova após sinterização a 1475°C-2h.

Amostra	Densidade relativa	Desvio padrão
ZrS	98,3%	±0,70
ZrI	98,2%	±0,25

Na Figura 1 estão listados os difratogramas das amostras sinterizadas.

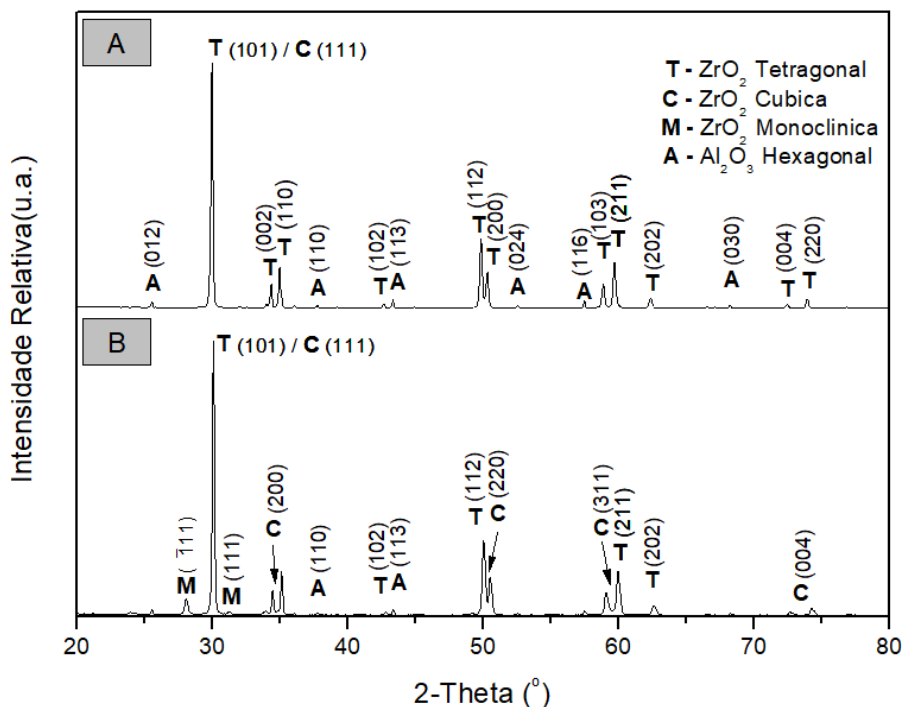


Figura 1- Difratoograma das amostras sinterizadas, onde: A) ZrI, B) ZrS.

A amostra ZrS apresentou picos característicos das fases ZrO₂-Tetragonal, ZrO₂-Cubica, ZrO₂-Monoclinica e Al₂O₃-Hexagonal. A presença de picos da fase ZrO₂-Monoclinica em amostras analisadas na mesma condição em que foram sinterizadas é comum, uma vez que uma fina camada superficial de grãos de ZrO₂-Tetragonal tende a se transformar espontaneamente durante o processo de resfriamento, contudo, as amostras analisadas neste trabalho foram submetidas a lixamento e polimento antes da análise por difração de raios X, indicando que houve uma excessiva transformação de fase (8.8% fase monoclinica) durante o processo de resfriamento posterior a sinterização.

Por outro lado, a amostra do compósito ZrI não apresentou a presença de picos de fase ZrO₂-Monoclinica na sua composição, apenas Al₂O₃, e Zircônia tetragonal/cúbica. As diferenças apresentadas entre os dois materiais são associadas a co-dopagem do reforço de zircônia, com mistura de estabilizadores, os quais, reduziram a transformação espontânea pós sinterização ou mesmo pós lixamento/polimento.

A Tabela III apresenta a quantificação das fases e os parâmetros de rede obtidos por meio do método de refinamento de Rietveld, a estrutura cristalina das fichas utilizadas para a quantificação e os índices de qualidade.

Tabela III – Composição cristalográfica e parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld

	ZrS	ZrI
ZrO ₂ - Tetragonal Grupo espacial P 42/n m c Z [22]	a = 3.61 Å c = 5.19 Å	a = 3.62 Å c = 5.21 Å
Al ₂ O ₃ - Hexagonal Grupo espacial R - 3 c H [23]	a = 4.75 Å c = 12.98 Å	a = 4.75 Å c = 12.99 Å
ZrO ₂ - Monoclínica Grupo espacial P 1 2 1/c1 [24]	a = 5.18 Å b = 5.20 Å c = 5.35 Å	Não detectado
Composição cristalográfica	72.3% ZrO ₂ – Tetragonal 9.8% ZrO ₂ – Monoclínica 17.9% Al ₂ O ₃ - Hexagonal	78.6% ZrO ₂ – Tetragonal 21.4% Al ₂ O ₃ - Hexagonal
χ^2	1.753	3.248

Os parâmetros de rede mensurados para as fases detectadas em ambos os compósitos não apresentaram significativa variação, pois mesmo a fase tetragonal havendo apresentado uma ligeira modificação dos parâmetros de rede “a” e “c” a tetragonalidade da fase não se alterou. Em termos quantitativos é possível observar que as composições cristalográficas mensuradas por meio da técnica apresentaram concentrações de fases próximas, em termos estequiométricos, com as composições químicas declaradas pelo fabricante, paralelamente a qualidade do ajuste gerado pelo refinamento também é considerada boa.

A Figura 3 apresenta as Microscopias Eletrônicas de Varredura obtidas para os corpos de prova lixados, polidos e atacados termicamente. Ambos os materiais apresentaram uma microestrutura refinada composta por grãos de alumina homogeneamente dispersos em meio a uma matriz de zirconia ao longo de todas as seções analisadas. As amostras de ZrI são caracterizadas pela homogeneidade de plaquetas de alumina com razão de aspecto da ordem de 5,5:1 distribuídas, em grande volume, ao longo das seções analisadas. Neste sentido, a amostra de ZrS se distingue pelo tamanho das plaquetas de alumina, na ordem de 30 µm, cerca de 8 vezes maior do que nas amostras de ZrI, e razão de aspecto de 6:1.

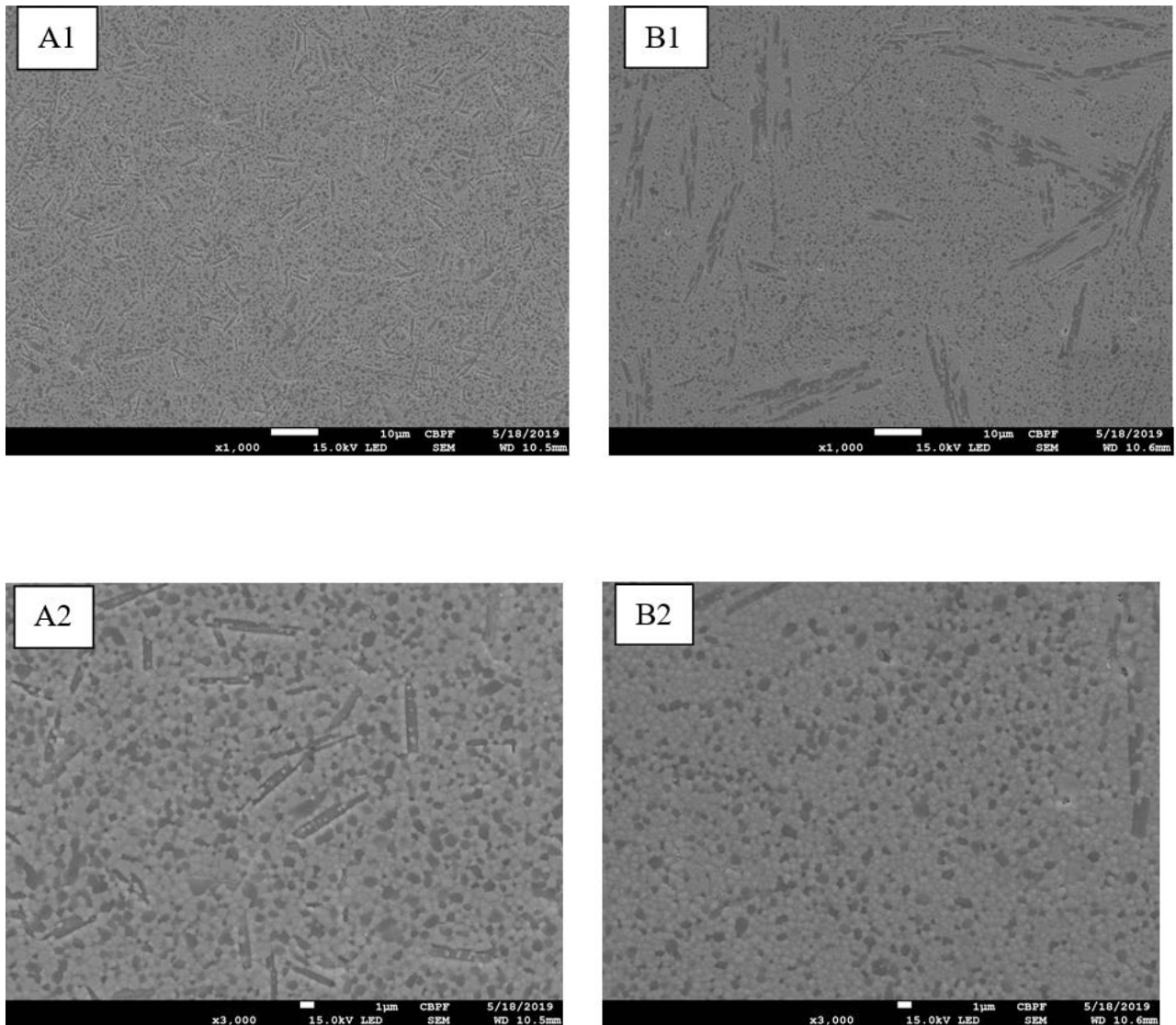


Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV, dos corpos de prova com diferentes ampliações, onde: A1) e A2) compósito ZrI e B1) e B2) compósito ZrS.

A Figura 4 apresenta os gráficos de percentual acumulado do tamanho de grão dos grãos de alumina e zircônia presentes nos compósitos.

Os valores aferidos para a distribuição do tamanho dos grãos de ZrO_2 nos compósitos apontam para perfis monomodais com valores médios semelhantes, $D_{50} \approx 0,48 \mu m$. Embora o perfil apresentado pelo histograma da amostra Intense indique a tendência do deslocamento de uma nova moda para tamanhos maiores, entre 0,6 e 0,8 μm .

Já a distribuição do tamanho dos grãos de Al_2O_3 aponta para histogramas significativamente diferentes. A amostra ZrS demonstra uma grande concentração, 78%, da população dos grãos no intervalo de 0,3 a 0,7 μm , $D_{50} \approx 0,50 \mu m$, com uma pequena concentração, 15%, no intervalo de 0,7 a 1,2 μm . Já a amostra ZrI apresenta uma concentração da população dos grãos de cerca de 71% no intervalo de 0,3 a 0,7 μm e uma maior fração

deslocada para o intervalo de 0,7 a 1,2 μm , na ordem de 25%, levando a um maior valor médio, $D50 \approx 0,59 \mu\text{m}$.

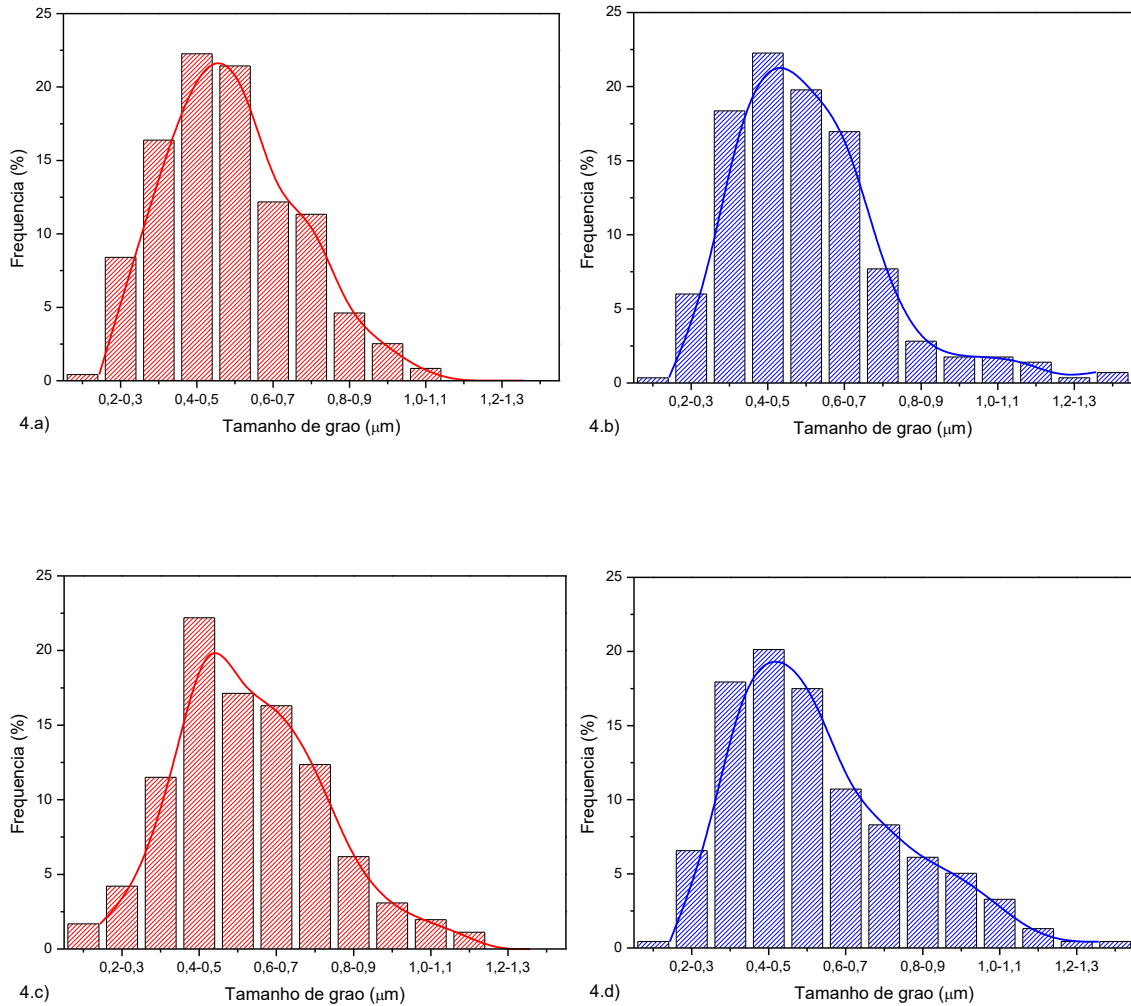


Figura 4 – Histogramas das distribuições de tamanho de grãos nos compósitos, onde: a) Grãos de ZrO_2 (ZrS); b) Grãos de Al_2O_3 (ZrS); c) Grãos de ZrO_2 (ZrI); d) Grãos de Al_2O_3 (ZrI).

Os resultados de dureza apontam para valores médios de $1243 \pm 22\text{HV}$ e $1427 \pm 46\text{HV}$ para amostras ZrS e ZrI, respectivamente. Os baixos níveis de desvio padrão indicam que os materiais são homogêneos, e que apesar de apresentarem porosidade residual inferior a 2%, não indicam a presença de poros de tamanhos variados. Além disso, as diferenças de valores nominais de dureza entre os dois materiais estudados, são compatíveis com as suas composições químicas, sendo que o ZrI possui uma quantidade superior de Al_2O_3 que as amostras ZrI, a qual notadamente possui maior dureza que a fase matriz de ZrO_2 . Os valores de módulo elástico,

também seguem essa tendência, com valores médios de $221 \pm 7,5$ GPa e $253 \pm 2,6$ GPa para amostras ZrS e ZrI, respectivamente.

Medidas de tenacidade à fratura foram realizados utilizando método de indentação Vickers. Os resultados observados indicam um bloqueio quase instantâneo do caminho das trincas, o que pode ser um indício de altos valores dessa propriedade. Devido a imprecisão inerente desta técnica de caracterização e da natureza do material, em especial devido a microestrutura duplex e composição de fases apresentadas por eles, os mesmos não apresentam trincas radiais visíveis nas vértices das indentação, os resultados não são conclusivos, mas apontam para alta tenacidade à fratura. Assim, sugere-se que técnicas de medida de tenacidade mais precisas, como método do entalhe, devam ser utilizadas na caracterização mecânica desse compósito.

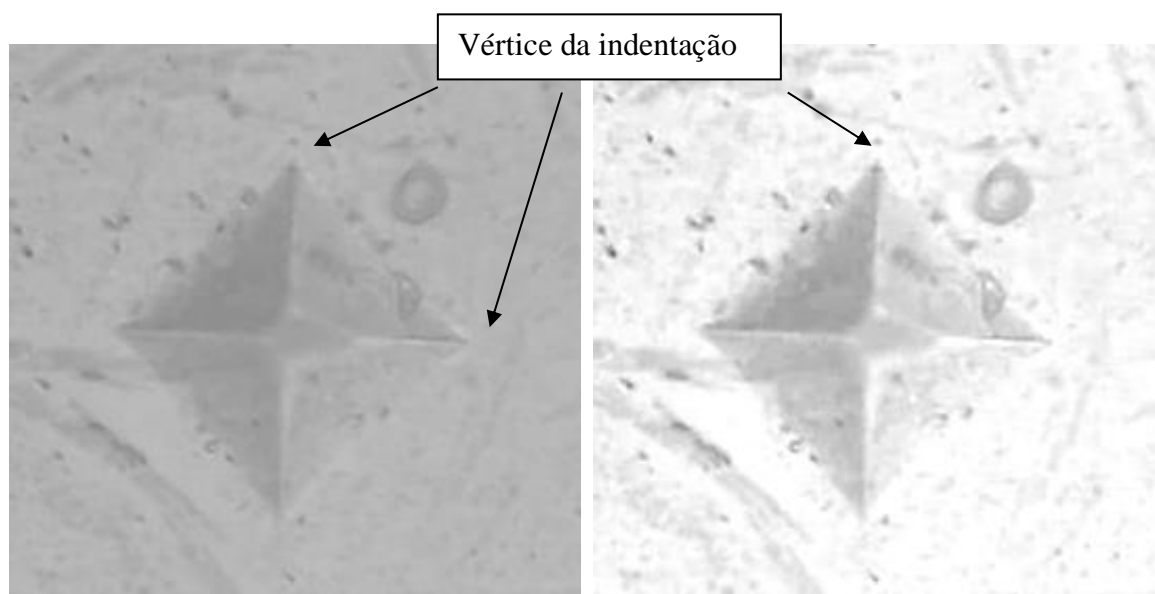


Figura 5 - Típica indentação Vickers (1000gF) realizada no compósito ZrS.

CONCLUSÕES

Nesse trabalho a caracterização preliminar de uma nova família de compósitos cerâmicos à base de ZrO_2 estabilizado com CeO_2 - Y_2O_3 , reforçado com plaquetas de Al_2O_3 indica que a sinterização a $1475^\circ C$ -2h permitiu a fabricação de peças densas, com densidade relativa superior a 98% da DT, com dureza elevada, superior a 1250HV, com módulo de elasticidade da ordem de 220 - 250 GPa. Os resultados de tenacidade à fratura apesar de inconclusivos, apontam para alta tenacidade, com bloqueio das trincas de indentação, por mecanismos de tenacificação ainda a serem investigados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ (processo E26-202.997/2017) e ao CNPq (processo 311119/2017-4) pelo apoio financeiro. e ao CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) pela realização das micrografias.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Chevalier, What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials* 27 (2006) p. 535.
- [2] C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* (1999). p. 20.
- [3] R. Stevens, An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum (Magnesium Elektron Publications, n113) (1986).
- [4] J Chevalier, L Gremillard, AV Virkar, DR Clarke. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J. Am. Ceram. Soc.* 92(9): (2009) p. 1901.
- [5] A.K. Pandey, K. Biswas, In vitro cytocompatibility, ageing and wear behavior of ceria stabilized zirconia bioceramic, *Ceram. Int.* 40 (2014) p. 15889–15895.
- [6] Kurtz, Steven M., et al. "Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement." *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 31 (2014): p.107-116.
- [7] Hossen, M. Moazzam, et al. "Effect of zirconia substitution on structural and mechanical properties of ZTA composites." *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)* 11.2 (2014): p. 01-07.
- [8] A. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses, *Biomaterials* 23 (2002)., p. 937.
- [9] V. Naglieri, P. Palmero, L. Montanaro and J. Chevalier, *Materials*, 6.5 (2013) p. 2090-2102.
- [10] D.Casellas, I. Ràfols, L. Llanes, M. Anglada, *Int. J. Refract. Meter. H*, 17 (1999) p. 11–20.
- [11] J. F Bartolomé, J. S, Pecharrómán Moya, A.Martin, J.Y Pastor, J. Llorca, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) p. 2619–2625.
- [12] M. Taya, S. Hayashi, A.S. Kobayashi, H.S. Yoon, Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress. *J Am Ceram Soc*, 73.5 (1990) p. 1382.
- [13] Hutchinson, J. W. Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids. *Acta Metallurgica*, v. 35, n. 7, 1987 p. 1605–1619.
- [14] Basu, B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. *International Materials Reviews*, v. 50, n. 4, 2005 p. 239–256.
- [15] Hellenbrandt, Mariette. "The inorganic crystal structure database (ICSD)—present and future." *Crystallography Reviews* 10.1 (2004): p.17-22.
- [16] W. Kraus, G. Nolze, POWDER CELL - A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns, *J. Appl. Crystallogr.* 29.3, (1996). p. 301.
- [17] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, The high score suite, *Powder Diffr.* 29 S2 (2014)., S13.
- [18] R.J. Hill, C.J. Howard, Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987), p.467.

- [19] American Society for Testing Materials ASTM C1259 - Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramic by Impulse Excitation of Vibration (2015).
- [20] American Society for testing materials ASTM E756 - Standard Test Method for Measuring Vibration-Damping Properties of Materials (2017).
- [21] American Society for testing materials ASTM C1327 - Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics (2002).
- [22] Bondars, B.Ya.; Heidemane, G.; Grabis, J.; Laschke, K.; Boysen, H.; Schneider, J.; Frey, F. Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia, *Journal of Materials Science* 30, (*) (1995) p1621-p1625
- [23] Finger, L.W.; Hazen, R.M. Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar *Journal of Applied Physics* 49, (*) (1978) p5823-p5826
- [24] Smith, D.K.jr.; Newkirk, H.W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 , *Acta Crystallographica* 18, (*) (1965) p983-p991