

## Processamento e avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Y-TZP

### (Processing and evaluation of the mechanical properties of the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / Y-TZP ceramic composites)

M. F.R. P.Alves<sup>1</sup>, C. M. F. A. Cossú<sup>1</sup>, R. O. Magnago<sup>2</sup>, M.P. Paiva<sup>2</sup>, J.V. C. Souza<sup>3</sup>, C.Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Faculdade de Tecnologia (UERJ - FAT). Rodovia Presidente Dutra, km 298 (sentido RJ-SP). Polo Industrial. Resende - RJ. CEP: 27.537-000. Brazil.

<sup>2</sup> Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA). Avenida Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325. Três Poços. Volta Redonda - RJ. CEP: 27.240-560. Brazil.

<sup>3</sup> Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP - FEG). Avenida Ariberto Pereira da Cunha, 333. Portal das Colinas. Guaratinguetá - SP. CEP: 12.516-410. Brazil.

### Resumo

*Nesse trabalho, cerâmicas à base de espinélio, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dopadas com diferentes teores de pós nanoparticulados de Y-TZP foram desenvolvidas e caracterizadas. Pós de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram misturados com diferentes teores entre 5% e 30% de ZrO<sub>2</sub> (3%mol. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e submetidos a moagem de alta energia para redução de partículas e homogeneização. Às misturas de pós desaglomeradas, foi incorporado ligante, e em seguida compactação em duas etapas (uniaxial/isostática) foi realizada. Os compactos foram sinterizados a 1600°C-2h. As amostras foram caracterizadas por densidade relativa, microestrutura e difração de raios X (DRX). As propriedades mecânicas avaliadas foram dureza vickers (HV), tenacidade a fratura (K<sub>c</sub>) e resistência a flexão biaxial (σ<sub>f</sub>). Os resultados indicam as misturas de pós e compactados apresentam com fase cristalina, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Tetragonal e considerável (25%) quantidade relativa de ZrO<sub>2</sub>-monoclínica. Após sinterização, as mesmas fases se manifestam nas amostras, porém os teores de fase monoclínica são reduzidos estão entre 15% e 5% do total de proporção da matriz de zircônia, em comportamento inversamente proporcional ao teor de Y-TZP adicionado a matriz espinélio. Essa transformação espontânea é discutida em função da tensão térmica residual pela qual o compósito é submetido durante a sinterização. Além disso, a densidade relativa está na ordem de 82% a 91,3%, para compósitos contendo entre 0% e 30% de Y-TZP. A dureza apresenta valores entre 475 HV e 1110 HV, e são influenciadas principalmente pela porosidade do material. Amostras contendo 20%Y-TZP apresentaram melhores resultados de tenacidade (K<sub>c</sub> =1,4 - 2,7 MPa.m<sup>1/2</sup>) resistência a flexão (máxima de 150 MPa). Os materiais desenvolvidos foram muito influenciados pelo teor de Y-TZP, sua fração monoclínica e pela porosidade envolvida na sinterização.*

*Palavras-Chave: Compósito, Espinélio/Zircônia, processamento, propriedades mecânicas.*

---

### Abstract

*In this work, spinel-based ceramics, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, doped with different contents of Y-TZP nanopowders were developed and characterized. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders were mixed with different contents between 5% and 30wt.% of ZrO<sub>2</sub> (3mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and submitted to high energy grinding for particle reduction and homogenization. To the mixtures of deagglomerated powders, binder was incorporated, and then two-stage (uniaxial / isostatic) compaction was performed. The*

*compacts were sintered at 1600°C-2h. The samples were characterized by relative density, microstructure, X-ray diffraction (XRD). The mechanical properties evaluated were Vickers hardness (HV), fracture toughness (K<sub>c</sub>) and biaxial flexural strength ( $\sigma_f$ ). The results indicate that the compacted mixtures presented with crystalline phase, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Tetragonal and considerable (25%) relative amount of ZrO<sub>2</sub>-monoclinic. After sintering, the same phases are present in the samples, but the monoclinic phase contents are reduced between 15% and 5% of the total proportion of the zirconia matrix, in a behavior inversely proportional to the Y-TZP content added to the spinel matrix. This spontaneous transformation is discussed as a function of the residual thermal stress by which the composite is subjected during sintering. In addition, the relative density is in the order of 82% to 91.3%, for composites containing between 0% and 30% of Y-TZP. The hardness present values between 475 HV and 1110 HV, and are influenced mainly by the porosity of the material. Samples containing 20% Y-TZP showed better toughness (K<sub>c</sub> = 1.4 - 2.7 MPa.m<sup>1/2</sup>) flexural strength (maximum of 150 MPa). The materials developed were strongly influenced by the Y-TZP content, its monoclinic fraction and the porosity involved in sintering*

*Keywords: Spinel/Y-TZP ceramic composites, processing, mechanical properties.*

## **INTRODUÇÃO**

Aluminato de magnésio, ou espínélio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) é um material cerâmico que possui elevada dureza, baixo coeficiente de expansão térmica e excelente resistência a ácidos e álcalis, além de possuir biocompatibilidade, e alta estabilidade química em ambientes bucais, ou em meios orgânicos [1-2]. Essas propriedades o tornam adequado para diversificadas aplicações nas indústrias metalúrgica como refratário bem como aplicações médicas e odontológicas.

No entanto, o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> monolítico possui propriedades mecânicas moderadas e baixa resistência a esforços cíclicos. Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, frágeis como o espínélio, várias estratégias vem sendo criadas, seja pela modificação microestrutural. ou pela adição de agentes tenacificadores como Y-TZP [3], que atuam na melhoria da sinterabilidade bem como na criação de tensões térmicas residuais compressivas, que melhoram a tenacidade e resistência a fratura desses materiais. Nesse contexto, nanopós de Y-TZP apresentam uma vantagem adicional, pois sua alta reatividade desses pós, fruto da elevada área superficial específica, possibilita reduções na temperatura de sinterização com incrementos de densificação.

Pesquisas sobre o compósito MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> permanecem em seu estágio inicial, embora Claussen e Rühle [4] tenham demonstrado que propriedades mecânicas melhoradas podem ser obtidas em compósitos de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -17,5% vol-ZrO<sub>2</sub>. Outros autores obtiveram corpos-de-prova densos com composto de ZrO<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> rico em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-). Compósitos de ZrO<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [5-6] mostraram bons resultados em termos de propriedades mecânicas. Em todos esses casos, os pós de ZrO<sub>2</sub> utilizados possuíam características microparticuladas.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e caracterização em caráter exploratório, do compósito espinélio-zircônia dopado com diferentes porcentagens de Y-TZP como reforço.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Processamento

Neste trabalho, foram utilizados pós comercial de espinélio e nanopartículas de Y-TZP. As principais características são apresentadas na Tabela I.

Tabela I - Especificações das matérias-primas utilizadas nesse trabalho (dados dos fabricantes).

Espinélio - (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )		Y-TZP - ZrO <sub>2</sub> -3%mol Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
Saint Gobain - França		ZPEX TOSOH Corp. – Japan	
Tamanho médio de partículas (µm)	2,50	Tamanho médio de partículas (µm)	0,25
Tamanho de cristalito (nm)	190	Tamanho de cristalito (nm)	40
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,56	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	6,05
Composição	99.9 wt.% - MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Composição	5.85 % peso - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Inicialmente, o pó de Y-TZP foi calcinado a 900 °C-60 min, para remover os ligantes presentes no produto comercial e passou por uma peneira de 16µm. Misturas de espinélio contendo 5, 10, 20 e 30% em peso de Y-TZP foram moídas a seco, usando um moinho MARCONI MA-500 (50 RPM) com almofariz de pistilato de alumina em dois turnos por 5 minutos e intervalo de 1 minuto entre cada turno, bem como reverter os movimentos relativos. Após moagem, foi adicionado 5% em peso de polímero de PVA (álcool polivinílico) como aglutinante a cada mistura. As misturas foram então peneiradas através de uma peneira de 64µm para granulação. As misturas foram compactadas uniaxialmente a 100 MPa e posteriormente prensadas uniaxial (100MPa) e isostaticamente a 300MPa-30s.

Em seguida, os compactos foram sinterizados em um forno elétrico, MAITEC F1650, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min até 900°C-2h, para a eliminação do ligante e aquecimento adicional com uma taxa de 5°C/min a 1600 °C-2h. O ciclo foi completado com resfriamento controlado de 10°C/min.

### Caracterização de amostras sinterizadas

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada usando o princípio de Arquimedes. A densidade teórica de cada camada, foi calculada pela regra das misturas, considerando a composição de cada mistura e perda de massa desprezível durante a sinterização.

As fases presentes nas amostras foram determinadas por difração de raios X, utilizando um difratômetro Shimadzu-XRD-6000. A análise foi conduzida com radiação Cu-K $\alpha$  na faixa de 20 a 80°, intervalo de 0,05° e tempo de exposição de 3s / contagem. As fases cristalinas foram identificadas usando as fichas catalogadas JPCDS [7].

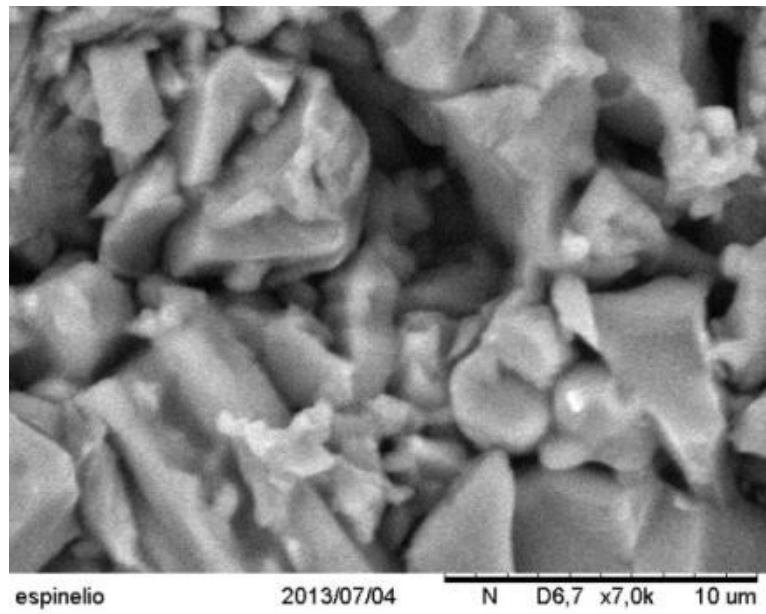
As microestruturas das amostras sinterizadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio HITACHI TM3000.

As secções transversais das amostras sinterizadas foram submetidas a medições de dureza Vickers usando um durometro DHV-1000Z-Time-corporation. Uma carga de indentação de 9,81N (1000 gF) foi aplicada durante os testes. Os comprimentos das trincas foram medidos imediatamente após a remoção do penetrador. Em cada amostra, 10 indentações foram medidas. A tenacidade à fratura por indentação,  $K_{IC}$ , foi determinada considerando-se uma relação  $c / maior$  que 3,5. A resistência à flexão biaxial dos discos foi medida utilizando teste pistão-3bolas, baseando-se na norma ISO 6872-15 [8]. e usando uma máquina universal de ensaios (EMIC® 1000 INSTRON).

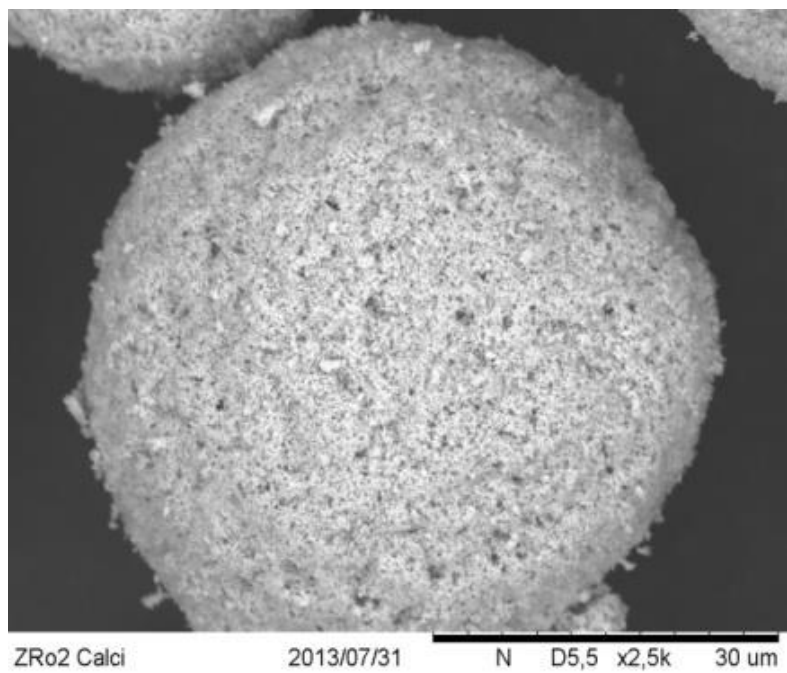
## **Resultados e discussão**

As Figura 1 e 2 apresentam as características morfológicas das matérias-primas e as difrações de raios X das misturas de pós, respectivamente.

A Figura 1(a) mostra um sistema de partículas irregulares de espinélio, com diferentes formas e tamanhos. A Figura 1(b) mostra a morfologia típica dos pós, como quando recebidos do fornecedor, indicando a presença de aglomerados esféricos de diferentes tamanhos, tipicamente obtidos a partir do processo de atomização de pós com presença de ligante.



(a)



(b)

Figura 1 – Microgrfias dos sistemas de partículas estudados: (a)  $MgAl_2O_4$ . (b)  $ZrO_2 (Y_2O_3)$ .

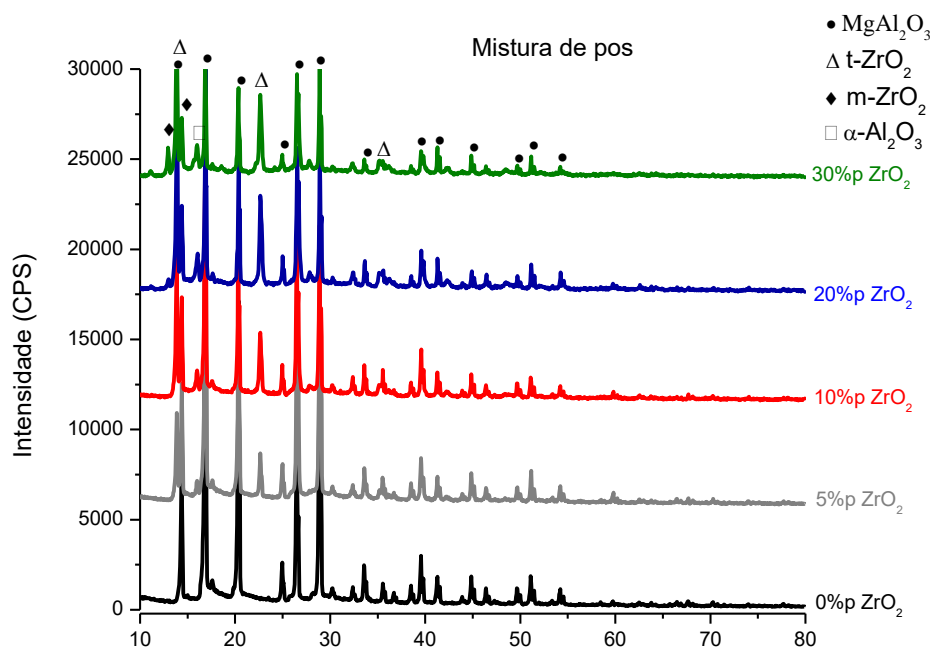


Figura 2 - Difratomogramas de raios X das misturas de pós desenvolvidas.

Pode-se observar nos difratogramas da figura 2 que, em pó cerâmico calcinado com zircônia, utilizado como matéria-prima, há fases de zircônia (ZrO<sub>2</sub>), majoritariamente tetragonal, e monoclinica em menor quantidade, nas misturas com 20% ou 30% de Y-TZP. Também pode ser notado que dentro dos limites de difratômetro, não há contaminação de materiais de partida por outro material cristalino. Os cálculos da fração volumétrica da fase monoclinica indicam a presença de aproximadamente 15% dela. O pó de espinelio apresenta alta cristalinidade com picos de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> exclusivamente, arquivo PDF n° 21-1154.

### Caracterização após sinterização

Os resultados de densidade relativa indicam que após sinterização, os compósitos apresentam densidade relativa entre 82% e 91%, em função do aumento do teor de Y-TZP de 5 a 30%. Os aspectos estruturais e microestruturais são apresentados nas Figuras 3 e 4.

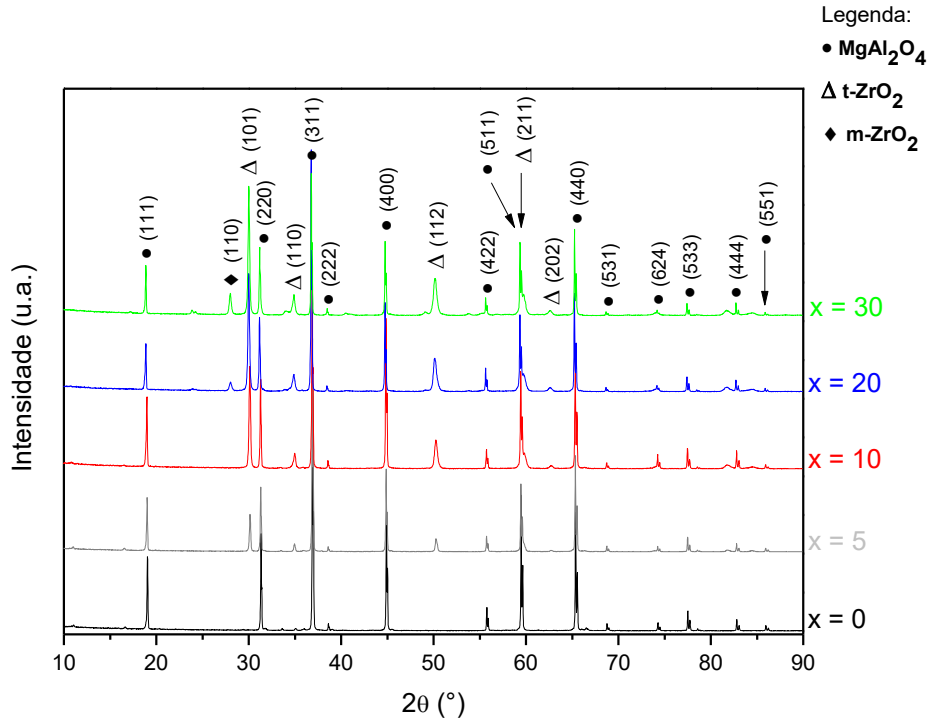


Figura 3 - Difratomogramas de raios X dos compósitos sinterizados à 1600°C-2h contendo x = 0, 5, 10, 20 e 30% p  $ZrO_2(Y_2O_3)$ .

\*Nota:  $MgAl_2O_4$  (grupo espacial: Fd-3m);  $t-ZrO_2$  (grupo espacial: P42/nmc);  $m-ZrO_2$  (grupo espacial: P21/c).

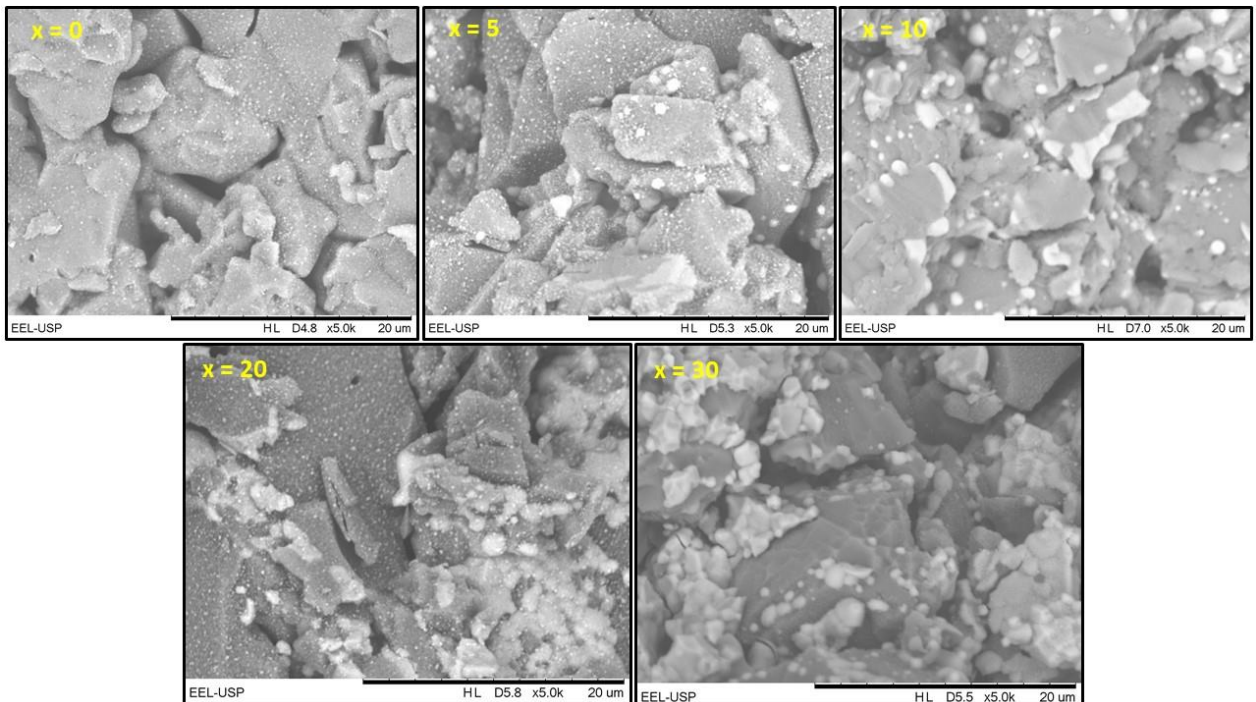


Figura 4 - Micrografias das superfícies de fratura dos compósitos espinélio-Y-TZP sinterizados a 1600°C-2h. (Legenda: "x" = fração de Y-TZP/)

Os resultados da caracterização cristalográfica apresentados na Figura 3, indicam espinélio,  $MgAl_2O_4$  e  $ZrO_2$  tetragonal, como fases cristalinas presentes no espinélio monolítico e em compósitos com 5% e 10% de Y-TZP. As composições espinélio/20%Y-TZP e espinélio/30%Y-TZP, apresentam um aumento relativo de  $ZrO_2$  monoclinico frente ao fase  $ZrO_2$  tetragonal, em função do aumento de dopagem de Y-TZP no compósito. Possivelmente, após a sinterização, durante o resfriamento, uma população de grãos  $ZrO_2$  tetragonal presentes no material, com baixo tamanho médio, sofreu transformação T-M precoce (espontânea ou não), criando essas características.

A Figura 4 mostra os resultados de MEV de amostras sinterizadas com diferentes teores de Y-TZP. A caracterização microscópica indica uma dispersão homogênea de partículas de zircônia (fase branca) na matriz espinélica (fase escura), em proporções de acordo com as produzidas. Identifica-se que os grãos de espinélio são muito maiores que o Y-TZP, porém, não é possível identificar crescimento de grão em nenhuma das fases do material.

Os resultados das caracterizações mecânicas são apresentadas na Tabela II e Figura 5.

Tabela II - Propriedades das cerâmicas sinterizadas

Composição	Densidade Relativa (%)	Dureza Vickers (HV)	Tenacidade à fratura (MPam <sup>1/2</sup> )
$MgAl_2O_4$	81,9±1,0	475±38	1,4±0,4
$MgAl_2O_4 + 5\% \text{ Y-TZP}$	86,4±0,8	723±27	2,0±0,7
$MgAl_2O_4 + 10\% \text{ Y-TZP}$	88,3±0,7	925±56	2,6±0,5
$MgAl_2O_4 + 20\% \text{ Y-TZP}$	91,0±0,5	1046±63	2,7±0,3
$MgAl_2O_4 + 30\% \text{ Y-TZP}$	91,3±0,7	1107±55	2,5±0,2

Os valores de densidade relativa e a consequente fração de porosidade que os materiais apresentam após sinterização (18% para espinélio monolítico, e entre 15% e 9% para os compósitos) parecem ser os motivadores da dureza por eles apresentada, bem como a tenacidade à fratura.



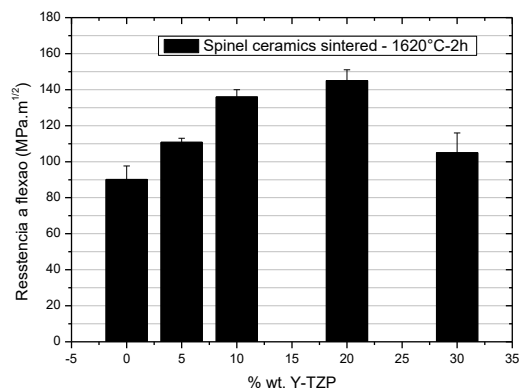


Figura 5 - Resultados de resistência a flexão biaxial dos compósitos espinélio/Y-TZP, em função do teor de Y-TZP.

Os resultados de resistência a flexão apresentados na Figura 5, indicam que o uso de reforço de Y-TZP possui benefícios parciais na melhoria da resistência mecânica dos compósitos estudados. Um dos fatores que levam a essa melhora, é o aumento da densificação, que tem como efeito direto, o aumento da resistência a flexão para compósitos contendo até 20% de Y-TZP. Assim, o uso de 5% de Y-TZP produz um aumento de cerca de 30% na resistência a flexão, e um máximo de 71% é obtido com uso de 20% de Y-TZP.

O uso de Y-TZP, além de melhorar a tenacificação, produz impacto no crescimento e propagação de trincas, possivelmente pelo benefício da transformação de fases T→M. Essa melhora é dita parcial, pelas características microestruturais apresentadas: Os grãos de espinélio são de tamanho médio muito superior aos de Y-TZP, que apesar de bem distribuídos na matriz, não capacitam integralmente essa nova fase a bloquear as trincas com eficiência, pois a porosidade serve como caminho preferencial para o crescimento da trinca. Sugere-se para trabalhos futuros, o uso de pós com grande redução de tamanho de partícula de espinélio, em escalas submicrométricas ou nanométricas, para que as duas fases tenham compatibilidade microestrutural, e os mecanismos de tenacificação sejam melhor explorados.

Por fim, a composição espinélio-30% Y-TZP apresenta uma considerável redução de resistência a flexão frente a composição com 20% Y-TZP, apesar da densidade relativa não ter sofrido redução. Neste caso específico, acredita-se que a transformação T-M precoce apontada nos difratogramas, e a consequente expansão volumétrica de 5% nos grãos de ZrO<sub>2</sub> monoclínico, não se sobrepõem a porosidade presente nos compósitos, tornando-se indesejável

e contribuindo para que trincas cresçam e o material sofra ruptura com menores níveis de resistência.

## CONCLUSÕES

Os compósitos espinélio/Y-TZP desenvolvidos nesse trabalho e sinterizados a 1600°C-2h, indicam que o uso de Y-TZP entre 5% e 20% melhoram a densificação, comparativamente ao material monolítico. Além disso, a dureza e tenacidade sofrem melhorias contínuas com adições de diferentes teores de Y-TZP. Os resultados dessas propriedades estão intimamente ligados ao aumento da densidade relativa, a qual é facilitada pela inserção de nanopartículas de Y-TZP, com alta sinterabilidade que atuam na densificação. Os resultados de resistência à flexão sugerem melhorias consideráveis na resistência a fratura, com ganhos nominais de até 70%, para compósitos espinélio/20%Y-TZP em relação ao material monolítico. Acima dessa concentração de Y-TZP, o material sofre transformação de fases T→M de forma espontânea durante o resfriamento (após sinterização) e durante preparação metalográfica. Com isso, não são observados aumentos significativos na densidade relativa e reduções consideráveis na resistência a flexão são observados, desaconselhando o uso de composições superiores a 20% de Y-TZP.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ (processo E26-202.997/2017) e ao CNPq (processo 311119/2017-4) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. Ghosh, R. Sarkar, Reaction sintering of alumina-rich magnesium spinel, *American Ceramic Society Bulletin*, 2003, 9501-9506.
- [2] R. Lodha, A. Ghosh, B. Mukherjee, G. N. Agrawal, Zirconia-Magnesium Aluminate Spinel Composite, 2006, 9201-9203.
- [3] R. Stevens, An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Twickenham Magnesium Electrum; 1986.
- [4] N. Claussen and M. Rühle; pp. 137–63 in *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*.
- [5] A. Boule, Z. Oudjedi, R. Guinebretière, B. Soulestin and A. Dauger, *Acta Mater.*, 49, 2001, 811–16.
- [6] T. Suzuki, K. Itatani, M. Aizawa, F. S. Howell and A. Kishioka, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 1996, 1171–78.
- [7] JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standard. *Inorganic Materials*. Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data Swarthmore. 2004.
- [8] ISO 6872-15, International Standard Organization, - Dentistry - Dental Materials, 2015.