

# Avaliação por ensaios mecânicos do efeito do teor de $ZrO_2$ sobre $Al_2O_3$

Araujo, A. C. A.<sup>1\*</sup>; Simões, T. V. M.<sup>2</sup>; Castilho, F. G. B.<sup>3</sup>; Machado, I. F.<sup>3</sup>; Carneiro, M. B.<sup>2</sup>

1 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

2 Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

3 Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

\* e-mail: anacarolinaagrizzi2@gmail.com

## Resumo

As cerâmicas são aplicadas no processo de fabricação de usinagem como ferramentas de corte, principalmente, no corte de materiais endurecidos e superligas. A justificativa se baseia por apresentarem alta resistência ao desgaste e elevadas temperaturas, além da estabilidade química em contato com materiais ferrosos. Todavia, apresentam baixa tenacidade à fratura. A adição de  $ZrO_2$  estabilizada à matriz de  $Al_2O_3$ , forma um composto conhecido como alumina tenacificada por zircônia (Zirconia-Toughened Alumina – ZTA), que melhora muito essa propriedade. Portanto, o objetivo do trabalho é avaliar o efeito do teor de  $ZrO_2$  estabilizada com ítria em matriz de  $Al_2O_3$ , a partir de microscopia, análise de densidade relativa e ensaios mecânicos. Amostras de  $Al_2O_3$  variando o teor de  $ZrO_2$  de 5 a 35% foram sinterizadas pela moderna técnica de sinterização por corrente elétrica pulsada (PECS). As mesmas foram preparadas metalograficamente. A microestrutura foi observada por microscopia óptica. A densidade relativa foi determinada com base no Princípio de Arquimedes. Finalmente, as propriedades mecânicas foram avaliadas por dureza Vickers e tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ). Os resultados mostram que as amostras alcançaram completa densificação e, como esperado, houve diminuição no valor de dureza com o aumento do teor de  $ZrO_2$ , enquanto que o valor de tenacidade à fratura apresentou um comportamento parabólico, com elevação e depois diminuição. A partir do estudo consegue-se estimar teores de  $ZrO_2$ , de modo a melhorar as propriedades mecânicas de  $Al_2O_3$ , e assim aplicar no desenvolvimento de um material cerâmico com gradiente funcional.

## Abstract

Ceramics are used in machining process as cutting tools, mainly when cutting hardened materials and super alloys. Ceramics have high hardness and wear resistance at high temperatures, in addition to chemical stability in contact with ferrous materials. However, they have low fracture toughness. The addition of  $ZrO_2$ -stabilized to the  $Al_2O_3$  matrix form a ceramic composite known as Zirconia-Alumina Toughened, ZTA, which improves this property. Therefore, the objective of the work is to evaluate the effect of  $ZrO_2$  content stabilized with yttria in an  $Al_2O_3$  matrix, from microscopy, relative density and mechanical tests analyses.  $Al_2O_3$  samples varying the  $ZrO_2$  content from 5 to 35% were sintered using the pulsed electric current sintering technique (PECS). They were prepared metallographically. The microstructure was observed by optical microscopy. The relative density was determined based on the Archimedes Principle. Finally, the mechanical properties were evaluated for Vickers hardness and fracture toughness ( $K_{Ic}$ ). The results show that the samples reached complete densification and, as expected, there was a decrease in the hardness value with an increase in the  $ZrO_2$  content, while the fracture toughness value showed a parabolic behaviour, with an increase and then a decrease. From the study, the  $ZrO_2$  content can be estimated to improve  $Al_2O_3$  mechanical properties, and the apply it to develop a ceramic functionally graded material.

Keywords (Palavras chaves): Alumina, Zircônia, Densidade, Dureza, Tenacidade à fratura.

## 1. Introdução

Desde o século XVIII a usinagem tem sido amplamente empregada como processo de fabricação, e ganhou ainda mais relevância com a revolução industrial. A necessidade de materiais com propriedades específicas aumenta a cada dia, sendo necessário também

ferramentas que tornem o processo viável. Segundo Machado et al. [1], as principais propriedades de uma ferramenta de corte são a dureza para resistir ao desgaste e a tenacidade para suportar os esforços de corte sem fraturar.

As cerâmicas com base em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são materiais muito importantes na usinagem, principalmente no corte do aço e ferro fundido cinzento, devido a sua resistência à abrasão e dureza a alta temperatura, além da sua estabilidade química e menor tendência de adesão [2]. No entanto, devido à natureza das ligações químicas, iônicas e covalentes, as cerâmicas possuem baixa tenacidade à fratura, limitando sua aplicação [3]. Um dos métodos para melhorar essa propriedade é a adição de zircônia estabilizada,  $\text{ZrO}_2$ , à matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gerando um composto cerâmico conhecido como alumina tenacificada por zircônia (Zirconia-Toughened Alumina, ZTA). O aumento na tenacidade à fratura ocorre devido a transformação polimórfica da  $\text{ZrO}_2$  tetragonal em monoclinica, que resulta em mudanças de volume e um campo de tensão contrário à propagação da trinca [4,5].

Os materiais em gradação funcional (Functionally Graded Material, FGM) são materiais microscopicamente não homogêneo, com gradientes de composição e microestrutura, projetados para terem variação de propriedades na orientação desejada do gradiente, variando-se as frações volumétricas dos materiais constituintes [6, 7]. Esse tipo de material é encontrado na natureza em ossos e no caule do bambu [8], como também se tem pesquisado a aplicação em implantes dentários [9], próteses articulares [10], ferramentas cerâmicas autolubrificantes [11] e em ferramenta de corte de usinagem [12]. Assim, FGM pode ser um outro método para melhorar as propriedades mecânicas e o campo de aplicação das cerâmicas.

O objetivo do trabalho é estudar a influência do teor de  $\text{ZrO}_2$  nanométrica em uma matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com tamanho de partícula submicrométrico, avaliando microestrutura, densidade relativa e propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura). Contribuindo, assim, para melhorar o FGM cerâmico em desenvolvimento pelo grupo de pesquisa da UFES.

## 2. Metodologia

Os materiais utilizados foram os pós de alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de zircônia estabilizada com ítria ( $\text{ZrO}_2$ -Y), fornecidos pela NanoAmor. Na Tabela 1 é apresentado informações a respeito dos pós.

Tabela 1: Características dos pós.

Material	Tamanho de partícula [ $\mu\text{m}$ ]	Densidade [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,20	3,97
$\text{ZrO}_2$ -Y	0,04	5,90

Definida as frações de volume dos pós, estes foram acondicionados em diferentes frasco, para tanto uma balança de precisão, modelo AD200 (Marte), foi usada para a medição das massas. Os pós foram misturados por 30 horas em meio líquido com álcool isopropílico em

um agitador tipo Wagner (New Lab), fazendo uso de elementos de moagem na proporção mássica de 2:1. Em seguida, os pós foram secos em estufa modelo NL80/42 (New Lab) e desaglomerados no agitador citado durante 6 horas. Quatro amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram preparadas com diferentes concentrações de  $\text{ZrO}_2$  de 5, 15, 25 e 35% em volume, como mostrado na Tabela 2.

A densificação das amostras foi feita pela moderna técnica de sinterização por corrente elétrica pulsada (PECS), utilizando a máquina de Spark Plasma Sintering (SPS), modelo 1050 (SPS Syntex Inc.), com controle automático do ciclo de temperatura e pressão (P). Os pós foram compactados dentro de um molde de grafite classe MBIS60X (Morganite), Figura 1, e sinterizados. Para evitar adesão entre o pó, as paredes do molde e os punções, uma folha de grafite (Grafoil GBT da Morganite) foi utilizada, facilitando também a retirada da amostra sinterizada.

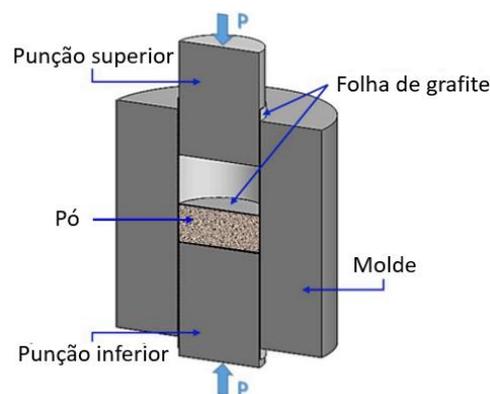


Figura 1: Molde para sinterização. Fonte: [12].

Uma pressão uniaxial de 50 MPa foi imposta ao pó e vácuo de  $\sim 10$  Pa. As taxas de aquecimento da temperatura ambiente até 650  $^{\circ}\text{C}$  e de 650  $^{\circ}\text{C}$  até 1400  $^{\circ}\text{C}$  foram de 104  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e 94  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Um padrão de pulso de corrente elétrica de 12 On 2 Off foi usado com 3,3 ms de duração de pulso. Na Figura 2 é apresentado o ciclo térmico realizado no processo de sinterização.

Tabela 2: Fração volumétrica de  $\text{ZrO}_2$  em cada amostra.

Amostra	$\text{ZrO}_2$ [%]	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [%]
#1	5	95
#2	15	85
#3	25	75
#4	35	65

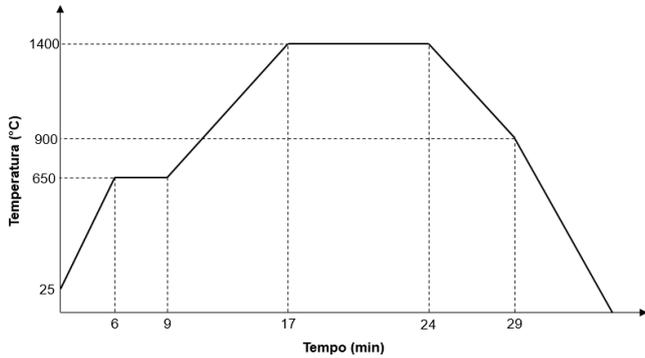


Figura 2: Ciclo térmico realizado durante a sinterização das amostras.

As amostras sinterizadas foram seccionadas em duas partes, sendo que uma parte foi embutida em uma prensa embutidora metalográfica modelo EFD 30 (FORTEL) com resina fenólica (baquelite) para o ensaio de dureza e a outra foi reservada para a medição da densidade. As amostras embutidas foram lixadas utilizando pó de SiC nas granulometrias de #400, #600 e #1000, e polidas com pasta diamantada de 15  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , na lixadeira metalográfica de velocidade variável modelo PLFDV (FORTEL).

A densidade relativa foi medida seguindo a norma ISO 10545-3:1997 [13] que se baseia no Princípio de Arquimedes. Foram utilizados uma balança de precisão Marte AD200, com resolução de 0,001 g e kit hidrostático.

Utilizando-se as equações (1) e (2), determinou-se a densidade experimental,  $\rho_{exp}$  [g/cm<sup>3</sup>], das amostras.

$$\rho_{exp} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \rho_{H_2O} \quad (1)$$

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002135T \quad (2)$$

Onde  $m_1$  é a massa seca,  $m_2$  é a massa úmida,  $m_3$  é a massa suspensa,  $\rho_{H_2O}$  é a densidade da água [g/cm<sup>3</sup>], T é a temperatura da água [°C]. A partir do catálogo do fabricante dos pós obteve-se as densidades da alumina,  $\rho_{alumina}$ , e da zircônia,  $\rho_{ZrO_2}$ , e fazendo uso da regra das misturas, equação 3, a densidade teórica de cada amostra foi calculada, sendo 4,07 g/cm<sup>3</sup>, 4,26 g/cm<sup>3</sup>, 4,45 g/cm<sup>3</sup>, 4,65 g/cm<sup>3</sup>, para as amostras #1, #2, #3 e #4 respectivamente.

$$\frac{1}{\rho_{teór}} = \frac{\%massa_{alumina}}{\rho_{alumina}} + \frac{\%massa_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \quad (3)$$

A densidade relativa,  $\rho_{rel}$  [%], foi obtida por meio da razão entre a densidade experimental e a densidade teórica (equação 4).

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teór}} 100 \quad (4)$$

O ensaio de Dureza Vickers foi realizado utilizando o Durômetro Zwick 3212B. O Microscópio Nikon Eclipse MA200, foi utilizado para visualização das indentações nas amostras, bem como das trincas geradas (Figura 3). O ensaio foi realizado seguindo a norma ASTM C1327-15 [14] e utilizando uma carga, P, de 10 kgf. O número de dureza Vickers foi calculado de acordo com a equação (5):

$$HV = 1,8544 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (5)$$

Onde P tem unidade quilograma força; d é o comprimento da diagonal média da indentação, em mm; e HV é o número de dureza Vickers adimensional.

Para o cálculo da tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foi usada a equação (6) que relaciona a dureza Vickers com o  $K_{IC}$  da seguinte forma [15]:

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (6)$$

Onde E é o módulo de elasticidade [GPa], H é o valor de dureza [GPa], P é a carga aplicada [N], c é a extensão da trinca [m] e  $K_{IC}$  é dado [MPa.m<sup>1/2</sup>].

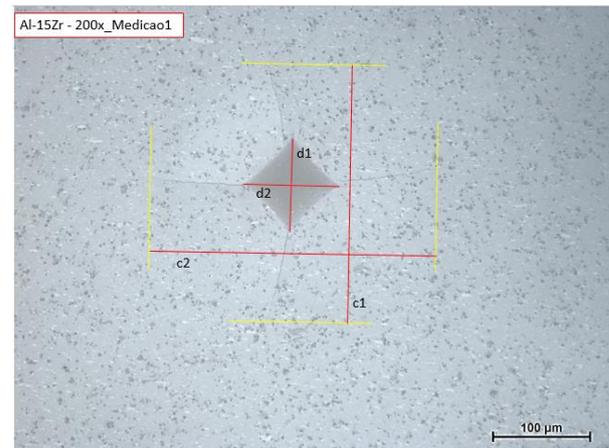


Figura 3: Ilustração da indentação realizada na amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 15% de ZrO<sub>2</sub> para avaliação da dureza e tenacidade à fratura, onde d1 e d2 são as diagonais da indentação e c1 e c2 os comprimentos das trincas.

### 3. Discussão dos resultados

#### 3.1 Microestrutura

Segundo German [16] a microestrutura resultante do tratamento térmico de sinterização é totalmente dependente da composição do pó. Observa-se na Figura 4 (a) a presença de partículas finas de zircônia (regiões brancas) distribuídas uniformemente pela matriz de alumina (região cinza), e quanto maior o teor de ZrO<sub>2</sub>, maior é a quantidade das regiões brancas (aumentando na sequência das Figura 4 (b), (c) e (d)). Devido a utilização de folhas de grafite no molde para

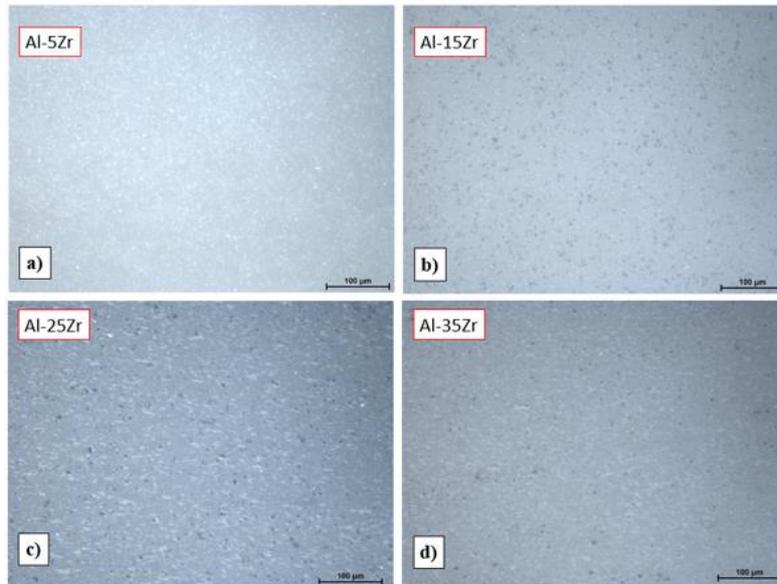


Figura 4: Microestrutura das amostras de alumina com (a) 5% ZrO<sub>2</sub>, (b) 15% ZrO<sub>2</sub>, (c) 25% ZrO<sub>2</sub> e (d) 35% ZrO<sub>2</sub> com um aumento de 200x.

sinterização, uma certa quantidade de carbono migrou para a amostra, resultando em uma coloração mais escura.

### 3.2 Densidade relativa

Pode-se observar na Figura 5 que o aumento no teor de ZrO<sub>2</sub> auxilia na densificação das amostras, consequentemente diminuindo os percentuais de porosidade (Figura 6).

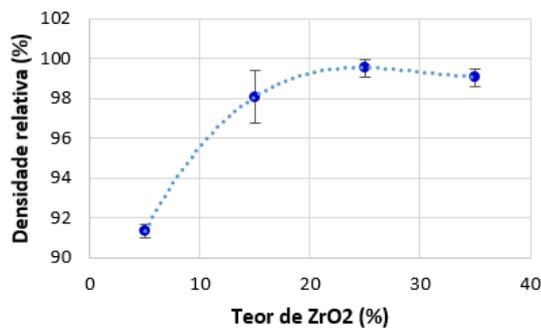


Figura 5: Variação da densidade relativa com o aumento do teor de ZrO<sub>2</sub>.

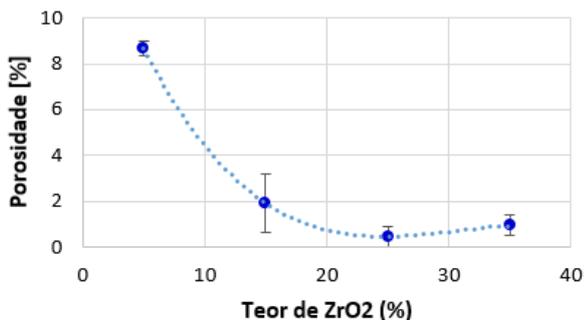


Figura 6: Variação da porosidade com o aumento do teor de ZrO<sub>2</sub>.

### 3.3 Dureza e Tenacidade à fratura

A adição de ZrO<sub>2</sub>-Y na matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proporciona um aumento na tenacidade da mesma, como é mostrado na Figura 7. De acordo com Smuk, Szutkowska e Walter [4], essa melhora na propriedade é devido à transformação de fase da ZrO<sub>2</sub> que passa da fase tetragonal para a monoclinica. Essa é uma transformação de fase martensítica, acompanhada de aumento de volume, que induz tensões compressivas em torno da propagação da trinca, promovendo o efeito de tenacificação [17]. A partir dos valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura da alumina pura [18], pode-se observar na Tabela 3 e na Figura 8 que o comportamento da curva obtida no experimento é semelhante ao da literatura, onde o aumento do teor de zircônia promove uma melhora na tenacidade à fratura da alumina até um valor limite. Após esse valor, a tenacidade tende a cair.

Tabela 3: Efeito do teor de ZrO<sub>2</sub> sobre a dureza e tenacidade à fratura (K<sub>IC</sub>) das amostras.

Amostras	Teor de ZrO <sub>2</sub> [%]	Dureza [Vickers]	DPA [Vickers]	K <sub>IC</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	DPA K <sub>IC</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> puro	0	2038	-	3,05	-
#1	5	2006,57	35,16	5,52	0,36
#2	15	1997,66	18,54	4,17	0,24
#3	25	1861,40	14,41	3,37	0,40
#4	35	1830,17	16,63	3,25	0,19

A Figura 9 apresenta a curva de dureza com a variação do teor de ZrO<sub>2</sub>. A redução na dureza das amostras com o aumento do teor de zircônia é esperada, como visto em compósitos de alumina tenacificada com zircônia (ZTA), que geralmente apresentam menor dureza do que a alumina monolítica [5]. Porém, um outro possível fator para a queda na dureza da Amostra #1 em relação

à monolítica, foi a sua porosidade, 8,67%. No entanto, apesar da porosidade, os valores de propriedade mecânica avaliados para esta amostra foram superiores às demais testadas.

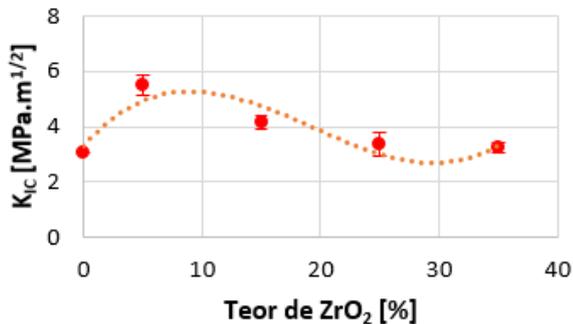


Figura 7: Comportamento da Tenacidade à fratura (K<sub>1c</sub>) com a variação da composição de ZrO<sub>2</sub>.

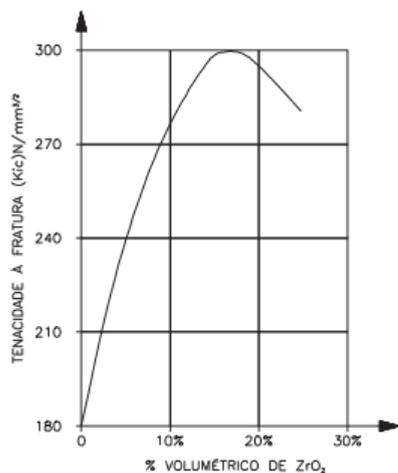


Figura 8: Gráfico da tenacidade à fratura da cerâmica a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando-se a fração volumétrica de ZrO<sub>2</sub>. Fonte: Abel, citado por Gruss, 1987.

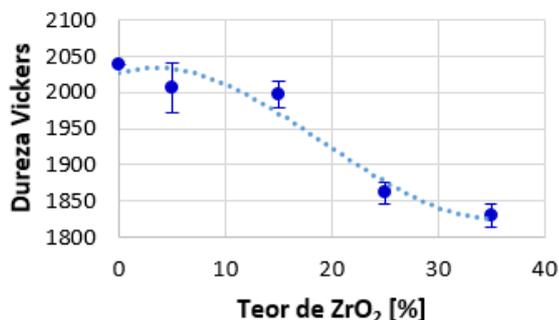


Figura 9: Comportamento da Dureza Vickers com a variação da composição de ZrO<sub>2</sub>.

## 4. Conclusão

A técnica PECS de sinterização, nas condições de estudo, se mostrou eficiente para o tratamento térmico dos compósitos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Observou-se a completa densificação das amostras, apresentando baixa porosidade. Os valores de tenacidade à fratura foram maiores nas amostras com teor de 5 e 15% de ZrO<sub>2</sub>. O mesmo comportamento foi observado para a dureza. A partir dos resultados poder-se-á estimar teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, de modo a realçar as propriedades mecânicas, e assim aplicar a concentração no desenvolvimento de um elemento cerâmico com gradiente funcional, visando aumentar a resistência à fratura e o campo de aplicação da cerâmica a base de alumina.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, FAPES (083/2019 e 144/2020) pelo fomento à pesquisa.

## 6. Referências

- [1] MACHADO, A.R. et al. Teoria da usinagem dos materiais. Editora Blucher, 2009.
- [2] KALPAKJIAN, S.; SCHMID, S. Manufacturing Engineering and Technology, SI, Pearson Ed Asia: 2009.
- [3] CHEN, W.; et al. Sintering behavior and mechanical properties of WC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites prepared by spark plasma sintering (SPS). International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 48, p. 414-417, 2015.
- [4] SMUK, B.; SZUTKOWSKA, M.; WALTER, J. Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools. Journal of materials processing technology, v. 133, n. 1-2, p. 195-198, 2003.
- [5] KERN, F. et al. Processing of alumina-zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance. Ceramics International, v. 41, n. 1, p. 889-898, 2015.
- [6] GUPTA, A.; TALHA, M. Recent development in modeling and analysis of functionally graded materials and structures. Progress in Aerospace Sciences, v. 79, p. 1-14, 2015.
- [7] WATANABE, Y.; SATO, H. Review fabrication of functionally graded materials under a centrifugal force. Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry, p. 133-150, 2011.
- [8] MIYAMOTO, Y.; et al. Functionally graded materials: design, processing and applications. New York: Springer, 330 p., 1999.

[9] WATARI, F.; et al. Fabrication and properties of functionally graded dental implant. *Composites Part B: Engineering*, v. 28, n. 1-2, p. 5-11, 1997.

[10] MISHINA, H.; INUMARU, Y.; KAITOKU, K. Fabrication of ZrO<sub>2</sub>/AISI316L functionally graded materials for joint prostheses. *Materials Science and Engineering: A*, v. 475, n. 1-2, p. 141-147, 2008.

[11] XU, C.; et al. Finite element design and fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC/CaF<sub>2</sub> gradient self-lubricating ceramic tool material. *Ceramics International*, v. 40, n. 7, p. 10971-10983, 2014.

[12] BERTOLETE, M. et al. Mechanical characterisation and machining evaluation of ceramic cutting tools functionally graded with six layers. *Ceramics International*, v.46, p. 15137–15145, 2020.

[13] International Organization for Standardization, ISO 10545-3:1995/Cor.1:1997(E) Ceramic tiles – Part 3: Determination of Water Absorption, Apparent Porosity, Apparent Relative and Bulk Density.

[14] American Society For Testing And Materials. ASTM International. ASTM C1327-15:2008 Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics.

[15] MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K. Mechanical behavior of materials. Cambridge University Press, 2014.

[16] GERMAN, R.M. Sintering theory and practice. New York: John Wiley & Sons Inc., 1996. 550 p.

[17] CASELLAS, D. et al. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects. *Journal of materials processing technology*, v. 143, p. 148-152, 2003.

[18] SHEN, Z.; et al. Spark plasma sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 85, n. 8, p. 1921-1927, 2002.