

ABORDAGEM TEÓRICA DO COMPORTAMENTO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO CERÂMICO $Al_2O_3 - ZrO_2$

THEORETICAL APPROACH TO THE BEHAVIOR OF MECHANICAL PROPERTIES OF $Al_2O_3 - ZrO_2$ CERAMIC COMPOSITE

Anne Caroline de Paula Nascimento¹

¹Docente de Engenharia Civil e Engenharia Mecânica/FACEG E-mail: annecaroline_010292@hotmail.com

Resumo: Componentes cerâmicos quando utilizados em aplicações estruturais são normalmente expostos a operações contínuas, com aplicações de carga de formas variadas [1]. Esses materiais cerâmicos apresentam altos valores de dureza, mas baixa tenacidade à fratura e a falha sob condições de fadiga em cargas muito menores que a resistência a fratura é um fenômeno comum em cerâmicas [2,3], limitando seu uso em diversas aplicações. A resistência a fadiga de cerâmicas tem sido alvo de pesquisas, devido à grande demanda por seu uso em implantes ortopédicos, que sofrem cargas cíclicas quando usados como hastes femorais e materiais dentários [4-6]. Em específico, o compósito alumina-zircônia ($Al_2O_3 - ZrO_2$) tem sido objeto de estudos de vários pesquisadores devido à possibilidade de aumento da resistência ao desgaste e a fadiga, em comparação à tradicional zircônia estabilizada com ítria, $ZrO_2 - Y_2O_3$. Nesse trabalho será avaliada a influência da adição de zircônia nas propriedades mecânicas estáticas e cíclicas do compósito cerâmico $Al_2O_3 - ZrO_2$.

Palavras-chaves: alumina zircônia, propriedades mecânicas, fadiga em cerâmica.

Abstract: Ceramic components when used in structural applications are normally exposed to continuous operations, with load applications of varying forms [1]. These ceramic materials have high hardness values but low fracture toughness and failure under fatigue conditions at loads much lower than the fracture strength is a common phenomenon in ceramics [2,3], limiting their use in many applications. The fatigue resistance of ceramics has been the subject of research, due to the great demand for its use in orthopedic implants, which undergo cyclic loads when used as femoral stems and dental materials [4-6]. Specifically, the alumina-zirconia composite ($Al_2O_3 - ZrO_2$) has been the subject of studies by several researchers due to the possibility of increased wear and fatigue resistance, compared to the traditional yttria-stabilized zirconia, $ZrO_2 - Y_2O_3$. In this work, the influence of the addition of zirconia on the static and cyclic mechanical properties of the $Al_2O_3 - ZrO_2$ ceramic composite will be evaluated.

Keywords: alumina zirconia, mechanical properties, ceramic fatigue.

INTRODUÇÃO

A biomecânica está relacionada ao estudo da função e dos movimentos dos sistemas biológicos e tem sido utilizada em projetos de implantes ortopédicos, sendo amplamente usada na avaliação da função e do desempenho de biomateriais [1,2]. Os implantes com biomateriais podem ser adicionados ao esqueleto humano em suturas, correções de deformidades, reestabelecimento de funções originais do corpo, placas ósseas, parafusos ou articulações. E dentro desse contexto, engenharia para implantes ortopédicos tem o objetivo de permitir a integração entre uma prótese e o sistema ósseo remanescente, de modo que a funcionalidade seja mantida, mas que o material suporte as características bioquímicas e dinâmicas do corpo humano [7].

Segundo Bugarin Júnior e Garrafa “Biomaterial é definido, em sentido amplo, como qualquer material farmacologicamente inerte capaz de interagir com um organismo vivo, não induzindo reações adversas no sítio de implantação ou mesmo sistemicamente” [8]. Rodrigues complementa que devido a agressividade físico-químico do meio biológico o material tem que ser adequadamente

selecionado, para que não ocorra nenhum tipo de rejeição no corpo [9].

As biocerâmicas, possuem diversas vantagens, como a sua boa biocompatibilidade, contudo, devido as suas propriedades mecânicas, o seu emprego é limitado a aplicações que não devem suportar cargas. [9]

Cerâmicas de alumina

A α -alumina ($\alpha - Al_2O_3$) é sua fase mais estável e é considerada um típico representante das cerâmicas estruturais devido as suas propriedades mecânicas, tais como: alta dureza, resistência ao desgaste, resistência ao ataque químico, resistência a corrosão ao ar e estabilidade termodinâmica. [10] Contudo, a alumina apresenta uma grande fragilidade e baixa tenacidade a fratura, além da suscetibilidade ao choque térmico e mecânico. [11].

Para aplicações biomédicas que exijam propriedades mecânicas como inercia, a α -alumina policristalizada é o biomaterial que tem mais aceitação devido a sua boa resistência a corrosão, biocompatibilidade, resistência ao desgaste, resistência mecânica à compressão e rigidez [12].

A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades da alumina, que quando comparadas a outras cerâmicas avançadas possui valores baixos para resistência a tração flexão, impacto e choque térmico [13].

Tabela 1 - Propriedades da alumina / Óxido de alumínio (Al_2O_3)

Propriedades	Faixa
Dureza:	$1,80 \pm 0,05$ GPa (78 – 80 HRC)
Temperatura de fusão	1950 - 2050 °C
Temperatura máx. de utilização recomendada	1700 °C
Taxa de aquecimento/resfriamento máxima recomendada	8°C/min
Densidade teórica	3,98 g/cm ³
Densidade aparente	$3,85 \pm 0,05$ g/cm ³
Porosidade aberta	< 0,6%
Absorção de água	0,0%
Tamanho de grão primário (D50)	0,5 µm
Módulo de Elasticidade	270 ± 20 GPa

Fonte: Jomon, 2019. [14]

Cerâmicas de zircônia

A zircônia devido as suas propriedades tem sido utilizada em diversas áreas, tais como para aplicações industriais e/ou médicas. A zircônia apresenta vantagens em relação a alumina, embora ambas sejam inertes em meio fisiológico, a zircônia se sobressai devido a sua maior resistência a flexão, maior tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade [15].

O dióxido de zircônio (ZrO_2) ou zircônia possui três formas polimórficas: monoclínica, tetragonal e cúbica. E um fenômeno observado na zircônia é a transformação de fases conhecida por transformação martensítica, que é uma transformação sem difusão que pode ser reversível e vem acompanhada de um aumento de volume de cerca de 4,5 %, esse mecanismo é utilizado como agente tenacificante das cerâmicas que possuem zircônia [16].

Segundo Assis (2008) em compósitos de alumina-zircônia tetragonal há um aumento na tenacidade a fratura e da tensão de ruptura da matriz, quando a adição de zircônia é de até 18%, se adicionado mais os valores das propriedades mecânicas são reduzidos [10].

A Tabela 2 relaciona propriedades de 2 tipos de zircônias dopadas com ítria e os requisitos exigidos pela norma ASTM F 1873, norma que especifica as características e a regulamentação de como os testes de materiais cerâmicos substitutos ao osso fundamentado em zircônia tetragonal estabilizada por ítria para implantes cirúrgicos [17,18].

Tabela 2 - Propriedades de duas marcas comerciais de Y-TZP e requisitos da norma ASTM F1873

Propriedades	Valor		
	ProtMat ZrHP	Vita In Ceram YZ	ASTM F1873
Densidade após sinterização (g/cm ³)	6,05	6,05	≥ 6,00
Módulo de elasticidade (GPa)	205	210	≥ 200
Resistencia a flexão (MPa)	920	> 900	> 800
Tenacidade a fratura (MPa.m ^{1/2})	$9,15 \pm 0,25$	5,9	-
Tamanho médio do grão (nm)	400-500	500	≤ 600
Temperatura de sinterização (°C)	1530	1530	-
Dureza Vickers (HV)	1320 ± 70	1200	> 1200

Fonte: adaptado de Santos, 2012. [15]

Compósitos cerâmicos de alumina-zircônia

Materiais cerâmicos que são utilizados sob condições de carregamento e ou ambientais severas precisam de suas propriedades mecânicas melhoradas. A alumina tem sido reforçada com a zircônia (ZTA – Zirconia Toughened Alumina) pois sua resistência mecânica é melhorada de forma adequada a aplicação. Este tipo de material tem sido utilizado em implantes médicos devido a sua biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e boa tenacidade, além da sua elevada dureza [17].

A alumina, devido as suas principais propriedades como o elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao desgaste e ao ataque químico e estabilidade química a elevadas temperaturas, tem sido muito utilizada como material estrutural, contudo ela possui suas limitações, baixa tenacidade à fratura e baixa resistência à flexão, que são prejudiciais aos projetos e que necessitam ser

melhoradas para que se possa aplicar efetivamente. A fim de melhorar essas limitações pesquisadores concluíram que a adição de pequenas partes de zircônia a matriz de alumina melhora sua tenacidade a fratura e resistência a flexão. E quando combinados os dois materiais, eles formam um compósito que apresenta propriedades para diversas aplicações. [11]

Assis explica que o compósito cerâmico alumina-zircônia (Al_2O_3 - ZrO_2) é uma matriz de alumina com partículas de zircônia tetragonal, resultando em um aumento da resistência mecânica a flexão, da dureza superficial, da tenacidade a fratura e da resistência mecânica a fadiga. Essas propriedades são melhoradas porque devido ao baixo coeficiente de expansão térmica da alumina e ao aumento do volume das partículas de zircônia em sua transformação de fases policristalina as partículas de alumina estão sujeitas a campos de tensões compressivas [10].

O aumento da tenacidade a fratura no compósito é equivalente a quantidade de zircônia tetragonal que se acrescenta, e há uma relação direta entre tenacidade a fratura, tensão de ruptura e dureza superficial. Outro fator de grande relevância nas propriedades mecânicas das cerâmicas alumina-zircônia é o tamanho do grão da zircônia que resulta na eficiência da transformação martensítica e no desenvolvimento de micro trincas. Assis explica que “As propriedades finais de um material dependem do tamanho, da estrutura atômica e da composição química de seus componentes. Por isso, os materiais nano estruturados exibem novas propriedades, devido a um ou mais efeitos relacionados à sua dimensão nanométrica de sua estrutura” [10].

Trabalhos envolvendo os estudos de propriedades mecânicas em compósitos com alumina zircônia

Revisões de trabalhos envolvendo o estudo de caracterizações microestruturais, propriedades mecânicas e fadiga realizados em alumina ou zircônia, nos últimos 10 anos, que são diretamente relacionados ao presente trabalho são apresentados a seguir.

De Sá e Moraes (2004) analisou dez diferentes composições onde o teor de zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) adicionada à alumina variou de 5 % a 80 % em peso. A quantificação de fases foi feita por difração de raios-Xe o método de Rietveld. A análise dos compósitos alumina-zircônia mostrou que a adição de zircônia produziu compósitos com maiores densidades na faixa de 99,13 % a 99,86 % da densidade teórica, maior resistência à flexão e maior tenacidade à fratura. Os compósitos alumina-zircônia podem atingir resistência à flexão 93% e tenacidade à fratura 29% superiores quando comparados com a alumina pura. Foi verificado ainda que existe uma relação inversa entre valores de tenacidade a fratura e dureza para cada compósito. Segundo Moraes, os compósitos contendo 80 % peso de zircônia e 20 % de alumina, demonstraram ser um material mais adequado para a utilização em pilares cerâmicos para implantes dentários do que os óxidos puros atualmente em uso, uma vez que apresentaram maior resistência à flexão e tenacidade à fratura [19].

Segundo Yang et al. (2006) as propriedades mecânicas e microestruturais dos nano-compósitos Ce-TZP/ Al_2O_3 são preferenciais quando o teor de ZrO_2 é de 20%. O autor indica que as contribuições para a resistência e tenacidade dos nano compósitos Ce-TZP/ Al_2O_3 vêm principalmente do impedimento do crescimento de grãos de Al_2O_3 por nanopartículas de ZrO_2 e da transformação de ZrO_2 tetragonal em ZrO_2 monoclinico. Além disso, as estruturas de discordância formadas tanto no Al_2O_3 quanto no contorno de grão fornecem uma certa contribuição, pois sua aglomeração e fixação por nanopartículas de ZrO_2 podem desviar ou impedir o desenvolvimento de trincas [20].

Souza et al. (2014) realizou um estudo onde foi investigada a previsão de vida em fadiga cíclica do compósito contendo 80% de ZrO_2 e 20% de Al_2O_3 . As análises difratométricas indicaram transformação de fases t-m devido ao carregamento estático e cíclico, evidenciando a transformação martensítica. O módulo de ruptura encontrado foi de 680 ± 35 MPa e o limite de

resistência a fadiga é de 430 MPa, ou seja, aproximadamente 64% da resistência estática por flexão. Devido ao alto espalhamento dos dados de fadiga, as análises de Weibull apresentaram baixos valores de m . Os autores informam que apesar da suscetibilidade do crescimento subcrítico de trinca, componentes com estruturas do compósito $ZrO_2 - Al_2O_3$, se o diâmetro estrutural for projetado adequadamente, podem exibir vidas longas, sendo maiores que 20 anos [21].

Campos (2016), por sua vez, analisou a influência da adição de diferentes teores, 25, 30 e 35% de zircônia parcialmente estabilizada com 14% de céria (ZPEC) em compósitos à base de alumina. Segundo a autora, a adição de ZPEC na alumina produziu materiais com melhores densidades, resistência à flexão e tenacidade à fratura quando comparados aos valores para estas propriedades da alumina pura. Os materiais investigados apresentaram densificação na faixa de 94,3% a 95,75% da densidade teórica, aumentando com o teor de ZPEC. Quando adicionado 35% de ZPEC a alumina, a porosidade encontrada foi de apenas 0,05%, se a mistura for sinterizada a 1600°C. Foi possível observar uma tendência a elevação dos valores de resistência mecânica com o aumento de teor de ZPEC nos compósitos, o que também ocorre em relação aos valores encontrados para dureza. Conforme mostra a Figura 1 [16].

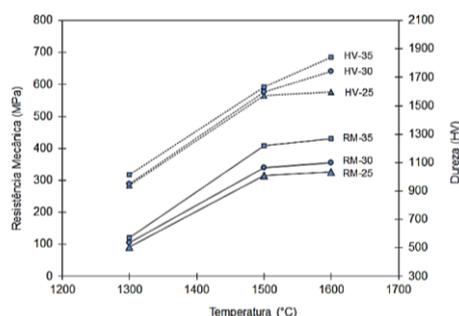


Figura 1 - Relação entre a resistência mecânica à flexão em 4 pontos e a dureza Vickers dos corpos-de-prova dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização [16].

Nascimento et al. (2021) avaliou a influência da adição de um compósito de zircônia tetragonal aditivada com Céria reforçada com alumina (ATZ) previamente

sintetizada, nas propriedades de cerâmicas à base de alumina (Al_2O_3). Diferentes composições de alumina monolítica e dos pós de Al_2O_3 contendo 5, 10, 15 e 20 p% de Ce-TZP/ Al_2O_3 foram processados e testados quanto as propriedades microestruturais e mecânicas [22].

Os resultados indicaram um aumento da densidade relativa em função da adição de ATZ, com valores entre $94.3 \pm 0.8\%$ e $98.9 \pm 0.7\%$. A microestrutura resultante da sinterização apresenta grãos de ZrO_2 tetragonal com tamanhos médios de $0.6 \mu m$ bem distribuídos na matriz de Al_2O_3 que apresenta tamanhos médios da ordem de $1.5 \mu m$. As fases cristalinas presentes nos compósitos foram ZrO_2 -tetragonal e Al_2O_3 hexagonal.

A Figura 2 mostra os valores obtidos para a dureza Vickers, resistência a flexão, módulo de elasticidade e tenacidade a fratura dos compósitos analisados pelos autores.

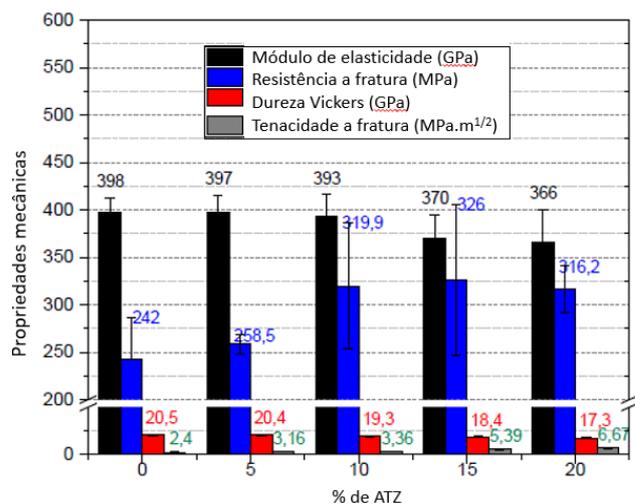


Figura 2 - Dureza Vickers, resistência a flexão, módulo de elasticidade e tenacidade a fratura dos compósitos [22].

Nota-se que a adição do compósito (ATZ) na matriz de alumina gerou uma gradual redução do módulo elástico (398 GPa ~ 366 GPa) e na dureza (20,5 GPa ~ 17,3 GPa) dos cerâmicos sinterizados. Em contrapartida a adição deste mesmo compósito (ATZ) na matriz da alumina aumentou a tenacidade a fratura dos materiais alcançando valores da ordem de 6,7 MPa.m^{1/2}. A mesma tendência foi observada nos resultados de resistência a

flexão os quais variam de 258 MPa (5wt.% Ce,Y-TZP/Al₂O₃) a 316 MPa (20wt.% Ce,Y-TZP/ Al₂O₃). As características do reforço de Ce-TZP atuam como agentes tenacificadores da matriz de Al₂O₃ devido aos mecanismos acoplados de tenacificação por transformação de fases da zircônia, tensões residuais devido a diferença de expansão térmica das fases cristalinas e diferenças nas morfologias microestruturais [22].

CONSIDERAÇÕES FINAIS:

Em diferentes compostos e estudos foi verificada que a adição de zircônia estabilizada no compósito de matriz de alumina possibilitou otimizar a homogeneidade da mistura, além de melhor significativamente a densificação das cerâmicas à base de Al₂O₃. Além disso, o acréscimo da zircônia a alumina melhorou as propriedades mecânicas de tenacidade a fratura e resistência a flexão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. **Yao, F.; Ando, K.; Chu, M. C.; Sato, S.;** Eur. J.; Ceram. Soc. 21 (2001) 991-997.
2. **Basu, D.; Sarkar, B. K.; Bull. Mater. Sci.** 24 (1992) 101- 104.
3. **Grathwohl, G.; Liu, T. J.** Am. Ceram. Soc. 72, 10 (1989) 1988-1990
4. **Hench, L. L.;** Bioceramics, J. Am. Ceram. Soc. 81, 7 (1998) 1705-1728.
5. **Willians, D. F. “Medical and dental materials,”** Ed. VCH Weinheim, New York, EUA (1992).
6. **Hench, L. L.; Wilson, J. “An Introduction to Bioceramics,”** Advanced Series in Ceramics, World Scientific, Singapura (1993) 1-23
7. **MUDALI, U.K.; SRIDHAR, T.M.; RAJ, B.** 2003. **Corrosion of bio implants.** Sādhanā, 28(3-4):601-637.
8. **BUGARIN JÚNIOR, João Geraldo; GARRAFA, Volnei. Bioética e uso de biomateriais em odontologia.** Rev Saúde Pública, ., v. 2, n. 41, p.1-6, jan. 2006.
9. **RODRIGUES, Luciano Brito. Aplicações de biomateriais em ortopedia.** Estudos Tecnológicos em Engenharia, [s.l.], v. 9, n. 2, p.63-76, 4 out. 2013. UNISINOS - Universidade do Vale do Rio Dos Sinos. <http://dx.doi.org/10.4013/ete.2013.92.02>.
10. **ASSIS, João Marcos Kruszynski de.** Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas alumina aditivada com nióbia 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 Jose dos Campos, 2008.
11. **SANTANA, Marcio.** Estudo e Caracterização de Compósitos Cerâmicos Submicrométricos 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.
12. **VASCONCELOS, W. L., PEREIRA, M. M., ZAVAGLIA, C. A. C.** Materiais Cerâmicos: Ciência e Aplicação como Biomateriais. [A. do livro] R. L. Oréfice, M. M. Pereira e H. S. Mansur. Biomateriais: Fundamentos e Aplicações. Rio de Janeiro :Cultura Médica, p. 60-81, 2005.
13. **SILVA, Cristiano Pereira da.** Caracterização mecânica de cerâmicas a base de ZrO₂ (3% y₂o₃) nano e microparticuladas. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Mecânicas, Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
14. **JOMOM CERÂMICAS AVANÇADAS.** Ficha técnica alumina (Al₂O₃). Disponível em: <http://www.jomon.com.br/admin/kcfinder/upload/files/alumina_%28Al2O3%29.pdf>. Acesso em: 27 maio 2019.

15. **SANTOS, Heraldo Elias Salomão dos.** 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.
16. **CAMPOS, Heloisa Gonçalves.** PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS À BASE DE ALUMINA E ZIRCÔNIA COM ADIÇÃO DE CÉRIA. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
17. **KELLY, R.; DENRY, I.** Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. DENTAL MATERIALS, v. 24, p. 289-298, 2008.
18. **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://befaith.com.tw/UserFiles/File/JOURNAL/2010%2004/52.pdf> >.
19. **DE SÁ, Maria Cecilia Corrêa; MORAES, Benevides de.** Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias. 2004. 256 F. Tese (Doutorado) - Curso de ciência dos materiais, Instituto Militar De Engenharia, Rio De Janeiro, RJ, 2004.
20. **YANG, X.; LIU, X.; WANG, L.; ZHANG, H.; YAO, X.; HUANG, Z.** R-curve analysis of solid-phase sintered and liquid-phase-sintered silicon carbide ceramics by indentation fracture and indentation-strength-in-bending methods. ceramics international, v. 42, n. 3, 4011-4018, 2016.
21. **SOUZA, Ricardo C. Et Al.** Crescimento subcrítico de trinca e previsão de vida em fadiga do compósito cerâmico ZrO₂-Al₂O₃. Cerâmica, V. 60, P. 41-51, 2014.
22. **NASCIMENTO, Anne Caroline De Paula; COUTINHO, Maycol Moreira; ALVES, Manuel Fellipe Rodrigues Pais; SANTOS, Claudinei Dos; FERREIRA, Jorge Luiz De Almeida; SILVA, Cosme Roberto M.** Effect of Addition of Previously-Synthesized Ce-TZP/Al₂O₃ Submicrometric Powder on the Properties of Al₂O₃-Based Ceramics. MATERIALS RESEARCH, 2022.