



## Processamento de compósitos de matriz de zircônia ( $ZrO_2$ ) reforçados com nanopartículas de alumina-carbeto de nióbio ( $Al_2O_3-NbC$ )

### Processing of zirconia ( $ZrO_2$ ) matrix composites reinforced with alumina-niobium carbide ( $Al_2O_3-NbC$ ) nanoparticles

Milena Gouvea da Costa<sup>1</sup>, Raphael Euclides Prestes Salem<sup>2</sup>

#### RESUMO

Os compósitos cerâmicos visam combinar boas propriedades de materiais cerâmicos, que se mostram ainda melhores em combinações na escala nanométrica. Das propriedades de interesse para estes, destaca-se o aumento de tenacidade a fratura, pelo possível aumento significativo da retenção de propagação de trinca, abrindo um leque de possibilidades para sua aplicação. Deste modo, o presente trabalho visou avaliar o processamento e as propriedades de um compósito de matriz de zircônia ( $ZrO_2$ ) com adição de um pó nanométrico de alumina-carbeto de nióbio ( $Al_2O_3-NbC$ ) sinterizado em forno convencional de alta temperatura. As matérias-primas foram preparadas por mistura em moinho de bolas, seguidas de conformação por prensagem e sinterização em forno convencional, utilizando grafite em pó como material de sacrifício para evitar a oxidação do NbC na sinterização sem atmosfera controlada. Os pós de partida foram caracterizados por DRX, TGA e MEV e os corpos-de-prova sinterizados foram caracterizados fisicamente, por meio da determinação de densidade e porosidade aparente. Observou-se que o processo de sinterização em forno convencional foi exitoso na supressão da oxidação do carbeto de nióbio, possibilitando a obtenção de materiais com densidade próxima da teórica e mantendo sua integridade e forma obtidas na conformação. **PALAVRAS-CHAVE:** alumina; carbeto de nióbio; nano compósito; propriedades; sinterização convencional; zircônia.

#### ABSTRACT

Ceramic composites aim to combine the good properties of ceramic materials, which have proven to be even better in combinations on the nanometer scale. Among the properties of interest for these, the increase in fracture toughness stands out, due to the possible significant increase in the retention of crack propagation, opening up a range of possibilities for the application of this material. The aim of this study was to evaluate the processing and properties of a zirconia ( $ZrO_2$ ) matrix composite with the addition of a nanometric alumina-niobium carbide ( $Al_2O_3-NbC$ ) powder sintered in a conventional high-temperature furnace. The raw materials were prepared by mixing in a ball mill, followed by forming by pressing and sintering in a conventional furnace using powdered graphite as a sacrificial material to prevent oxidation of the NbC in sintering without a controlled atmosphere. The start-up powders were characterized by XRD, TGA and SEM and the sintered specimens were physically characterized by determining density and apparent porosity. It was observed that the sintering process in a conventional furnace was successful in suppressing the oxidation of niobium carbide, making it possible to obtain materials with a density close to the theoretical one and maintaining the integrity and shape obtained during forming.

**KEYWORDS:** alumina; niobium carbide; nanocomposite; properties; conventional sintering; zirconia.

## INTRODUÇÃO

Os materiais nanoestruturados, com grãos abaixo de 100 nm, constituídos principalmente por cristalitos, apresentam mais contornos de grão, afetando o comportamento quântico, que passa a ser influenciado por interações individuais,

<sup>1</sup> Bolsista do(a) UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: milenac.2001@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9368364419876026.

<sup>2</sup> Docente no Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: raphaelsalem@utfpr.edu.br. ID Lattes: 0721570145423409.



resultando em maior resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência à abrasão. Esses materiais podem ser usados em catalisadores, dispositivos eletrônicos, ópticos, odontológicos, entre outros. (SALEM et. al., 2018; PROTZEK, 2015).

A zircônia manifesta grande interesse devido as boas propriedades mecânicas e térmicas, e com a alumina reforçando-a, assume maior estabilidade dimensional e fica menos propensa à geração de poros. Esta estrutura pode evoluir na adição de nanopartículas de carbeto, que mantêm a microestrutura refinada e conseqüentemente aumenta a tenacidade a fratura (SALEM et. al., 2018). No entanto, a obtenção dessas propriedades depende de vários fatores, como a proporção de elementos na composição, a dispersão na matriz e o processo de fabricação (PALLONE et. al., 2003). A sinterização de cerâmicas não óxidas geralmente requerem técnicas não convencionais, como *spark plasma sintering* (SPS), ou convencionais com atmosfera controlada, para evitar a oxidação inerente ao processo de sinterização ao ar (SALEM et. al., 2018). A partir disto, maneiras de utilizar a sinterização convencional, sem a necessidade de uma atmosfera controlada, em vez de técnicas não convencionais, podem ser avaliados, como a adaptação de recobrir a cerâmica com grafite em pó.

Para avaliar as propriedades da zircônia reforçada com alumina/carbeto de nióbio, obtida por meio de sinterização convencional, sem atmosfera controlada, a análise se concentrou na morfologia e distribuição das partículas, usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX), bem como caracterização física (determinação de densidade aparente e absorção de água) e termogravimetria (TGA).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram fabricados corpos-de-prova de referência, de zircônia tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ , 3% mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Tosoh, Japão). Na preparação do nanocompósito  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , foi utilizada uma fração de 2% em volume de um pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  sintetizado por moagem reativa de alta energia, com mistura de suspensões em moinho de bolas (PALLONE et al., 2003; PIERRI et al., 2005) em uma matriz da mesma  $t\text{-ZrO}_2$ , sendo a proporção de fases, no pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , de 56,6% vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3/43,4\%$  vol. NbC (SALEM et al., 2018).

Uma vez que o pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  estava em suspensão alcoólica, determinou-se, inicialmente a concentração de sólidos da suspensão, coletando-se amostras de volume conhecido, sob agitação magnética, para determinar a concentração (g/mL de suspensão) e o volume correspondente a 2% em volume de pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  na matriz de  $\text{ZrO}_2$ .

A dispersão dos pós de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  foi feita em dois jarros de HDPE, utilizando 0,5% em peso de Duramax-D3005 (Dow, EUA) como defloculante, com esferas de  $t\text{-ZrO}_2$  de 5 mm numa proporção esfera:material de 4:1 em massa em meio alcoólico. Após a dispersão, as suspensões foram misturadas por gotejamento da suspensão  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  na suspensão de  $\text{ZrO}_2$  sob agitação, etapa após a qual a mistura foi retornada ao moinho de bolas por 6 horas a 150 rpm.

Após a mistura, o pó resultante foi seco sob fluxo de ar, peneirado em malha de náilon 80 mesh e desaglomerado.

Para conformação por prensagem uniaxial, porções de 1,0 g do pó seco foram pesadas e inseridas em uma matriz pastilhadora de aço ferramenta  $\varnothing$  10 mm. Utilizou-se carga de 80 MPa em uma prensa hidráulica, resultando em 12 pastilhas de  $\text{ZrO}_2$  e 6 pastilhas do compósito  $\text{ZrO}_2/2\%$  vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ . Após a conformação, os corpos-de-prova foram sinterizados a 1400°C em um forno convencional de alta temperatura (Nabertherm,

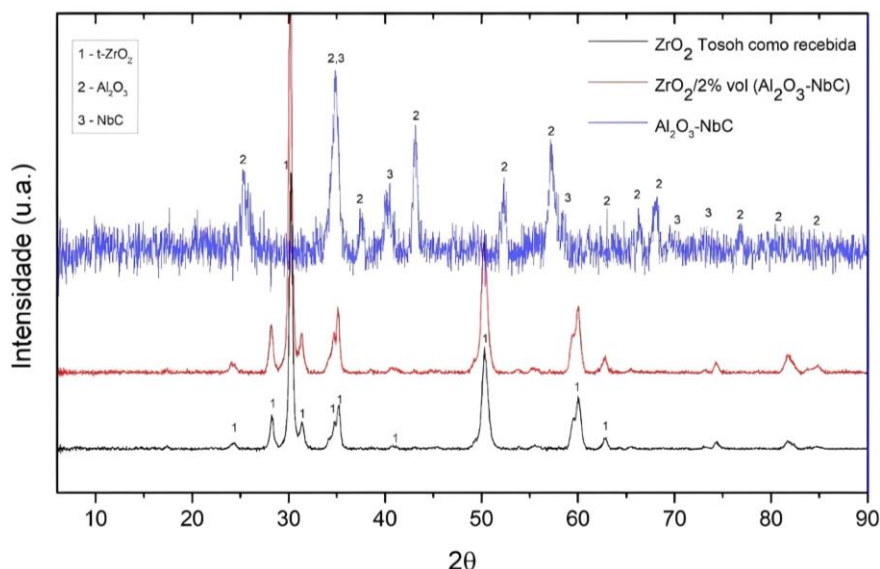
LHT 01/17, Alemanha) com rampa de 5°C/min e patamar de 120 min. As amostras contendo NbC foram completamente cobertas por grafite em pó P.A. (Vetec, Brasil).

Os pós de ZrO<sub>2</sub>, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC e o pó misturado de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) em um difratômetro (Bruker, D2 Phaser, EUA), com fonte de raios X de 1,54 Å/ 8,047 keV (Cu-K<sub>α</sub>1), em um intervalo angular de 2θ, de 5° a 90°, com passo de 2°/min. Os pós de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Tescan, Vega4). O pó nanométrico de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC foi caracterizado por termogravimetria (TGA), em atmosfera de N<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (ar sintético), utilizando um analisador termogravimétrico (Shimadzu, TGA50, Japão), até 1200°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Os corpos-de-prova conformados de ZrO<sub>2</sub> e de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC foram caracterizados fisicamente por determinação da densidade a verde (geométrica). Após a sinterização, utilizou-se o princípio de Arquimedes, para determinação da densidade aparente e absorção de água

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos pós utilizados na produção dos compósitos ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC. Verificou-se que os picos correspondem à zircônia tetragonal (ficha CIF 79197). No entanto, o pó de zircônia com adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC não apresentou diferenças significativas em relação ao pó sem adição, pois a quantidade adicionada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NbC é muito pequena e há sobreposição dos picos mais intensos de diferentes fases, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Difratogramas de raios X dos pós utilizados na produção dos compósitos ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC.

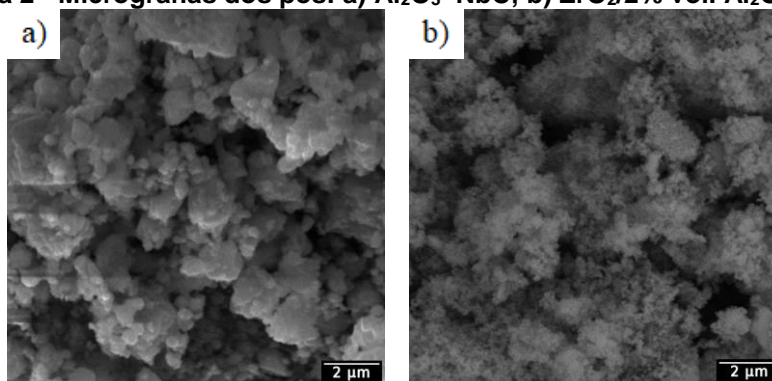


Fonte: Autoria própria.

As micrografias obtidas por MEV, para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC e ZrO<sub>2</sub>/2% vol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC são apresentadas na Figura 2



Figura 2 - Micrografias dos pós: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ ; b)  $\text{ZrO}_2/2\% \text{ vol. Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ .



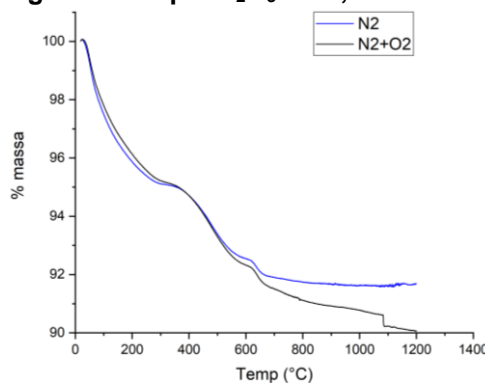
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 2a, relativa ao pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , observou-se a presença de aglomerados fortes de ordem submicrométrica e micrométrica, com larga distribuição de tamanho de aglomerado. Isto é característico de um pó nanocristalino após moagem de alta energia, uma vez que o tamanho de partícula primária favorece aglomeração.

Na Figura 2b, referente ao pó de  $\text{ZrO}_2/2\% \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , identificaram-se aglomerados de formato irregular, formados por partículas submicrométricas, e distribuição larga de tamanho de aglomerado. Como a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  incorporada à mistura é relativamente pequena, não foi possível distinguir as fases nas micrografias, porém observa-se maior homogeneidade no tamanho das partículas que formam os aglomerados.

A Figura 3 apresenta os termogramas do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , submetido às duas atmosferas, sendo a perda de massa ligeiramente mais pronunciada em ar sintético.

Figura 3 - Termogramas do pó  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , na atmosfera  $\text{N}_2$  e  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ .



Fonte: Autoria própria.

As perdas iniciais, apresentadas desde o início do ensaio até cerca de  $400^\circ\text{C}$ , na Figura 3, são relativas à perda de umidade adsorvida na amostra e início da decomposição de orgânicos, que se estende até próximo de  $600^\circ\text{C}$ . Nas temperaturas mais elevadas ( $> 600^\circ\text{C}$ ), a curva obtida em ar sintético ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ) apresenta uma perda de massa residual, relativa à oxidação do NbC em etapas, com a geração de óxidos intermediários de nióbio, além da oxidação de carbono residual e eventuais reagentes em excesso provindos do processo de síntese do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$  por moagem de alta energia.

A Figura 4 apresenta uma pastilha sinterizada do nanocompósito  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ , de cor acinzentada, porém apresentando alguns pontos brancos, atribuídos a uma ligeira

oxidação do NbC, que, apesar de ocorrer, manteve a integridade do material devido à proteção de grafite utilizado como material de sacrifício no interior do forno convencional.

**Figura 4 – Pastilha de ZrO<sub>2</sub>/2% vol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC após sinterização com proteção de grafite.**



Fonte: Autoria própria.

Os dados de caracterização física das pastilhas antes e após a sinterização estão nas Tabelas 1 e 2. Na tabela 1, que apresenta a densidade geométrica e relativa dos corpos-de-prova a verde, observa-se que a densidade geométrica foi superior a 50%, o que denota uma compactação do pó ideal para obter alta densidade após sinterização.

**Tabela 1 - Média dos valores obtidos de densidade geométrica ( $\rho_{geom}$ ) a verde para cada composição, com seus respectivos desvios.**

Composição	$\rho_{geom}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	% da $\rho_{teórica}$	$\sigma_{\%p}$ (%)
ZrO <sub>2</sub> Pura	3,065	0,060	50,67	0,99
2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NbC	3,093	0,033	51,20	0,55

Fonte: Autoria própria.

As densidades geométricas mostraram que a adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC na matriz de zircônia não afetou a densidade a verde, indicando uma boa dispersão do pó de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC na matriz de ZrO<sub>2</sub> por meio da mistura de suspensões.

A Tabela 2 apresenta as médias de densidade aparente e relativa, bem como a absorção de água dos corpos-de-prova após sinterização.

**Tabela 2 - Médias dos valores obtidos de densidade aparente ( $\rho_{aparente}$ ), absorção de água (AA) e densidade relativa à teórica (% DT) para cada composição, com seus respectivos desvios.**

Composição	T. Sinterização (°C)	$\rho_{aparente}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	AA (%)	$\sigma_{AA}$ (%)	%DT
ZrO <sub>2</sub> Pura	1400	5,37	0,32	2,88	1,47	88,78
2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NbC	1400	5,46	0,10	1,15	0,00	90,43

Fonte: Autoria própria.

Com base nos valores da Tabela 2, considerando a dispersão dos resultados, observa-se que também não houve variação significativa nas densidades entre a ZrO<sub>2</sub> e o compósito ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NbC. A absorção de água é considerada extremamente baixa, uma vez que há baixa porosidade, porém a densidade em torno de 90% da densidade teórica indica que seria necessária uma temperatura um pouco mais alta para concluir o processo de sinterização, aproximando a densidade relativa a 100% da densidade teórica, concluindo o estágio de densificação. Em Salem et al. (2018), é mostrado que a temperatura de 1450°C e 1500°C de sinterização acentua a oxidação parcial do NbC presente no compósito, o que pode comprometer propriedades como dureza e tenacidade. Sendo assim, considera-se satisfatória a temperatura de 1400°C para manutenção do NbC com baixa oxidação .



## CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível obter um nanocompósito de zircônia reforçado com 2% de alumina/carbeto de nióbio com êxito e alta densidade ( $\approx 90\%$  DT) utilizando a sinterização em forno convencional com uma proteção de grafite como material de sacrifício. O processo de mistura de suspensões em moinho de bolas permitiu a obtenção de densidade a verde semelhante entre o nanocompósito e a zircônia atomizada, o mesmo tendo ocorrido após a sinterização. A partir dos resultados observados, as diferenças entre as propriedades físicas da zircônia de referência e o compósito formulado são desprezíveis, indicando o êxito do método de sinterização convencional com proteção de grafite para evitar a oxidação em processos de sinterização para materiais compósitos de matriz cerâmica com adição de carbeto de alta dureza, criando uma alternativa de baixo custo.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à PROPPG e à UTFPR pelo fomento para a bolsa de iniciação científica (Edital PROPPG 02/2022) e para aquisição dos materiais do projeto (Edital PROPPG 10/2022); ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais do campus Londrina (DAEMA-LD), pela possibilidade de utilizar os laboratórios de ensino, ao Laboratório Multiusuário da UTFPR campus Londrina (LabMult-LD) pela realização das análises de MEV e DRX e ao Centro de Inovações da UTFPR-LD pela sinterização em forno de alta temperatura.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

PALLONE, E. M. et. al. Synthesis of  $Al_2O_3$ -NbC by reactive milling and production of nanocomposites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143, pp. 185-190, 2003.

PIERRI, J. J. et al. Dispersão de nanopartículas de  $ZrO_2$  visando produção de nanocompósitos de  $ZrO_2$  em matriz de  $Al_2O_3$ . **Cerâmica**, p. 8-12. Jan. 2005.

PROTZEK, Otávio Augusto. **Obtenção e caracterização de monólitos nanoestruturados de  $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$** . 2015. 83 p. Tese de doutorado (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/2635/1/000220949.pdf>. Acesso em: 6 mar. 2023.

SALEM, R. E. P. et. al. Effect of  $Al_2O_3$ -NbC nanopowder incorporation on the mechanical properties of 3Y-TZP/ $Al_2O_3$ -NbC nanocomposites obtained by conventional and spark plasma sintering. **Ceramics International**, v. 44, p. 2504-2509, 2018.