ISSN 2176-462X

RESISTÊNCIA À EROSÃO NA TEMPERATURA AMBIENTE DE CERÂMICAS DE ENGENHARIA (AL₂O₃, ZRO₂, SI₃N₄) E SUA RELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE DUREZA E TENACIDADE À FRATURA¹

EROSION RESISTANCE AT ROOM TEMPERATURE OF ENGINEERING CERAMICS (AL_2O_3 , ZRO_2 , SI_3N_4) AND THE RELATION TO MECHANICAL PROPERTIES OF HARDNESS AND FRACTURE TOUGHNESS

Cássio Dauber², Annelise Kopp Alves³ e Carlos Pérez Bergmann⁴

RESUMO

O desgaste por erosão provoca a progressiva perda de material a partir da superfície da peça, e é um dos limitantes da vida útil dos componentes. A taxa de erosão de três tipos de cerâmicas de Engenharia comerciais, Al_2O_3 (alumina), ZrO_2 (zircônia) e Si_3N_4 (nitreto de silício), foram relacionadas com suas propriedades mecânicas de tenacidade à fratura e dureza, quando submetidos às mesmas condições de desgaste por erosão à temperatura ambiente. As superfícies submetidas ao ensaio foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura. O Si_3N_4 apresentou a menor taxa de erosão dos materiais ensaiados, seguido da ZrO_2 e da Al_2O_3 . A taxa de erosão desses materiais mostrou-se diretamente relacionada com a tenacidade à fratura, mas não com a dureza.

Palavras-chave: desgaste, impacto, superfície.

ABSTRACT

Erosion wear causes a progressive loss of material from the surface and it restricts the components useful life. The erosion rate of three types of Engineering ceramics: Al2O3 (alumina), ZrO2 (zirconia) and Si3N4 (silicon nitride) was related with their mechanical properties of fracture, toughness and hardness, when submitted to the same conditions of erosion wear at room temperature. The surfaces submitted to erosion were analyzed by scanning electron microscope. The Si3N4 presented the lowest erosion rate of tested materials, followed by ZrO2 and Al2O3. The erosion rates of these materials demonstrate a direct relation with the fracture toughness, but not with the hardness.

Keywords: wear, impact, surface.

¹ Artigo Técnico.

² Engenheiro Mecânico. Aluno do Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais - UFRGS. E-mail: cassiodauber@ ifsul.edu.br

³ Coorientadora. Engenheira de Materiais. Profa. Dra. do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS. E-mail: annelise.alves@ufrgs.br

⁴ Orientador. Engenheiro Metalúrgico. Prof. Dr. do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS. E-mail: bergmann@ufrgs.br

A erosão é um processo de degradação do material quando em serviço e submetido ao choque sucessivo de partículas erosivas contra sua superfície. Diversos fatores concorrem para definir o quanto um material pode resistir a esses esforços, como: i) o meio em que ocorre a erosão; ii) as propriedades das partículas erosivas; iii) as propriedades superficiais do material que sofre o ataque. O conjunto destes fatores constitui o sistema tribológico no qual o material está inserido.

Existe diferença no comportamento dos materiais dúcteis e frágeis quanto ao processo de erosão, prevalecendo, nos materiais dúcteis a deformação plástica e a remoção por cisalhamento; e nos materiais frágeis, a susceptibilidade à formação e propagação de trincas, sendo o material removido da superfície pela interligação das trincas causadas pelo impacto das partículas. O processo de erosão nestes materiais é cumulativo, pois o choque de uma partícula poderá não produzir a remoção imediata do material, mas a repetição do processo sim. Portanto, quando uma partícula erosiva atinge a superfície do material, poderá surgir uma trinca, e esta, ao se encontrar com outras formadas anteriormente, promoverá o desprendimento de uma parcela do material, ou seja, o dano por erosão (FANG, 2015).

A erosão de materiais frágeis, entendida como formação e interconexão de trincas, levando à perda de material pela superfície, dependeria tanto da resistência à propagação das trincas (tenacidade à fratura) quanto da resistência à deformação plástica (dureza) do material (HOCKEY; WIEDERHORN; JOHNSON, 1977).

É possível descrever a tenacidade à fratura do material (K_{lc}) como a resistência que o material apresenta à propagação da trinca: é uma propriedade do material e apresenta variações conforme o processo de fabricação e microestrutura (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). A dureza é um parâmetro normalmente utilizado para avaliar a resistência da superfície do material à deformação plástica causada pela penetração de outro material duro.

A tenacidade à fratura e a dureza do material são reconhecidas por diversos autores (HOCKEY; WIEDERHORN; JOHNSON, 1977; AQUARO; FONTANI, 2001; EVANS; GULDEN; ROSENBLATT, 1978; WADA; WATANABE, 1987) como as principais propriedades mecânicas dos materiais que influenciam na taxa de erosão.

Dentre os materiais, as cerâmicas têm se destacado pela resistência à erosão. Trata-se de materiais que apresentam átomos com ligações iônicas e/ou covalentes, que conferem a esses materiais, via de regra, elevado módulo de elasticidade e dureza. A cerâmica de Engenharia é uma classe de cerâmicas que apresenta rígido controle das matérias-primas e dos parâmetros processuais, o que resulta em cerâmicas com propriedades controladas. Para o uso estrutural das cerâmicas de Engenharia, um dos requisitos mais importantes é uma elevada tenacidade à fratura (K_{tc}). Este trabalho visa então avaliar a resistência ao desgaste erosivo à temperatura ambiente de três cerâmicas técnicas muito empregadas em situação de desgaste $(Al_2O_3, ZrO_2 e Si_3N_4)$, tendo como base de análise propriedades do seu comportamento mecânico (tenacidade à fratura e dureza).

MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia utilizada para realização desse trabalho seguiu o fluxograma da figura 1.



Figura 1 - Fluxograma da metodologia usada para a realização do trabalho.

As cerâmicas utilizadas neste trabalho foram a Al_2O_3 (alumina A-479), ZrO_2 (zircônia Z201N) e Si_3N_4 (nitreto de silício SN-220). Todos os materiais são comerciais, produzidos pela empresa Kyocera Group - Fine Ceramics (Japão) (KYOCERA, 2017). Os corpos de prova foram cortados nas 180 Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas, Santa Maria, v. 19, n. 1, p. 177-189, 2018.

dimensões de 20X20X5 mm, e o acabamento da superfície não foi alterado, mantendo-se conforme o fornecido pelo fabricante. Na tabela 1 são apresentadas as características dos materiais cerâmico investigados, sendo os dados fornecidos pelo fabricante.

O material erodente utilizado foi a alumina eletrofundida marrom, produzida pela empresa Elfusa, de granulação 180, com o tamanho médio das partículas de 98 µm, valor obtido em teste de granulometria em equipamento por difração de laser Cilas 1180L.

| Características | Al_2O_3 | ZrO ₂ | Si_3N_4 |
|---------------------------------------|-----------|------------------|-----------|
| Identificação Kyocera | A-479 | Z-201N | SN-220 |
| Densidade (g/cm ³) | 3,8 | 6,0 | 3,2 |
| Dureza Vickers (HV) | 1600 | 1230 | 1450 |
| Resistência à flexão a 3 pontos (MPa) | 310 | 1000 | 590 |

360

0,23

3 - 4

200

0.31

4 - 5

294

0,28

6 - 7

Módulo de elasticidade (GPa)

Tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2})

Coeficiente de Poisson

Tabela 1 - Características mecânicas das cerâmicas Al₂O₃ (alumina A-479), ZrO₂ (zircônia Z201N) e Si₃N₄ (nitreto de silício SN-220) (dados do fabricante).

A análise microestrutural foi realizada por microscopia ótica (MO) (equipamento: Olympus, modelo BXS1M), difração de raios X (equipamento: Phillips, modelo X'Pert) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um equipamento ZEISS, modelo EVO.

O equipamento utilizado para os ensaios de desgaste erosivo está baseado na norma ASTM G76 - 13, que normatiza o ensaio de erosão pelo impacto de partículas sólidas por meio da utilização de jato de gás (Figura 2). A tabela 2 sumariza os parâmetros adotados na realização dos ensaios de erosão. A erosão foi realizada com os ângulos de impacto das partículas foi de 90°, 60° e 30° na temperatura ambiente. Para cada condição, o ensaio foi repetido três vezes e utilizados corpos-de-prova distintos.

Figura 2 - Desenho esquemático do forno de ensaios, tubo acelerador e sistema de medição da velocidade (VICENZI, 2007).



Tabela 2 - Parâmetros adotados na realização dos ensaios de erosão.

| Tempo de ensaio (min) | 30 |
|-----------------------------------|-------|
| Fluxo de partículas (g/s) | 0,167 |
| Tamanho médio das partículas (µm) | 98 |
| Velocidade das partículas (m/s) | 50 |

A erosão foi determinada pela perda de volume, a partir da perda de massa, considerando a densidade dos materiais ensaiados. A taxa de erosão foi determinada pela razão entre o volume perdido pelo corpo de prova no ensaio dividido pela massa de erodente utilizada no ensaio, conforme a equação 1:

$$T_{vol} = \frac{(m_i - m_f)}{\rho_a \times m_e}$$
(Equação 1)

sendo:

 T_{vol} = Taxa de erosão volumétrica (cm³_{alvo}/g_{erodente});

 m_i = massa inicial do corpo-de-prova (g);

 m_f = massa final do corpo-de-prova (g);

 ρ_a = densidade do material do corpo-de-prova (g/cm³);

 m_{e} = massa de erodente utilizado (g).

A velocidade das partículas erodentes foi medida com base no método que preconiza a utilização de dois discos giratórios coaxiais, os quais são posicionados no sentido do fluxo das partículas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 3 apresenta-se os resultados da taxa de erosão, como média de 3 amostras ensaiadas, obtidos para a Al_2O_3 , ZrO_2 e Si_3N_4 à temperatura ambiente, nos ângulos de impacto de 30, 60 e 90°.



Figura 3 - Taxa de erosão da Al_2O_3 , da ZrO_2 e do Si_3N_4 em função do ângulo de impacto (30°, 60° e 90°) à temperatura ambiente (25°C).

Pelos resultados obtidos, é possível verificar que, para qualquer ângulo de impacto, o material que apresentou menor taxa de erosão foi o Si_3N_4 , seguido pela ZrO_2 e Al_2O_3 . A taxa de erosão do Si_3N_4 foi praticamente desprezível, se comparada à da Al_2O_3 e à da ZrO_2 .

Verifica-se também que a taxa de erosão da Al_2O_3 cresceu significativamente com o aumento do ângulo de impacto, atingindo um máximo a 90°. De fato, vários trabalhos, como o de Wellmann e Allen (1995), relatam o mesmo, que aluminas sofrem maiores desgaste erosivo a elevados ângulos de impacto, entre 60 e 90°. Esse comportamento da Al_2O_3 diferiu do desempenho da ZrO_2 e do Si_3N_4 , pois não foi possível constatar um significativo aumento da taxa de desgaste, comparando-se as taxas de desgaste para os ângulos de 30° e 90°.

As imagens por MEV da superfície da Al_2O_3 , $ZrO_2 e Si_3N_4$ antes do ensaio de erosão são apresentadas na figura 4. Essas imagens podem ser comparadas com as imagens por MEV apresentadas na figura 5, figura 6 e figura 7, respectivamente para a Al_2O_3 , $ZrO_2 e Si_3N_4$ de suas superfícies após desgaste com os ângulos de ataque de 30°, 60°, 90°.

Figura 4 - Imagens por MEV da superfície das amostras antes dos ensaios de erosão: Al_2O_3 (a); ZrO_2 (b); e Si_3N_4 (c). MEV 3000X.



Figura 5 - Imagens por MEV da superfície da Al_2O_3 , após ensaio de erosão à temperatura ambiente com ângulo de impacto de a) 30°; b) 60°; c) 90°. MEV: 3000X.



Figura 6 - Imagens por MEV da superfície da ZrO_2 , após ensaio de erosão à temperatura ambiente com ângulo de impacto de a) 30°; b) 60°; c) 90°. MEV 3000X.







Nas imagens obtidas por MEV da Al_2O_3 após erosão, a superfície erodida apresenta irregularidades que sugerem um desprendimento de material pela múltipla remoção de grãos, em fraturas intergranulares (Figura 5). A fratura intergranular caracteriza-se pela formação de trincas ao longo dos contornos de grãos, que vão propagando-se até ocasionar o desprendimento do grão. Esse processo é sucessivo, levando à perda de volume do material. A presença de "crateras" nas imagens por MEV da figura 5, em maiores quantidades para maiores ângulos de impacto do erodente, corresponde à maior severidade do desgaste erosivo. Esta análise está em consonância com o formulado por alguns autores, como Schwartz (1992), que Al_2O_3 fratura primariamente via modo intergranular. Outros materiais podem apresentar fratura primariamente transgranular ou a combinação destes dois processos primários de fratura.

Ao analisar o comportamento do desgaste erosivo da ZrO_2 (Figura 6), chama a atenção o fato da menor taxa de erosão ter ocorrido para o ângulo de impacto de 90°. A explicação para o fato pode ser o efeito de ricochete das partículas erodentes, que depois de atingirem a superfície da zircônia são projetadas de volta e atingem outras partículas que estão se dirigindo contra a superfície, fazendo que ocorra uma perda de eficiência do processo erosivo. Este fenômeno também foi verificado para o Si₃N₄.

Assim, para a Al_2O_3 , que tem resistência mecânica menor, a maior parte energia da partícula erodente é absorvida pelo material na forma de trincas, enquanto que a ZrO_2 e o Si_3N_4 , a maior parte da energia da partícula é absorvida na forma de deformação elástica e devolvida à partícula, o fará com que esta ricocheteie.

Nas imagens por MEV da superfície da ZrO_2 , ficaram mais evidentes as trincas laterais clássicas das fraturas frágeis (Figura 8). Quando a partícula erodente atinge a superfície do material, provoca uma remoção de parte do material, fraturas radiais e laterais, ou ambas as situações. **Figura 8** - Imagem por MEV da superfície da ZrO_2 . Em detalhe, o dano do impacto de uma partícula e as fraturas laterais a partir do ponto de impacto. Aumento MEV: 3000X.



A ZrO_2 é um material cerâmico que à pressão atmosférica pode formar 3 cristais distintos, dependendo da temperatura: monoclínica, tetragonal e cúbica. Somente a fase monoclínica é estável à temperatura ambiente, sendo que esta fase é a que apresenta maior volume. Durante as transformações de fase desse material, por exemplo, no resfriamento após processamento, ocorrem variações de volume, notadamente a que surge por volta 1.100°C. Essas transformações podem provocar tensões internas e até a fratura do material.

A ZrO₂ investigada é uma zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), que apresenta a fase tetragonal à temperatura ambiente, obtido com o uso de aditivos de estabilização desta estrutura cristalina. Ocorre que, na temperatura ambiente, quando uma trinca se desenvolve na superfície de uma peça de zircônia com a fase metaestável tetragonal, esta é sujeita a um estresse de tensão macroscópico. Essa concentração de tensão de tração na ponta da trinca causa a transformação da fase metaestável tetragonal para a fase cristalina monoclínica. O consequente aumento de volume dos cristais, comprimidos pelos demais ao redor, resulta em uma tensão de compressão favorável, que age na superfície da trinca, e, assim, impede sua propagação (KELLY; DENRY, 2008).

A análise por difração de raios X das amostras de zircônia investigada (Figura 9), sugere que após os ensaios de erosão houve aumento da fase cristalina monoclínica.

Figura 9 - a) Análise por difração de raios X da zircônia antes do ensaio de erosão. Difratograma conforme ficha CIF 9309161. b) Análise por difração de raios X da zircônia após ensaio de erosão, com ângulo de impacto de 90° e temperatura ambiente. Verifica-se pequena alteração nas fases, se comparado a análise do material antes do ensaio.



Quanto ao Si₃N₄, as imagens por MEV (Figura 5) sugerem que sua menor taxa de erosão, se comparada com os resultados da Al₂O₃ e da ZrO₂ em todas as condições investigadas, pode estar supostamente associada ao seu menor tamanho de grão, que leva a um menor desprendimento de material quando da interseção das trincas. Além disso, a maior tenacidade à fratura do Si₃N₄ também atuaria contra a propagação e intersecção de trincas, levando a menor taxa de erosão principalmente para os ângulos de impacto de 30° e 60°.

A maior tenacidade à fratura do Si_3N_4 , segundo Choi et al. (2003), estaria baseada na sua microestrutura formada tipicamente por grãos aciculares. As trincas propagam-se pelo contorno dos grãos menores até encontrar um grão maior e, para continuarem a propagar-se, terão de contornar o grão maior ou provocar uma fratura transgranular. A figura 10 apresenta detalhe que sugere interseção de trincas, que levariam ao despreendimento de material da superfície durante o processo erosivo do Si₃N₄.



Figura 10 - Imagem por MEV da superfície do Si_3N_4 após erosão. Detalhe que sugere interseção de trincas, que levariam ao desprendimento de material da superfície durante o processo erosivo. MEV 3000X.

186 Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas, Santa Maria, v. 19, n. 1, p. 177-189, 2018.

Pode-se constatar que a Al_2O_3 , em ângulos de impacto maiores, o efeito do ataque erosivo torna-se acentuado, o que não só evidenciado pela formação de crateras na superfície após erosão, mas até mesmo por imagens de MEV, como as apresentadas na figura 11. Antes do ensaio de erosão, era possível distinguir o contorno de grãos; após o ensaio, a superfície perde uma mais clara definição.





ANÁLISE DA RELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE DUREZA E TENACIDADE À FRATURA

Ao analisar a taxa de erosão e a tenacidade à fratura da Al_2O_3 , ZrO_2 e Si_3N_4 (Figura 12) em todas as condições investigadas de desgaste erosivo. O Si_3N_4 apresentou menor taxa de erosão e possui o maior valor de tenacidade à fratura; já a Al_2O_3 apresentou maior taxa de erosão e menor valor de tenacidade à fratura, e a ZrO_2 , cuja tenacidade à fratura situa-se intermediariamente a dos dois outros materiais, também apresentou taxa de erosão intermediária a desses materiais. Portanto, obteve-se uma excelente relação entre a tenacidade à fratura e o dano sofrido pelo material cerâmico submetido ao ataque erosivo.



Figura 12 - Taxa de erosão em função da tenacidade à fratura para os materiais ensaiados à temperatura ambiente e com ângulo de impacto de 30°, 60° e 90°.

A figura 13 apresenta a variação da taxa de erosão, em perda de volume por massa de erodente impactada sobre os corpos cerâmicos, em função da dureza dos materiais cerâmicos. Não foi possível observar uma relação direta entre a taxa de erosão e a de dureza, pois o Si_3N_4 , que foi o material que apresentou menor taxa de erosão, possui dureza intermediária entre a da ZrO_2 e a da Al_2O_3 . Também, foi verificado que a Al_2O_3 , o material de maior dureza, foi o que apresentou a maior taxa de erosão nos testes realizados.

A dureza é propriedade considerada de importância no desgaste de materiais, mas a sua relação ainda é ambígua. Segundo Wiederhorn e Hockey (1983) a quantidade de lascas desprendidas da superfície de um material no desgaste erosivo é proporcional à máxima carga durante o impacto: a relação entre a carga e a dureza sugere que a taxa de erosão aumenta com o aumento da dureza. A penetração (dureza) seria também relevante porque determina a profundidade abaixo da superfície onde as trincas laterais se formam: maior a penetração (menor dureza), maior a taxa de erosão.





CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos no desenvolvimento deste trabalho evidenciaram a dependência da resistência à erosão dos materiais cerâmicos a suas propriedades mecânicas. Os maiores valores da taxa de erosão foram obtidos nos ângulos de 60° e 90°, mostrando que os materiais cerâmicos são mais resistentes à erosão em ângulos de impacto menores.

O Si₃N₄, que tem o maior valor de tenacidade à fratura (7 MPa.m^{1/2}), apresentou a menor taxa de erosão dos materiais ensaiados, seguido da ZrO_2 (5 MPa.m^{1/2}) e da Al₂O₃ (4 MPa.m^{1/2}). Assim foi possível verificar que a relação entre as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste dos materiais cerâmicos sugerem uma maior influência da tenacidade à fratura do que a da dureza, para definir o comportamento do material em resposta às solicitações erosivas. Assim, a tenacidade à fratura

188 Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas, Santa Maria, v. 19, n. 1, p. 177-189, 2018.

seria um excelente indicativo, e melhor, em relação à dureza, de desempenho dos materiais cerâmicos quando submetido ao desgaste por erosão.

REFERÊNCIAS

AQUARO, D.; FONTANI, E. Erosion of Ductile and Brittle Materials. **Meccanica**, v. 36, p. 651-661, 2001.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais:** uma introdução. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CHOI, H.- J. et al. Erosion Characteristics of Silicon Nitride Ceramics. **Ceram. Intr.,** v. 29, p. 713-719, 2003.

EVANS, A. G.; GULDEN, M. E.; ROSENBLATT, M. Impact Damage in Brittle Materials in the Elastic-Plastic Response Regime. **Royal Soc. London**, v. 361, p. 343-365, 1978.

FANG, M. et al. Effect of temperature on solid particle impact erosion wear mechanism of 5% Yttria Sabilized Zirconia ceramics. **Ceramics International**, v. 41, p. 6807-6811, 2015.

HOCKEY, B. J.; WIEDERHORN, S. M.; JOHNSON, H. Erosion of Brittle Materials by Solid Particle Impact. In.: BRADT, R. C.; HASSELLMAN, D. P. H.; LANGE, F. F. **Fracture Mechanics of Ceramics.** v. 3. Pennsylvania State University, EUA, 1977. p. 379-402.

KELLY, R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dental Materials**, v. 24, p. 289-298, 2008.

KYOCERA. Characteristics of Kyocera Fine Ceramics. 2017. Disponível em: https://bit.ly/2qhkoQF>. Acesso em: set. 2017.

SCHWARTZ, M. Handbook of Structural Ceramics. EUA: McGraw-Hill, 1992.

VICENZI, J. Relação entre Microestrutura e Erosão (A Frio e a Quente) de Revestimentos do Sistema NiCr-Cr3C2 Obtidos por Aspersão Térmica. 2007. 264f. Tese (Doutorado em Engenharia) - UFRGS, Porto Alegre, 2007. WADA, S.; WATANABE, N. Solid Particle Erosion of Brittle Materials (Part 3) - The Interaction with Material Properties of Target and That of Impingement Particle on Erosive Wear Mechanism. **Yogio Kyodai Shi**, v. 95, p. 573-578, 1987.

WELLMANN, R. G.; ALLEN, C. The Effects of Angle of Impact and Material Properties on the Erosion Rates of Ceramics. **Wear**, v. 186-187, p. 117-122, 1995.

WIEDERHORN, S. M.; HOCKEY, B. J. Effect of Material Parameters on the Erosion Resistance of Brittle Materials. J. of Mat. Sc., v. 18, p. 766-788, 1983.