

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALURGIA E
DE MATERIAIS

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS À BASE
DE ALUMINA E ZIRCÔNIA COM ADIÇÃO DE CÉRIA**

HELOISA GONÇALVES CAMPOS

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALURGIA E
DE MATERIAIS

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS À BASE
DE ALUMINA E ZIRCÔNIA COM ADIÇÃO DE CÉRIA**

HELOISA GONÇALVES CAMPOS

Engenheira Química

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2016

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Andrea Pokorny Chiappin

Prof. Dr. Elídio Angioletto

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus pais, em especial pelo afeto e apoio em todos os momentos difíceis. À Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientadoras pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo. Por toda a coragem, luz, determinação, força e por dar-me a oportunidade de conhecer tantas pessoas boas que tem cruzado o meu caminho ultimamente. Agradeço a Ele todas as vitórias e conquistas alcançadas durante a minha vida.

Agradeço à minha família, meus pais e minha irmã por todo o apoio, incentivo, carinho, paciência e compreensão que me dedicaram ao longo de toda minha vida. Por ficarem ao meu lado em todos os momentos, bons e ruins, e por fazer parte da cada vitória.

À Profa. Dra. Annelise Kopp Alves, minha orientadora, pela confiança em mim depositada. Por acreditar no futuro deste projeto e contribuir para meu crescimento acadêmico e profissional. Sua participação foi fundamental para a realização deste trabalho.

Aos amigos que fizeram parte desses momentos sempre me ajudando e incentivando.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, PPGE3M, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

Aos colegas do PPGE3M pelo seu auxílio nas tarefas desenvolvidas durante o curso e apoio na revisão deste trabalho.

À CETARCH, Cerâmica Técnica e Arquitetural LTDA, pelo fornecimento de materiais e disponibilização de tempo e espaço para a realização dos processos de fabricação dos corpos de prova utilizados ao longo deste trabalho.

Aos colegas do LAMEF-UFRGS e aos colegas da UFSC, pela colaboração na realização das atividades deste trabalho.

À CAPES pela provisão da bolsa de mestrado.

RESUMO

Revestimentos de máquinas e equipamentos industriais sofrem desgastes consideráveis por abrasão, impacto e ataque químico, o que torna necessária frequente parada de produção para ações de manutenção. Esta situação motiva o desenvolvimento de materiais de maior resistência a estas solicitações. A adição de óxidos de zircônio e cério em compostos à base de alumina tem demonstrado a capacidade de aumentar as propriedades mecânicas deste tipo de cerâmica, tornando estes materiais promissores candidatos ao uso em maquinário industrial. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi o estudo da 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. Para obtenção destes compostos, óxido de alumínio, óxido de cério e óxido de zircônio foram misturados em moinho de bolas e conformados por prensagem isostática a frio, seguido de secagem e sinterização entre 1300 e 1600°C. As propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais após a sinterização foram avaliadas por ensaios porosidade aparente, densidade relativa, retração linear de queima, dureza Vickers, resistência à flexão em 4 pontos e ao choque térmico, e tenacidade à fratura (K_{Ic}). Os materiais investigados apresentaram densificação na faixa de 94,3% a 95,75% da densidade teórica para a temperatura de sinterização de 1600°C, e estes valores aumentaram com aumento do teor de ZPEC. Estes compósitos apresentaram uma melhora de 23% na resistência à flexão em comparação com alumina pura.

Palavras-chaves: Propriedades mecânicas, alumina, zircônia, céria, compósitos.

ABSTRACT

Machinery and industrial equipment coatings suffer considerable damage from abrasion, impact and chemical attack, which makes it necessary to stop frequent maintenance actions. This situation motivates the development of materials of greater resistance to these requests. The insertion of zirconium oxide and cerium oxide in alumina-based compound has shown the ability to increase the mechanical properties of this type of technical ceramics. In this context, the objective of this work is the study of the influence of zirconium oxide and cerium oxide content (25 to 35%) in alumina-based composite. For these compounds, aluminum oxide, cerium oxide and zirconium oxide were mixed in ball mill and then, conformed by isostatic pressing. After, passed through a drying process and were the 1300, 1500 and 1600°C sintering. The mechanical properties of the materials after sintering were evaluated by mechanical resistance tests, Vickers hardness, K_{Ic} , thermal shock, linear shrinkage and porosity. The investigated materials showed densification in the range of 94.3 % to 95.75% of the theoretical density at sintering temperature of 1600 ° C and these values increased with the increase of ZPEC content. These composites can reach 23% of flexural strength greater than that of pure alumina, and with a tendency to increase this improvement with the percentage increase of ZPEC in alumina.

Key-words: mechanical properties, aluminum oxide, zirconium oxide, composites.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	X
RESUMO	1
ABSTRACT	2
SUMÁRIO.....	3
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	4
LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	8
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVOS.....	11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
3 REVISÃO DE LITERATURA	12
3.1 ALUMINA.....	13
3.2 ZIRCÔNIA	17
3.3 COMPÓSITOS $ZrO_2 - Al_2O_3$	20
3.4 O SISTEMA BINÁRIO $ZrO_2 - CeO_2$	21
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS	22
3.5.1 Dureza.....	22
3.5.2 Resistência mecânica.....	23
3.5.3 Tenacidade à fratura	26
3.5.4 Desgaste.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 PREPARO DAS FORMULAÇÕES	35
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS.....	35
4.2.1 Densidade teórica dos compósitos.....	35
4.2.2 Densidade aparente.....	36
4.2.3 Porosidade aparente.....	37
4.2.4 Absorção de água	37
4.2.5 Retração linear.....	38
4.3 ENSAIOS MECÂNICOS	38
4.3.1 Dureza Vickers	38
4.3.2 Flexão em quatro pontos e tenacidade à fratura	39
4.3.3 Choque térmico	41
4.3.4 Desgaste erosivo.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
6 CONCLUSÃO.....	65
7 REFERÊNCIAS	67
ANEXO I.....	74

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1. Etapas que acompanham a transformação da fase gibbsita em α -alumina (Ribeiro <i>et al.</i> , 2013).....	15
Figura 3.2. Estrutura atômica do coríndon (Ribeiro, 2013).....	16
Figura 3.3. Empacotamento dos íons de Al e O no plano basal (Rosário,2012).....	16
Figura 3.4. Fases cristalinas da ZrO ₂ pura. (Esferas azuis representam o oxigênio e esferas verdes o átomo de zircônio) (Milani, 2009).	18
Figura 3.5. Diagrama de Fases ZrO ₂ – CeO ₂ (Di Monte, 2005).....	19
Figura 3.6. Estrutura cristalina cúbica típica da fluorita. Círculos vazios: oxigênio; círculos cheios: Zr ⁴⁺ ou Ce ⁴⁺ ; círculo hachurado: cátion do aditivo, e quadrado vazio: vacância de oxigênio. A seta indica a trajetória preferencial de migração do íon oxigênio (Muccilo, 2008).	21
Figura 3.7. (a) Representação do indentador e impressão Knoop (Gharagozlou, 2016); (b) indentador e impressão Vickers (Mathers, 2016).....	23
Figura 3.8. Esquema do efeito dos poros durante o ensaio de compressão (Oliveira <i>et al.</i> , 2007).	24
Figura 3.9. Esquema de distribuição das forças atuantes durante o ensaio de flexão a quatro pontos (Pfeifer <i>et al.</i>).....	25
Figura 3.10. Resultados de adição de 3Y-TZP em ZTA (Tang <i>et al.</i> , 2012).	26
Figura 3.11. Variação da dureza Vickers e da tenacidade à fratura do compósito ZTA contendo 3Y-TZP (Arab <i>et al.</i> , 2015).	27
Figura 3.12. Variação da tenacidade à fratura (a) e da dureza (b) de compósitos alumina-ZTA (Casellas <i>et al.</i> , 2003).	28
Figura 3.13. Tipos de desgaste (a) abrasão (b) adesivo (c) erosão (d) cavitação (Marques, 2006).	30
Figura 3.14. Variação da taxa de erosão, em perda de volume por massa de erodente impactada, em função do ângulo de incidência do erodente, da temperatura de ensaio, e da porosidade dos corpos cerâmicos à base de alumina (Marques, 2006).	31
Figura 3.15. Variação da taxa de erosão em volume, por massa de erodente, em função da temperatura do ensaio, velocidade de incidência e ângulo de incidência do erodente (Zhou <i>et al.</i> , 1995).....	32
Figura 4.1. Fluxograma da metodologia utilizada para a obtenção dos corpos-de-prova.	34

Figura 4.2. Endentação Vickers na amostra de ZPEC, feita com carga 40 kgf.....	39
Figura 4.3. (a) Esquema de flexão estática a quatro pontos (Bertolini, 2014); (b) ilustração do corpo-de-prova utilizado, sendo B a representação da medida de largura e W a espessura. ...	40
Figura 4.4. Representação esquemática do corpo-de-prova preparado para o ensaio de tenacidade à fratura.....	41
Figura 5.1. Densidade aparente dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro, e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.	45
Figura 5.2. Curva de gresificação dos corpos-de-prova dos compósitos a base de alumina contendo 25% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.	46
Figura 5.3. Curva de gresificação dos corpos-de-prova dos compósitos a base de alumina contendo 30% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.	46
Figura 5.4. Curva de gresificação dos corpos-de-prova dos compósitos a base de alumina contendo 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.	47
Figura 5.5. Porosidade aparente dos corpos-de-prova dos compósitos a base de alumina contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.....	48
Figura 5.6. Percentual da densidade teórica (%DT) dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.....	50
Figura 5.7. Dureza Vickers dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.....	52
Figura 5.8. 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.....	53
Figura 5.9. Resistência mecânica à flexão em 4 pontos dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.....	54
Figura 5.10. Endentações realizadas nos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC.....	56
Figura 5.11. Tenacidade à fratura, K_{Ic} , dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC.....	57
Figura 5.12. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova contendo 25% de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.....	58

Figura 5.13. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova contendo 30% de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.....	58
Figura 5.14. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova contendo 35% de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.....	59
Figura 5.15. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova de alumina, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.....	60
Figura 5.16. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.....	60
Figura 5.17. Diferença de resistência mecânica após choque térmico a 500°C para os corpos-de-prova de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.	61
Figura 5.18. Taxa de erosão volumétrica para os corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades da alumina (Silva, 2014).....	14
Tabela 3.2. Fases cristalográficas da alumina (Coelho, 2008).....	14
Tabela 3.3. Dados cristalográficos da ZrO ₂ pura (Santos, 2011).....	18
Tabela 5.1. Dados de porosidade, densidade aparente, absorção de água, retração linear e porosidade.....	44
Tabela 5.2. Dureza Vickers dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.	51
Tabela 5.3. Taxa de erosão dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ZPEC – zircônia parcialmente estabilizada com céria

ZTA – Alumina reforçada com zircônia (*Zirconia Toughened Alumina*)

Ce-TZP – Zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com céria

1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos de proteção contra desgaste tem aplicação em diversas áreas da engenharia, ganhando grande espaço no mercado mundial. O uso de insertos produzidos a partir de corpos cerâmicos superabrasivos na forma de paletas, barras, hastes, olhais e ponteiros é bastante comum em indústrias de cerâmica tradicional, papel, metalúrgica e de energia (Camerini, 2013).

Nas indústrias petroquímicas brasileiras, as cerâmicas técnicas vêm ganhando lugar de destaque, especialmente em aplicações de proteção contra desgaste. Análise de resultados obtidos em testes de campo realizados em dispositivos de inspeção de dutos e análises laboratoriais (resistência ao desgaste abrasivo, dureza e microscopia óptica) evidenciaram que em termos de proteção contra desgaste, o desempenho de materiais cerâmicos podem ser até duas ordens de grandeza maior que o de materiais produzidos a partir de aço temperado. Nestes testes, ZTA (*Zirconia Toughened Alumina*) foi o compósito que apresentou os melhores resultados (Camerini, 2013).

Dentre os cerâmicos mais utilizados como material estrutural está a alumina. Seus elevados módulo de elasticidade, refratariedade, dureza, resistência ao ataque químico e resistência em altas e baixas temperaturas estão entre suas principais propriedades (Melo, 1989). Entretanto, algumas características como a baixa tenacidade à fratura e resistência à flexão diminuem sua gama de aplicações (Oikawa *et al.*, 2011).

A fim de sanar parte das limitações do uso da alumina como material estrutural, zircônia tem sido introduzida em alumina como aditivo de sinterização. A zircônia, quando em mistura com alumina, promove a densificação através da introdução de defeitos (Tuan *et al.*, 2002). Entretanto, a zircônia pura, devido a seu polimorfismo, não deve ser utilizada pura. A inserção de aditivos à zircônia se faz necessária (Moraes *et al.*, 2004).

A zircônia é um material cerâmico que apresenta três fases, monoclinica, tetragonal e cúbica. Quando pura, as fases tetragonal e cúbica só são estáveis a altas temperaturas, somente a monoclinica é estável a temperatura ambiente. De acordo com a literatura o cério possui a propriedade de estabilizar a zircônia nas formas tetragonal e cúbica a temperatura ambiente (Escribano *et al.*, 2003).

A zircônia tetragonal parcialmente dopada com céria (Ce-TZP) possui características como estabilidade térmica e alta resistência à fratura (Castro, 2010). No presente trabalho foi mantida constante a quantidade de cério em relação à zircônia e o tempo de queima. A razão de céria na zircônia, neste trabalho, foi definida de acordo com o sugerido na literatura, 14% molar (Pintaúde, 2002). Apenas foi alterada a percentagem do composto zircônia/céria, a cada formulação, e a temperatura de sinterização.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver materiais para revestimento de maquinários industriais submetidos a agressões térmicas e mecânicas severas. Para esta finalidade foram estudadas as variações das propriedades mecânicas de compósitos a base de alumina frente às diferentes quantidades do composto zircônia parcialmente estabilizada com 14% molar de céria (ZPEC). Para cada formulação proposta, avaliou-se também as variações nas propriedades mecânicas que ocorreram devido as diferentes temperaturas de sinterização. Os estudos realizados neste trabalho tiveram como finalidade encontrar as condições mais favoráveis para se obter um material com maior resistência a choque térmico e impacto, quando comparados aos materiais a base de alumina ou zircônia sem aditivos.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de diferentes teores de zircônia parcialmente estabilizada com 14% molar de céria (ZPEC) na produção de materiais cerâmicos de alumina, a fim de obter-se melhores características mecânicas como tensão de ruptura, microdureza superficial, tenacidade à fratura e taxa de erosão, quando comparados a cerâmicas obtidas sem a adição deste material.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de alcançar o objetivo geral proposto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar e comparar as propriedades físicas tais como a retração linear de queima, a porosidade aparente, a densidade aparente e a absorção de água;
- Avaliar as propriedades mecânicas tais como a dureza Vickers, a resistência mecânica à flexão em 4 pontos, a tenacidade à fratura e a resistência ao choque térmico;
- Avaliar o desgaste por erosão nos corpos-de-prova
- Determinar a relação entre as propriedades físicas, propriedades mecânicas e a taxa de erosão.

3 REVISÃO DE LITERATURA

O termo cerâmico tem origem na palavra grega *keramikos*, que significa material queimado, indicando que as propriedades desejáveis destes materiais são atingidas após um processo de tratamento térmico a altas temperaturas, conhecido por sinterização. Em geral, a estrutura destes compostos é mais complexa quando comparadas às dos metais, uma vez que são formados, na sua maioria, por mais de dois elementos (Traitel, 2006). Compostos cerâmicos são, em sua maioria, formados por elementos metálicos e não-metálicos, para os quais as ligações inter-atômicas são predominantemente iônicas com alguma natureza covalente (Callister, 2008).

Devido à existência de planos de deslizamento independentes, ligações iônicas e covalentes e ordem à longa distância, os cerâmicos são materiais duros e frágeis com pouca tenacidade e ductilidade. A ausência de elétrons livres os torna bons isolantes térmicos e elétricos. Têm geralmente temperaturas de fusão bastante elevadas e grande estabilidade química, o que lhes confere uma boa resistência à corrosão. Os principais tipos de cerâmicas são os óxidos, os nitretos e os carbetos (Moraes *et al.*, 2004).

Os materiais cerâmicos são divididos em dois grandes grupos: os tradicionais e os técnicos ou de engenharia. Os tradicionais são representados por telhas, tijolos, porcelana, louça sanitária, entre outros. Já os cerâmicos avançados consistem principalmente em compostos puros ou praticamente puros, tais como alumina, zircônia e carbetos de silício, cujo processo de fabricação exige parâmetros bem definidos e controlados (Callister, 2008). Como exemplos de aplicação destes cerâmicos pode-se citar a utilização de zircônia em próteses dentárias, ortopédicas, células combustíveis e componentes eletrônicos (Tredici *et al.*, 2016; Berni *et al.*, 2016; Buyukaksoy *et al.*, 2016).

Em geral, aditivos cerâmicos são utilizados para se obter um material com alta densidade e tamanho de grão controlado. O uso destes compostos pode ter diversas finalidades como:

- i) Estabilizadores de fase: estabilizam uma fase de alta temperatura à temperatura ambiente;
- ii) Modificadores ou dopantes: que tem como principal função modificar e, ou otimizar uma propriedade, para que a cerâmica sinterizada apresente esta determinada propriedade ou a tenha em magnitude otimizada;
- iii) Auxiliares de sinterização: que possuem a finalidade de aumentar a densificação do material e controlar o crescimento de grão.

Em razão da diversidade de funções, o uso de aditivos nos cerâmicos ainda é estudado sistematicamente, e cada caso deve ser considerado separadamente. Por esta razão, a seleção dos aditivos é feita geralmente de forma empírica para cada um dos compostos (Dias, 2013).

O uso de certos aditivos pode acelerar a cinética de sinterização e, por consequência diminuir a temperatura necessária para a obtenção de altas densidades (> 95% da densidade teórica). A influência dos aditivos pode ser tanto nos fatores termodinâmicos quanto nos fatores cinéticos do processo de sinterização, podendo causar alteração no tipo e concentração de defeitos do material em estudo e, dessa forma, podendo causar variação no coeficiente de difusão de transporte de íons pela estrutura cristalina. A segregação do aditivo pode, ainda, alterar a estrutura e composição de superfícies e interfaces, dessa forma, modificando também o coeficiente de difusão nos contornos de grão, o coeficiente de difusão superficial e o coeficiente de difusão para a fase vapor. A segregação do aditivo, pode modificar, também, as energias interfaciais de modo que, por uma modificação termodinâmica produza-se modificações nas energias de interfaces sólido-vapor e dos contornos de grão. Por consequência, além do efeito desejado, um aditivo cerâmico pode também produzir efeitos indesejáveis na cerâmica sinterizada (Fujimoto *et al.*, 2013).

3.1 ALUMINA

O óxido de alumínio, também conhecido como alumina (Al_2O_3), é amplamente utilizado como material de engenharia. O custo/benefício deste óxido é o que, em geral, motiva sua escolha. Suas propriedades tais como, dureza, resistência à abrasão e inércia química, fazem

com que se torne um material ideal para ambientes agressivos. Por ter natureza isolante, condutividade térmica moderada e permeabilidade dielétrica baixa, materiais produzidos a partir deste óxido podem ainda ser utilizados na fabricação de substratos eletrônicos para circuitos integrados e velas de ignição automotiva (Silva *et al.*, 2014).

Entretanto, a alumina, assim como os demais materiais, possui suas limitações. O óxido de alumínio possui, quando comparadas às outras cerâmicas avançadas, valores relativamente baixos de resistência à tração, flexão, impacto e choque térmico (Tabela 3.1) (Silva, 2014).

Tabela 3.1. Propriedades da alumina (Silva, 2014).

Propriedades	Faixa
Densidade relativa (g/cm ³)	3,4 – 4,0
Coefficiente de expansão térmica (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	7,5 – 8,5
Resistência à compressão (MPa)	1000 – 2800
Resistência à tração (MPa)	140 – 170
Resistência à flexão (MPa)	280 – 420
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	3,0 – 4,0
Módulo de elasticidade (Gpa)	350 – 400
Módulo de cisalhamento (Gpa)	140 – 160
Microdureza (kg.mm ⁻²)	1400 – 1800

A diversidade de aplicações da alumina está associada às suas numerosas propriedades, que por sua vez está relacionada à suas diferentes estruturas cristalinas. Na literatura é possível encontrar ao menos oito fases cristalográficas para a alumina (Tabela 3.2) (Coelho, 2008).

Tabela 3.2. Fases cristalográficas da alumina (Coelho, 2008).

Fases	Sistema Cristalino
--------------	---------------------------

α	Hexagonal
γ	Tetragonal
	Espinélio (cub.)
η	Espinélio (cub.)
δ	Ortorrômbico
	Tetragonal
θ	Monoclínico
	Monoclínico
λ	Monoclínico
χ	Cúbica
	Hexagonal
κ	Hexagonal

As fases intermediárias anteriores à alumina alfa são denominadas aluminas de transição. As fases do óxido de alumínio são disponíveis na natureza, mas também podem ser sintetizadas por diferentes métodos. A mais estável e resistente termicamente é chamada de α -alumina, possui densidade $3,97\text{g/cm}^3$ e pode ser obtida por tratamento térmico a altas temperaturas das aluminas intermediárias (Abreu, 2011) (Figura 3.1).

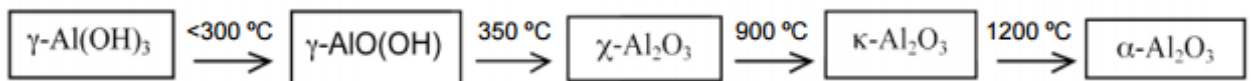


Figura 3.1. Etapas que acompanham a transformação da fase gibbsita em α -alumina (Ribeiro *et al.*, 2013).

Esta fase alfa tem a estrutura coríndon (Figura 3.2), do tipo hexagonal e é estável em temperaturas acima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, sendo utilizada em diversas aplicações estruturais e elétricas. A $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ é utilizada tradicionalmente em aplicações de catálise (Gallagher, 1991).

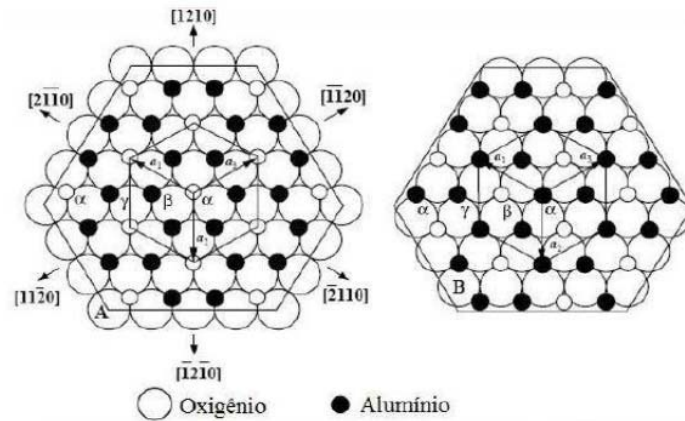


Figura 3.2. Estrutura atômica do coríndon (Ribeiro, 2013).

No arranjo atômico da alumina cada átomo de alumínio é circundado por seis átomos de oxigênio, formando um arranjo hexagonal compacto de ânions. Cada íon de alumínio está disposto em sítio octaédrico e para manter a neutralidade da estrutura é necessário que apenas 2/3 destes sítios estejam ocupados (Figura 3.3). Desta forma, os números de coordenação resultantes para esta estrutura é 6 e 4 para cátions e ânions, respectivamente. Os parâmetros de rede são $a = 4,75 \text{ \AA}$ e $c = 13,0 \text{ \AA}$ (Rosário, 2012).

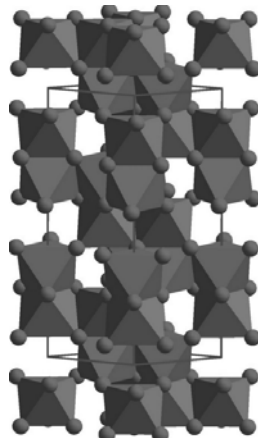


Figura 3.3. Empacotamento dos íons de Al e O no plano basal (Rosário,2012).

A principal matéria-prima utilizada na fabricação da alumina é o mineral bauxita, que tem em sua composição: ferro, sílica, aproximadamente 55% de óxido de alumínio, além de outras impurezas. O processo Bayer é o que apresenta melhor custo/benefício para a produção

de alumina em quantidade de ordem industrial (Silva *et al.*, 2014). Nele a bauxita é dissolvida em soda cáustica e, posteriormente, filtrada para separar todo o material sólido, concentrando-se o filtrado para a cristalização da alumina. Estes cristais são secos e calcinados a fim de eliminar a água. Então, a alumina é finalmente transformada em alumínio por meio de um processo de eletrólise (Fortuna *et al.*, 2013). Pode-se controlar o processo para obtenção de aluminas de alta pureza, baixo teor de sódio e altamente moídas (Barbieri, 2011). Atualmente há uma tendência de se conduzir o processo de fabricação da alumina de modo a tornar melhor o controle de partículas do material, com o objetivo de produzir pós com tamanho médio de partícula abaixo de 0,5 μm , bem como suprimento de grãos atomizados, cujo processamento é comumente utilizado em indústrias cerâmicas (Marques, 2006).

3.2 ZIRCÔNIA

A zircônia, ou óxido de zircônio (ZrO_2), é um óxido metálico que foi identificado pela primeira vez pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth, em 1789 (Santos, 2011).

A zircônia apresenta-se polimórfica na natureza. São três as suas possíveis formas: monoclinica, tetragonal e cúbica (Figura 3.4). Sob pressão atmosférica, até 1170°C a forma mais estável é a monoclinica. Havendo aquecimento, a partir desta temperatura, até 2370°C a fase estável é a tetragonal, se houver um novo aquecimento ocorrerá novamente uma transformação para uma fase cristalina cúbica, e esta permanecerá sendo a mais estável até a temperatura de fusão a 2680°C (Choi *et al.*, 2005). Os dados cristalográficos da zircônia são apresentados na Tabela 3.3.

Em função da fase monoclinica, a de estabilidade na menor faixa de temperatura, ser a que apresenta maior volume, durante as transformações de fase deste material ocorrem variações de volume que podem provocar tensões internas e até a fratura do material, inviabilizando o uso de zircônia pura em muitas aplicações (Santos, 2011; Milani, 2009).

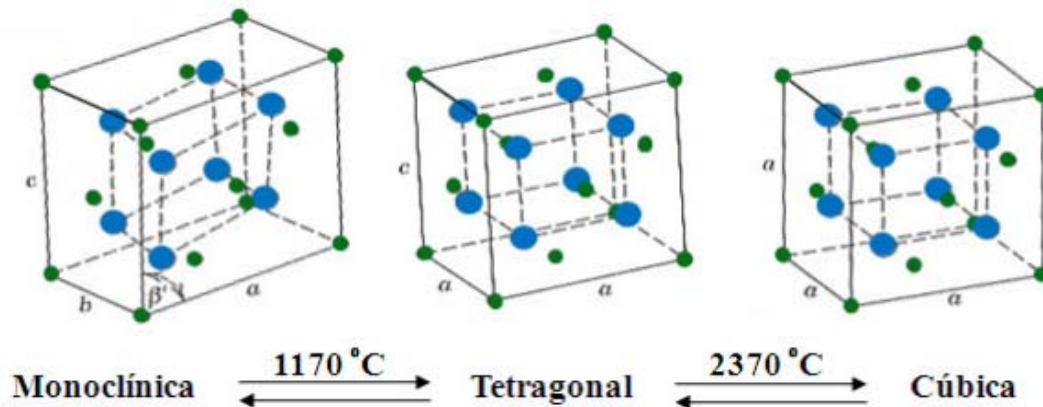


Figura 3.4. Fases cristalinas da ZrO_2 pura. (Esferas azuis representam o oxigênio e esferas verdes o átomo de zircônio) (Milani, 2009).

Tabela 3.3. Dados cristalográficos da ZrO_2 pura (Santos, 2011).

Estrutura Cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Parâmetros de rede (Å)	a = 5,156 b = 5,191 c = 5,304 $\beta = 98,9^{\circ}$	a = 5,094 b = 5,177 - -	a = 5,124 - - -

Entretanto, é possível manter as fases de alta temperatura à temperatura ambiente através da adição de agentes como MgO , CaO , Y_2O_3 e CeO_2 . Os átomos metálicos destes óxidos substituem posições do zircônio, se difundindo pela rede cristalina. Conforme os átomos vão sendo introduzidos na rede ocorrem formação de vacâncias, que são necessárias para manter a neutralidade elétrica da estrutura (Lucchese, 2006).

O diagrama de fases zircônia-céria pode ser observado na Figura 3.5 (Di Monte, 2005). Para concentrações baixas, o sistema precisa ser levado acima de 1250°C para que seja possível a obtenção de um material totalmente tetragonal, ou seja completamente estabilizado. Porém, acima de 12% molar de céria, para esta mesma temperatura, ilhas de zircônia tetragonal podem permanecer retidas na matriz cúbica. Neste caso, a zircônia é parcialmente estabilizada e apresenta um aumento substancial na tenacidade à fratura associado a estas ilhas tetragonais. Trinças podem ocorrer e a tensão local na extremidade de uma trinca induz a transformação

martensítica da ilha tetragonal em monoclínica, com um consequente aumento de volume. Esse, por sua vez, retém a propagação da trinca retardando a ruptura catastrófica do material. Essa propriedade permite que materiais com determinadas percentagens de zircônia estabilizada sejam empregados em ambientes com ampla variação de temperatura (Di Monte, 2005).

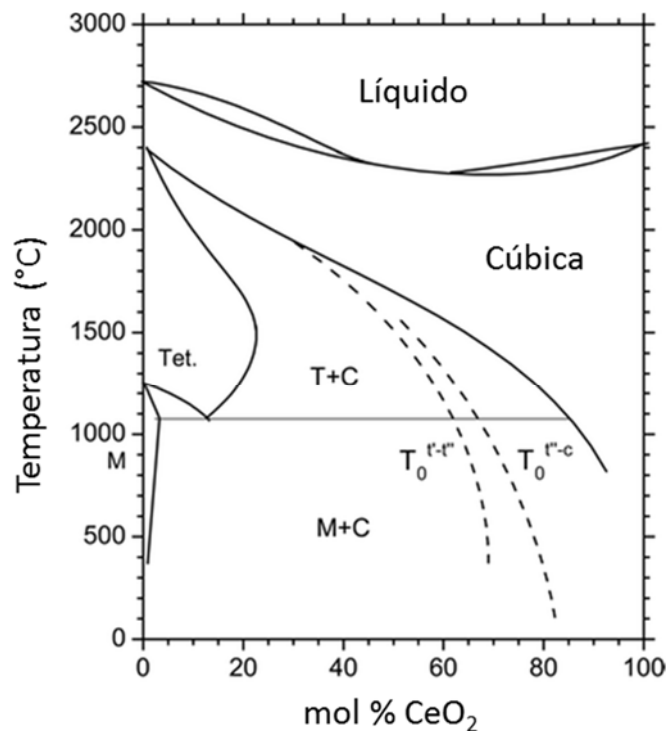


Figura 3.5. Diagrama de Fases ZrO₂ - CeO₂ (Di Monte, 2005)

Ferramentas de corte mais eficientes, juntas mais fortes e melhores instrumentos médicos são resultado das pesquisas efetuadas sobre alternativas cerâmicas ao aço. A zircônia possui propriedades de resistência mecânica, dureza, resistência a corrosão química e a intempéries semelhantes à do aço. Essas características a tornam adequada para aplicações industriais e médicas. Mas a principal limitação, em relação à utilização da zircônia é dada por sua perda de resistência entre 100 e 600°C na presença de água, num processo chamado degradação hidrotermal. Esse processo pode ser inibido adicionando-se óxido de alumínio (Lughi *et al.*, 2010).

Outra aplicação industrial da zircônia é em células a combustível, que representa uma das alternativas que podem contribuir para a solução do aquecimento global. Ainda em relação

às aplicações em processos industriais da zircônia, é relevante mencionar sua propriedade refratária, o que permite a sua utilização na fabricação de sensores de gases, especialmente os de alta temperatura. É também utilizada como ignitor em fornos de indução e na confecção de jóias, uma vez que tanto a badeleíta (forma mineral em que é encontrada na natureza) quanto a sua forma cúbica podem ser utilizadas como gemas, sendo a zircônia cúbica a mais conhecida por ser a imitação de aparência mais semelhante à do diamante.

3.3 COMPÓSITOS $ZrO_2 - Al_2O_3$

Materiais cerâmicos que são utilizados sob condições ambientais e/ou de processo severas necessitam que sua tensão de ruptura seja aumentada. Para isso, algumas alternativas têm sido pesquisadas, dentre elas a tenacificação por adição de uma segunda fase. A alumina reforçada com zircônia (ZTA – *Zirconia Toughened Alumina*) é uma expressão utilizada para o sistema ZrO_2/Al_2O_3 , onde a resistência mecânica da alumina é reforçada pela adição de zircônia. Este material é bastante utilizado em ferramentas de corte e implantes médicos em função de sua alta resistência ao desgaste e boa tenacidade, aliada a uma elevada dureza. (Sommer *et al.*, 2012; Mangalaraja *et al.*, 2003). Os compósitos de alumina-zircônia podem ser utilizados na fabricação de pastilhas de usinagem, materiais diversos de proteção contra desgaste abrasivo, além de ter grande potencial de uso como um biomaterial, devido as suas propriedades de biocompatibilidade e estabilidade química. (Camerini, 2013)

A ZTA tem sido objeto de estudo há décadas. Dois conceitos básicos foram aplicados na melhora das propriedades mecânicas. Um primeiro método que poderia ser utilizado seria uma matriz de alumina reforçada por partículas grandes de ZrO_2 não estabilizadas. Entretanto este método é inapropriado para aplicações biomédicas, uma vez que este método aumentaria a tenacidade do material por formação de microtrincas, mas não aumentaria a resistência mecânica. Para que estes dois parâmetros tenham seus valores aumentados simultaneamente, seria necessário um segundo método, que consistia na dispersão de partículas de zircônia tetragonal de baixo tamanho de partícula em uma matriz de alumina. Este segundo método faz uso do conceito de tenacificação por adição de uma segunda fase (Rejab *et al.*, 2013; Sommer *et al.*, 2012). Estabilizadores como a céria ou a yttria são utilizados concomitantemente a fim de manter a zircônia na forma tetragonal à temperatura ambiente (Mangalaraja *et al.*, 2003).

3.4 O SISTEMA BINÁRIO $ZrO_2 - CeO_2$

O óxido de cério (CeO_2), também conhecido como céria, possui a estrutura cúbica tipo fluorita (Figura 3.6) e tem sido amplamente estudado por suas atraentes propriedades tecnológicas. Porém estas propriedades estão diretamente ligadas a uma área superficial elevada associada a pequenos tamanhos de partícula e, uma vez que a grande limitação do uso da CeO_2 é sua instabilidade em relação ao tamanho de partícula sob altas temperaturas, muito se tem investigado a adição de diferentes óxidos metálicos a fim de resolver esta questão (Ferreira, 2011).

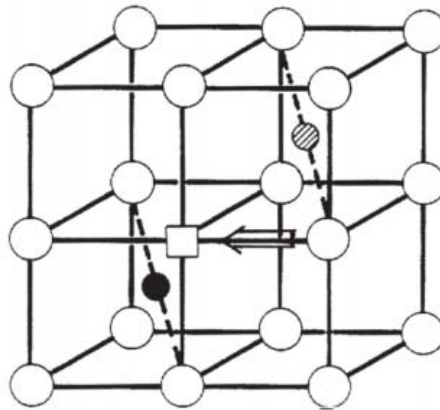


Figura 3.6. Estrutura cristalina cúbica típica da fluorita. Círculos vazios: oxigênio; círculos cheios: Zr^{4+} ou Ce^{4+} ; círculo hachurado: cátion do aditivo, e quadrado vazio: vacância de oxigênio. A seta indica a trajetória preferencial de migração do íon oxigênio (Muccilo, 2008).

O sistema binário $CeO_2 - ZrO_2$ tem atraído muita atenção devido a suas propriedades redox e a estabilidade que conferem ao tamanho de grão a altas temperaturas. A zircônia-céria tem sido utilizada para fins estruturais, apresentando maior resistência, quando comparada com compósitos com a adição de outros óxidos, como o de ítria. De forma geral, o diagrama de fases (Figura 3.5) apresenta uma ampla faixa de composições para a fase tetragonal, permitindo a preparação de cerâmicas puramente tetragonais entre 12% e 18% em mol de CeO_2 (Zhang *et al.*, 2006).

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.5.1 Dureza

A dureza é um parâmetro normalmente utilizado para avaliar a resistência da superfície do material a deformação plástica causada pela penetração de um outro material duro. Dureza não é uma propriedade intrínseca do material definida em termos de massa, tamanho ou tempo. O valor obtido para a dureza de um corpo é geralmente em função do processo de estimativa dessa propriedade e, seu valor auxilia na caracterização da resistência a deformação, densificação e fratura do material (Quinn, 2016).

O estudo da dureza é crucial para ferramentas de corte, revestimento de peças, lentes de óculos, balísticas, válvulas e selos. Na verdade, na maioria das especificações de cerâmicos há a informação de uma dureza mínima requerida. Por exemplo, a nova norma ASTM para a ZrO_2 para uso em implantes cirúrgicos, F 1873-98, determina que dureza Vickers (HV) deveria ser ao menos 11,8 GPa (1200 kgf/mm²) quando submetida a uma carga de 9,8 N (1 kgf) (Quinn, 2016).

A dureza é geralmente mensurada através de máquinas de microindentação com indentadores de diamante Knoop (Figura 3.7 a) ou Vickers (Figura 3.7 b). Esses ensaios têm como resultados marcas cujas diagonais são medidas com o auxílio de microscópio óptico (Gharagozlou, 2016; Mathers, 2016).

Para materiais cerâmicos os métodos mais convencionais de medida de dureza são Vickers, Knoop e Berkovich. Rockwell e Brinell raramente são utilizados para cerâmicos (Nastic *et al.*, 2015).

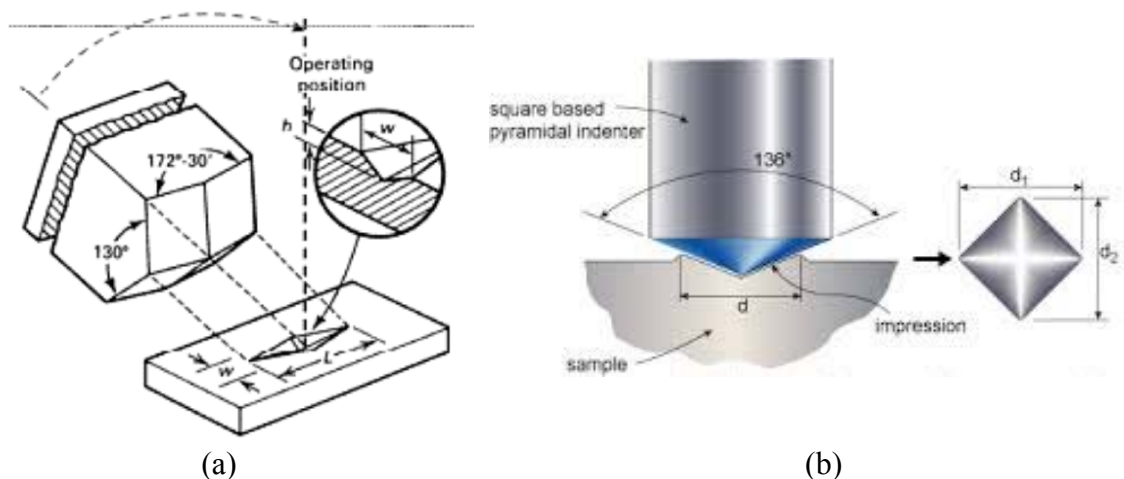


Figura 3.7. (a) Representação do indutor e impressão Knoop (Gharagozlou, 2016); (b) indutor e impressão Vickers (Mathers, 2016).

Endentações feitas com cargas baixas acabam trazendo problemas como a dependência do tamanho da endentação em relação a carga aplicada e a incerteza originadas pelo pequeno tamanho das diagonais da endentação (Nastic *et al.*, 2015; Gong *et al.*, 2002).

Endentações feitas a altas cargas podem gerar excesso de formação de trincas e remoção de lascas das peças. O efeito do tamanho da endentação, em que ocorre um decréscimo da dureza com o aumento da carga aplicada, pode ser observada tanto no método Vickers quanto Knoop. Uma constante, ou seja, uma não dependência da carga aplicada com o tamanho da endentação é observada em cargas entre 5 a 100 N, dependendo do material cerâmico (Fabijanić, *et al.*, 2016).

Na literatura há diversos trabalhos sobre compósitos $Al_2O_3-ZrO_2$, sejam eles com objetivo de produção de ferramentas de corte, biomateriais, balístico ou de uso industrial. Em qualquer uma destas aplicações, a dureza é um parâmetro de considerável importância. Kumar *et al.*, por exemplo, mediram um valor de dureza de 1730 HV para a ZTA (*Zirconia Toughened Alumina*). Nas análises para este mesmo composto, Rejab *et al.*, Li *et al.* e De Aza *et al.* obtiveram os valores em torno de 1560, 1743, e 1529 HV, respectivamente.

3.5.2 Resistência mecânica

Em um material policristalino, considerando a não existência de trincas e poros, quando uma tensão externa é aplicada, esta é decomposta em componentes de tração e de cisalhamento.

Além disso, as tensões são distribuídas diferentemente em cada grão devido à anisotropia do módulo de elasticidade. Materiais cerâmicos sofrem baixa deformação plástica e, por este motivo ocorre o rompimento dos grãos quando sofrem a aplicação de uma tensão externa acima da que podem suportar (Pfeifer *et al.*, 2016).

A tensão máxima que um corpo pode suportar depende do número de ligações que precisam ser rompidas e do afastamento entre os átomos das ligações a serem quebradas, ou seja, a tensão máxima de ruptura é dependente da direção cristalina (Tang *et al.*, 2012). Em função dos tipos de ligações químicas que formam os materiais cerâmicos, estes acabam por possuir um valor de resistência teórica bastante elevada. A resistência à compressão de cerâmicos é alta porque quando ocorre esta sollicitação, os defeitos inerentes ao material (poros, trincas, defeitos superficiais, inclusões e grãos maiores gerados durante o processamento), permanecerão fechados durante uma situação de compressão, (Figura 3.8) tornando necessária a utilização de outros mecanismos para consumir energia e então fraturar o material (Oliveira *et al.*, 2007).

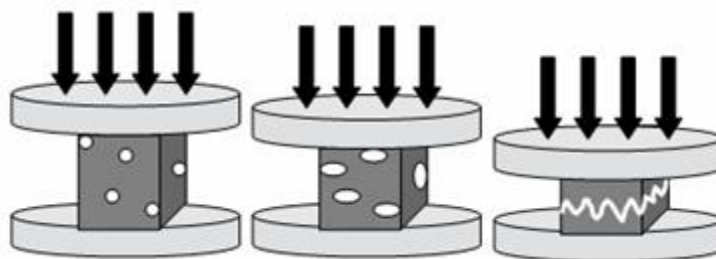


Figura 3.8. Esquema do efeito dos poros durante o ensaio de compressão (Oliveira *et al.*, 2007).

Ao contrário, quando o material está sob sollicitação de tração, ele demonstra uma resistência mecânica inferior porque permitirá a abertura e propagação dos defeitos internos presentes no material, os quais atingirão um tamanho crítico e provocarão a ruptura do material. Não configurando, portanto, a melhor forma de avaliar a resistência mecânica de um corpo cerâmico (Oliveira *et al.*, 2007).

Os ensaios de flexão têm sido utilizados na avaliação da resistência dos cerâmicos por ser de baixo custo, por gerar dados precisos, pela facilidade de preparação de corpos de prova,

e pela simplicidade na execução do ensaio propriamente dito. Os ensaios de flexão podem ser realizados com 3 ou 4 pontos de apoio (Oliveira *et al.*, 2007). No ensaio de flexão a quatro pontos, o momento entre os apoios internos permanece constante. Apenas tensões trativas e compressivas atuam ao longo da seção transversal, como representado na Figura 3.9, onde estão esquematizadas forças atuantes no ensaio de flexão de quatro pontos (Pfeifer *et al.*, 2016).

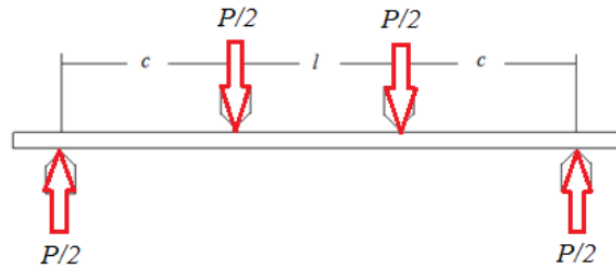


Figura 3.9. Esquema de distribuição das forças atuantes durante o ensaio de flexão a quatro pontos (Pfeifer *et al.*).

Cerâmicas avançadas, como a ZTA, têm elevadas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e ao desgaste quando comparada com a alumina pura. No trabalho de Tang *et al.*, 2012, compósitos de ZTA com adição de 3% molar de ítria na zircônia tetragonal (3Y-TZP), entre 0 a 20% em massa, tiveram um aumento gradual nos valores de resistência à flexão. As peças com 20% em massa de 3Y-TZP chegaram a ter um aumento de mais de 50% (Figura 3.10) no valor de resistência mecânica em relação a peças de ZTA puras.

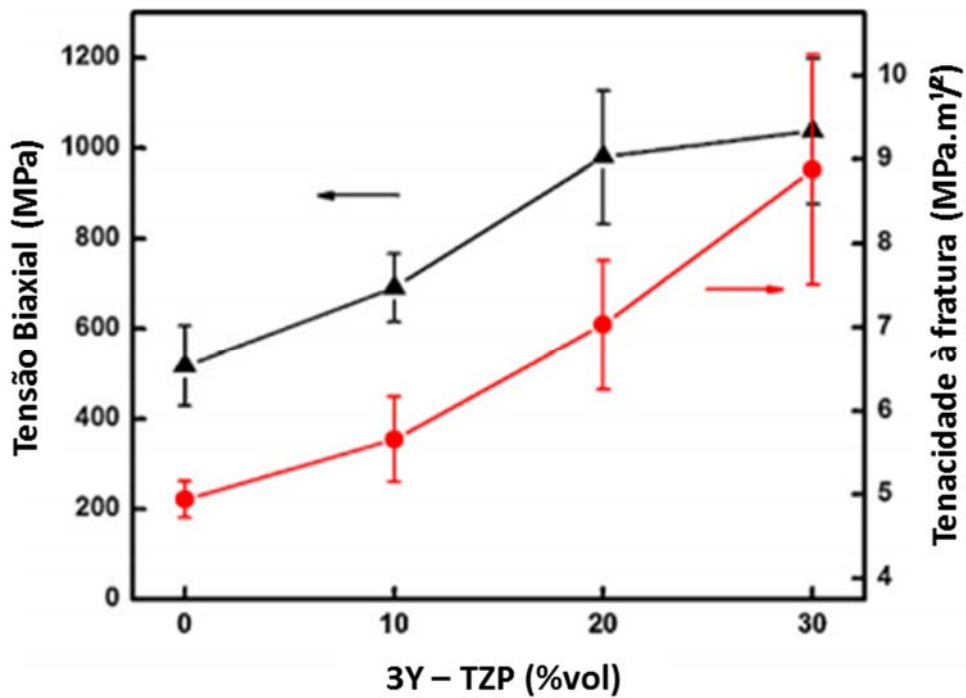


Figura 3.10. Resultados de adição de 3Y-TZP em ZTA (Tang *et al.*, 2012).

Para este mesmo compósito, Pfeifer *et al.*, 2016 obtiveram como resultado de resistência mecânica um valor quase duas vezes maior que o resultado do ZTA puro. Pfeifer *et al.*, 2016 explica esse aumento da resistência à flexão pela introdução de uma nova fase na estrutura cristalina do ZTA.

3.5.3 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura pode ser definida como a resistência à propagação de trincas em um corpo, sendo, por este motivo, de extrema relevância para materiais de fins estruturais. Dada a importância desta propriedade para materiais cerâmicos, várias técnicas foram desenvolvidas a fim de mensurar a tenacidade à fratura (K_{Ic}). As técnicas de medida de K_{Ic} baseiam-se em macroentelhas e microfalhas (Arab *et al.*, 2015).

Materiais cerâmicos possuem baixa tenacidade à fratura e por isso, surge a motivação de muitos estudos no sentido de desenvolver métodos para aumentar o K_{Ic} deste materiais. O trabalho de Arab *et al.* avaliou o aumento nos valores das propriedades mecânicas de ZTA

através da adição de 3Y-TZP. Os autores concluem que apesar da diminuição da dureza dos compósitos, ocorre um aumento no valor de tenacidade à fratura com o aumento do teor de 3Y-TZP (Figura 3.11).

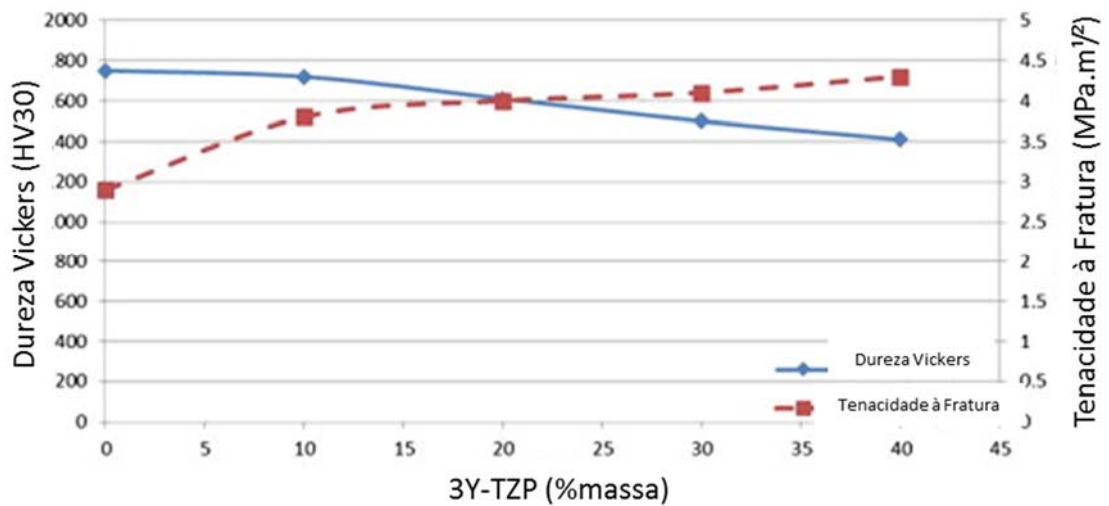


Figura 3.11. Variação da dureza Vickers e da tenacidade à fratura do compósito ZTA contendo 3Y-TZP (Arab *et al.*, 2015).

A influência da adição de partículas de ZrO₂ e crescimento das fases presentes na microestrutura, como resultados de tratamentos térmicos, foi estudada por Casellas *et al.*, 2003. Em seu trabalho foi observado um aumento significativo da tenacidade à fratura quando comparado à alumina pura (Figura 2.12).

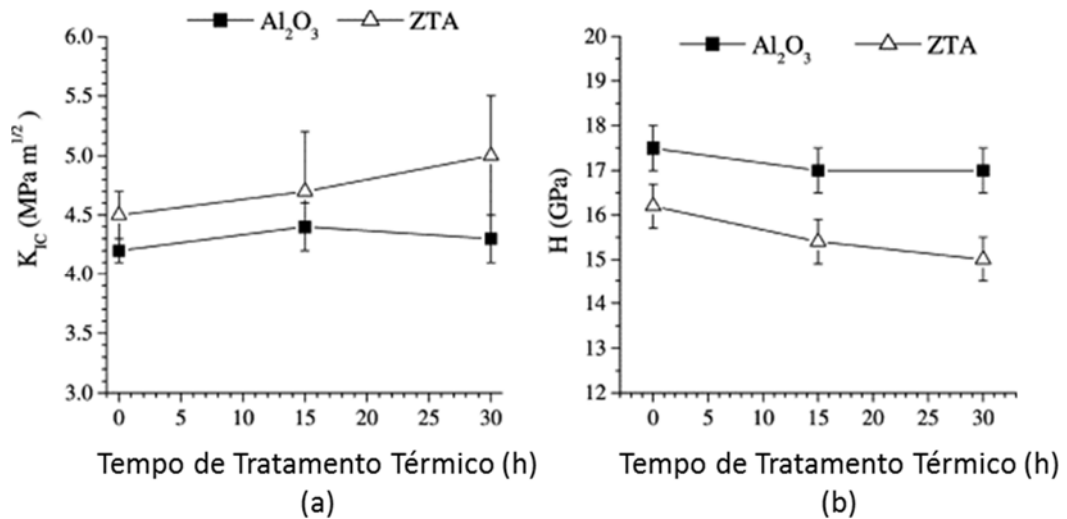


Figura 3.12. Variação da tenacidade à fratura (a) e da dureza (b) de compósitos alumina-ZTA (Casellas *et al.*, 2003).

A tenacidade à fratura é uma característica importante das cerâmicas, que mede a resistência ao início de propagação de trincas. Entretanto, a medida dessa propriedade é ainda motivo de discussões e controvérsias, existindo vários métodos para a sua determinação, uns padronizados e outros não, além de diferentes equações para seu cálculo. Os principais métodos para a determinação da tenacidade à fratura são: IF (*Indentation Fracture*), IS (*Indentation Strength*), CNB (*Chevron Notch Beam*), SCF (*Surface Crack in Flexure*), SEPB (*Single Edge Precracked Beam*), SENB (*Single Edge Notched Beam*), SEVNB (*Single Edge V-Notched Beam*) (Ribeiro *et al.*, 2013).

O método SEVNB é o que menos apresenta problemas, tanto na medição quanto no cálculo de K_{1c}, podendo ser aplicado com sucesso, principalmente quando se dispõe de uma máquina adequada para a execução do entalhe fino, por exemplo, usando uma lâmina de barbear. Entretanto, este método não é muito utilizado no Brasil, devido a maior facilidade de execução de outros métodos de medida de K_{1c} como o IF e o IS (Ribeiro *et al.*, 2013).

3.5.4 Desgaste

Desgaste pode ser definido como perda progressiva do material a partir de sua superfície, resultado de causas mecânicas, ou seja, do contato e movimento relativo com outro

sólido, líquido ou gás. Pode-se ainda supor que, em algumas situações, coexistam fenômenos de natureza química, como a corrosão, propiciando condições ainda mais drásticas de degradação do material em serviço (Souza *et al.*, 2013).

O desgaste, como fator no desempenho de um sistema de engenharia, é frequentemente negligenciado no projeto. O desgaste pode levar a prejuízos financeiros consideráveis, decorrentes de substituição prematura de componentes e consequentes quedas de produtividade (Souza *et al.*, 2013).

O desgaste de um material pode ser de quatro tipos: erosivo, adesivo, abrasivo e por cavitação (Figura 3.13). O desgaste adesivo se dá por contato entre duas superfícies, o abrasivo por arraste de partículas duras e a cavitação por crescimento e colapso de microbolhas formadas por diferença de pressão durante o escoamento (Marques, 2006). Segundo a ASTM G40-15 a erosão pode ser definida como a perda progressiva de massa do material devido à interação mecânica entre a superfície e um fluido, ou um fluido multicomponente ou partículas líquidas ou sólidas impactantes (ASTM, 2016).

Elementos cerâmicos de proteção contra o desgaste encontram aplicação nas mais diversas áreas da engenharia e vêm conquistando espaço no mercado mundial. No Brasil, o uso de insertos produzidos em materiais cerâmicos superabrasivos na forma de paletas, barras, hastes, olhais e ponteiros é comum em boquilhas para extrusão de tijolos e telhas, guias fios para a indústria têxtil, raspadores para a indústria de papel, cones de trefila, buchas, selos mecânicos, entre outras aplicações (Yang *et al.*, 2016).

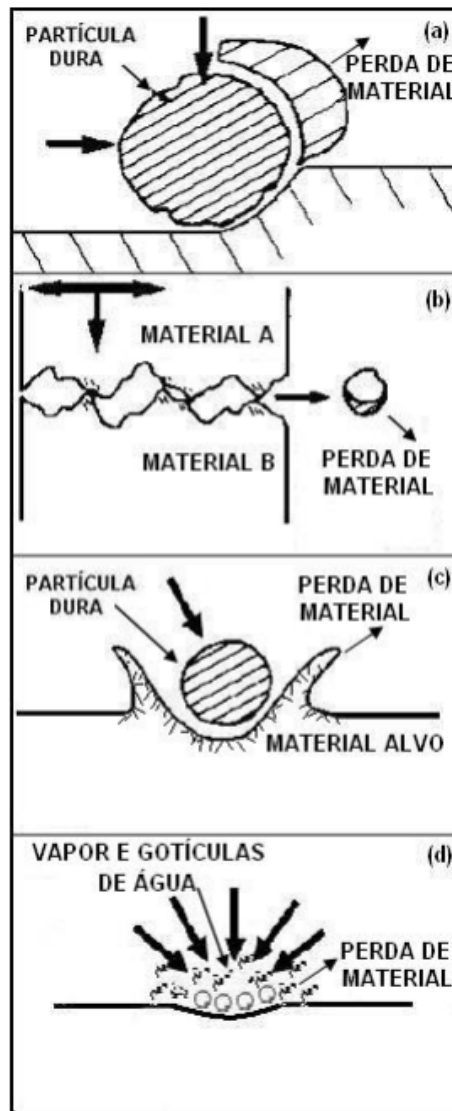


Figura 3.13. Tipos de desgaste (a) abrasão (b) adesivo (c) erosão (d) cavitação (Marques, 2006).

Devido à possibilidade de reproduzir o ambiente de aplicação do produto durante o ensaio de erosão e a necessidade de se verificar a resistência destes corpos à degradação devido ao desgaste, muito se tem pesquisado sobre este tema. Marques estudou o comportamento de cerâmicos a base de alumina em relação ao desgaste de erosão variando temperatura, ângulo de incidência de erodente e da porosidade dos corpos cerâmicos (Figura 3.14).

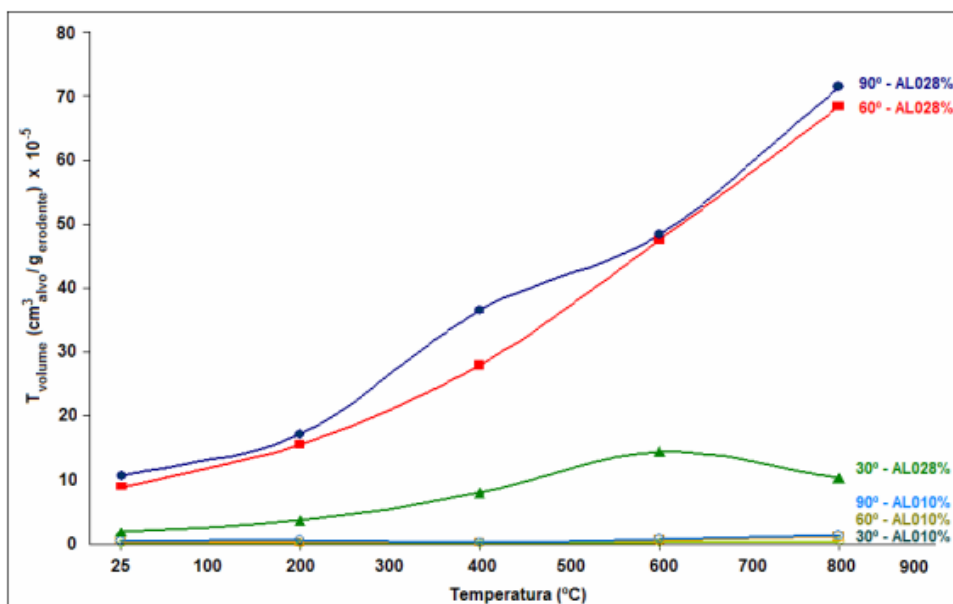


Figura 3.14. Variação da taxa de erosão, em perda de volume por massa de erodente impactada, em função do ângulo de incidência do erodente, da temperatura de ensaio, e da porosidade dos corpos cerâmicos à base de alumina (Marques, 2006).

Zhou *et al.* também estudaram o comportamento de corpos aluminosos (ZTA, Al_2O_3 , ZTA-4Si, Al-4Si, Al-10Si) frente à ensaios de erosão. Em seu trabalho, a taxa de erosão foi avaliada em função da velocidade de incidência do erodente (Figura 3.15), ângulo de incidência do erodente e temperatura de ensaio.

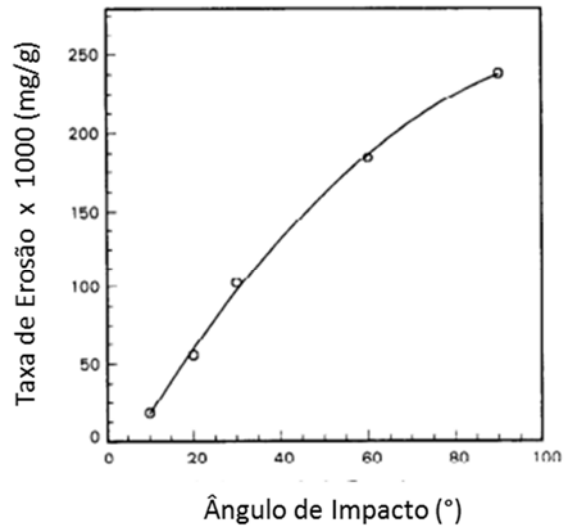
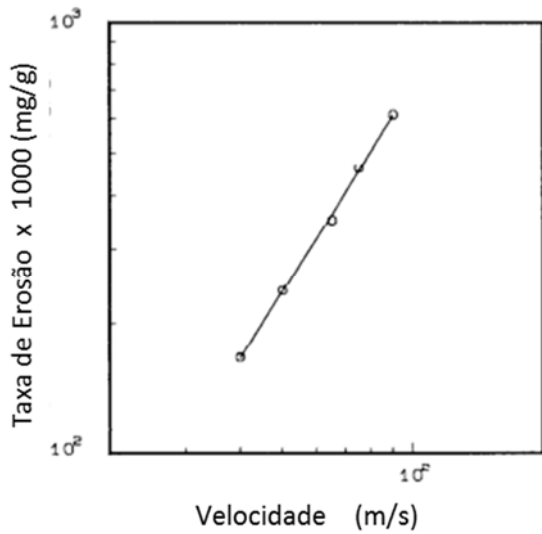
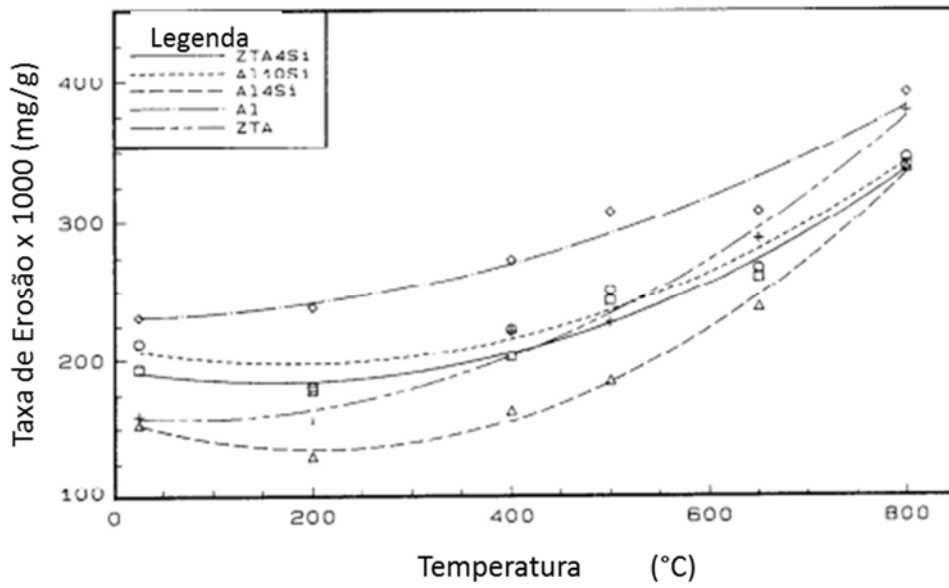


Figura 3.15. Variação da taxa de erosão em volume, por massa de erodente, em função da temperatura do ensaio, velocidade de incidência e ângulo de incidência do erodente (Zhou *et al.*, 1995).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental deste trabalho foi conduzida de forma a possibilitar a avaliação das propriedades mecânicas de compósitos à base de Al_2O_3 com adição de diferentes percentuais (25, 30 e 35% em massa) de ZrO_2 parcialmente estabilizada com 14 % molar de CeO_2 . Para isso, foram realizadas sinterizações a 1300, 1500 e 1600°C e posterior caracterização mecânica.

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas como matérias-primas alumina em pó, disponível no comercialmente no mercado, de alta pureza e o composto Zircônia Parcialmente Estabilizada com 14% molar de Céria (ZPEC), desenvolvido e fornecido pela empresa Cetarch – Cerâmica Técnica e Arquitetural LTDA. A alumina comercial tipo APC (ALCOA) possuía pureza de 99,4525 %, diâmetro médio de partícula 2,64 μm , e densidade 4,0 g/cm^3 .

Como ligantes, a fim de viabilizar a conformação a frio das misturas, foram utilizadas soluções aquosas de álcool polivílico (0,05 % p/p) e carboximetilcelulose (0,025 % p/p).

Estes materiais foram selecionados devido a sua alta importância tecnológica na qual, suas relevantes propriedades mecânicas já foram comprovadas. A alta pureza dos pós é importante, pois minimiza o efeito que possa ocorrer durante a sinterização devido a presença de qualquer impureza. O processo de fabricação completo dos corpos-de-prova está ilustrado na Figura 4.1.

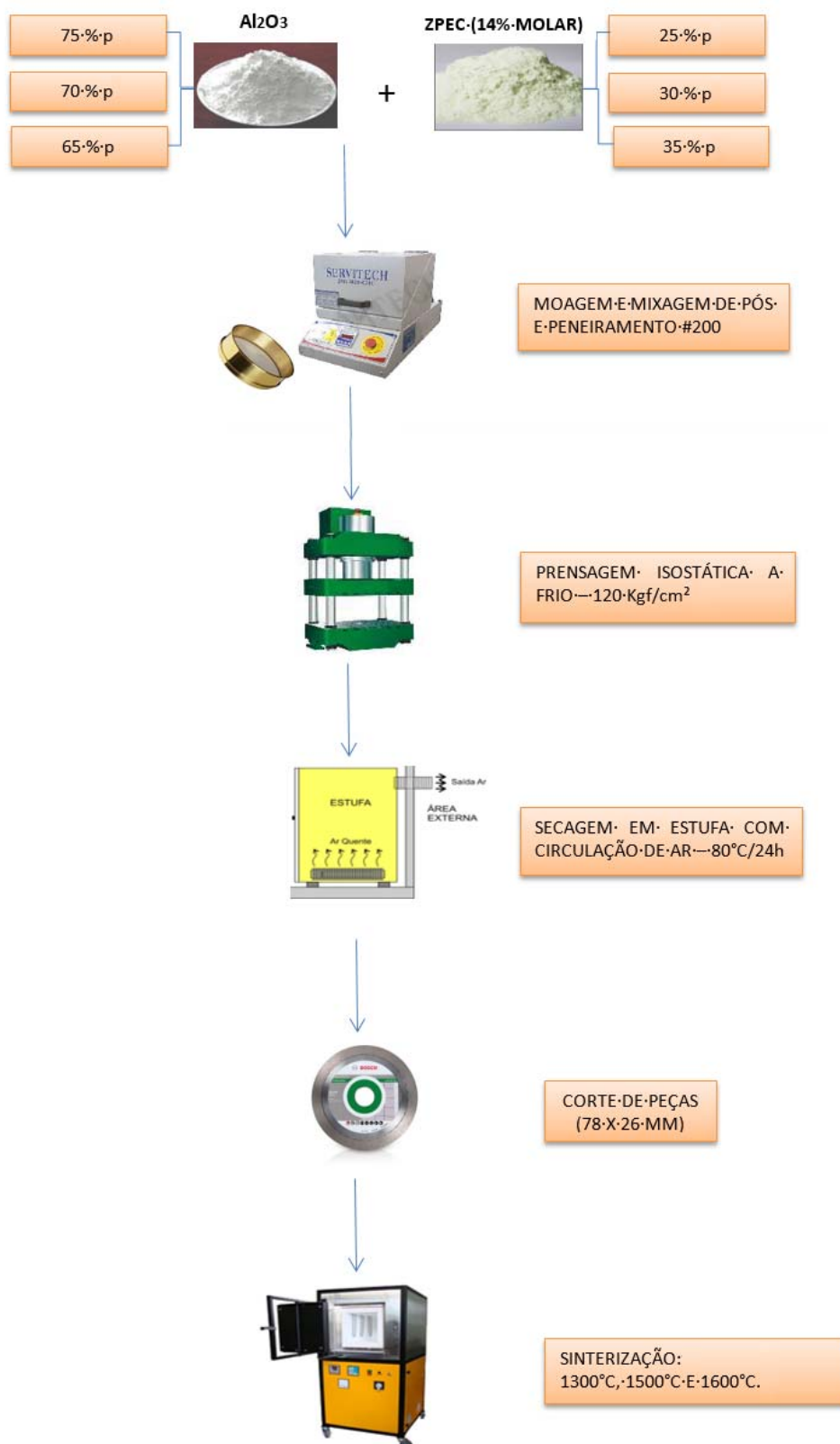


Figura 4.1. Fluxograma da metodologia utilizada para a obtenção dos corpos-de-prova.

4.1 PREPARO DAS FORMULAÇÕES

Para o preparo das formulações foi realizado um procedimento de mistura de pós convencional utilizando-se um moinho de volume 1 litro (Servitech, CT-241), preenchido com 50% de seu volume com esferas moedoras de alumina com diâmetro em torno de 3 mm. O processo de mistura foi realizado a seco durante 15 minutos e a mistura resultante foi passada em sua totalidade em peneira mesh 200.

A preparação dos corpos-de-prova foi realizada através de prensagem isostática a frio (em prensa projetada pela Cetarch), sob pressão aproximadamente 240 kgf/cm², em um molde metálico de dimensão 270 x 250 mm. Após a conformação dos pós, os corpos cerâmicos passaram previamente por um processo de secagem em estufa a 80°C por 24h.

As amostras foram então cortadas com auxílio de disco diamantado (Bosch 4.1/2", Liso para Porcelanato) nas dimensões 78 mm x 26 mm x 6 mm e submetidas a um acabamento superficial com lixas d'água 100, 200, 800 e 1000.

As amostras foram sinterizadas sob atmosfera oxidante a 1300, 1500 e 1600°C, utilizando taxa de aquecimento de 1,4 °C/min, com patamar de 4 h na temperatura máxima (forno mufla, modelo MAC – 1700, Cetarch).

Após a sinterização, os corpos de prova foram lixados com disco copo diamantado (Tyrolit CW0003) para que atingissem as dimensões 60 mm x 20 mm x 5 mm. Após o lixamento as peças foram polidas com auxílio de lixas d'água 100, 200, 800 e 1000.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS

4.2.1 Densidade teórica dos compósitos

Para o cálculo da densidade teórica dos compósitos (ρ_{comp}) foi utilizada a Equação 1 (Silva, 2011).

$$\frac{1}{\rho_{comp}} = \frac{X_A}{\rho_A} + \frac{X_B}{\rho_B} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: ρ_A e ρ_B são as densidades teóricas dos sólidos A e B, respectivamente e;
 X_A e X_B são as frações percentuais dos sólidos A e B, respectivamente.

Para a alumina, a densidade teórica utilizada foi 4,0 g/cm³, para a zircônia 6,1 g/cm³ e para a céria 7,22 g/cm³. Utilizando-se da equação 2, a densidade teórica calculada para o ZPEC foi de 6,32 g/cm³.

4.2.2 Densidade aparente

As medidas de densidade aparente (D_{AP}) dos corpos-de-prova sinterizados foram obtidas através do método de Arquimedes utilizando a Equação 2 (Silva, 2011).

$$D_{AP} = \frac{M_{seca}}{(M_{úmida} - M_{imersa})} \times \rho_{água} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: M_{seca} é equivalente à massa da amostra seca em estufa a 100 °C por 24 h,
 $M_{úmida}$ é a massa úmida da amostra após permanecer imersa em água por 24h;
 M_{imersa} é a massa das amostra quando completamente imersa em água e;
 $\rho_{água}$ é a densidade da água na temperatura em que foram realizados os ensaios (25°C)
(Instituto Newton Braga, 2015).

Os resultados de densidade aparente são apresentados em termos de porcentagem da densidade teórica (%DT), que é calculada em função da Equação 3 (Silva, 2011)..

$$DT(\%) = \frac{D_{AP}}{\rho_{COMP}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde: $DT(\%)$ é a razão porcentual entre a densidade aparente (D_{AP}), calculada segundo a Equação 2 e a densidade teórica do compósito (ρ_{comp}), calculado segundo a Equação 1.

4.2.3 Porosidade aparente

As medidas de porosidade aparente dos corpos de prova sinterizados foram obtidas através do método de Arquimedes, segundo a Equação 4 (Silva, 2011)..

$$PA(\%) = \frac{(M_{úmida} - M_{seca})}{(M_{úmida} - M_{imersa})} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde M_{seca} corresponde à massa do corpo-de-prova após seco em estufa a 100 °C por 24 h e;
 $M_{úmida}$ corresponde à massa do corpo-de-prova após permanecer imerso em água por 24 h e;
 M_{imersa} corresponde à massa do corpo-de-prova medida quando este está imerso em água.

4.2.4 Absorção de água

O porcentual de absorção de água dos compósitos sinterizados foi estimado segundo a Equação 5 (Silva, 2011)..

$$AA(\%) = \frac{(M_{seca} - M_{úmida})}{M_{seca}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde M_{seca} corresponde à massa do corpo-de-prova após seco em estufa a 100 °C por 24 h e;
 $M_{úmida}$ corresponde à massa úmida do corpo-de-prova após permanecer imerso em água por 24 h.

4.2.5 Retração linear

Os corpos de prova sinterizados tiveram suas dimensões de largura medida pré e pós sinterização. O cálculo da retração linear foi realizado utilizando a Equação 6 (Silva, 2011).. O resultado da retração é dado em % da variação de largura em relação a largura inicial do corpo de prova.

$$\text{Retração Linear} = \left(\frac{L - L_0}{L} \right) \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde L é a largura da peça após a sinterização e L₀ é a largura da peça antes da sinterização.

4.3 ENSAIOS MECÂNICOS

4.3.1 Dureza Vickers

A dureza Vickers é baseada na resistência à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, utilizando uma carga de 1 a 100 kgf. A carga é aplicada durante 10 segundos (ASTM E-384) (ASTM, 2016).

Em pré-testes, foram testadas cargas de 5, 10, 20, 30, 40, 60 e 120 kgf. Optou-se por utilizar a carga de 40 kgf uma vez que esta foi a carga em que se pode identificar claramente a endentação sem excesso de trincas e com diagonais bastante nítidas (Figura 4.2).

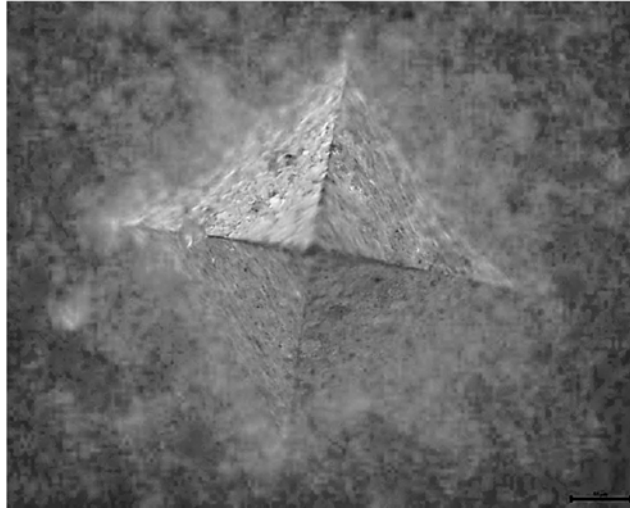


Figura 4.2. Endentação Vickers na amostra de ZPEC, feita com carga 40 kgf.

O valor da dureza foi calculado através da Equação 7 (Nastic, 2015), que utiliza como parâmetros a carga (P) utilizada e o tamanho das diagonais da endentação (d). A endentação foi realizada em um durômetro marca Wolpert, modelo D – 6700. As medidas das diagonais foram realizadas em microscópio metalográfico marca Olympus, modelo BX60M, utilizado um aumento de 200x.

$$HV = 1,854 \times \frac{P}{d^2} \quad \text{Equação 7}$$

Onde: P é a carga aplicada (kgf) e d é o comprimento da diagonal da endentação (mm).

4.3.2 Flexão em quatro pontos e tenacidade à fratura

A determinação da resistência mecânica à flexão em quatro pontos, σ_f , e da tenacidade à fratura, K_{Ic} , foi realizada em uma máquina universal de ensaios ATS modelo 1105C, Shimadzu. Todos os materiais analisados foram ensaiados com velocidade constante de avanço de 0,02 m/s. A Figura 3.3 mostra esquematicamente o ensaio. Foram ensaiados vinte corpos de prova de cada uma das composições sinterizados nas temperaturas de 1300, 1500 e 1600 °C.

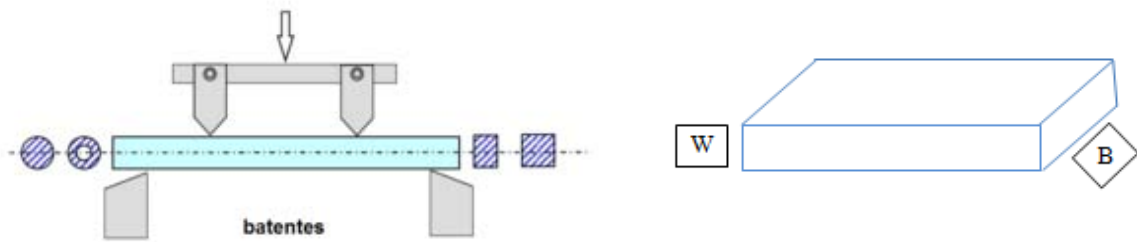


Figura 4.3. (a) Esquema de flexão estática a quatro pontos (Bertolini, 2014); (b) ilustração do corpo-de-prova utilizado, sendo B a representação da medida de largura e W a espessura.

Os corpos de prova foram posicionados na máquina de ensaios e sofreram um aumento de carga constante até o rompimento. A carga máxima atingida no rompimento da peça ($C_{m\acute{a}x}$) foi registrada para o cálculo da tensão de ruptura (σ_f) segundo a Equação 8 (Berutti, 2004).

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \times \frac{C_{m\acute{a}x} \times (L_2 - L_1)}{B \times W^2} \quad \text{Equação 8}$$

Onde: L_2 é a distância entre os apoios inferiores;

L_1 a distância entre os apoios superiores;

B é a largura da amostra e;

W é a espessura da amostra

O método adotado para determinação de K_{Ic} dos corpos de prova avaliados nesta pesquisa foi o IS (*Indentation Strength*). Este procedimento de medida de tenacidade à fratura é, segundo Yang *et al.*, Azeggagh *et al.* e Huang *et al.*, relativamente simples, reconhecidamente preciso e possui boa reprodutibilidade.

Para o ensaio de tenacidade à fratura K_{Ic} vinte corpos de prova de cada composição sinterizados em cada uma das temperaturas receberam um entalhe prévio, através do uso de um disco de corte diamantado com 0,4 mm de espessura. A Equação 9 (Nastic, 2015), foi utilizada na obtenção dos valores de K_{Ic} .

$$K_{Ic} = Y \times \sigma_{fK} \times c^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 9}$$

Onde: K_{Ic} é a tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$),

Y é um fator de forma em função do tamanho da trinca, definido pela Equação 10 (Berutti, 2004).

σ_{fK} (MPa) é a tensão de ruptura do corpo-de-prova entalhado e;

c é o tamanho (profundidade) do entalhe (m).

$$Y = 1,99 - 2,47 \times X + 12,97 \times X^2 - 23,17 \times X^3 + 24,80 \times X^4 \quad \text{Equação 10}$$

A Figura 3.3 representa um corpo-de-prova preparado para o ensaio de tenacidade à fratura.

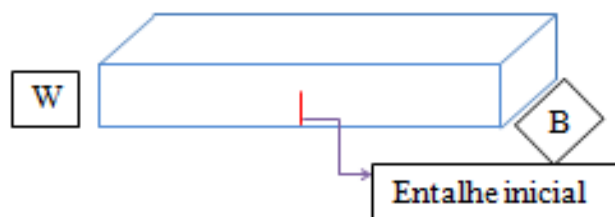


Figura 4.4. Representação esquemática do corpo-de-prova preparado para o ensaio de tenacidade à fratura.

4.3.3 Choque térmico

Para medir a resistência ao dano por choque térmico, foi utilizado um procedimento padronizado em forno elétrico tipo mufla. Os corpos-de-prova foram colocados no forno previamente aquecido na temperatura de teste por aproximadamente 40 min, quando, então foram retirados do forno e resfriados bruscamente por imersão em água mantida a 0°C .

Foram utilizadas quatro amostras de cada composição sinterizados em cada uma das temperaturas de teste. Determinou-se as temperaturas de choque término a 200, 300, 400 e 500°C. Após este procedimento os corpos de prova foram secos em estufa com circulação de ar a 100°C e então, submetidos a ensaio de resistência mecânica conforme previamente descrito.

4.3.4 Desgaste erosivo

O desgaste de revestimentos de equipamentos é um dos principais problemas em processos industriais onde as linhas de transferência estão sujeitas à alta velocidade de fluidos contendo partículas sólidas. Para o ensaio de desgaste dos corpos-de-prova foi utilizado um equipamento usado para ensaios de desgaste erosivo, desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade do Federal do Rio Grande do Sul, baseado na norma ASTM G-76 (Marques, 2006).

Para este ensaio, os corpos-de-prova foram limpos com álcool isopropílico e em seguida secos com ar comprimido. A seguir foram pesados em uma balança analítica, e então colocados no porta-amostras do equipamento de erosão. Os parâmetros utilizados para a análise de desgaste dos corpos-de-prova foram: ângulo de incidência do fluido com as partículas erodentes de 90°, temperatura do fluido de 25°C e fluxo mássico de 20 g/min. Os corpos-de-prova foram submetidos ao teste por 30 minutos, uma vez que em pré-testes os corpos-de-prova já apresentaram uma redução na massa na segunda casa decimal com este tempo de exposição ao ensaio.

A taxa de desgaste foi estimada pela perda de volume, a partir da perda de massa considerando a densidade aparente das peças analisadas. A Equação 11 (Marques, 2006) foi a relação utilizada para obter os resultados para a taxa de desgaste (Marques, 2006).

$$T_{volume} = \frac{(m_i - m_f)}{\rho_{ap} - m_e} \quad \text{Equação 11}$$

Onde: T_{volume} é a taxa de desgaste erosivo volumétrica

m_i é a massa inicial do corpo-de-prova (g);
 m_f é a massa do corpo-de-prova após o ensaio erosivo (g);
 ρ_{ap} é a densidade aparente do corpo-de-prova (g/cm³) e;
 m_e é a massa do erodente (g).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 5.1 sumariza os resultados obtidos, apresentados pela média aritmética, nos ensaios de densidade aparente, absorção de água, porosidade aparente e retração linear, para a alumina pura, o ZPEC puro e os compósitos a base de alumina contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, sinterizados entre 1300 e 1600°C.

Tabela 5.1. Dados de porosidade, densidade aparente, absorção de água, retração linear e porosidade.

Amostra	ZPEC (%)	Densidade (g/cm ³)	Absorção de água (%)	Retração linear (%)	Porosidade (%)
Al ₂ O ₃ – 1300°C	0	3,40	7,730	1,39	30,1
25 – 1300°C	25	4,12	9,600	1,30	30,8
30 – 1300°C	30	4,23	8,200	1,30	30,7
35 – 1300°C	35	4,36	7,700	1,30	30,5
ZPEC – 1300°C	100	6,00	0,074	18,3	0,50
Al ₂ O ₃ – 1500°C	0	3,52	0,027	16,3	0,10
25 – 1500	25	4,19	0,026	16,4	0,09
30 – 1500	30	4,28	0,022	16,9	0,09
35 – 1500	35	4,47	0,020	17,2	0,09
ZPEC – 1500°C	100	6,04	0,026	20,1	0,10
Al ₂ O ₃ – 1600°C	0	3,59	0,027	18,1	0,09
25 – 1600	25	4,22	0,015	18,2	0,07
30 – 1600	30	4,37	0,012	18,7	0,06
35 – 1600	35	4,51	0,074	18,8	0,05
ZPEC – 1600°C	100	6,12	0,015	22,0	0,07

Através da análise da Figura 5.1, observa-se que para as amostras compostas por alumina pura, ZPEC puro e os seus compósitos, há um aumento na densidade aparente com o aumento da temperatura e, no caso particular dos compósitos, com o aumento do teor de ZPEC. Esse resultado é esperado, uma vez que a sinterização é um processo que leva a união das partículas às custas de redução da área superficial das partículas e desaparecimento de vazios provenientes dos métodos de conformação. A variação da densidade aparente considerando-se uma determinada composição não apresentou um valor significativo pois o método de

conformação utilizado, a prensagem isostática a frio, compacta de maneira bastante uniforme e eficiente os pós da matéria-prima, gerando poucos vazios na estrutura à verde.

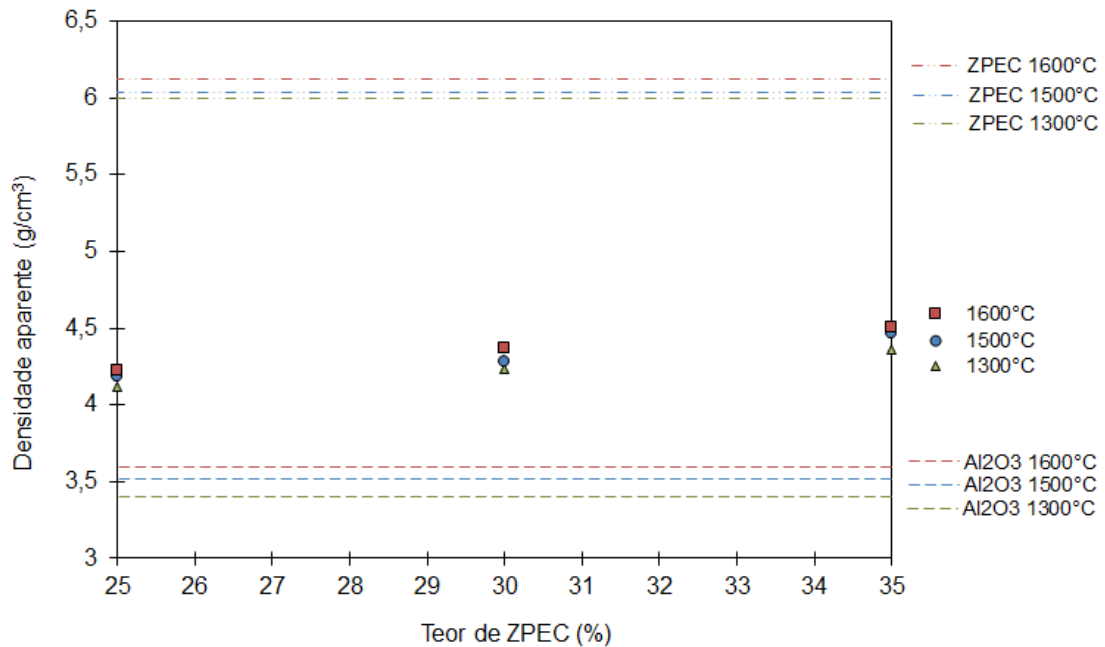


Figura 5.1. Densidade aparente dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro, e dos compostos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.

As densidades aparentes obtidas neste trabalho são semelhantes aos resultados da pesquisa de Naga *et al.* (2015), que utilizou Ta_2O_5 (0,12%vol. – 0,36%vol.) para dopar a ZTA e sinterizou os compostos entre 1500°C e 1650°C. Seus resultados variaram entre 3,3 g/cm³ e 4,2g/cm³. Os resultados também são comparáveis aos de Arab *et al.* que fez a estabilização parcial da ZTA com 3Y-TZP, entre 10% e 40% em peso e cuja densidade aparente dos compostos variou entre 3,25 g/cm³ e 4,5 g/cm³.

Corroborando estas observações, os resultados de gresificação dos compostos alumina-ZPEC são apresentados nas Figuras 5.2, 5.3 e 5.4. As curvas de gresificação, onde é expressa a relação entre a absorção de água e a retração linear de queima, permitem avaliar a condições de processamento e, portanto, pode ser de grande utilidade como um instrumento de controle de qualidade.

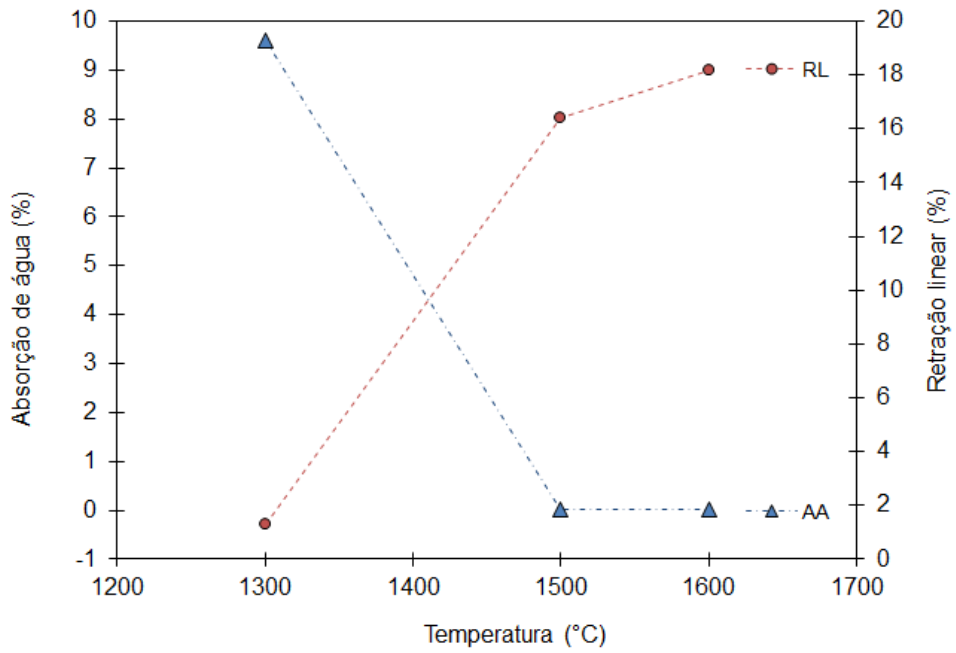


Figura 5.2. Curva de gresificação dos corpos-de-prova dos compósitos a base de alumina contendo 25% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.

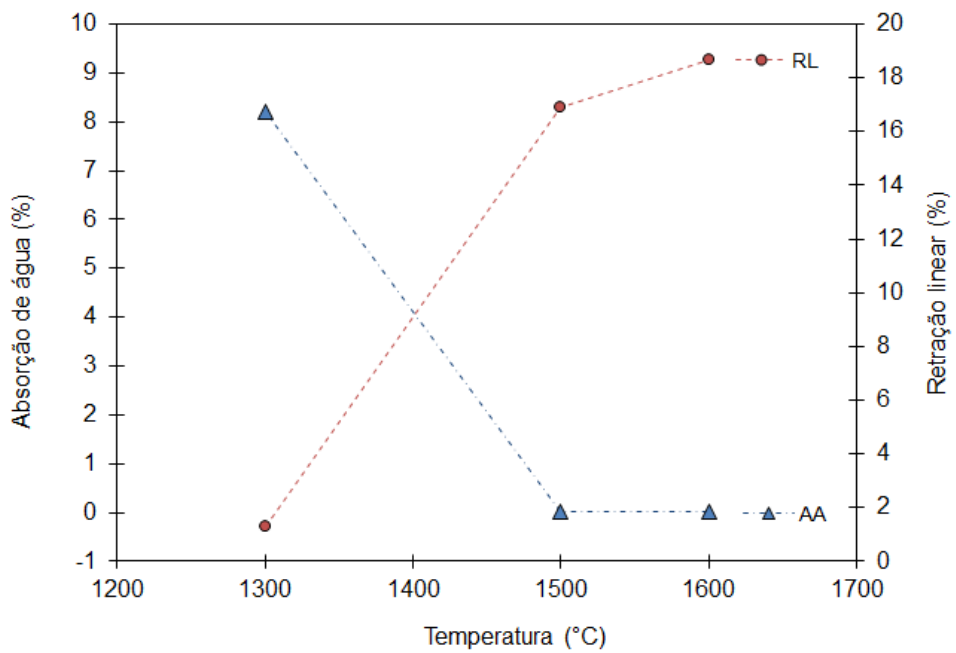


Figura 5.3. Curva de gresificação dos corpos-de-prova dos compósitos a base de alumina contendo 30% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.

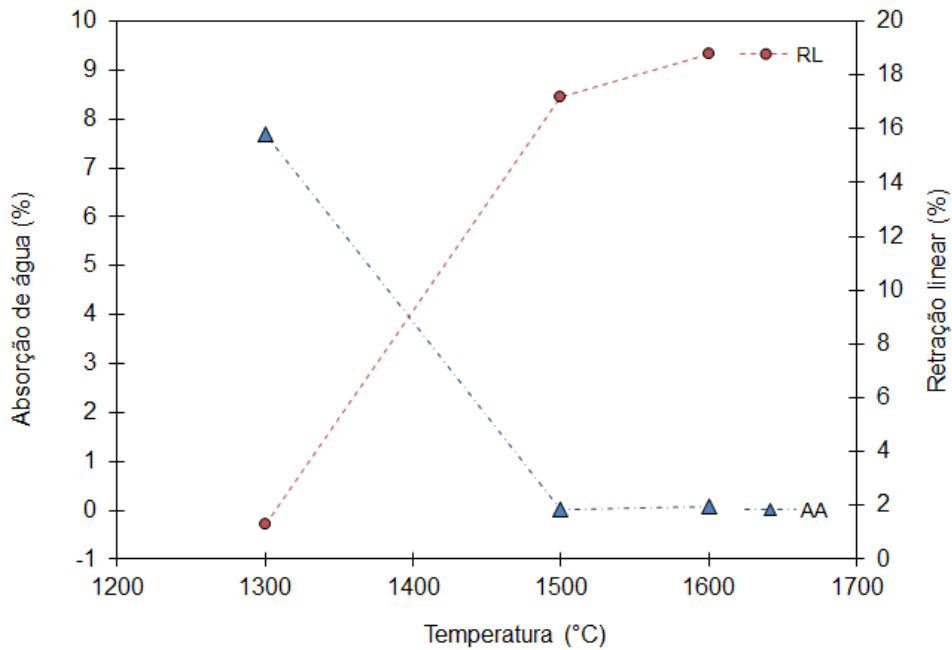


Figura 5.4. Curva de gresificação dos corpos-de-prova dos compósitos a base de alumina contendo 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.

A grau de sinterização dos corpos cerâmicos pode ser acompanhado através das medidas de retração linear de queima e da variação da porosidade aparente (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2002) confeccionando-se uma curva de gresificação. A absorção de água é o parâmetro utilizado normalmente nas curvas de gresificação para representar a porosidade aparente, uma vez que é através da presença de poros abertos que a água irá ser absorvida pela peça cerâmica (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2002).

O comportamento de gresificação dos compósitos com diferentes teores de ZPEC é muito semelhante entre si, isto é, em temperaturas de sinterização menores os corpos-de-prova apresentam a maior absorção de água, em torno de 8,5%, e uma menor retração linear, em torno de 1,3%. Com o avanço do processo de sinterização e o fechamento dos poros (redução da porosidade aparente, Figura 5.5) há uma queda na absorção de água, para valores muito próximos a zero e, uma retração linear na ordem de 18%.

A alumina pura apresentou um comportamento de gresificação muito semelhante aos dos compósitos, contudo os corpos-de-prova confeccionados com ZPEC puro não foram tão sensíveis às diferenças de temperaturas aplicadas. A absorção de água é praticamente nula em todas as temperaturas estudadas para este material, enquanto que a retração linear teve um

pequeno acréscimo com o aumento da temperatura, passando de 18,3 a 22%. Isso é um indicativo que as temperaturas acima de 1300°C são eficientes para ativação dos mecanismos que levam a sinterização do ZPEC.

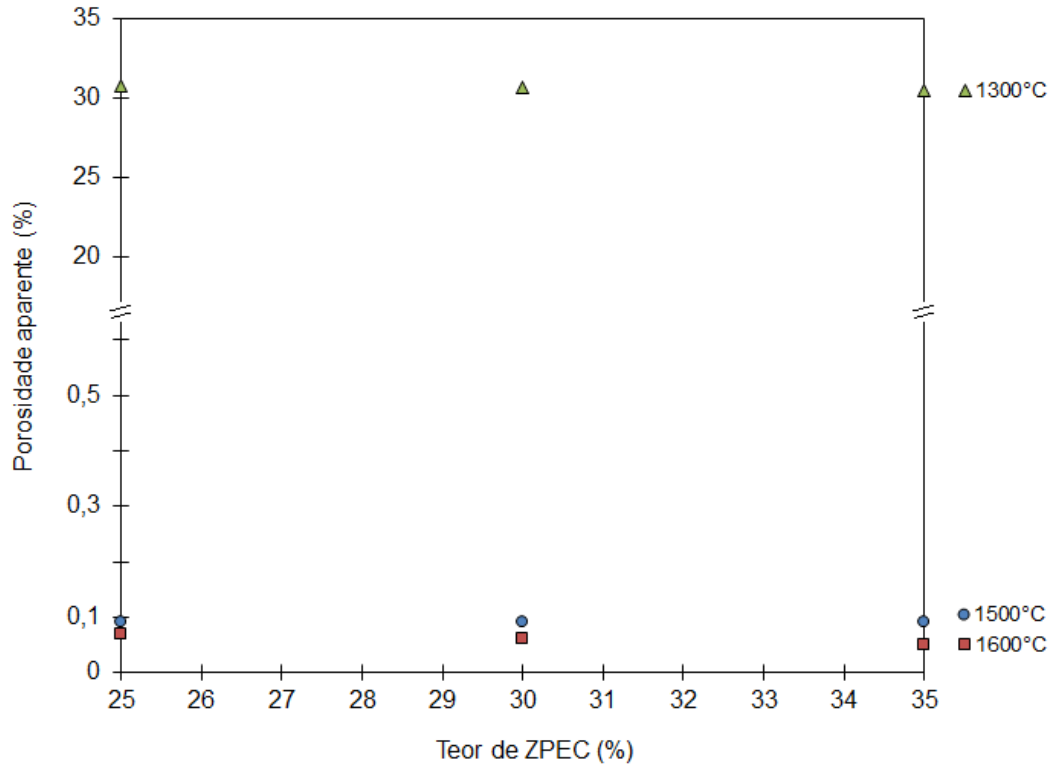


Figura 5.5. Porosidade aparente dos corpos-de-prova dos compósitos a base de alumina contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.

Considerando apenas o comportamento da porosidade aparente em uma temperatura determinada, Figura 5.5, observa-se que com o aumento do teor de ZPEC adicionado ao compósito, há uma aparente diminuição na porosidade. Esse comportamento foi também identificado nos trabalhos de Naga *et al.* (2015) e A. Arab *et al.* (2015). Esse fenômeno pode estar associado a melhor sinterabilidade do ZPEC, que ao ser adicionado em teores crescentes, influi de maneira positiva na sinterização do compósito a base de alumina.

Utilizando-se uma temperatura de sinterização de 1300°C, os compósitos apresentaram valores de absorção de água, retração linear e porosidade aparente muito semelhantes aos valores determinados para os corpos-de-prova de alumina pura. Isso pode ser justificado pela presença majoritária de alumina nos compósitos e, considerando que a alumina inicia seu processo de sinterização em temperaturas muito superiores a 1300°C, a adição de ZPEC nas

proporções selecionadas não agiu como um aditivo de sinterização para a alumina nesta temperatura. Por outro lado, o efeito da adição de ZPEC à alumina se faz notar nestas propriedades, de maneira bastante significativa, a partir de 1500°C, quando os mecanismos de sinterização da alumina estão ativos. Observa-se que a partir desta temperatura os valores de absorção de água, porosidade aparente e retração linear são da mesma ordem de grandeza dos corpos-de-prova de ZPEC puro.

Os valores encontrados para densidade aparente mensurados neste trabalho são comparáveis aos obtidos por Arab *et al.* que realizaram a pesquisa com compósitos à base de Al₂O₃ reforçados com ítria, variando a concentração de 0 a 40%, sinterizados a 1600°C. Embora os compósitos pesquisados neste trabalho tenham sido reforçados com ZPEC, ou seja, foi utilizado zircônia reforçada com céria ao invés de ítria, os resultados de densidade foram também semelhantes aos obtidos por Naga *et al.*.

Os resultados obtidos para porosidade, entretanto, ficaram bastante distantes dos obtidos por Arab *et al.* e Naga *et al.*. Uma possibilidade é que por ter sido adicionado CeO₂ à ZrO₂, que é um aditivo de sinterização, a porosidade encontrada foi consideravelmente menor e a densidade maior que a encontrada pelos dois autores citados.

Considerando que houve uma variação na porosidade com o aumento da temperatura de sinterização, chegando a valores muito próximos à zero, estimou-se que com as concisões utilizadas atingiu valores de densidade muito próximos a densidade teórica. Determinando-se a densidade dos compósitos através da Equação 1 e, então, o % de densidade teórica dos compósitos através da Equação 3, observou-se, como apresentado na Figura 5.6, que mesmo nas condições de sinterização que proporcionaram uma porosidade aparente praticamente zero, não se obteve 100% da densidade teórica, possivelmente pela presença de poros fechados no interior do material.

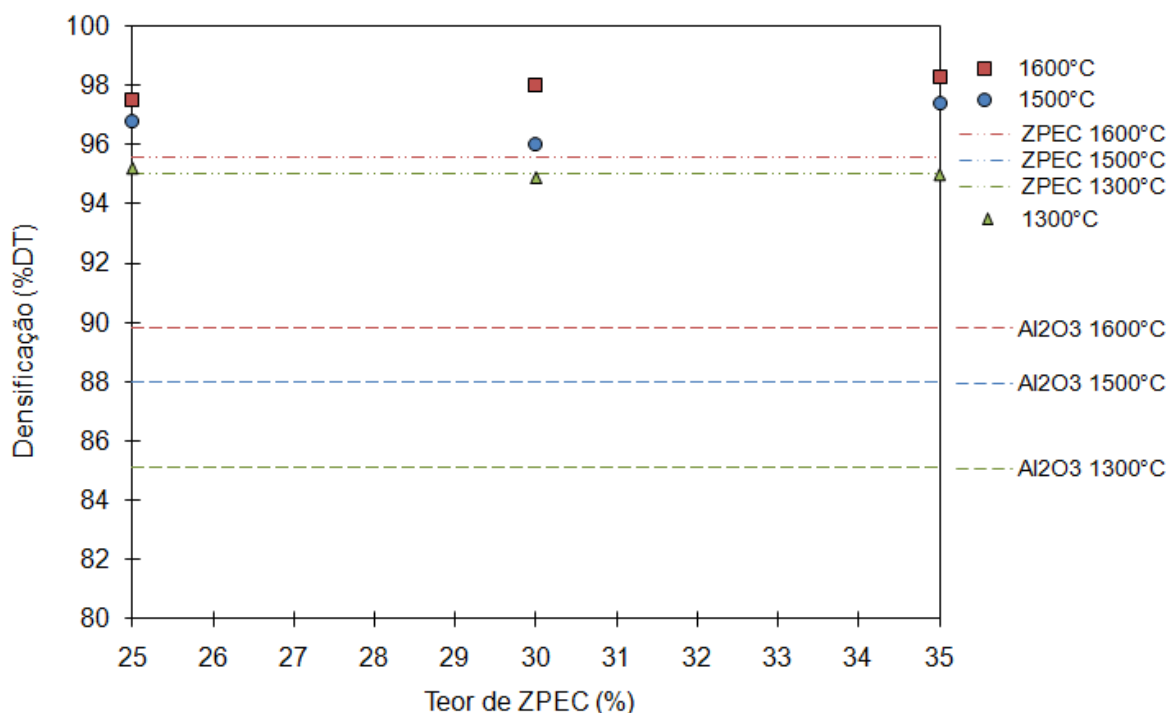


Figura 5.6. Percentual da densidade teórica (%DT) dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compostos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização

Porém a formulação de materiais compostos foi muito benéfica no processo de densificação, em especial ao se comparar com os resultados do % da densidade teórica da alumina pura, que foi de no máximo 89% para a temperatura de sinterização de 1600°C. Todos os compostos à base de alumina com ZPEC formulados atingiram mais de 95% da densidade teórica dos compostos, mesmo em temperaturas de 1300°C, superando inclusive as amostras de ZPEC puro, em especial para as formulações contendo 30 e 35% de ZPEC.

A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos nos ensaios de dureza Vickers para alumina pura, o ZPEC puro e os compostos a base de alumina contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, sinterizados entre 1300 e 1600°C.

Considerando-se apenas os compostos a base de alumina e ZPEC, pode ser observado na Tabela 5.2 que o aumento do teor de ZPEC, ou ainda, diminuição do percentual de Al₂O₃, acarreta um aumento na dureza dos compostos, ao contrário do que é relatado geralmente na literatura. Entretanto, a leitura de trabalhos como o de Kumar *et al.*, Park *et al.* e Rejab *et al.* traz informações que podem justificar estes resultados. Nestes trabalhos foram acrescentadas

diferentes quantidades de CeO₂ em Al₂O₃ e foi evidenciado o aumento no valor da dureza dos materiais analisados por interferência do aumento na quantidade de CeO₂ nos compósitos. A proposta é que o CeO₂ teria agido como um aditivo de sinterização e por este motivo aumentou a densificação dos materiais analisados elevando assim, os valores de dureza dos compósitos.

Tabela 5.2. Dureza Vickers dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.

Compósito	% ZPEC	Dureza Vickers (HV)
Al ₂ O ₃ – 1300°C	0	1.110,6
25 – 1300°C	25	939,1
30 – 1300°C	30	949,8
35 – 1300°C	35	1.012,8
ZPEC – 1300°C	100	908,6
Al ₂ O ₃ – 1500°C	0	1.735,4
25 – 1500	25	1.571,1
30 – 1500	30	1.597,3
35 – 1500	35	1.630,0
ZPEC – 1500°C	100	1.222,6
Al ₂ O ₃ – 1600°C	0	1.760,7
25 – 1600	25	1.595,2
30 – 1600	30	1.744,1
35 – 1600	35	1.840,3
ZPEC – 1600°C	100	1.320,1

Além disso, Naga *et al.* mostra que a adição de terras raras em cerâmicos a base de Al₂O₃ pode controlar o crescimento de grãos da estrutura, também contribuindo para que a dureza dos compósitos apresente o comportamento apresentado neste trabalho. Naga *et al.* mostram em sua pesquisa que a tendência de crescimento anisotrópico dos grãos de alumina é resultado da segregação preferencial dos íons de terras raras nos planos basais (0001) nos contornos de grão da Al₂O₃, e isso propicia o aumento da dureza dos materiais. Cabe salientar

que a carga utilizada nos ensaios de Abden *et al.* e Naglieri *et al.* não foi a mesma utilizada neste trabalho, porém está dentro da faixa em que, conforme Nastic *et al.*, não há interferência relevante da carga em relação ao tamanho da indentação permitindo, desta forma a comparação entre os valores de dureza Vickers obtidos em cada uma destas pesquisas é válido.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.7, os valores de dureza tanto da Al_2O_3 pura, do ZPEC puro e dos compósitos foram significativamente influenciados pela temperatura de sinterização. De fato, analisando em conjunto com este resultado os dados de porosidade aparente (Figura 5.5) observa-se de maneira geral, quanto menor a porosidade do compósito maior a dureza medida.

Chen *et al.* baseado nas pesquisas de Gurson, estudaram a relação entre a porosidade e a dureza de materiais cerâmicos. Para isso, realizaram sinterizações dos corpos-de-prova, de mesma composição, a temperaturas que variaram de 900 a 1200°C. Estes autores concluíram que quanto maior a porosidade no material menor a dureza e módulo de elasticidade. De acordo com seus trabalhos, uma menor porosidade está relacionada a uma maior densificação e que materiais de maior densidade apresentaram dureza mais elevada.

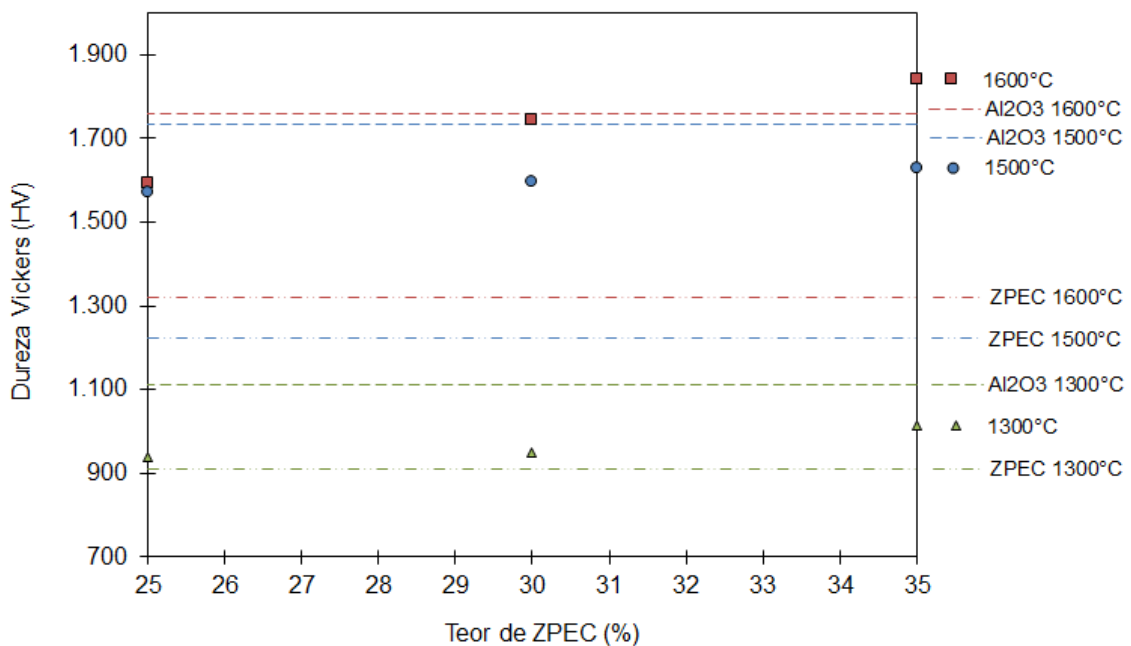


Figura 5.7. Dureza Vickers dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.

Realmente, a partir da análise comparativa entre a resistência mecânica à flexão em 4 pontos e a dureza Vickers, Figura 5.8, é 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. Em outros termos, é significante o aumento no valor da resistência mecânica com o aumento da densificação dos materiais.

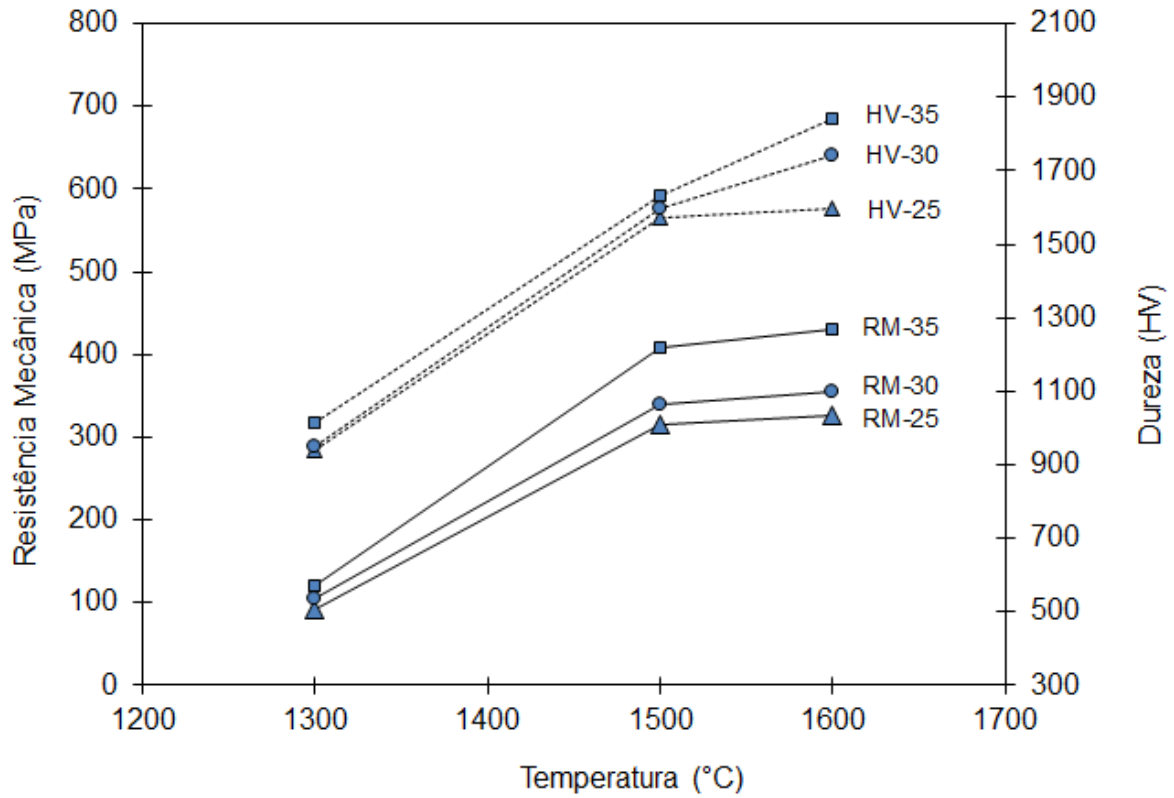


Figura 5.8. Relação entre a resistência mecânica à flexão em 4 pontos e a dureza Vickers dos corpos-de-prova dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.

A melhora na resistência mecânica dos compósitos fica ainda mais evidente quando os seus resultados são comparados aos da Al_2O_3 pura, Figura 5.9. Os maiores valores obtidos para as medidas de resistência mecânica foram os dos compósitos contendo 35% de ZPEC, os quais também apresentaram maiores valores de densidade e dureza. Este compósito obteve valor de resistência mecânica de aproximadamente 51% maior que o obtido para alumina pura.

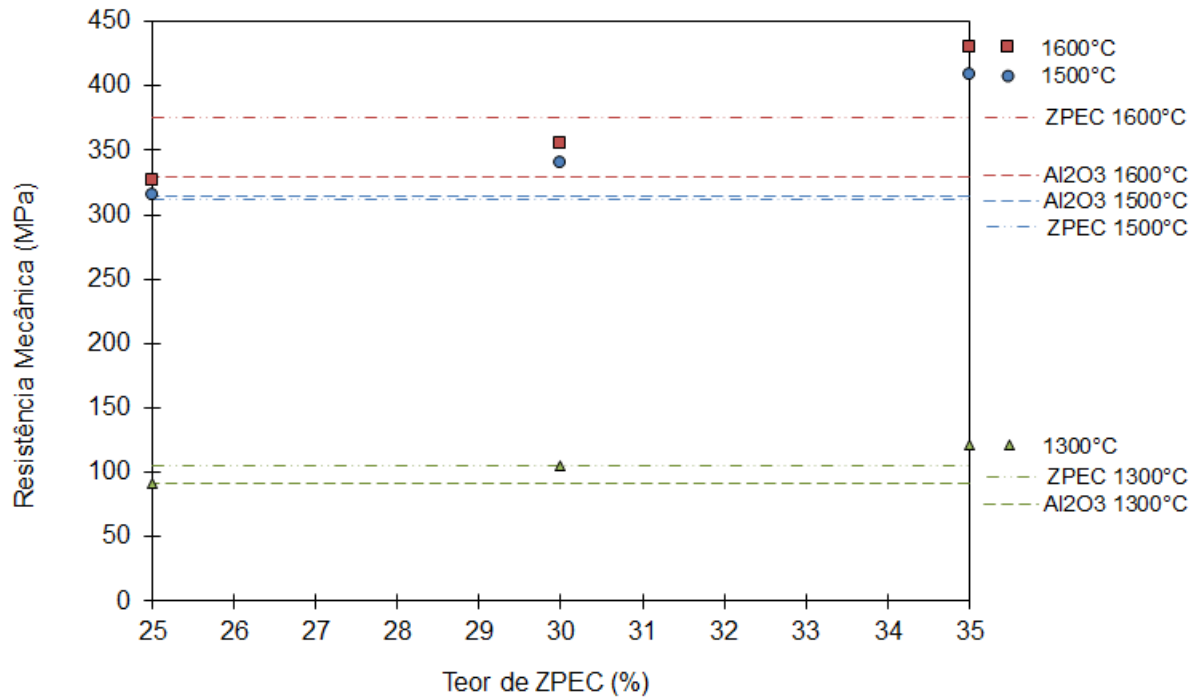


Figura 5.9. Resistência mecânica à flexão em 4 pontos dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC, em relação à temperatura de sinterização.

Segundo Naga *et al.*, o fator mais importante no aumento de resistência mecânica de materiais cerâmicos é a redução do tamanho de trincas e defeitos presentes no corpo do material processado. Para que isso seja possível, é preciso a obtenção de uma estrutura uniforme e densa, o que explica o resultado de aumento da resistência à flexão conforme a densidade do material aumenta e a porosidade diminui. Usar pós de alta pureza e baixa granulometria na composição do corpo-de-prova também colabora na elevação do valor desta propriedade, além de um controle mais rígido de processamento.

A tenacidade à fratura, K_{Ic} , é uma das propriedades mais importantes a ser determinada para materiais cerâmicos pois trata-se da medida da resistência de um material à propagação de uma trinca em peça que sofreu um pré-entalhe, de dimensões conhecidas e maior do que o possível defeito intrínseco do material. Entretanto, devido a sua medida ser extremamente dependente não apenas do material, mas principalmente do processamento conferido ao mesmo, esta medida ainda é alvo de muitas discussões e controvérsias.

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de IF (*Indentation Fracture*) e SENB (*Single Edge Notched Beam*). Este último já foi a técnica mais indicada e utilizada para a medida de tenacidade à fratura de cerâmicos tenacificados. Mesmo assim, continua a discussão sobre a aceitabilidade da aplicação desta norma para cerâmicas como as à base de zircônia. A própria norma não aconselha sua utilização para tais cerâmicas.

Em um primeiro momento, foi realizado o ensaio de determinação do K_{Ic} através da técnica IF, que utiliza um microdurômetro e as medidas das trincas originadas nas diagonais das edentações. Contudo, como indicam as imagens da Figura 5.10 não foram identificadas trincas nas diagonais das edentações em nenhuma das formulações propostas neste trabalho, utilizando-se a carga recomendada na literatura.

Utilizou-se então, a técnica SENB. Neste ensaio foram utilizados vinte corpos-de-prova de cada formulação de cada temperatura de sinterização. Os resultados obtidos através deste método estão expressos na Figura 5.11.

Na literatura não foram encontrados trabalhos em que tivessem sido investigadas composições iguais as deste trabalho. Entretanto, trabalhos como os de Rejab *et al.* e de Hassan *et al.* estudam materiais, também, à base de alumina com inserção de zircônia parcialmente estabilizada e ainda, com adição de um composto usado como aditivo. Estes autores avaliaram a variação da tenacidade à fratura frente ao aumento em massa, do aditivo utilizado em cada pesquisa, MgO e CeO₂ no trabalho de Rejab *et al.* e Nb₂O₅ no de Hassan *et al.*.

Os resultados obtidos por Rejab *et al.* foram entre 5,58 MPa.m^{1/2} e 6,59 MPa.m^{1/2} para materiais que foram sinterizados a 1600°C, com adição de CeO₂ e MgO em percentuais que variaram entre 0,5% a 7%. Já os valores encontrados por Hassan *et al.* foram entre 5,2 MPa.m^{1/2} e 6,2 MPa.m^{1/2} para compósitos sinterizados a 1650°C com variação de 0% a 0,61% em volume de Nb₂O₅. Tais valores são da mesma ordem de grandeza dos encontrados para as medidas de K_{Ic} dos compósitos estudados.

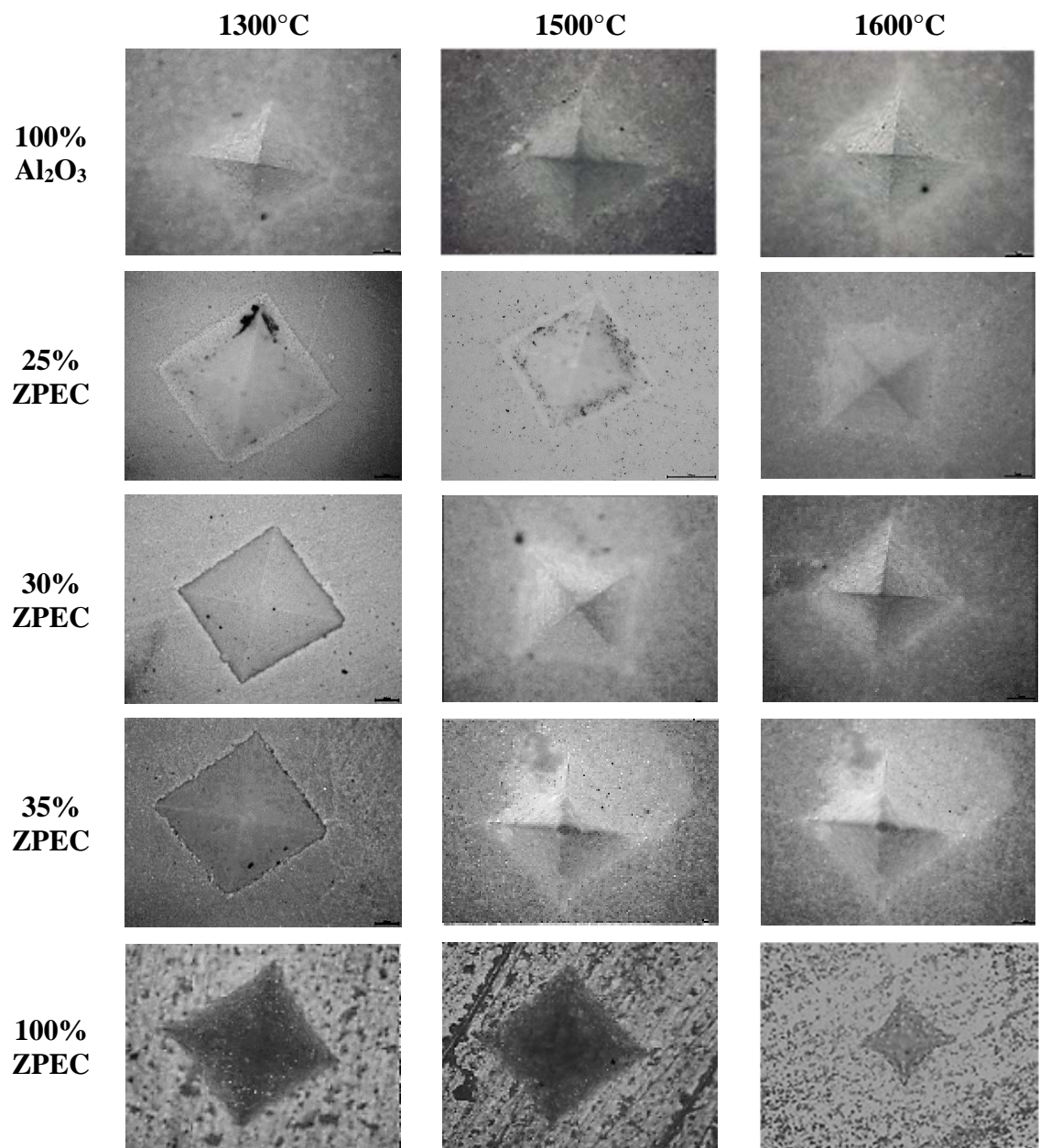


Figura 5.10. Endentações realizadas nos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC.

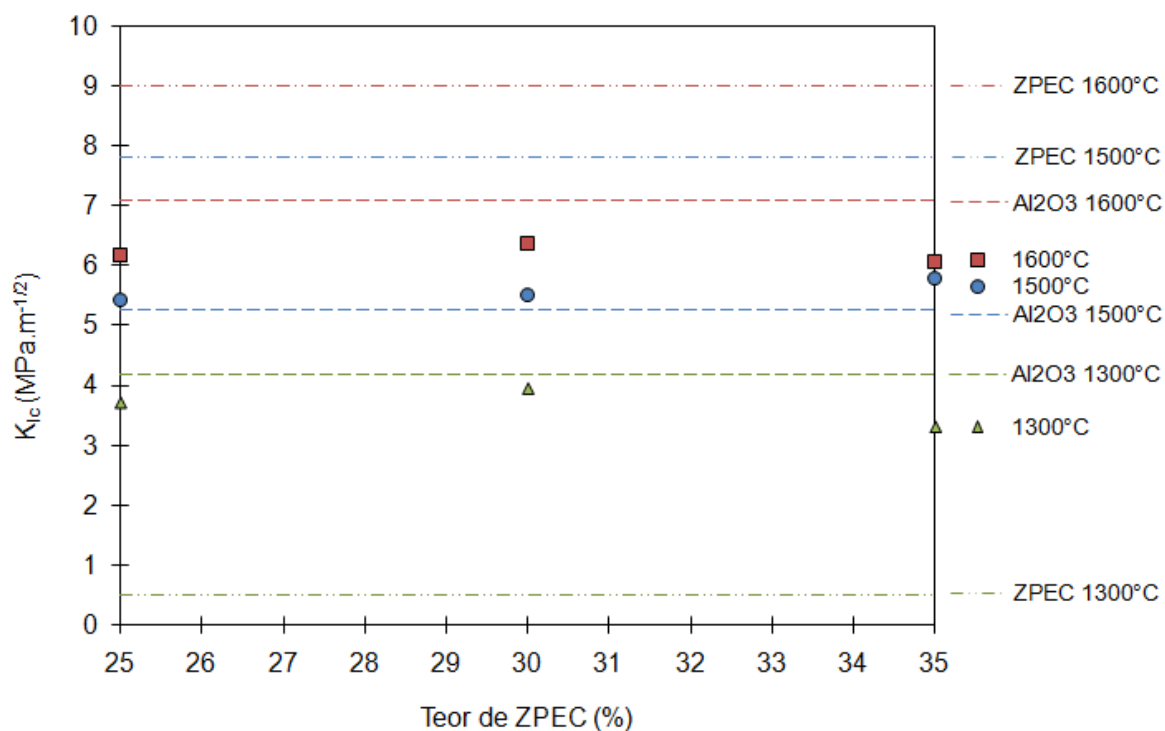


Figura 5.11. Tenacidade à fratura, K_{Ic} , dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC.

Com relação ao comportamento mecânico dos corpos de prova submetidos ao procedimento de choque térmico, pode ser observado nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13, para os compósitos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC respectivamente, que ocorreram maiores diminuições da resistência à flexão após o choque térmico para as amostras contendo 35% de ZPEC sinterizadas a 1500°C e, das amostras contendo 25% deste composto a 1600°C.

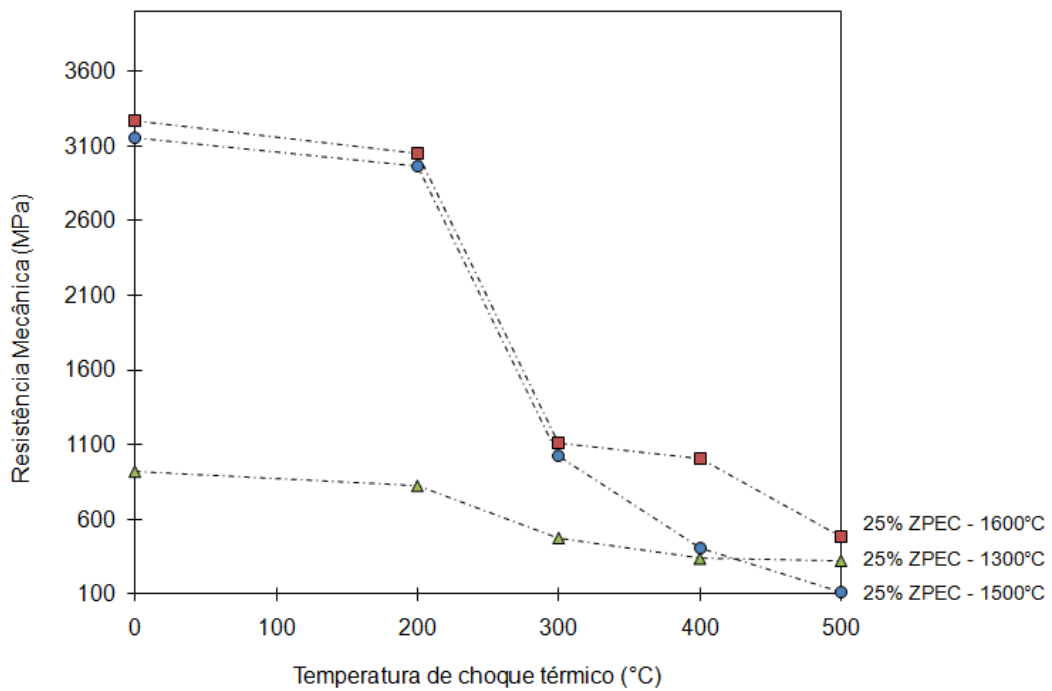


Figura 5.12. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova contendo 25% de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.

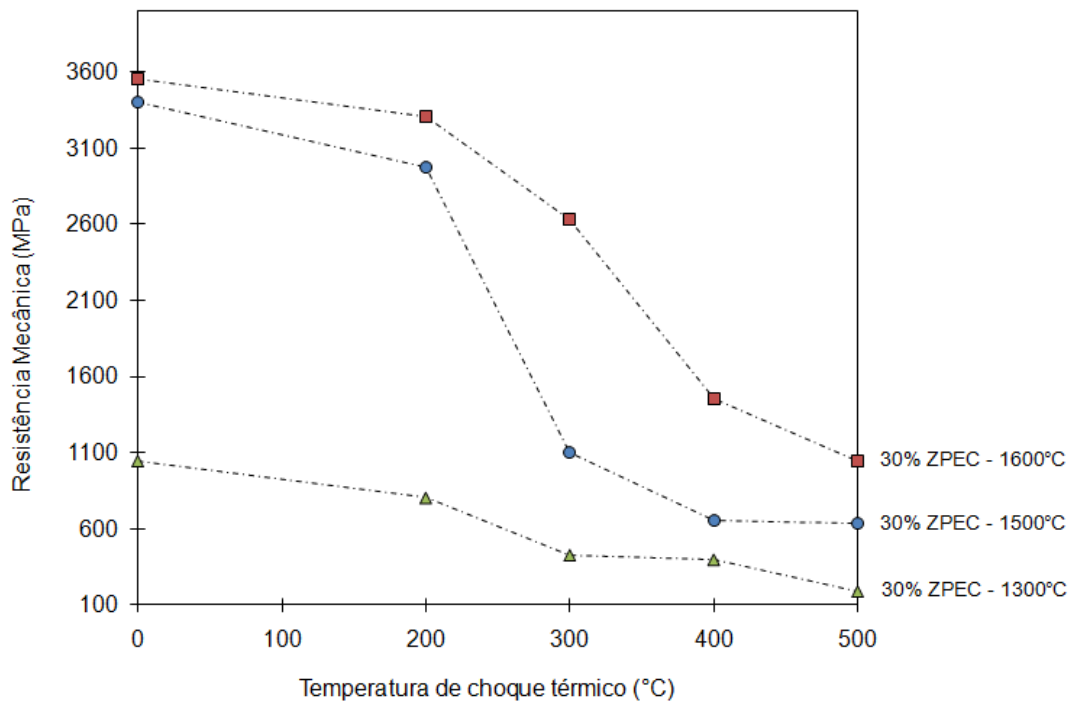


Figura 5.13. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova contendo 30% de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.

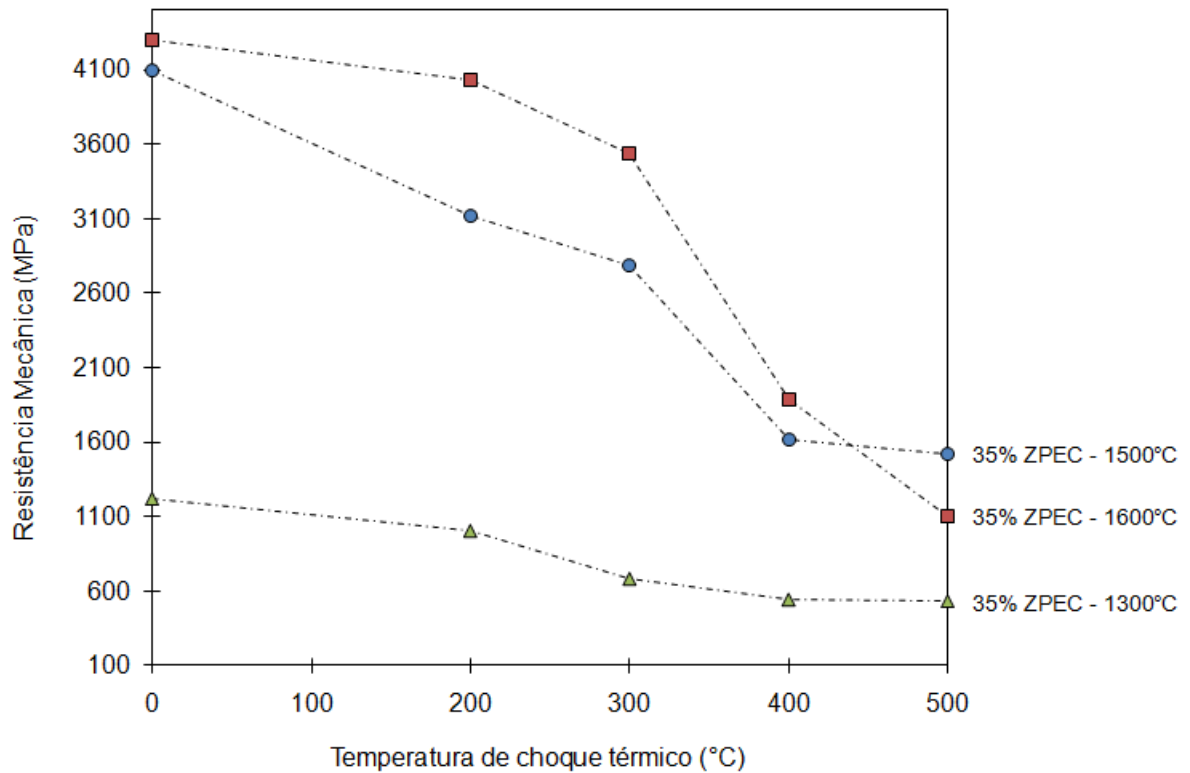


Figura 5.14. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova contendo 35% de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.

Para a temperatura de choque térmico de até 200°C, a resistência mecânica das peças para todas as formulações ensaiadas, inclusive para as amostras de alumina pura e ZPEC puro, Figuras 5.15 e 5.16 respectivamente, independente da temperatura de sinterização utilizada, não variou consideravelmente em relação à resistência mecânica da peça sem choque térmico.

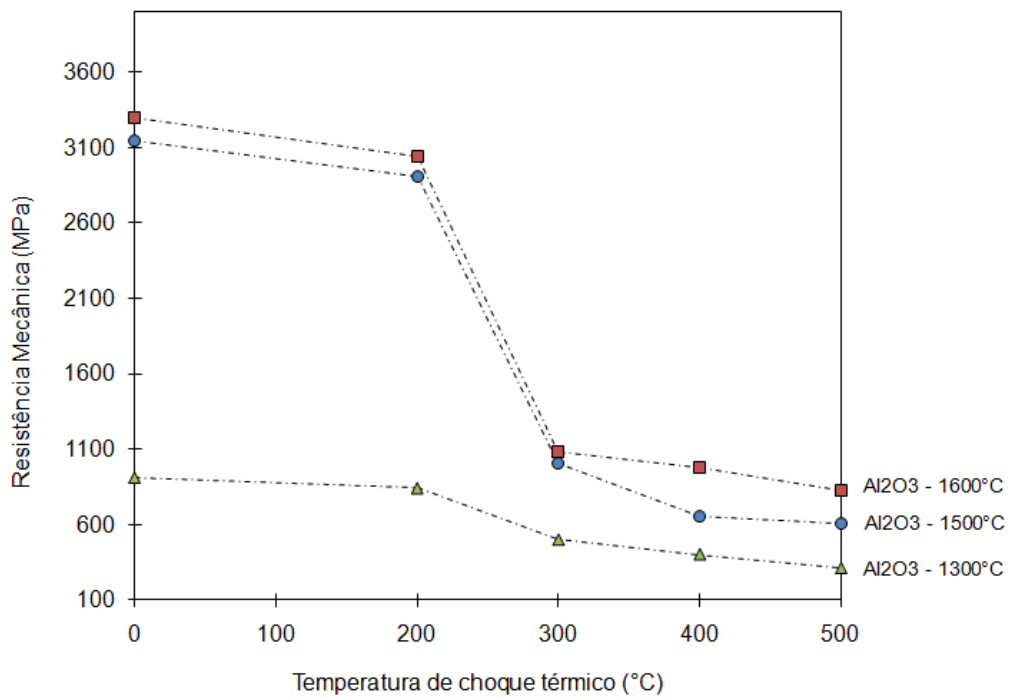


Figura 5.15. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova de alumina, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.

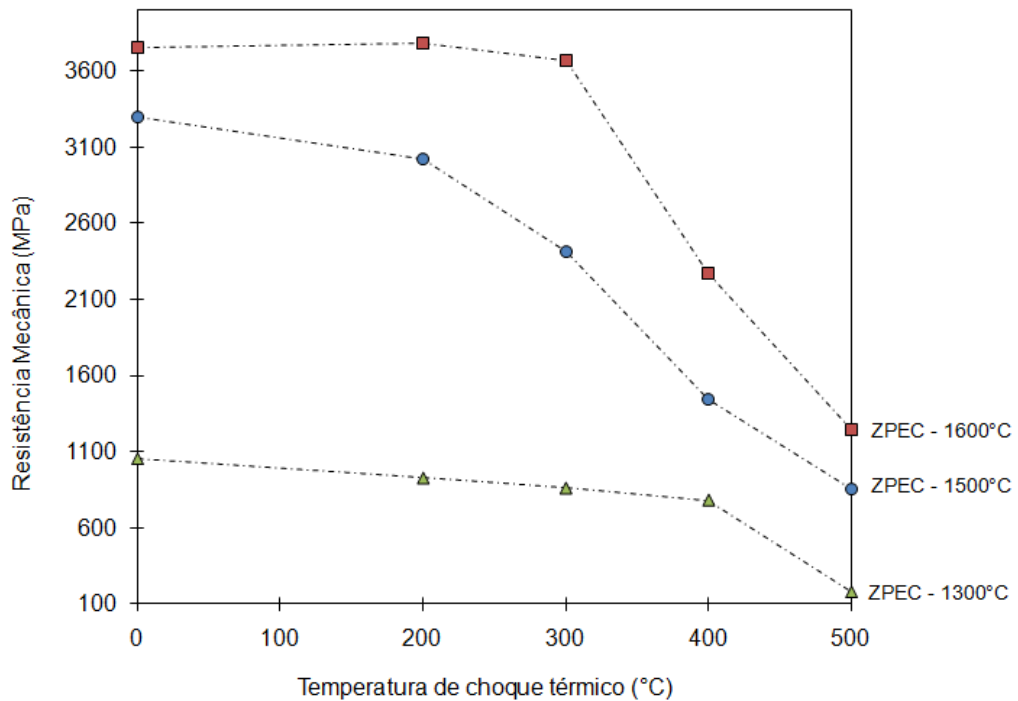


Figura 5.16. Resistência mecânica à flexão em função da temperatura de choque térmico para os corpos-de-prova de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.

É interessante observar que para as peças de ZPEC puro, há uma relação entre a sensibilidade ao choque térmico e a temperatura de sinterização (Figura 5.17). Quanto maior a temperatura de sinterização, menor a variação na resistência mecânica após o choque térmico. Isso pode ser atribuído, por exemplo, a maior porosidade aparente nas peças sinterizadas a 1300°C, que faz com que o material tenha mais defeitos que podem atingir o tamanho crítico, aumentando a probabilidade de falha com o choque térmico. Com o aumento da temperatura de sinterização, esta porosidade vai sendo gradualmente diminuída e com isso, há a redução na probabilidade de existência de defeitos que podem ser de tamanho crítico.

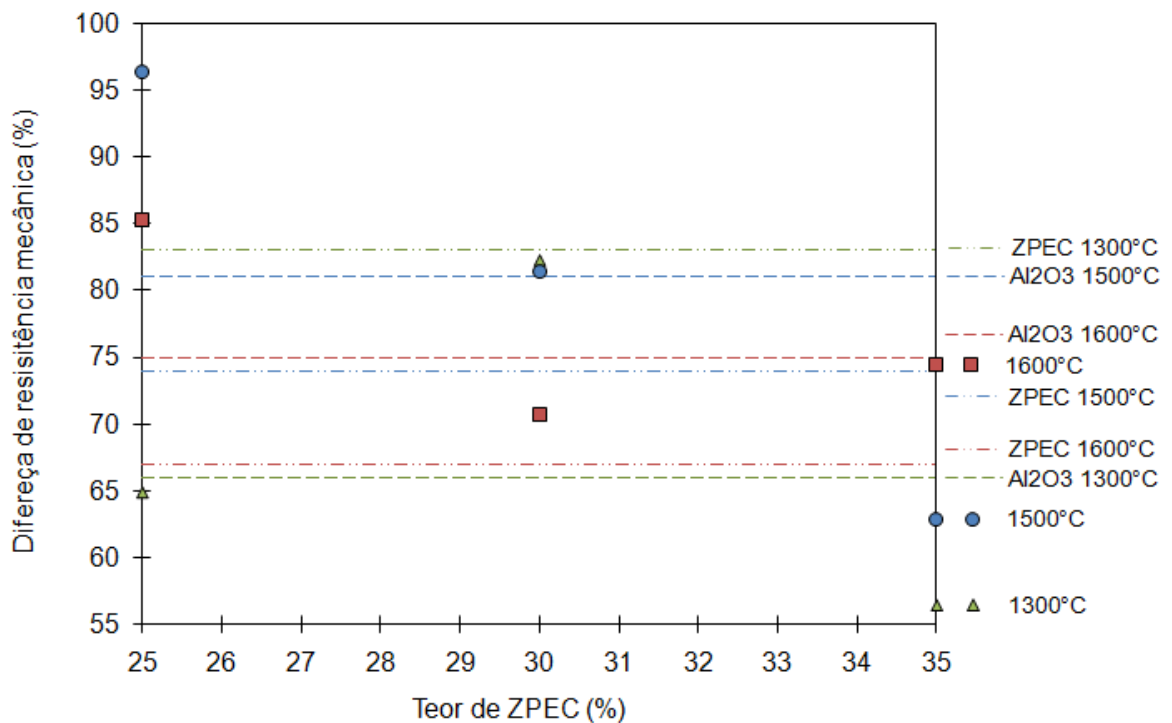


Figura 5.17. Diferença de resistência mecânica após choque térmico a 500°C para os corpos-de-prova de ZPEC, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.

Através da avaliação dos resultados apresentados na Tabela 5.3 e na Figura 5.18, a resistência ao desgaste por erosão partindo da amostra de Al₂O₃ pura até a de 35% de ZPEC, aumentou com o aumento do teor de ZrO₂ no compósito. Os maiores valores de resistência ao desgaste foram obtidos para as amostras de 100% ZPEC e 35% ZPEC, as quais apresentaram maior densidade e menor porosidade dentre as amostras investigadas.

De acordo com Fang *et al.* quando partículas rígidas impactam sobre a superfície de cerâmicas, uma deformação plástica é formada, e o corpo cerâmico absorve parte da energia cinética das partículas impactantes. Quando a energia cinética absorvida a partir das partículas atinge um valor crítico, ou a tensão de ruptura causada pelo impacto das partículas ultrapassa um determinado valor, trincas radiais e laterais são formadas na área de ataque das partículas causando perda de massa do material cerâmico.

Tabela 5.3. Taxa de erosão dos corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compósitos, sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C.

Compósito	% ZPEC	Taxa de erosão (cm³amostra/g erodente)
Al ₂ O ₃ – 1300°C	0	$1,00 \times 10^{-3}$
25 – 1300°C	25	$5,23 \times 10^{-3}$
30 – 1300°C	30	$4,30 \times 10^{-3}$
35 – 1300°C	35	$3,08 \times 10^{-3}$
ZPEC – 1300°C	100	$3,63 \times 10^{-5}$
Al ₂ O ₃ – 1500°C	0	$5,11 \times 10^{-4}$
25 – 1500	25	$5,03 \times 10^{-4}$
30 – 1500	30	$3,64 \times 10^{-4}$
35 – 1500	35	$1,99 \times 10^{-4}$
ZPEC – 1500°C	100	$3,26 \times 10^{-5}$
Al ₂ O ₃ – 1600°C	0	$1,12 \times 10^{-4}$
25 – 1600	25	$9,64 \times 10^{-5}$
30 – 1600	30	$6,86 \times 10^{-5}$
35 – 1600	35	$6,45 \times 10^{-5}$
ZPEC – 1600°C	100	$1,51 \times 10^{-5}$

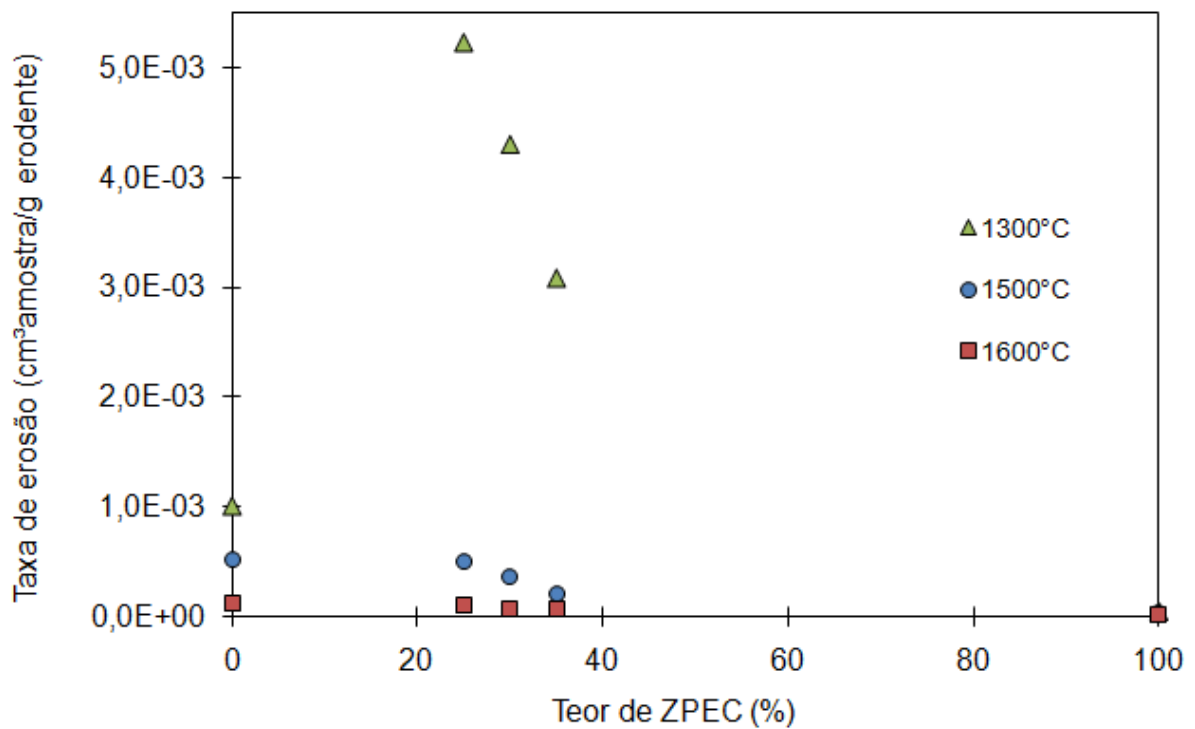


Figura 5.18. Taxa de erosão volumétrica para os corpos-de-prova de alumina pura, ZPEC puro e dos compostos contendo 25, 30 e 35% de ZPEC.

É possível observar a boa resistência ao desgaste da Al_2O_3 pura e do ZPEC puro, entretanto a tenacidade à fratura e resistência à flexão do ZPEC são superiores às da Al_2O_3 . Por este motivo é que se torna tão interessante o estudo destes compostos à base de alumina e ZPEC, que objetiva agregar as boas propriedades mecânicas do ZPEC ao custo mais baixo da Al_2O_3 .

Muitas técnicas vêm sendo estudadas na tentativa de aumentar a resistência ao desgaste de materiais cerâmicos. Uma destas técnicas é a adição de ZrO_2 na Al_2O_3 (ZTA). Nos trabalhos como os de Arab *et al.* e Nastic *et al.*, foi avaliado experimentalmente o desgaste de materiais como alumina e ZTA. O mecanismo de desgaste foi identificado como abrasão e arranchamento por trincamento inter e transgranular. Foi ainda observado que a resistência ao desgaste aumentou com o aumento do teor de zircônia adicionado até um valor ótimo, e para teores maiores que o ótimo se observou uma queda na resistência ao desgaste.

Neste trabalho, observou-se apenas o aumento da resistência ao desgaste com o aumento do teor de ZPEC. Nos trabalhos de Arab *et al.* e Nastic *et al.* o valor encontrado para valor

ótimo foi de 40% de zircônia, valor este que não chegou a ser utilizado na presente pesquisa, o que possivelmente justifica a observação do comportamento crescente da resistência ao desgaste.

Nos trabalhos disponíveis na literatura, foi avaliada também a relação entre duas propriedades da Al_2O_3 e ZTA, a dureza e a resistência ao desgaste, e se observou que tiveram como resultado o crescimento dos valores obtidos para resistência ao desgaste e decréscimo dos valores para a dureza. Entretanto, neste trabalho as duas propriedades tiveram aumento proporcionais conforme o teor de ZPEC foi aumentado.

Desta forma, pode-se dizer que ficou evidenciada a melhora da qualidade do material frente à resistência ao desgaste com o aumento do teor de ZPEC adiciona à cerâmicas a base de alumina. Segundo Arab *et al.*, uma combinação de redução do tamanho do grão e transformação de fase pode ter aumentado a resistência ao desgaste e a tenacidade dos materiais. De acordo com Rejab *et al.* microtrincas podem ter sido geradas pela expansão volumétrica durante a transformação de fase de tetragonal para monoclínica da zircônia durante o resfriamento pós sinterização, o que absorveria parte da energia de fratura.

6 CONCLUSÃO

Através da análise dos resultados dos ensaios realizados neste trabalho em compósitos alumina e ZPEC foi possível observar que a adição de ZPEC na alumina permitiu a produção de materiais com maiores densidades, resistência à flexão e tenacidade à fratura quando comparados aos valores para estas propriedades da alumina pura. Comparando-se com os resultados destes ensaios para as amostras compostas por ZPEC puro, observa-se que este material produziu os maiores valores.

Em relação à densidade aparente, os resultados foram crescentes em função do aumento do teor de ZPEC adicionado, atingindo por exemplo para o compósito com 35% de ZPEC, as densidades de 4,36; 4,47; e 4,51 g/cm³ quando sinterizados a 1300, 1500 e 1600°C, respectivamente. Os materiais produzidos a partir de Al₂O₃ pura apresentaram valores de densidade aparente sempre menores do que os compósitos, para qualquer temperatura de sinterização e, em contrapartida, as amostras de ZPEC puro apresentaram as maiores densidades aparentes.

O comportamento de gresificação das amostras compostas por alumina pura e dos compósitos com diferentes teores de ZPEC foi muito semelhante entre si, isto é, em temperaturas de sinterização menores os corpos-de-prova apresentam a maior absorção de água, em torno de 8,5%, e uma menor retração linear, em torno de 1,3%. Com o avanço do processo de sinterização e o fechamento dos poros há uma queda na absorção de água, para valores muito próximos a zero e, uma retração linear na ordem de 18%. Porém, os corpos-de-prova confeccionados com ZPEC apresentaram absorção de água praticamente nula em todas as temperaturas estudadas para este material, enquanto que a retração linear teve um pequeno acréscimo com o aumento da temperatura, passando de 18,3 a 22%

A resistência mecânica à flexão em quatro pontos apresentou um aumento progressivo com o percentual de ZPEC adicionado aos compósitos. Observou-se um aumento da resistência mecânica e da dureza Vickers com o aumento da temperatura de sinterização, bem como uma diminuição da porosidade aparente.

Em relação à tenacidade a fratura, não houve aumento em relação a variação da quantidade de ZPEC adicionado à alumina, porém quanto maior a temperatura de sinterização, maior o valor de K_{Ic} das amostras. As amostras compostas por ZPEC puro sinterizadas a 1500

e 1600°C obtiveram os maiores valores de K_{Ic} , enquanto que a amostra de ZPEC puro sinterizado a 1300°C obteve o menor valor, ao se comparar o conjunto de todas as formulações.

As amostras de alumina pura e dos compósitos sinterizados nas diferentes temperaturas tem duas temperaturas críticas de choque térmico acima de 200°C. Porém, a amostra de ZPEC puro sinterizada a 1300°C tem sua temperatura crítica acima de 400°C e a amostra sinterizada a 1600°C, acima de 300°C.

A taxa de erosão, propriedade de relevância no setor industrial, se mostrou decrescente com o aumento da adição de ZPEC na alumina. A temperatura de sinterização influencia na taxa de erosão. Quanto maior a temperatura de sinterização, menor a taxa de erosão, para qualquer uma das formulações estudadas. A amostra de ZPEC puro possui as menores taxas de erosão, para qualquer temperatura de sinterização.

A elevada resistência à flexão e resistência à abrasão apresentada pela cerâmica ZPEC, permite o emprego destes materiais na área industrial onde há ambientes severos de processamento. Entretanto, devido ao seu alto valor econômico, o uso de peças produzidas com 100% deste material fica inviabilizado para uso industrial. Por este motivo estudou-se e foi verificada a possibilidade do uso de compósitos à base de alumina para este mesmo fim com resultados satisfatórios.

Para trabalhos futuros, há a intenção de estudar compósitos com maiores teores de ZPEC e a influência de diferentes técnicas de sinterização, uma vez que se observou a relevância desta etapa do processamento dos materiais frente as propriedades físicas e mecânicas.

7 REFERÊNCIAS

ABDEN, M. J.; AFROZE, J. D.; MAMUN, M. A.; HAQUE, M. M.. Microstructure and mechanical properties of ZrO₂-40 wt% Al₂O₃ composite ceramics. *Materials Express*, v. 4, n. 4, 317-323, 2014.

ABREU, S. L.. Caracterização e Dispersão em Meio Aquoso da Alfa - Alumina com Tamanho de Partícula Submicrométrica e Nanométrica. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2011.

ARAB, A.; AHMAD, Z.A.; AHMAD, R.. Effects of yttria stabilized zirconia (3Y-TZP) percentages on the ZTA dynamic mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 50, 157-162, 2015.

ASTM. ASTM COMPASS. Disponível em:

<http://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?E384+11e1>. Acesso em: 12 jan. 2016.

AZEGGAGH, N.; JOLY-POTTUZ, L.; CHEVALIER, J.; OMORI, M.; HASHIDA, T.; NÉLIAS, D.. Indentation strength of silicon nitride ceramics processed by spark plasma sintering technique. *Materials Science And Engineering: A*, v. 644, 159-170, 2015.

BARBIERI, R.A.. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão. 2011. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), UCS, Caxias do Sul, 2011.

BERNI, M., LOPOMO, N., MARCHIORI, G., GAMBARDELLA, A., BOI, M., BIANCHI, M., VISANI, A., PAVAN, P., RUSSO, A., MARCACCI, M.. Tribological characterization of zirconia coatings deposited on Ti6Al4V components for orthopedic applications. *Materials Science And Engineering: C*, v. 62, 643-655, 2016.

BERTOLINI, M.S.; ALMEIDA, D.H.; MACEDO, L.B.; ICIMOTO, F.H.; FERRO, F.S.; CHRISTOFORO, A.L.; LAHR, A.R.. Emprego de resina epóxi em vigas danificadas de madeira de *Pinus elliottii*. *Ambiente Construído*, v. 14, n. 3, 121-129, 2014.

BERUTTI, Felipe Amorim. Aplicação de Métodos de Ultra-Som para Avaliação e Caracterização da Microestrutura de Materiais Cerâmicos à Base de Alumina e sua Associação com Propriedades Mecânicas. 2004. 167 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Cap. 90610270

BRAGA, Instituto Newton. Densidade da Água em Diversas Temperaturas. Disponível em: <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/almanaque/421-densidadeda-agua-em-diversas-temperaturas.html>>. Acesso em: 07 jan. 2015.

BUYUKAKSOY, A.; BIRSS, V.I.. Highly active nanoscale Ni - Yttria stabilized zirconia anodes for micro-solid oxide fuel cell applications. *Journal Of Power Sources*, v. 307, 449-453, 2016.

CALLISTER, W.D. Jr.. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 5. ed. LTC. Rio de Janeiro, 2008. Cap. 13, p. 265-279.

CAMERINI, R.V.. Desenvolvimento de Compósitos Cerâmicos Laminares à Base de Alumina e Zircônia. 2013. 95 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), UFRGS, Porto Alegre, 2013.

CASELLAS, D.; NAGL, M.M.; LLANES, L.; ANGLADA, M.. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 143-144, 148-152, 2003.

CASTRO, C. A. F.. Resistência ao desgaste abrasivo das sapatas de trator de esteira após processos de recuperação. 73f. 2010. Dissertação (Mestrado), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

CHEN, Z.; WANG, X.; ATKINSON, AL.; BRANDON, N.. Spherical indentation of porous ceramics: Elasticity and hardness. *Journal of The European Ceramic Society*, v.36, n. 6, 1435-1445, 2016.

CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons-MIT, 1997.

CHOI, S.R.; BANSAL, N.P.. Mechanical behavior of zirconia/alumina composites. *Ceramics International*, v. 31, n. 1, 39-46, 2005.

COELHO, A.C.V.. Avaliação Crítica de Pesquisas Realizadas no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos (Impsol) Sobre Hidróxidos e Óxidos de Alumínio, São Paulo, 2008, 369p. Tese (Livre Docente). Universidade de São Paulo.

De AZA, AH; CHEVALIER, J, FANTOZZI G.. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials*, v. 23, 937-45, 2002.

DI MONTE, R.; KAŠPAR, J.. Nanostructured CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 6, p. 633-648, 2005.

DIAS, M. C. F.. Sinterização, microestrutura e condutividade elétrica da céria-gadolínia com adições de SrO, TiO₂ e SrTiO₃. 2013. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Ipen, São Paulo, 2013.

DIAS, A.M.S.; MIRANDA, J.S.; GODOY, G.C.. Avaliação da tenacidade à fratura através do ensaio de indentação em pastilhas de metal duro. *Matéria (Rio J.)*, [s.l.], v. 14, n. 2, p.869-877, ago. 2009.

ESCRIBANO, V.S.; LÓPEZ, E.F.; PANIZZA, M.; RESINI, C.; AMORES, J.M.G.; BUSCA, G.. Characterization of cubic ceria-zirconia powders by X-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy. *Solid State Sciences*, v. 5, n. 10, 1369-1376, 5, 2003.

FABIJANIĆ, A.T.; FRANZ, M.; ALAR, Ž.. Influential factors on hardness uniformity of Vickers hardness blocks for high hardness range. *Measurement*, [s.l.], v. 78, p.358-365, jan. 2016.

FERREIRA, R.. Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada. 2011. 53 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FORTUNA, J., DE BIASI, L. H., MARQUES, J. A., MARTINS, J. C., & DOMINGUINI, L. "Processo Bayer de obtenção de alumina como ferramenta para o ensino de conceitos de estequiometria." XVI ENEQ/X EDUQUI-ISSN: 2179-5355, 2013.

FUJIMOTO, T. G.; MUCCILO, E.N.S.. Efeito da adição de silicato de lítio na densificação da zircônia- ítria. Anais do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 2768-2777, 2013.

GALLAGHER, P.K.. Chemical Synthesis, Department of Chemistry and Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Engineered Materials Handbook, vol 4, Ceramic and Glasses, 52-64, 1991.

GHARAGOZLOU, Y.. Instron. Disponível em: <<http://www.instron.us/en-us/our-company/library/test-types/hardness-test/knoop-test>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

GONG, J.; WANG, J.; GUAN, Z.. A comparison between Knoop and Vickers hardness of silicon nitride ceramics. Materials Letters, v. 56, n. 6, 941-944, 2002.

GURSON, A. L.. Continuum Theory of Ductile Rupture by Void Nucleation and Growth: Part I-Yield Criteria and Flow Rules for Porous Ductile Media. J. Eng. Mater. Technol., v. 99, n. 1, 2-15, 1977.

GAO, Y.; GUAN, L.; WANG, T.; LIU, S.. A novel IFOG Allan variance coefficients real-time detection method with temperature variation in moorage. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, v. 126, n. 19, 2184-2189, 2015.

HEIMANN, R. B.. Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, 576 p.

HUANG, B. X.; CHANDA, A.; STEINBRECH, R.W.; MALZBENDER, J.. Indentation strength method to determine the fracture toughness of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. J Mater Sci, v. 47, n. 6, 2695-2699, 2011.

KERN, F.; PALMERO, P.; MARRO, F.G.; MESTRA, A.. Processing of alumina-zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance. Ceramics International, v. 41, n. 1, 889-898, 2015.

KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T.. Development of alumina-ceria ceramic composite cutting tool. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 22, n. 1, 17-20, 2004.

LI, Y.; KIM, H.; KOH, Y.. Improving the surface hardness of zirconia toughened alumina (ZTA) composites by surface treatment with a boehmite sol. Ceramics International, v. 38, n. 4, 2889-2892, 2012.

LUCCHESI, M. M.. Nucleação e Crescimento de Filmes de Diamante em Substratos de Zircônia Parcialmente Estabilizada. 92 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

LUGHI, V.; SERGO, V.. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials*, v. 26, 807-820, 2010.

MANGALARAJA, R.V; CHANDRASEKHAR, B.K; MANOHAR, P.. Effect of ceria on the physical, mechanical and thermal properties of yttria stabilized zirconia toughened alumina. *Materials Science And Engineering: A*, v. 343, n. 1-2, 71-75, 2003.

MARQUES, C. M.. Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e a quente em materiais cerâmicos à base de alumina. 170 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais), UFRGS, Porto Alegre, 2006.

MATHERS, G.. Hardness Testing Part 1. Disponível em: <<http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074/>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

MELO, F. C. L.. Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina. 1989. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais), UFSCar, São Carlos, 1989.

MILANI, R.. Nitretação a plasma de zircônia parcialmente estabilizada. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), UCS, Caxias do Sul, 2009.

MOHALLEM, D.F.. Avaliação do coeficiente de variação como medida da precisão em experimentos com frangos de corte. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v. 60, n. 2, 449-453, 2008.

MORAES, M.C.C.S.; BENEVIDES, E.; DUAILIBI, C.N.; OLIVEIRA, L.G.. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. *Mat. Res.*, v. 7, n. 4, 643-649, 2004.

MUCCILLO, E.N.S.. Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão. *Cerâmica*, v. 54, 129-144, 2008.

NAGA, S.M.; HASSAN, A.M.; AWAAD, M.. Physical and mechanical properties of Ta₂O₅ doped zirconia-toughened alumina (ZTA) composites. *Ceramics International*, v. 41, n. 5, 6248-6255, 2015.

NAGA, S.M.; ABDELBARY, E.M.; AWAAD, M.; EL-SHAEL, Y.I.; ABD-ELWAHAB, H.S.. Effect of the preparation route on the mechanical properties of Yttria-Ceria doped Tetragonal Zirconia/Alumina composites. *Ceramics International*, v. 39, n. 2, 1835-1840, 2013.

NAGLIERI, V.; PALMERO, P. MONTANARO, L.; CHEVALIER, J.. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties. *Materials*, v. 6, n. 5, 2090-2102, 2013.

NASTIC, A.; MERATI, A.; BIELAWSKI, M.; BOLDUC, M.; FAKOLUJO, O.; NGANBE, M.. Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness, Hardness and Toughness of Zirconia Toughened Al₂O₃ and SiC Armor. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 31, n. 8, 773-783, 2015.

OIKAWA, M. H.; BIANCHI, E.C.; DESTRO, R.S.; SOUSA, R.M.; CANARIM, R.C.; SIMÕES, R.P.; AGUIAR, P.R.. Cerâmicas avançadas no processo de retificação cilíndrica externa de mergulho com rebolos diamantados com a técnica da mínima quantidade de lubrificação e refrigeração otimizada. *Cerâmica*, v. 57, n. 343, 263-273, 2011.

OLIVEIRA, A.A.R.; OLIVEIRA, J.E.; ORÉFICE, R.L.; MANSUR, H.S.; PEREIRA, M.M.. Avaliação das propriedades mecânicas de espumas híbridas de vidro bioativo/álcool polivinílico para aplicação em engenharia de tecidos. *Matéria*, v. 12, n. 1, 140-149, 2007.

OLIVEIRA, R.L.; MUNIZ, J.A.; ANDRADE, M.J.B.; REIS, R.L.. Precisão experimental em ensaios com a cultura do feijão. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 33, n. 1, p.113-119, 2009.

PARK, H; CHOI, G.. The electrical conductivity and oxygen permeation of ceria with alumina addition at high temperature. *Solid State Ionics*, v. 178, n. 33-34, 1746-1755, 2008.

PFEIFER, S.; DEMIRCI, P.; DURAN, R.; STOLPMANN, H.; RENFFTLIN, A.; NEMRAVA, S.; NIEWA, R.; CLAUSS, B.; BUCHMEISER, R.M.. Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, n. 3, 725-731, 2016.

PINTAÚDE, G.. Análise dos regimes moderado e severo de desgaste abrasivo utilizando ensaios instrumentados de dureza. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

QUINN, G.. Hardness Testing of Ceramics. Disponível em:

<<http://www.metallography.com/ceramics/ceramics.htm>>. Acesso em: 11 jan. 2016.

REJAB, N.A.; AZHAR, A.Z.A.; RATNAM, M.M.; AHMAD, Z.A.. The relationship between microstructure and fracture toughness of zirconia toughened alumina (ZTA) added with MgO and CeO₂. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 41, 522-530, 2013.

RIBEIRO, S.; ATÍLIO, I.; OLIVEIRA, M.R.; GARCIA, G.C.R.; RODRIGUES, J.A.. Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB. *Cerâmica*, v. 59, n. 350, 285-292, 2013.

ROSÁRIO, D.C. C.. Estudo da Influência dos Íons Mg²⁺ e Zr⁴⁺ na Transição da Fase Amorfo-Gama da Alumina. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), USP, São Paulo, 2012.

Sánchez-Muñoz, L.; Cava, S.S.; Paskocimas, C.A.; Cerisuelo, E.; Longo, E.; Carda, J.B.. Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. *Cerâmica*, v. 48, n. 308, 2002.

SANTOS, L.A.. Avaliação de Resistência ao Cisalhamento da Zircônia Após Diferentes Tratamentos de Superfície. 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Odontológicas Aplicadas), USP, Bauru, 2011.

SILVA, K. L. da. Obtenção de Nanocompósitos de Alumina - Zircônia para Aplicação como Biomaterial. 2011. 93 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SILVA, M.V.. Processamento e caracterização de cerâmica a base de alumina para uso em blindagem balística. 2013. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais), UFSC, Florianópolis, 2013.

SILVA, M.V.; FARIA, R. J.. Review: Efeito da Adição de Dopantes nas Propriedades do Beta - Al_2TiO_5 . 2014. 36 f. TCC (Graduação - Curso de Engenharia Química), Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

SILVA, M. V.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D.. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. *Cerâmica*, v. 60, n. 355, 323-331, 2014.

SOMMER, F.; LANDFRIED, R.; KERN, F.; GADOW, R.. Mechanical properties of zirconia toughened alumina with 10–24vol.% 1.5mol% Y-TZP reinforcement. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, n. 15, 3905-3910, 2012.

TANG, D.; LIM, H.; LEE, K.; LEE, C.; CHO, W.. Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants. *Ceramics International*, v. 38, n. 3, 2429-2436, 2012.

TIRALLA, J.C.. *Appraising Gems & Jewelry*. Lusby: Jamie Clark Tiralla, 2015. 53 slides, color. Disponível em: <http://pt.slideshare.net/JamieTiralla/jewelry-presentation45551268?from_action=save>. Acesso em: 25 dez. 2015.

TRAITTEL, M.. Desenvolvimento de cerâmicos à base de alumina infiltrada com vidro para próteses fixas odontológicas Dissertação. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

TREDICI, Ilenia G.; SEBASTIANI, M.; MISSIMI, F.; BEMPORAD, E.; RESMINI, A.; MERLATI, G.; ANSELMI-TAMBURINI, U.. Low temperature degradation resistant nanostructured yttria-stabilized zirconia for dental applications. *Ceramics International*, v. 42, n. 7, 8190-8197, 2016.

TUAN W. H, CHEN R.Z., WANG C.H., CHENG P.S., KUO P. S. Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites. *J. European Ceram Soc.* v. 22, 2827-2833, 2002.

ZHANG, F.; CHEN, C.; HANSON, J.C.; ROBINSON, R.D.; HERMAN, I.P.; CHAN, S.. Phases in Ceria-Zirconia Binary Oxide $(1-x)\text{CeO}_2-x\text{ZrO}_2$ Nanoparticles: The Effect of Particle Size. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 3, 1028-1036, 2006.

ZHOU, J.; BAHADUR, S.. Erosion characteristics of alumina ceramics at high temperatures. *Wear*, v. 181-183, 178-188, 1995.

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.

ANEXO I

Médias e desvios-padrão dos resultados de densidade aparente, absorção de água, retração linear, porosidade aparente, dureza, taxa de erosão e K_{Ic} .

Amostra	ZPEC (%)	Densidade aparente (g/cm ³)	Absorção de água (%)	Retração linear (%)	Porosidade (%)	Dureza Vickers (HV)	Taxa de erosão (cm ³ amostra/g erodente)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})
Al ₂ O ₃ – 1300°C	0	3,4 ± 0,0215	7,73 ± 0,0592	1,39 ± 0,0380	30,1 ± 0,2482	1110,6 ± 0,58	1,00 × 10 ⁻³ ± 3,9 × 10 ⁻³	3,78 ± 1,95
25 – 1300°C	25	4,12 ± 0,010	9,60 ± 0,1015	1,30 ± 0,0839	30,8 ± 0,8249	939,1 ± 0,64	5,23 × 10 ⁻³ ± 1,92 × 10 ⁻⁵	5,22 ± 2,52
30 – 1300°C	30	4,23 ± 0,0094	8,20 ± 0,0488	1,30 ± 0,1055	30,7 ± 0,3812	949,8 ± 0,70	4,30 × 10 ⁻³ ± 5,31 × 10 ⁻⁵	3,68 ± 1,72
35 – 1300°C	35	4,36 ± 0,0236	7,70 ± 0,0285	1,30 ± 0,1134	30,5 ± 0,3575	1012,8 ± 0,18	3,08 × 10 ⁻³ ± 1,29 × 10 ⁻⁵	3,38 ± 1,44
ZPEC – 1300°C	100	6,00 ± 0,0551	0,074 ± 0,0000	18,3 ± 0,0432	0,50 ± 0,0180	908,6 ± 0,59	3,63 × 10 ⁻⁵ ± 8,66 × 10 ⁻⁷	5,78 ± 2,47
Al ₂ O ₃ – 1500°C	0	3,52 ± 0,0326	0,027 ± 0,0047	16,3 ± 0,0471	0,10 ± 0,0019	1735,4 ± 0,68	5,11 × 10 ⁻⁴ ± 5,14 × 10 ⁻⁶	6,49 ± 4,52
25 – 1500	25	4,19 ± 0,0141	0,026 ± 0,0002	16,4 ± 0,2536	0,09 ± 0,0007	1571,1 ± 0,59	5,03 × 10 ⁻⁴ ± 3,17 × 10 ⁻⁶	7,13 ± 4,98
30 – 1500	30	4,28 ± 0,0148	0,022 ± 0,0005	16,9 ± 0,3365	0,09 ± 0,0004	1597,3 ± 0,38	3,64 × 10 ⁻⁴ ± 3,65 × 10 ⁻⁶	5,39 ± 2,26
35 – 1500	35	4,47 ± 0,0115	0,020 ± 0,0045	17,2 ± 0,1183	0,09 ± 0,0010	1630 ± 0,67	1,99 × 10 ⁻⁴ ± 9,12 × 10 ⁻⁶	7,38 ± 5,04
ZPEC – 1500°C	100	6,04 ± 0,1070	0,026 ± 0,0000	20,1 ± 0,2410	0,10 ± 0,0007	1222,6 ± 0,40	3,26 × 10 ⁻⁵ ± 1,72 × 10 ⁻⁶	6,64 ± 3,31
Al ₂ O ₃ – 1600°C	0	3,59 ± 0,0302	0,027 ± 0,0001	18,1 ± 0,0935	0,09 ± 0,0007	1760,7 ± 0,55	1,12 × 10 ⁻⁴ ± 1,32 × 10 ⁻⁵	6,57 ± 3,49
25 – 1600	25	4,22 ± 0,0216	0,015 ± 0,0003	18,2 ± 0,0519	0,07 ± 0,0023	1595,2 ± 0,33	9,64 × 10 ⁻⁵ ± 2,34 × 10 ⁻⁶	9,47 ± 6,72
30 – 1600	30	4,37 ± 0,0216	0,012 ± 0,0014	18,7 ± 0,1500	0,06 ± 0,0007	1744,1 ± 0,34	6,86 × 10 ⁻⁵ ± 6,64 × 10 ⁻⁷	7,35 ± 2,97
35 – 1600	35	4,51 ± 0,0105	0,074 ± 0,0014	18,8 ± 0,0826	0,05 ± 0,0009	1840,3 ± 3,47	6,45 × 10 ⁻⁵ ± 1,00 × 10 ⁻⁶	7,08 ± 3,39
ZPEC – 1600°C	100	6,12 ± 0,0831	0,015 ± 0,0002	22,0 ± 0,7821	0,07 ± 0,0007	1320,1 ± 0,40	1,51 × 10 ⁻⁵ ± 4,69 × 10 ⁻⁷	8,01 ± 3,62