

EFEITO DO PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA
ALUMINA TENACIFICADA POR ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA
COM CÁLCIA OU ÍTRIA

Leandra Guimarães de Oliveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

Dr. Jamil Duailibi Filho, D.Sc.

Prof. Luís Marcelo Marques Tavares, Ph.D.

Prof. Sérgio Neves Monteiro, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2002

OLIVEIRA, LEANDRA GUIMARÃES

Efeito do processamento nas propriedades mecânicas da alumina tenacificada por zircônia parcialmente estabilizada com cálcia ou ítria
[Rio de Janeiro] 2002

VII, 122 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2002)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Processamento de materiais cerâmicos
2. Propriedades Mecânicas
3. Zirconia parcialmente estabilizada

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

A Deus

Ao Dr. Jamil Duailibi Filho e Dra. Maria Cecília, pela dedicada orientação, amizade, apoio e incentivo.

Ao meu pai Orlando de Oliveira Neto pelo zelo; À minha mãe Elenice G. de Britto de Oliveira, acima de tudo companheira, pelo incentivo, apoio, carinho e dedicação; Ao meu querido irmão Leandro G. de Oliveira pela paciência e Ao Igor Sadock R. Madeira pelo carinho, ajuda e compreensão, sobretudo nos momentos mais difíceis.

A empresa Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda, pelo fornecimento da zircônia parcialmente estabilizada com CaO.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em especial ao coordenador acadêmico do programa Dr. Luís Marcelo M. Tavares, pela utilização do Moinho Planetário no seu laboratório e pelas inúmeras sugestões feitas no decorrer deste estudo. À secretária da coordenação do programa Cláudia Souza Lauria Fialho, pela atenção. Ao Prof. G. Massarani do Laboratório de Sistemas Particulados do PEQ/COPPE por disponibilizar o granulômetro a difração laser (Malvern) e ao amigo Marcos Halasz pelo auxílio técnico neste equipamento. A Dra. Glória Dulce de Almeida Soares responsável pelo laboratório de Microscopia eletrônica pelo uso do microscópio eletrônico de varredura, em especial ao José Roberto da Rocha Bernardo, pela valiosa colaboração durante as observações no MEV para análise microestrutural.

Ao Centro de Tecnologia Mineral CETEM / UFRJ, pela utilização do Zetamaster Malvern para a medida do potencial zeta e BET para medida da área superficial das amostras, especialmente a Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte, por ceder seu laboratório para análises e a Eng^a Antonieta Middea pela explicação da utilização do aparelho. Ao Dr. Arnaldo Alcover Neto e Dr. Reiner Neumann pelo uso do sedígrafo para análise do tamanho médio de partículas das alíquotas de moagem e do programa

EVA para análise dos difratogramas de raios-X, à amiga Isabelle Bulhões pelo apoio e incentivo e ao colega Eduardo de Carvalho pela execução das medidas no sedígrafo.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia-INT pela disponibilidade dos recursos, assistência técnica e oportunidade do aprendizado. Ao Dr. Jamil, por ter tornado possível a viabilidade deste projeto. Ao Dr. Antônio Souto, Chefe da Divisão de Caracterização e Processamento de Materiais Cerâmicos, pela utilização do moinho atritor, difração de raios-X, granulômetro a difração laser (Cilas), politriz automática, máquina de ensaios universal para a determinação da resistência à flexão, e demais facilidades, em especial a Djanira Maria de Rezende Costa e o técnico Marcelo Hinório Virgolino pelo apoio prestado. Ao Dr. Antônio José Nascimento Dias por sua amizade, inúmeras discussões e sugestões feitas durante a tese. Aos colegas Marcelo Bruno de Lima, Carla Araújo Vilardo e André Candido Gevizier pelo incentivo e auxílio. Ao Dr. José Carlos da Rocha, pela contínua colaboração e apoio prestado. Ao Eng^o Ibrahin de Cerqueira Abud e Eng^a Ieda Maria Vieira Caminha, responsáveis pelo Laboratório de Análise de Fases e Metalografia da Divisão de Caracterização e Propriedades dos Materiais, pela utilização da politriz automática e analisador de imagem, em especial ao bolsista Fábio de Souza Pires pelo auxílio no polimento das amostras para análise microestrutural, determinação da tenacidade à fratura e dureza Vickers, pela colaboração e pelo apoio na fase final deste estudo.

À Divisão de Materiais Cerâmicos do Instituto de Pesquisas da Marinha IPqM, pela utilização do forno para sinterização de algumas amostras, em especial a Eng^a Maria Aparecida Pinheiro dos Santos. A Dra. Angela Gallardo-López do Departamento de física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla pela colaboração e correção de um artigo publicado.

A CAPES pela bolsa de estudos e a FUNCATE pelo suporte financeiro.

A cara amiga que conquistei no mestrado, Roberta Gaidzinski, pelo seu companheirismo e amizade, durante toda a tese. Aos amigos do curso Patrícia da Costa, Cláudio Vasconcelos, Roberto da Costa Lima e Luís Fernando Brum Malta. Finalmente, a todos os colegas do INT e da COPPE, aos meus familiares e aos meus caros amigos do dia a dia que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EFEITO DO PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA
ALUMINA TENACIFICADA POR ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA
COM CÁLCIA OU ÍTRIA

Leandra Guimarães de Oliveira

Março/2002

Orientadores: Maria Cecília de Souza Nóbrega

Jamil Duailibi Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As propriedades das cerâmicas de alumina tenacificada por zircônia (ZTA) podem ser significativamente melhoradas pela dispersão adequada de partículas de zircônia em sua microestrutura. A composição pode ser variada de acordo com a aplicação desejada dependendo da dureza e tenacidade requerida. Nessa tese, a principal atenção foi dada a preparação de sistemas cerâmicos ZTA empregando partículas de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia (PSZ-4Ca) ou com ítria (PSZ-5Y). Parâmetros de processamento tais como tempos de moagem, tipo e teor de dispersantes, percentagem de sólidos, diâmetro dos meios moedores, potencial zeta, pH, viscosidade e distribuição do tamanho de partículas foram variados visando-se obter corpos cerâmicos densos e homogêneos. Sistemas ZTA contendo PSZ-4Ca atingiram tenacidade à fratura 33 % superior a alumina. Sistemas ZTA contendo PSZ-5Y podem apresentar resistência à flexão 17 % superior a alumina pura quando ácido cítrico 0,5 % p/p é adicionado a mistura de moagem. Esses resultados mostram que componentes com alta resistência ao desgaste podem ser obtidos a partir de ambos sistemas cerâmicos com confiabilidade predita pelo parâmetro de Weibull “m” > 6.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EFFECT OF PROCESSING ON MECHANICAL PROPERTIES IN CALCIA OR
YTTRIA PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA TOUGHENED ALUMINA

Leandra Guimarães de Oliveira

Março/2002

Advisors: Maria Cecília de Souza Nóbrega

Jamil Duailibi Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The mechanical properties of alumina can be improved significantly by additions of zirconia. These composites are referred to as zirconia toughened alumina (ZTA). The composition can be varied according to the desired application, depending on the hardness and toughness required. In this thesis, the main attention was paid to preparation of ZTA ceramic systems by dispersion of calcia or yttria partially stabilized zirconia (4Ca-PSZ or 5Y-PSZ) into alumina. Control of the processing parameters such as milling times, type and effect of deflocculants, solid content, grinding media size, zeta potential, pH, viscosity and powder size were tested intending to produce dense and homogeneous ceramic body. Systems contend calcia partially stabilized zirconia with fracture toughness to about 33 % superior to alumina were reached. Adding 0.5 % p/p citric acid to the mixture milling of yttria partially stabilized zirconia provided to the manufacture of composites with 17 % superior flexural strength compared to the pure alumina ceramics. These results showed that, under certain conditions, wear-resistant ceramic components can be prepared from both ceramic systems with a reliability prediction by Weibull's parameter "m" > 6.

ÍNDICE

FICHA CATALOGRÁFICA.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1. Cerâmicas para fins estruturais: Aplicações, características e propriedades.....	4
2.2. Cerâmicas à base de Zircônia.....	8
2.2.1. Estrutura cristalina da Zircônia.....	9
2.2.2. Equilíbrio de fase binária.....	10
2.2.3. Transformação martensítica (tetragonal → monoclínica).....	10
2.2.4. Mecanismos de tenacificação.....	11
2.2.4.1. Transformação induzida por tensão.....	13
2.3. Processamento.....	13
2.3.1. Classificação e Fabricação das cerâmicas tenacificadas por zircônia.....	13
2.3.1.1. Zircônia totalmente estabilizada.....	13
2.3.1.2. Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ).....	13
2.3.1.3. Zircônia tetragonal policristalina (TZP).....	14
2.3.1.4. Zircônia dispersa em matriz cerâmica.....	14
2.3.2. Agentes ligantes e plastificantes.....	15
2.3.3. Moagem e dispersão.....	15
2.3.4. Sinterização das Cerâmicas à base de óxidos.....	22
2.3.4.1. Aspectos teóricos.....	22
2.3.4.2. Sinterização no estado sólido.....	23
2.3.4.3. Estrutura de defeitos.....	26
2.4. Propriedades mecânicas.....	27
2.4.1. Dureza.....	27
2.4.2. Tenacidade à fratura.....	28
2.4.3. Resistência mecânica.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. Materiais.....	35
3.2. Metodologia de análise.....	36
3.2.1 Otimização dos parâmetros de processamento da alumina tenacificada por zircônia via sinterização normal.....	38

3.2.1.1. Dispersão – Potencial zeta e viscosidade.....	38
3.2.1.2. Moagem e Difração de raios-X das alíquotas de moagem.....	39
3.2.2. Processamento.....	42
3.2.2.1. Preparação das composições.....	42
3.2.2.2. Conformação dos corpos de prova e eliminação do plastificante.....	44
3.2.3. Sinterização.....	45
3.2.4. Caracterização e determinação das propriedades do material sinterizado	45
3.2.4.1. Densidade.....	45
3.2.4.2. Fases Cristalinas e transformação martensítica.....	47
3.2.4.3. Análise do desenvolvimento microestrutural.....	47
3.2.4.4. Propriedades mecânicas a temperatura ambiente.....	48
3.2.4.4.1. Determinação dos valores de dureza e do fator de	
intensidade de tensão crítica - K_{IC}	49
3.2.4.4.2. Determinação da resistência mecânica à flexão.....	50
3.3. Tratamento estatístico dos dados.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1. Otimização dos parâmetros de processamento da alumina tenacificada	
por zircônia via sinterização normal.....	53
4.1.1. Dispersão – Potencial zeta e viscosidade.....	53
4.1.2. Moagem, tamanho de partícula e área superficial específica.....	56
4.1.3. Difração de raios-X das alíquotas de moagem.....	69
4.2. Caracterização e determinação das propriedades do material sinterizado.....	72
4.2.1. Composições estudadas.....	72
4.2.2. Densidade.....	72
4.2.3. Difração de raios-X: Fases cristalinas e transformação martensítica.....	77
4.2.4. Análise do desenvolvimento microestrutural.....	81
4.2.5. Propriedades mecânicas	93
4.2.5.1. Tipo de trinca.....	93
4.2.5.2. Valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura.....	93
4.2.5.3. Resistência mecânica à flexão e distribuição de Weibull.....	96
5. CONCLUSÕES.....	102
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

Introdução

O crescente uso dos materiais cerâmicos em aplicações que exigem alto desempenho dos produtos pode ser compreendido em face de suas propriedades, tais como elevada dureza, estabilidade térmica, química e dimensional, densidade relativamente baixa e elevada resistência à abrasão. As cerâmicas podem apresentar ainda resistência mecânica à temperatura ambiente, tão alta quanto os melhores aços e manter esta resistência até altas temperaturas, mesmo em atmosferas de extrema agressividade para os metais [1-3].

As cerâmicas para fins estruturais são utilizadas na forma de produtos monolíticos, compósitos e como materiais de revestimento. As principais aplicações dessas cerâmicas incluem componentes com alta resistência aos choques térmicos [4,5], sujeitos à abrasão e ao ataque químico, ferramentas de corte para usinagem de metais [6,7], elementos refratários especiais, biocerâmicas para implantes ósseos e dentários, dentre outros, os quais encontram, ainda, uso em componentes de motores térmicos e na indústria bélica [3,8-12].

Duas dificuldades, no entanto, se apresentam em suas aplicações. A fragilidade, que é uma característica intrinsecamente associada às cerâmicas, pode levar a fraturas catastróficas (a energia necessária para a propagação de trincas em cerâmicas é cerca de 100 vezes menor do que em metais e o tamanho de defeitos necessário para iniciar uma trinca é muitas vezes menor do que para metais). A segunda dificuldade é a falta de confiabilidade devido ao processo de fabricação, já que raramente são obtidas peças altamente reprodutíveis [1,13].

A busca de maior confiabilidade destes materiais vem sendo feita por meio de vários caminhos. Dentre estes, incluem-se o uso de pós com pureza e granulometria controladas e a otimização das etapas do processamento cerâmico. Adicionalmente, tem-se procurado desenvolver cerâmicas de alta tenacidade, de forma a tornar as propriedades mecânicas menos suscetíveis à presença de micro-defeitos pré-existentes na microestrutura cerâmica. Esta última abordagem tem gerado, como consequência, uma família de materiais denominados “compósitos cerâmicos” que têm sido apontados, em função das oportunidades de mercado, como uma das principais tecnologias cerâmicas em desenvolvimento. Estudos em compósitos cerâmicos através da utilização de reforços a base de partículas, plaquetas, filamentos (“whiskers”) e fibras têm resultado em valores de tenacidade à fratura relativamente elevados [1-3].

A alumina (Al_2O_3) e a Zircônia (ZrO_2) têm sido historicamente os principais materiais cerâmicos utilizados para fins estruturais. Menciona-se ainda a berília (BeO), que encontra uma série de aplicações em função de sua alta refratariedade, dureza e estabilidade química. Dentre os principais materiais cerâmicos de caráter predominantemente covalente, destacam-se o nitreto de silício (Si_3N_4), o carbetto de silício (SiC) e as soluções sólidas de alumina e nitreto de silício, denominadas de Sialons [3]. Menciona-se ainda a grafite, os nitretos e carbetos de boro e titânio e o carbetto de tungstênio [3,8].

Dentre os materiais cerâmicos de alto desempenho, poucos apresentam potencial de aplicação tão grande quanto aqueles à base de zircônia, em função da combinação de suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e óticas que estão sendo cada vez mais utilizadas devido ao bom entendimento das transformações de fases e do desenvolvimento da microestrutura desses materiais [13].

A zircônia também é utilizada como agente tenacificador de outras cerâmicas especiais como a alumina e este material é conhecido como ZTA “Zirconia-Toughened Alumina”. Quando partículas de zircônia parcialmente estabilizadas sofrem a transformação martensítica, aumentando a resistência à propagação de trincas por deflexão natural [3], pela formação de micro-trincas ou por transformação induzida por tensão.

Boa parte das matérias-primas para a fabricação de cerâmicas avançadas encontra-se disponíveis no Brasil. Porém, a maioria delas ainda não dispõe de grau de refinamento necessário em termos de pureza e do tamanho de partícula [14].

O objetivo do trabalho foi procurar uma otimização do processamento cerâmico, visando a utilização de zircônia parcialmente estabilizada com óxido de cálcio, fornecida por uma empresa nacional, Elfusa, estabelecendo assim uma rota para a produção da alumina tenacificada por zircônia (ZTA). Embora o óxido de ítrio tenha sido largamente empregado como agente estabilizador de parte da zircônia tetragonal, ele torna elevado o custo deste insumo cerâmico, na faixa de US\$ 100,00 / Kg de zircônia com 3-4 % mol de Y_2O_3 [15], acrescidos de encargos tributários.

Através da realização de experimentos foi testada a hipótese de que os fatores de processamento, além dos controles físicos na consolidação da forma final, podem conduzir a obtenção de microestruturas e propriedades mecânicas da alumina tenacificada por zircônia parcialmente estabilizada com cálcio com desempenho

equivalente ou superior às cerâmicas de alumina-zircônia parcialmente estabilizada com ítria.

Assim, um dos fatores do processamento considerado foi o nível de dispersão de pós de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia e misturas de alumina mais zircônia parcialmente estabilizada com cálcia ou ítria em suspensões aquosas contendo dispersantes, como o metahexafosfato de sódio (Calgon), sal sódico de um ácido policarboxílico (Tamol), ácido cítrico, o qual foi investigado por meio de medidas do potencial zeta e da viscosidade da suspensão.

A influência de diversas condições de dispersão em moinhos atritor e planetário, com meios moedores de diferentes diâmetros, foi avaliada pela determinação do tamanho crítico de partícula, para que não ocorra a transformação martensítica durante o processo de moagem, por indução de camadas superficiais compressivas, comparando os difratogramas de raios-X, com os tamanhos médios de partículas e área superficial específica, em função do tempo de moagem.

Foram preparadas composições contendo alumina e teores de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia ou íria variando entre 0 a 100 %. Os corpos de prova foram sinterizados a 1600 °C por 2 horas.

A caracterização do material processado e sinterizado foi realizada pela determinação da densidade, porosidade e das fases cristalinas presentes. A evolução microestrutural, quanto à sua homogeneidade (tamanho médio do grão de t-ZrO₂ disperso na matriz) foi investigada por microscopia eletrônica de varredura. Dureza Vickers, tenacidade à fratura, resistência mecânica a flexão e módulo de Weibull foram obtidos para a comparação das propriedades mecânicas das composições preparadas e submetidas às condições otimizadas de processamento.

Enfoque especial foi dado para os mecanismos de reforço, discutindo modelos teóricos e seu comportamento em relação ao material estudado (ZTA), principalmente quanto ao aumento de tenacidade induzida por tensão, microestrutura e propriedades mecânicas a temperatura ambiente.

Os resultados desta pesquisa serão utilizados para a fabricação de componentes de alta resistência ao desgaste, a partir de cerâmicas de alumina tenacificada por zircônia parcialmente estabilizada com cálcia (produzida no país) ou ítria, com uma previsível confiabilidade através do processamento otimizado.

2. Revisão da Literatura

2.1. Cerâmicas para Fins Estruturais: Aplicações, características e propriedades

Uma diversificação na utilização dos materiais cerâmicos iniciou-se a partir dos anos trinta, consolidando-se por volta da segunda guerra mundial, com o emprego de cerâmicas a base de alumina (Al_2O_3) em isoladores de velas de ignição em substituição à porcelana e em equipamentos de laboratório [8]. A partir da década de quarenta, os materiais cerâmicos vêm experimentando uma contínua evolução, já sendo largamente utilizados como componentes estruturais ou de engenharia e, principalmente, como elementos funcionais, particularmente na indústria de componentes eletro-eletrônicos e óticos. Há um crescimento a nível mundial e também no Brasil, de mercado para os produtos cerâmicos avançados [8,16].

Lopes e Simão [17], verificaram a evolução na fabricação de fibras cerâmicas refratárias, com propriedades desejáveis a sistemas de isolamentos térmicos. A adição de 16 % de zircônia no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ a 1400 °C, possibilitou a obtenção de elevadas performances em ambientes onde a refratariedade, agressividade química e retrações elevadas que limitavam o emprego das fibras cerâmicas convencionais.

O desenvolvimento de rotas alternativas para a preparação de pós, juntamente com a busca de otimização do processamento cerâmico, tem levado à descoberta de materiais com valores de tenacidade à fratura relativamente elevados e a redução dos microdefeitos capazes de ocasionar falhas catastróficas em serviço [18-25].

A transformação martensítica que partículas de zircônia na forma tetragonal podem sofrer dispersas na matriz de alumina, pode aumentar relativamente os valores de resistência mecânica e tenacidade à fratura do material, em comparação com a alumina pura e zircônia parcialmente estabilizada. Cerâmicas de alumina tenacificada por zircônia (ZTA) combinam a alta resistência da zircônia (ZrO_2) com a alta dureza da alumina (Al_2O_3) e são mais resistentes à abrasão do que os carbetos de tungstênio típicos. Estas excelentes propriedades mecânicas do ZTA foram resumidas na Tabela 2.1.

As Figuras 2.1 e 2.2 mostram microestruturas típicas de cerâmicas de ZTA de diferentes fabricantes. As partículas de ZrO_2 (contraste claro em microscopia eletrônica de varredura) podem ser vistas agregadas (Figura 2.1) ou dispersas (Figura 2.2) ao longo da matriz de alumina.

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de cerâmicas estruturais

Descrição		Almath Crucibles Ltda[26]			Astromet [27]
Propriedades	Unidade	Al ₂ O ₃ 99.8 %	ZrO ₂ (PSZ)	ZTA	85% Al ₂ O ₃ 15% ZrO ₂
Densidade	g/cm ³	3.9	5.7	4	4.1
Resistência à flexão 4P	MPa	360	620	450	760
Resistência à compressão	MPa	2400	1750	2900	-
Módulo elástico	GPa	350	200	360	310
Tenacidade à fratura (K _{Ic})	MPa. m ^{0,5}	4-5	11	5-6	6
Dureza	Vickers	14.1	12	14.4	17.50
Resist. ao choque térmico	°C	200	350	300	-

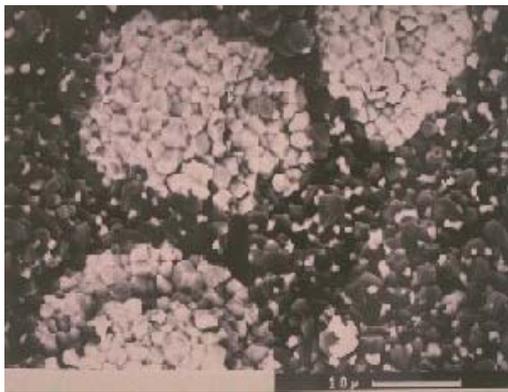


Figura 2.1: Microestrutura da ZTA da Technox[®], comprimento entre barras 10 µm [26]

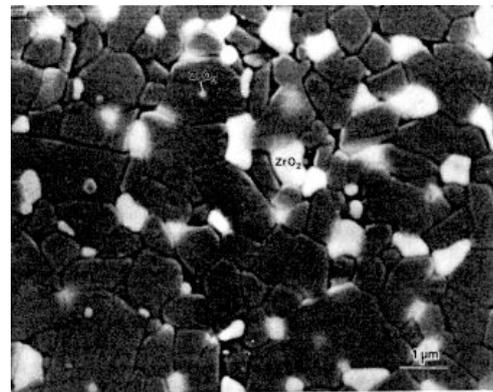


Figura 2.2: Microestrutura da ZTA, comprimento entre barras 1 µm [28]

Em virtude das propriedades mecânicas apresentadas pelas cerâmicas de ZTA, aplicações (Figura 2.3) como pontas de ferramentas de corte [29], facas e tesouras [28] têm sido consolidadas.

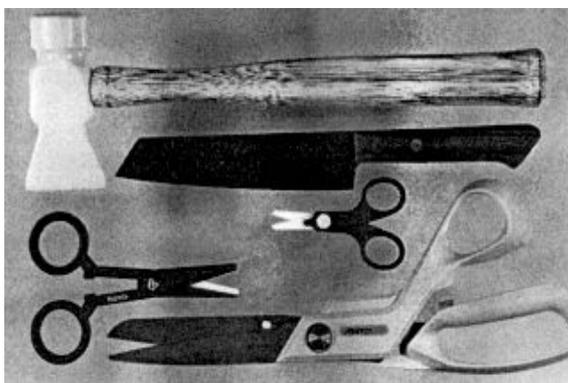


Figura 2.3: Exemplos de aplicações das cerâmicas de alumina tenacificada por zircônia (ZTA)

Uma aplicação mais recente de cerâmicas de ZTA são os inserts cerâmicos empregados nos componentes metálicos de moldes de extrusão, utilizados na produção de blocos e outros produtos de cerâmica vermelha. O uso de inserts de materiais, como as cerâmicas de alumina-zircônia e de nitreto de silício, que aliam a alta dureza e alta tenacidade, aumentam a durabilidade destes componentes em até nove vezes em relação aos componentes de aço rápido [30]. A DNCER Indústria e Comércio Ltda, empresa em fase de encubação no Instituto Nacional de Tecnologia - INT fabrica estes inserts cerâmicos como ilustrado na Figura 2.4.



Figura 2.4: Machos e molduras de boquilhas e telhars da DNCER

A resistência ao desgaste dos materiais cerâmicos é uma função que depende não apenas da dureza (H), mas também da tenacidade do material (K_{IC}). Evans e Wilshaw [31] desenvolveram a equação 2.1, relacionando o volume de material removido (V) pelo sistema de indentação em operação de desbaste ou em desgaste por abrasão:

$$V \propto \frac{1}{K_{IC}^{3/4} \times H^{1/2}} \times N \times P^{5/4} \times \ell \quad (2.1)$$

onde “N” é o número de partículas abrasivas, sendo “P” a força normal e “ ℓ ” a distância percorrida. A resistência ao desgaste ($1/V$) comporta-se então como uma função linear de K_{IC} e H conforme a equação 2.2:

$$\frac{1}{V} \propto K_{IC}^{3/4} \times H^{1/2} \quad (2.2)$$

Na Tabela 2.2 são mostrados resultados para os seguintes materiais: porcelana de alta alumina com 5 % de talco e 4,3 % de titânea (Al-Ti-Ta); aço ; carbetto de tungstênio (WC); nitreto de silício (Si_3N_4) obtido via sinterização normal, contendo 5% de ítria, 5% de alumina e 1% de ferro-silício como aditivos de sinterização; compósitos de alumina-zircônia, contendo 0,15 % ZrO_2 monoclinica (Al- Zr_M) e 15 % de ZrO_2 parcialmente estabilizada com ítria (Al- Zr_{PSZ}) e ZrO_2 pura (Zr_{PSZ}) - os dois últimos são materiais de estudo desta tese.

A quantidade de blocos produzida, o número de ciclos equivalentes (durabilidade) em relação ao número de peças produzidas com machos de aço (N_{EQA}) e a relação $(K_{\text{IC}})^{3/4} \cdot H^{1/2}$ (resistência ao desgaste) foram avaliados por Jamil et al. [30].

Tabela 2.2: Quantidade de blocos produzidos até o peso limite admitido (4.350 g)

Material	Nº de peças produzidas	Ciclos Eq. (N_{EQA})	$(K_{\text{IC}})^{3/4} \cdot H^{1/2}$
Aço	451.000	1	-
Al-Ti-Ta	628.200	~ 1,4	5,3 – 7,9
Al- Zr_M	1.398.700	~ 3,1	11,3 – 14,2
WC	1.598.300	~ 3,5	-
Zr_{PSZ}	2.577.800	~ 5,7	13,6 – 16,5
Al- Zr_{PSZ}	4.174.000	~ 9,2	14,3 – 19
Si_3N_4	4.150.700	~ 9,2	12,5 – 18,3

A importância de se buscar sistemas cerâmicos com maior tenacidade à fratura, está na relação $(K_{\text{IC}})^{3/4} \cdot H^{1/2}$, ou seja, a resistência ao desgaste, é muito mais sensível à variação na tenacidade em função do maior expoente $3/4$. Comparando os valores de N_{EQA} , na Tabela 2.2, o maior valor de 9,2 foi encontrado nos machos contendo insertos de materiais de alta tenacidade como o compósito alumina-zircônia (Al- Zr_{PSZ}) e nitreto de silício (Si_3N_4). Os benefícios para a produção continuada de tijolos são consideráveis: menores tempos de parada, diminuição da mão-de-obra para a manutenção, maior constância dimensional dos produtos, redução do consumo de energia elétrica, dentre outros.

2.2. Cerâmicas à base de Zircônia

2.2.1. Estrutura Cristalina da Zircônia

A zircônia pura apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica (estável até 1173 °C), tetragonal (até 2370 °C) e cúbica com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2680 °C. A Zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição de rede (0,0,0) e o oxigênio a posição (1/4,1/4,1/4) [32].

Dados cristalográficos da liga contendo 8,4 % mol de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia (Ca-PSZ) são mostrados na Tabela 2.3 [33] e Figura 2.5 [34] ilustrando as diferentes formas cristalinas da zircônia.

Tabela 2.3: Características dos politipos

<i>Estrutura Cristalina</i>	<i>Cúbica</i>	<i>Tetragonal</i>	<i>Monoclínica</i>
<i>Parâmetro de rede*</i>	$a = 5,132 \text{ \AA}$	$a = 5,094 \text{ \AA}$	$a = 5,156 \text{ \AA}$
			$b = 5,191 \text{ \AA}$
		$c = 5,18 \text{ \AA}$	$c = 5,304 \text{ \AA}$

* O parâmetro de rede varia com o ânion e sua concentração.

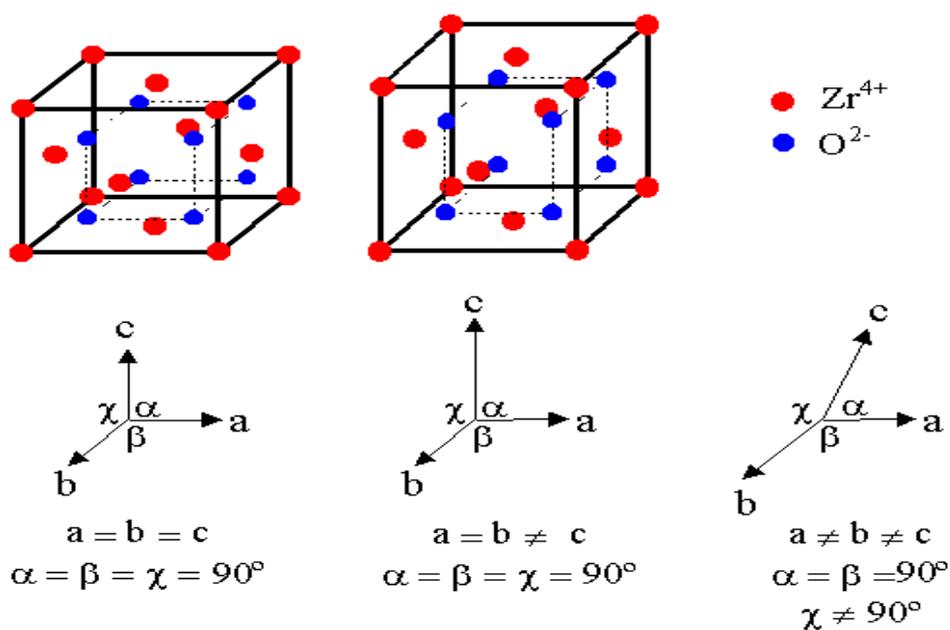


Figura 2.5: Diferentes estruturas cristalinas da ZrO_2 cúbica, tetragonal e monoclinica, respectivamente [34]

2.2.2. Equilíbrio de Fase Binária

A zircônia pura tem um alto ponto de fusão (2700 °C) e uma baixa condutividade térmica. O polimorfismo da zircônia restringe o seu uso na indústria cerâmica. Durante o aquecimento, a zircônia passará por um processo de transformação de fase. A mudança em volume associada a essas transformações torna impossível o uso da zircônia pura em muitas aplicações.

Adições de certas quantidades de óxidos como CaO, MgO e Y_2O_3 estabilizam a forma cúbica evitando transformações de fase durante o aquecimento e resfriamento.

A zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) é uma mistura de polimorfos da zircônia - fase cúbica (Css) e fase tetragonal metaestável (Tss) ou monoclinica (Mss). Com um rápido resfriamento pode se manter a fase tetragonal metaestável em uma matriz cúbica. A Figura 2.6 mostra o sistema ZrO_2 / CaO [34].

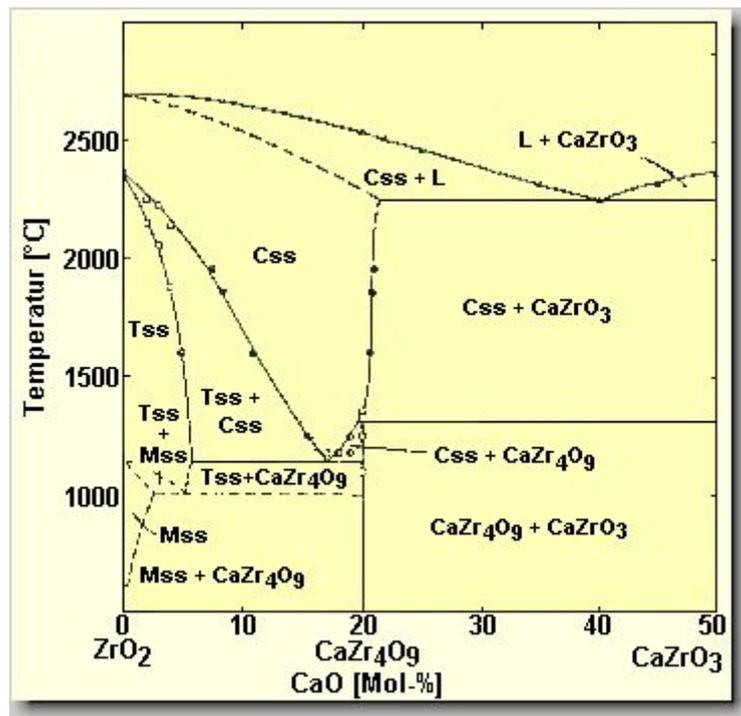


Figura 2.6: Diagrama de equilíbrio de fases do sistema zircônia-CaO [34]

2.2.3. Transformação Martensítica (Tetragonal → Monoclínica)

A transformação de fase tetragonal-monoclínica é martensítica sendo acompanhada por um aumento de volume de 3 a 5 %, o que inviabiliza a utilização da zircônia pura em aplicações estruturais a altas temperaturas. Porém, com a adição de alguns óxidos (MgO, CaO, Y₂O₃ e terras raras), as fases cúbica e tetragonal podem ser totalmente ou parcialmente estabilizadas, possibilitando a obtenção de propriedades mecânicas necessárias para tais aplicações [3,13,32,35].

A transformação ocorre por processo sem difusão, a mudança de posição atômica é feita bruscamente, possuindo uma curva de histerese térmica entre ciclos de resfriamento e aquecimento. A transformação inicia-se no ciclo de resfriamento à temperatura M_s que, para monocristais de ZrO₂ ou corpos densos de ZrO₂ policristalina, situa-se entre 950 e 850 °C. O valor de M_s é influenciado por diversos parâmetros, tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de ZrO₂, quantidade de óxidos estabilizadores, diferença de coeficiente de dilatação térmica, e outros [13].

2.2.4. Mecanismos de Tenacificação

A transformação martensítica pode aumentar a tenacidade dos materiais através dos seguintes mecanismos [35-37]:

- (1) O campo de tensão da trinca pode iniciar a transformação martensítica, desde que as partículas transformadas expandam contra uma matriz, formando uma tensão compressiva na superfície da trinca (aumento de tenacidade induzida por tensão), próxima à ponta da trinca, está diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da mesma. Nesta tese será discutido apenas este mecanismo de reforço [36].
- (2) A nucleação de microtrincas na matriz (devido às partículas transformadas no resfriamento) é responsável pelo aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca (microtrincamento);

- (3) A transformação pode ser formada na superfície de uma peça usinada devido à formação de uma superfície compressiva que leva a altos valores de resistência (tensões superficiais compressivas);

2.2.4.1. Transformação induzida por tensão

A mudança de fase tetragonal para monoclinica ocorre associada ao campo de tensão de uma trinca em propagação. Grandes tensões trativas são geradas ao redor de uma trinca, principalmente na ponta da trinca. Estas tensões relaxam a contração elástica imposta pela matriz às partículas de zircônia tetragonal e, se elas são suficientemente grandes, a tensão trativa líquida atuando sobre a partícula de ZrO_2 irá favorecer a transformação para a base monoclinica. A expansão volumétrica (3 a 5 %) e a deformação cisalhante (1 a 7 %) desenvolvida durante a transformação resultam em uma deformação compressiva na matriz. Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, trabalho extra é requerido para propagar a trinca através da microestrutura cerâmica, o que se traduz em um aumento da tenacidade e da resistência mecânica [1,32,33,35], ilustrado na Figura 2.7 [38].

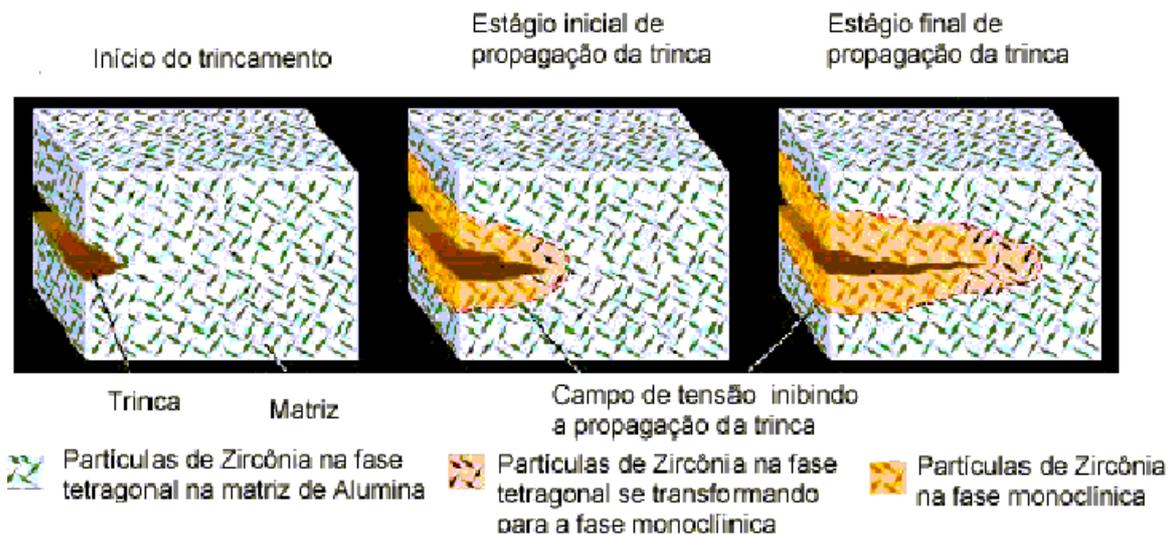


Figura 2.7: Mecanismo de tenacificação gerado pela transformação martensítica de partículas, se expandindo contra uma matriz [38]

A transformação de tenacidade pode ocorrer se a zircônia é colocada em uma matriz de outro material duro, ou se a mesma tiver uma estrutura policristalina. No caso de uma zircônia pura policristalina ou quando a zircônia for um precipitado tenacificado, o material é conhecido como zircônia parcialmente estabilizada ou PSZ [14].

Existe uma faixa de tamanho crítico da zircônia dentro da qual as partículas tetragonais podem ser transformadas por tensão. Se as partículas são menores que o tamanho crítico, elas não irão transformar, se maiores, irão se transformar espontaneamente. Este intervalo crítico depende da matriz utilizada, da quantidade de óxidos estabilizadores, e da fração volumétrica da zircônia [13].

O modelo inicial de Evans [39,40], baseou-se na mudança da energia total e explica o campo de tensão na ponta da trinca como uma zona do processo. A aproximação de Lange [41,42] é associada à termodinâmica, considerando as condições para reter a zircônia tetragonal metaestável na matriz para o aumento de tenacidade, devido a energia extra superada pela energia de tensão na matriz aplicada em partículas com a mudança da energia superficial. Lange demonstrou que a mudança da energia livre ΔG , associada com a transformação pode ser alterada com a temperatura e a composição usada, e a maximização da tensão que induz a transformação pode ser obtida pelos seguintes métodos:

- i) maximizando a fração volumétrica das partículas de zircônia tetragonal retidas à temperatura ambiente;
- ii) aumentando o módulo elástico do conjugado pela adição de uma segunda fase quimicamente compatível e com um módulo elástico maior. No caso a Al_2O_3 tem o módulo elástico aproximadamente duas vezes maior do que o da ZrO_2 (390 e 207 GPa respectivamente);
- iii) diminuindo a variação da energia livre associada com a transformação martensítica. Para esta transformação, a energia livre diminui com o aumento da temperatura e do teor de elemento liga (Y_2O_3 , CaO, etc...) [37]

Este aumento de tenacidade à fratura (K_{IC}), também foi estudado por Becher e Begun [43], verificando a estabilidade da fase tetragonal, tamanho da zona transformada e a transformação crítica da tensão para cerâmicas de ZrO_2 parcialmente estabilizada

contendo 8,5 % mol de MgO, 2 e 2,5 % mol de Y₂O₃ e 10 a 15 % mol de CeO₂, obteve-se um K_{IC} de 13,5 MPa.m^{1/2} para o sistema MgO-PSZ.

A influência do meio [44], da transformação de tenacidade induzida por tensão em cerâmicas contendo multicamadas com gradientes de composição [45] e a confirmação deste mecanismo por espectroscopia de Laser Raman [46], demonstra a possibilidade do uso de ferramentas computacionais para planejar e construir formas complexas com variação na composição para melhorar as propriedades mecânicas.

2.3. Processamento

2.3.1. Classificação e Fabricação das cerâmicas tenacificadas por zircônia

Diversos tipos de cerâmicas podem ser desenvolvidos pela utilização adequada do reforço dado pela transformação martensítica da zircônia. A zircônia pode ser encontrada no mercado como: zircônia totalmente estabilizada, zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), zircônia tetragonal policristalina (TZP) e zircônia dispersa em matriz cerâmica [13].

2.3.1.1. Zircônia totalmente estabilizada

A zircônia pode ser totalmente estabilizada na estrutura cúbica através de adições de MgO, CaO, Y₂O₃ e alguns óxidos de terras raras, quando sinterizada a altas temperaturas (1600-1900 °C). O resfriamento rápido possibilita a conservação da fase cúbica, já que a transformação cúbica-tetragonal ocorre por difusão [13].

2.3.1.2. Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ)

O material é obtido pela adição de óxidos estabilizadores (tais como MgO, CaO, Y₂O₃, CeO₂, etc) a zircônia em quantidade inferior a necessária para estabilização completa da fase cúbica, havendo portanto fases cúbicas e tetragonais. Outra forma de se obter a zircônia parcialmente estabilizada é após a obtenção da fase cúbica realizar tratamentos térmicos para o desenvolvimento de finas partículas dispersas de ZrO₂ tetragonal em uma matriz cúbica [13].

2.3.1.3. Zircônia tetragonal policristalina (TZP)

Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina são densas, possuem microestrutura homogênea com pequenos grãos (0,1-1 μm) e são obtidas pela adição de Y_2O_3 ou outros óxidos de terras raras e sinterização a 1300-1450 $^\circ\text{C}$. A não ocorrência da transformação martensítica deve-se também à compressão exercida pelos grãos, uns aos outros. Portanto o tamanho crítico dos grãos para não sofrerem transformação espontânea depende não apenas da quantidade e do tipo de estabilizador, mas também da densidade do material após a sinterização [13].

2.3.1.4. Zircônia dispersa em matriz cerâmica

As matrizes mais utilizadas são: alumina, espinelio, mulita, carbetto e nitreto de silício [13,14]. Para a obtenção da máxima tenacidade, a microestrutura deve ser otimizada através do controle da fração volumétrica de t- ZrO_2 de maneira intergranular e do tamanho da partícula. O controle da distribuição granulométrica pode ser obtido pela moagem dos pós. O tamanho das partículas deve estar dentro do intervalo crítico, abaixo do qual não há transformação sob tensão, e acima do qual a transformação ocorre espontaneamente [13,47,48].

Uma insuficiente homogeneização das partículas de ZrO_2 pode provocar a formação de aglomerados dos pós que, somado a diferença de densidade entre as partículas de zircônia e alumina, formam agregados duros após a sinterização. Estes agregados provocam falhas quando o material for submetido a algum tipo de solicitação mecânica devido a diminuição da resistência. Se a temperatura de sinterização for baixa o material sinterizado terá uma grande porosidade aparente mas, se for alta, pode provocar o crescimento anormal dos grãos com a perda do mecanismo de reforço [47].

Liang et al. [49] estudaram a influência do tamanho de partículas na tenacidade de cerâmicas à base de zircônia, onde ocorre um aumento inicial na tenacidade e depois um decréscimo a valores levemente maiores do que a da matriz. Há um aumento linear do tamanho médio de partícula (r_0) com a relação $(\Delta K_c)_{\text{máx}}/K_c^m$, sendo K_c^m a tenacidade da matriz e a temperatura também aumenta com o aumento de r_0 . Garvie et al. [50] verificaram que o tamanho crítico da partícula é de 0,6 μm para compósitos contendo 4,5 % vol de ZrO_2 .

2.3.2. Agentes ligantes e plastificantes

A utilização de agentes ligantes e plastificantes tem dois objetivos: obtenção de compactos a verde com resistência compatível com as necessidades de manuseio antes da sinterização e redução do atrito. Essa adição evita o surgimento de defeitos tais como trincas e delaminações, além de contribuir para a obtenção de uma distribuição homogênea na densidade do compacto a verde, que exerce papel fundamental durante o processo de sinterização e nas propriedades do produto final [51].

O comportamento dos pós cerâmicos na conformação é fortemente influenciado pelo estado de aglomeração dos mesmos. Por sua vez, os aglomerados ou grânulos dependem da distribuição de tamanho, forma e cargas superficiais das partículas. Os ligantes e plastificantes alteram as características das partículas individuais e dos grânulos formados [51].

Na conformação por prensagem a seco ou semi-seco, recomenda-se adicionar de 1 a 3 % em peso de ligantes e/ou plastificantes, enquanto que na conformação por extrusão, por injeção e por colagem de fita, o teor de plastificantes, em geral, está entre 20 e 30 % [51,52].

2.3.3. Moagem e dispersão

A) Otimização da preparação de pós ultrafinos por moagem de alta energia

A utilização da moagem ultrafina na preparação de pós cerâmicos (óxidos metálicos, carbetos, nitretos, boretos e compósitos metal-cerâmicos) vem sendo estudada atualmente. A moagem ultrafina permite a obtenção de pós cerâmicos com alta área específica e a produção de peças com alta densidade e boa sinterabilidade [53].

O número excessivo de parâmetros que influenciam o processo geram uma otimização complexa. Entretanto, Gao e Forssberg [54] estudaram quatro parâmetros importantes simultaneamente em moinho de bolas rotativo, como o tamanho dos meios moedores, carga da polpa, tamanho e taxa da alimentação de topo. Resultados de área superficial específica dos produtos finais de moagem, mostraram que os corpos moedores de 0,8-1 mm mostraram ser mais funcionais em termos de produção de maior área superficial específica com o menor consumo de energia.

A percentagem de sólidos nos moinhos contendo corpos moedores deve ser a mais alta possível a fim de reduzir o desgaste dos corpos moedores e aumentar a taxa de moagem do material, sem que para isso seja criada uma resistência excessiva ao escoamento e a viscosidade do fluido deve ser o mais baixa possível [53].

Moinhos Atritores

Em moinhos atritores (Figura 2.8), existem limites bem definidos com relação à sua capacidade de receber e transferir energia para os corpos moedores e, por conseguinte às partículas. Um aumento da velocidade de rotação do moinho aumenta a potência transferida, porém este aumento não se dá infinitamente, pois eventualmente a carga centrifugará e a potência transferida irá diminuir. Sabe-se também que é possível aumentar a potência transferida à carga através do aumento do diâmetro do moinho, mas após um certo tamanho crítico (da ordem de 6 m de diâmetro), a eficiência da cominuição diminuirá drasticamente [53,55].

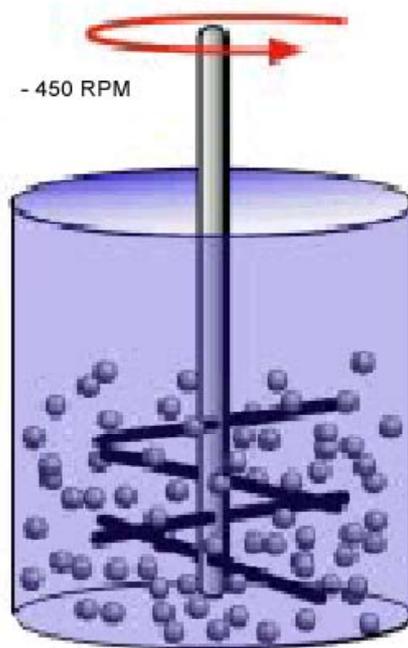


Figura 2.8: Moinho atritor típico

A moagem a úmido geralmente é mais eficiente que a seco, devido inicialmente à possibilidade do meio líquido transportar o material através dos meios moedores. O transporte do material no moinho depende das propriedades físicas da polpa, como a fluidez, estado de dispersão ou floculação, densidade dos sólidos e densidade dos meios moedores [53].

A carga dos corpos moedores irá normalmente ocupar entre 50 e 80 % do volume total do moinho [53,55]. Existe um balanço entre a taxa de redução de tamanhos necessária a qual irá aumentar com o aumento do diâmetro dos corpos moedores utilizados e a quantidade total de suspensão que poderá ser moída em uma batelada. Considerando que o número de colisões entre os corpos moedores é constante para um dado volume de carga e para uma dada velocidade de rotação do moinho de esferas, então a única maneira de aumentar o número de colisões entre corpos moedores é aumentar o seu número. Isso essencialmente corresponde a reduzir o tamanho dos corpos moedores, dentro dos limites fornecidos pela razão entre o tamanho inicial das partículas e o tamanho dos corpos moedores. Entretanto, também é possível e usual misturar corpos moedores de diferentes tamanhos para atingir tal objetivo, devido ao maior empacotamento dos interstícios [53].

Moinhos Planetários

Os moinhos planetários ou de satélites consistem de um sistema rotativo no qual existem dois ou mais recipientes que giram em torno do seu próprio eixo com uma velocidade angular diferente, ilustrado na Figura 2.9. O resultado é que a superposição das forças centrífugas que variam constantemente resulta no movimento de Coriolis. Isso faz com que os corpos moedores descrevem uma trajetória parabólica, semelhantes ao movimento de catarata em moinhos de bolas, mas com alta energia. A aceleração centrífuga pode ser de 10 a 20 vezes maior que a da gravidade. Meios moedores de menor diâmetro podem ser utilizadas, de modo que moinhos planetários são particularmente adequados à moagem ultrafina [53,56].



Figura 2.9: Moinho planetário típico

B) Dispersão dos pós

Uma adequada dispersão de pós evita a presença de aglomerados, fornecendo uma alta densidade a verde e microestrutura homogênea, que melhorariam as propriedades mecânicas dos corpos sinterizados [57-59]. Sabe-se que suspensões coloidais existem em estado metaestável porque estão sob constante influência de forças atrativas (Figura 2.10 a). Para se obter uma boa dispersão as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas (Figura 2.10 b).



Figura 2.10: a) formação dos aglomerados de partículas resultantes das colisões entre elas na ausência de forças repulsivas; b) partículas dispersas e defloculadas [60]

O mecanismo de estabilização de suspensões pode se originar basicamente através de: i) ionização dos sítios superficiais com o meio líquido (estabilização eletrostática), ii) adsorção preferencial de polímeros de cadeias longas formando barreiras repulsivas, dificultando a aproximação das partículas por impedimento

estérico (estabilização estérica), iii) adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (estabilização eletroestérica), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico [57].

Existem duas formas de se evitar a ocorrência de aglomeração de pós muito finos: o aumento das cargas elétricas das partículas (a superfície de qualquer sólido tem uma carga superficial resultante, ou seja, existe um excesso – ou deficiência – de elétrons em relação ao número necessário para balancear os prótons dos átomos da superfície) e pela ação de dispersantes sintéticos (poliméricos ou polieletrólitos-polímero carregado – se adsorvem fortemente sobre as partículas em suspensão e formam barreiras repulsivas – eletrostáticas e/ou estéricas – que superam as forças de atração entre as partículas).

Um aumento na carga superficial das partículas é avaliado pelo “potencial zeta” (ζ). O potencial zeta é o potencial elétrico que existe através da interface de todos os sólidos e líquidos e representa a diferença de voltagem entre a superfície da chamada camada “difusa” – de íons neutralizantes em volta da partícula – e o resto do volume no qual a partícula encontra-se dispersa. Esse potencial pode, portanto, ser utilizado como uma medida da estabilidade de uma dispersão, sendo melhor a dispersão que apresentar o maior valor de potencial zeta (ζ).

A técnica para medir potencial zeta, é aplicável somente para prever a dispersão em suspensões com baixa concentração de sólidos.

A Figura 2.11 mostra o esquema do balanço de cargas em volta de partículas carregadas suspensas em uma solução líquida. Nas partículas em solução é formada uma *dupla camada* de cargas elétricas em volta de toda a partícula, que é uma superfície carregada em que se distribuem de maneira difusa os íons de cargas opostas (contra-íons) e os íons de mesma carga (co-íons). Essa dupla camada ocorre porque os íons em solução vêm neutralizar as cargas presentes nas superfícies das partículas. Essas cargas, no caso de partículas suspensas em soluções aquosas, são cargas da própria superfície das partículas acrescidas de moléculas dipolares de água adsorvidas sobre as partículas e íons da solução que se adsorvem sobre a superfície da partícula formando a *primeira camada*, e de íons solvatados (íons que provocam a fixação de moléculas de água ou outro solvente em volta deles) que formam a *segunda camada* [59,61].

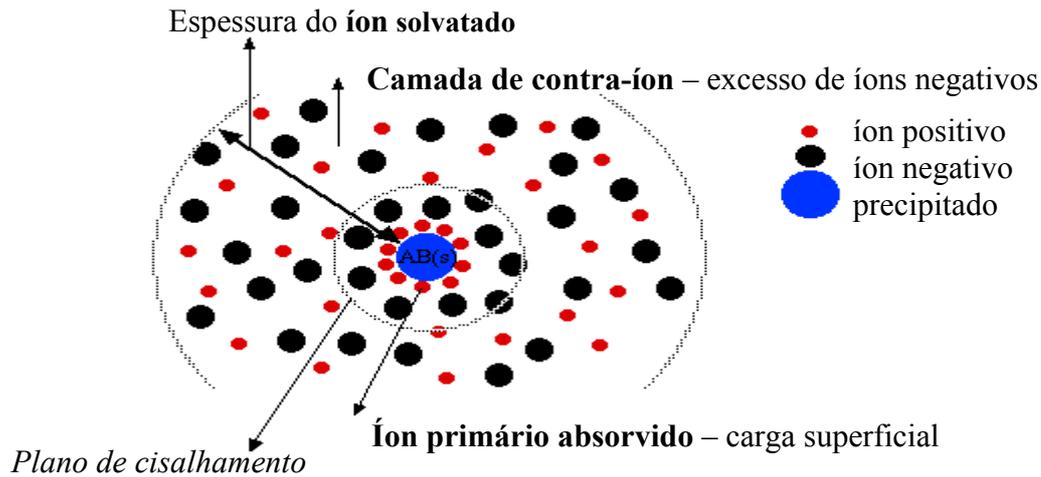


Figura 2.11: Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em um meio líquido [60]

A velocidade das partículas depende da diferença de potencial aplicado, da constante dielétrica e viscosidade do meio. A velocidade desenvolvida por uma partícula dentro do campo elétrico é denominada de mobilidade eletroforética e o potencial zeta está relacionado diretamente a ela através da equação 2.3 de Henry, onde: ζ =potencial zeta (mV), μ_E =mobilidade eletroforética ($\mu\text{m}/\text{seg}/\text{V}/\text{cm}$), ε =constante dielétrica, η =viscosidade e $f(Ka)$ =fator que depende da espessura da dupla camada elétrica (DCE) e do diâmetro da partícula.

$$\mu_E = \frac{\varepsilon \cdot \zeta \cdot f(Ka)}{6\pi\eta} \quad (2.3)$$

Em geral, nas medidas eletroforéticas $f(Ka)=1,5$ em moderadas concentrações de eletrólito em líquidos polares, este valor é utilizado na equação 2.4 de Smoluchowski. Substituindo a constante dielétrica e a viscosidade da água tem-se que: $\zeta=12,85 \mu_E$ [61].

$$\mu_E = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{4\pi\eta} \quad (2.4)$$

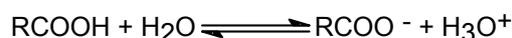
É difícil obter uma solução homogênea, bem estabilizada, dispersa com alta concentração de sólidos (óxidos) e baixa viscosidade sem a utilização de polieletrólitos como os dispersantes ou defloculantes [62-64]. Vários fatores podem alterar o “perfil” da dupla camada elétrica e, portanto mudar o valor do potencial zeta, entre esses fatores

incluem-se o pH, a natureza das partículas cerâmicas, a distribuição granulométrica, impurezas superficiais, o solvente, a concentração da solução, a temperatura, a introdução de eletrólitos no sistema, etc [64-69]. Propriedades químicas superficiais podem ser alteradas significativamente devido a pequenas mudanças desses fatores.

O valor de pH no qual a neutralidade é alcançada, igualando-se o número de cargas negativas da molécula adsorvente com o número de cargas positivas, é denominado ponto isoelétrico (PIE) do sistema partícula / adsorvente.

No ponto de carga zero (PCZ), que é caracterizado pelo potencial zeta igual a zero, o número de sítios de cargas positivas produzidas pelos pós de zircônia contendo os íons H^+ adsorvidos é igual aos sítios de cargas negativas pela adsorção de íons OH^- , então a carga final é nula. No PCZ as partículas em suspensão podem ser facilmente aglomeradas e floculadas, sendo este o pH que se deve evitar quando se deseja obter uma eficiente dispersão de pós [62,63].

Tamol é um sal sódico de um ácido policarboxílico em solução aquosa classificado como um polieletrólito aniônico usado no processamento cerâmico devido à presença de grupos carboxílicos, seu comportamento em solução aquosa é:



O grau de dissociação dos grupos carboxílicos das moléculas do dispersante depende das condições do solvente, ou seja, do pH e da concentração de íons em solução (força iônica). Assim, a fração de sítios negativos (COO^-) ao longo da molécula varia com as condições da solução [62].

No caso de polieletrólitos, a fração de grupos funcionais dissociados pode variar significativamente, podendo originar moléculas relativamente neutras ou altamente negativas. Em geral, para este tipo de dispersante, a dissociação aumenta com o pH [57].

O Ácido Cítrico $HOC(CH_2CO_2H)_2CO_2H$ é um polieletrólito aniônico usado no processamento cerâmico devido a forte liberação de íons H_3O^+ em solução aquosa, e sua estrutura molecular, está indicada na Figura 2.12.

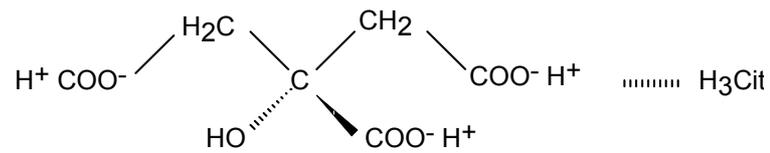


Figura 2.12: Estrutura molecular do ácido cítrico (o símbolo Cit representa o grupo citrato)

A dissociação dos grupos carboxílicos em água pode originar íons de citrato de valência -1, -2 ou -3, de acordo com as seguintes equações [57]:



A valência dos íons de citrato é maior com o aumento do pH. O Calgon (metahexafosfato de sódio - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), também é um polieletrólito aniônico usado no processamento cerâmico devido à presença de grupos $(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$.

2.3.4. Sinterização das Cerâmicas à base de óxidos

2.3.4.1. Aspectos teóricos

A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico para ligar as partículas em uma estrutura sólida coerente via eventos de transporte de matéria que ocorrem em escala atômica. Elevando-se a temperatura, pode ocorrer uma densificação do material pela maior adesão entre as partículas, com conseqüente aumento da resistência e uma diminuição da energia do sistema [70].

Em um ciclo de sinterização, os parâmetros mais importantes são: temperatura, tempo, características das partículas (morfologia, tamanho médio, distribuição de tamanho, empacotamento), pressão aplicada, formação de fase líquida, taxa de aquecimento e atmosfera do processo.

O transporte de massa se dá através dos seguintes mecanismos: difusão no estado sólido (através do volume e do contorno de grão), pela formação de fase líquida e finalmente através da formação de líquido viscoso [51].

A força motriz que comanda a sinterização é o excesso de energia livre superficial presente no pó compacto, que decresce com o decorrer da densificação para a eliminação das interfaces sólido-vapor, com o surgimento de interfaces sólido-sólido. O compacto poroso experimenta durante o processo de sinterização uma mudança na forma dos poros, uma retração volumétrica caracterizada pela eliminação dos poros e do crescimento das partículas cristalinas em contato entre si. A diminuição da superfície específica, quando partículas estão em contato a altas temperaturas, ocorre através da formação de uma ponte entre elas (pescoço), pelo crescimento dos grãos e pelo fechamento dos poros [70].

Os processos de sinterização podem ser classificados de acordo com o fluxograma geral apresentado na Figura 2.13. Neste trabalho, foi estudado o processo de sinterização sem pressão no estado sólido monofásico.

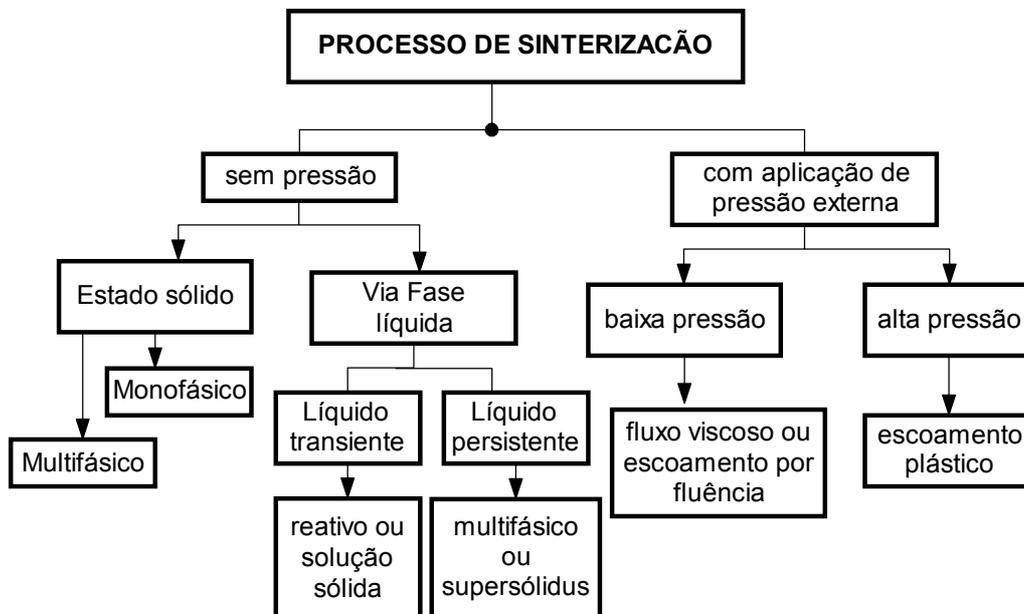


Figura 2.13: Fluxograma geral dos processos de sinterização [71]

2.3.4.2. Sinterização no estado sólido

Na sinterização no estado sólido, verifica-se a presença de quatro estágios de sinterização, não simultaneamente exclusivos. As etapas de adesão, rearranjo e re-empacotamento das partículas ocorrem espontaneamente, quando as partículas soltas formam contatos em orientações aleatórias. Depois de ligadas, as partículas formam um arranjo preferencial com alta densidade de empacotamento e uma estrutura com contornos de grão de baixa energia [70].

O primeiro estágio ocorre durante o aquecimento do material, e é caracterizado por um crescimento do pescoço que se forma durante o contato. Corresponde a uma microestrutura com grande gradiente de curvatura, pequena retração do material (geralmente inferior a 3 %), mantendo-se as mesmas dimensões da partícula inicial. A redução da área superficial é superior a 50 % do valor original.

A força motriz para o fluxo de átomos na direção do pescoço é a redução da energia total do sistema. Um aumento da temperatura, bem como a presença de partículas pequenas, são fatores responsáveis pelo transporte mais rápido de matéria, acelerando a densificação [70-74].

A Figura 2.14 fornece de forma esquemática, os possíveis mecanismos de difusão para um composto puro. A área de contacto entre as duas partículas é um dos meios pelo qual a difusão irá se processar [70].

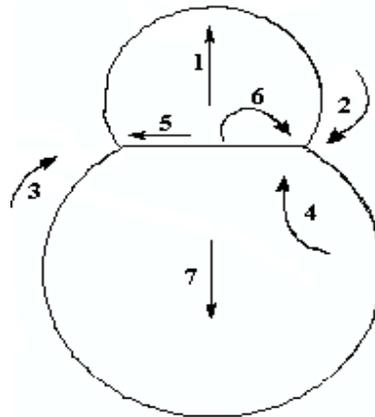


Figura 2.14: Mecanismos de transporte de matéria

a) Estágio Inicial: O estágio final é representado pela presença de poros isolados, apresentados uma pequena densificação, resultado dos eventos de coalescimento. Os poros são fechados e esféricos, o crescimento de grão é evidente e a porosidade total é inferior a 8 %.

Os mecanismos de transporte de matéria da Figura 2.13 podem ser divididos em dois grupos pela função que desempenham na sinterização: I) os que contribuem para a densificação, isto é, a diminuição relativa das distâncias entre os centros das partículas cristalinas em contato (mecanismos 1, 5, 6 e 7); II) os que contribuem somente com a formação do pescoço (mecanismos 2, 3 e 4). Esses mecanismos também promovem um arredondamento da fase porosa, reduzindo a força motriz do processo de sinterização [51,70].

b) Estágio Intermediário: é caracterizado por uma estrutura de poros conectados entre si e por canais à superfície livre, por crescimento dos cristalitos e pelo aumento do livre caminho médio de difusão resultante de um afastamento entre fontes e sumidouros de lacunas. A força motriz é menor e termina quando os poros conectados entre si e coma superfície tornam-se isolados aprisionando o gás do ambiente de sinterização. A densidade neste estágio aumenta até 95 % da densidade final [70].

c) Estágio final: O estágio final é caracterizado por poros isolados entre si e por uma baixa força motriz necessária ao processo de difusão. Para se conseguir um material de alta densidade é importante, então, que a mobilidade dos contornos de grão seja reduzida e reduzir o crescimento de grão, de maneira que os poros localizados próximos aos contornos de grãos possam ser eliminados. Os contornos de grão não podem se afastar dos poros evitando a obtenção de um sinterizado com porosidade residual.

No estágio final, o efeito da atmosfera de sinterização se faz sentir de maneira bastante acentuada, pois o processo de eliminação da porosidade só ocorre até que a pressão (P_g) do gás aprisionado nos poros seja contrabalançada pela tensão de superfície (γ), segundo a relação: $P_g = 2 \gamma/R$, onde R é o raio efetivo da curvatura da superfície do poro. Para que a densidade teórica seja alcançada é necessário que o gás aprisionado nos poros se difunda pela rede do cristal para uma superfície livre. Exemplos de gases solúveis e não solúveis, na alumina, são o hélio e o argônio [70].

A Tabela 2.4 relaciona o processo de densificação, a perda de área específica, a densificação e o coalescimento nos diferentes estágios da sinterização [71].

Tabela 2.4: Características dos quatro estágios da sinterização

Estágios	Processo de densificação	Perda de área superficial	Densificação	Coalescimento
A	Formação do contato	Mínima, exceto para altas pressões	-	-
desão				
Inicial	Crescimento do pescoço	Significante > 50 %	Pequena	Mínimo
Intermediário	Arredondamento dos poros e alongamento	Perda da porosidade aberta	Significante	Aumento do tamanho de grãos e poros
Final	Fechamento de poros e densificação final	Desprezível	Lenta e relativamente mínima	Crescimento extensivo de grãos e poros

2.3.4.3. Estrutura de defeitos

Estrutura de defeitos é o conjunto de defeitos pontuais que ocorrem em um cristal iônico e asseguram a neutralidade macroscópica de carga no cristal. Ela é intrínseca quando os defeitos são criados para manter o equilíbrio termodinâmico em cristais iônicos e é extrínseca quando adições, impurezas ou mudanças de valência provocadas pela pressão de oxigênio externo dominam a concentração de um determinado defeito nativo e/ou provocam o surgimento de outros. Os defeitos pontuais intrínsecos podem ser de três tipos: desordem Frenkel de cátions, desordem Frenkel de ânions e desordem de Scottky.

A formação de defeitos extrínsecos pode ocorrer de duas formas: Por desvios da estequiometria (interação com o oxigênio) ou por impurezas. A formação de defeitos não-estequiométricos depende da relação entre a concentração de metal e a concentração de oxigênio. Esses defeitos são dos seguintes tipos: a) Metal em falta: o principal defeito é a lacuna ou vacância metálica; b) Metal em excesso: o defeito predominante é o metal intersticial; c) Oxigênio em falta: o principal defeito é a lacuna ou vacância de oxigênio; d) Oxigênio em excesso: o defeito predominante é o oxigênio intersticial.

A origem de desvios da estequiometria é a capacidade do cátion de mudar de valência, o que possibilita a incorporação ou liberação de oxigênio. Este efeito é somente observado na alumina se esta contiver metais de transição como impurezas, porque o próprio íon Al^{3+} é muito estável. Para a alumina, defeitos do tipo oxigênio - intersticial não ocorrem por razões energéticas [70].

A magnitude do coeficiente de difusão é proporcional ao produto da concentração dos defeitos puntiformes presentes, pela mobilidade destes mesmos defeitos. A presença de cátions de valências diferentes da valência do cátion da matriz provoca um desequilíbrio de cargas dentro da estrutura cristalina, ocasionando um crescimento da concentração dos defeitos puntiformes intrínsecos presentes, contribuindo para o aumento de difusão e, conseqüentemente, da taxa de sinterização [51,70].

2.4. Propriedades mecânicas

2.4.1. Dureza

A dureza de um material é definida como uma medida da sua reação ao tipo de tensão imposta. Os testes de impressão elástica são os mais usuais para medir a dureza de um material. O indentador de diamante (em forma esférica, cone ou pirâmide) é forçado contra a superfície da amostra por um intervalo de tempo determinado e mede-se o tamanho da impressão plástica residual na superfície do material após a remoção do penetrador.

Um balanço geral de energia para o processo de impressão Vickers pode ser formulado onde o trabalho externo aplicado pelo indentador é consumido na deformação e no processo de fratura do material. O trabalho é convertido em um componente de energia de deformação, proporcional ao volume da pirâmide Vickers, e um componente de energia superficial, proporcional à área de contato da pirâmide [71].

Conforme a carga aumenta, as indentações tornam-se maiores, e a energia é absorvida via deformação volumétrica e propagação da trinca. Isto significa que é deformado um maior volume de material e gera-se um aumento na área de impressão da trinca, e a dureza diminui até que se atinja uma transição para a dureza constante. As explicações para a diminuição da dureza com o aumento da carga baseiam-se em erros devido às medidas experimentais e/ou erros relacionados com fatores estruturais intrínsecos das amostras, tais como: a recuperação elástica da impressão, quando a carga é removida, é proporcionalmente mais acentuada para pequenas impressões; presença de microtrincas causadas pela indentação. Com cargas baixas, a deformação que caracteriza a impressão e com altas cargas, a fratura torna-se predominante [71].

É difícil estabelecer uma carga universal para a realização dos testes de dureza, pois a manifestação da trinca é diferente em cada material cerâmico. Comparações entre dureza obtida por vários penetradores também não devem ser feitas devido às diferenças entre as sensibilidades quanto à carga, geometria do indentador e propensões às trincas.

Alguns parâmetros influenciam no teste de dureza: (a) tamanho e morfologia de grão: quanto menor o grão, e mais alongado, maior a dureza; (b) carga aplicada: a taxa de aplicação da carga não deve produzir componentes laterais no movimento do penetrador, e todo movimento deve ser completamente vertical; (c) temperatura: o aumento da temperatura gera um amolecimento do material; (d) pureza: impurezas

podem causar o endurecimento do material ou uma fase secundária vítrea pode ocasionar a diminuição da dureza; (e) superfície: deve estar polida e plana; (f) porosidade: quanto maior, menor a dureza, pois diminui o volume resistente à solitação mecânica, sendo portanto a densidade um fator primordial [71].

2.4.2. Tenacidade à fratura

O método de Fratura por Indentação (IF) é uma das técnicas mais simples para determinação da tenacidade à fratura de materiais frágeis, tais como vidros e cerâmicas. Ela permite uma rápida avaliação da tenacidade de pequenas amostras e pode ser útil principalmente para aplicações como estudo de desenvolvimento de materiais e controle de produção.

Os modelos de tenacidade, baseados no desenvolvimento de trincas governadas pelo campo de tensão elástico-plástico produzido pela aplicação de uma carga são usualmente classificados em dois sistemas principais:

- Trincas que se formam como resultado de indentação Vickers, se desenvolvem em sistemas do tipo *half-penny*, e chegam a superfície como radial mediana. Neste sistema, a força motriz para o campo de tensão da trinca é formada por uma componente elástica, responsável pelo crescimento da trinca durante o carregamento, e uma componente plástica, responsável pela extensão da trinca superficial durante o descarregamento.
- Trincas radiais *Palmquist*, que se formam durante o carregamento localizado causado por deformação plástica associada ao contato.

A Figura 2.15 é um exemplo de comparação entre as geometrias da trinca (*Palmquist* e *half-penny*) ao redor de impressão Vickers ambas esquematizadas em seção transversal. A Figura 2.16 representa os mesmos sistemas, porém de uma vista tridimensional [71].

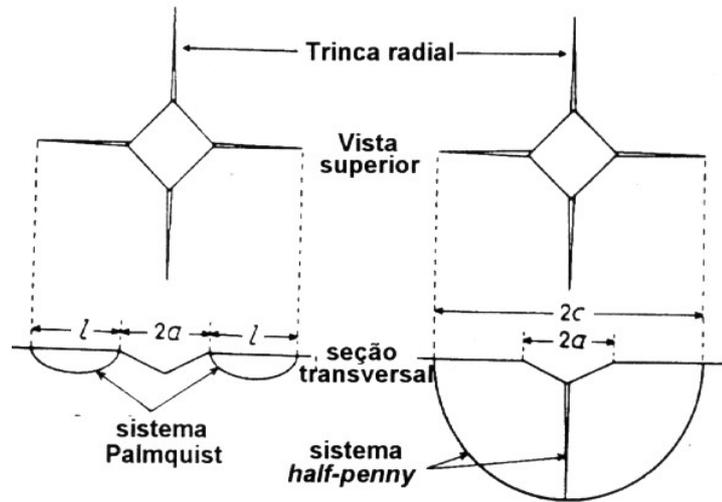


Figura 2.15: Comparação dos sistemas de trincas ao redor de impressão Vickers.

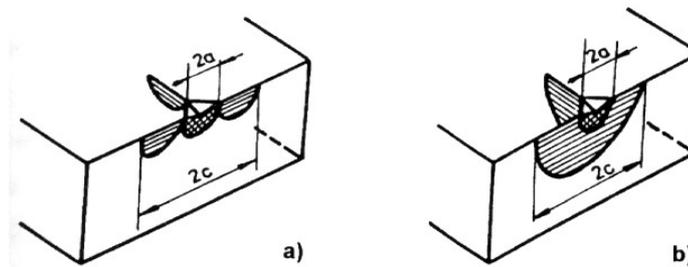


Figura 2.16: Sistemas de trincas (a): *Palmquist*; (b): *half-penny*.

A técnica IF requer uma medição direta do tamanho da trinca “halfpenny” obtida por indentação Vickers. Uma literatura volumosa existe sobre as relações quantitativas entre o comprimento da trinca superficial introduzida por indentação e a tenacidade à fratura. Essas análises usualmente envolvem diferentes suposições sobre a geometria da trinca e zona de deformação, algumas das quais não podem ser aplicáveis para um dado material.

A pirâmide de diamante Vickers é adotada como indentador padrão por causa de sua facilidade para reprodução de traços de trincas radiais bem definidos sobre superfícies cerâmicas, entretanto indentadores Knoop também podem ser usados. Indentações Knoop são muito mais rasas (superficiais) que indentações Vickers produzidas com a mesma carga, além disso, a indentação Knoop apresenta alguma recuperação da deformação elástica após a remoção do indentador.

Em comparação com técnicas de teste convencionais a técnica de indentação oferece simplicidade e economia únicas nos procedimentos de teste, para uma pequena

perda na confiabilidade. Uma perda de precisão de 10% pode ser obtida quando o módulo de Young (E) é conhecido, ou 30% quando E não é conhecido.

A principal desvantagem da técnica IF é a dispersão (30-40%) nos valores obtidos. Isto se deve a campos de tensões residuais associados com a produção da trinca. Além disso, a técnica apresenta grande dificuldade na avaliação do comprimento de trinca e dificuldades na seleção de uma fórmula aceitável entre as várias equações já propostas para cálculo de K_{Ic} . A dificuldade na medição do comprimento da trinca pode ser parcialmente superada pela adição de uma camada de ouro de 20 nm sobre a superfície antes da indentação. A técnica de IF também requer minimização das tensões compressivas residuais. As tensões residuais combinadas com a tensão aplicada para produzir uma baixa resistência à fratura resultam em um valor de K_{Ic} menor. A eliminação da tensão residual pode ser feita através da remoção de material ou recozimento. A remoção de material é o método preferido, porque o recozimento pode conduzir a cura ou cegamento de defeitos, e pode, em alguns materiais, conduzir a uma indesejável mudança microestrutural. Polimento espelhado da superfície a ser indentada também diminui a tensão residual [71,75-78].

Os valores de K_{Ic} podem variar em função da taxa de teste, por causa dos efeitos de temperatura ou ambiente. Cargas aplicadas por longos períodos de tempo podem causar extensão de trinca para valores de K_{Ic} menores que aqueles medidos em outros métodos. Este fenômeno de dependência do tempo é conhecido como crescimento lento de trinca (Slow Crack Growth - SCG). SCG pode ser significativo até mesmo para tempos relativamente curtos, podendo ser minimizado pelo controle preciso da temperatura, e pela mudança no ambiente, como por exemplo, o uso de ambiente inerte.

O método de Fratura por Indentação se aplica a materiais amorfos e policristalinos. As amostras deverão ser polidas na superfície a ser indentada com pasta de diamante de 15 a 0,25 μm , sucessivamente, para eliminação de porosidade superficial e remoção de tensões compressivas superficiais.

A Figura 2.17 mostra um desenho esquemático do padrão de indentação fratura/deformação para geometria Vickers: a e c são as dimensões características da impressão plástica e trinca radial/mediana, respectivamente. Em uma análise dimensional pode ser demonstrado que esses parâmetros relacionam diretamente a dureza (H) e tenacidade à fratura (K_{Ic}) do material indentado.

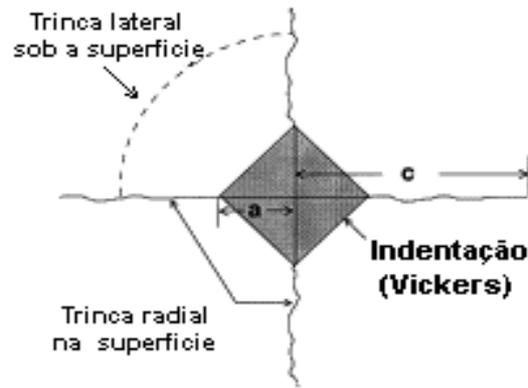


Figura 2.17: Desenho esquemático de um sistema de fratura por indentação produzida por um indentador Vickers

Desde a observação, por Palmquist em 1957, da extensão de trincas radiais superficiais que ocorrem quando materiais não dúcteis são indentados, têm-se aperfeiçoado cada vez mais os modelos, estudando-se as relações entre os campos de tensão existentes no material e a deformação [79-80].

Novas equações propostas são utilizadas para se obter valores mais próximos do verdadeiro valor de tenacidade à fratura do material, conhecendo o comprimento da trinca (c) e metade da diagonal de indentação (a), a tenacidade à fratura pode ser calculada usando a expressão universal de Liang [81] nas equações 2.8 e 2.9 e a validade dessas equações deverá ser verificada.

$$\left(\frac{K_{Ic} \Phi}{Ha^{0,5}} \right) \left(\frac{H}{E\Phi} \right)^{0,4} \alpha = \left(\frac{c}{a} \right)^{(c/18a)-1,51} \quad (2.8)$$

$$\alpha = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 05}{1 + \nu} \right)^4 \right] \quad (2.9)$$

α é uma constante adimensional relacionada a razão de Poisson (ν), como pode ser verificada na equação acima. Φ é um fator de limitação (estabelecido por Liang como ≈ 3), E é o módulo de Young, H é a dureza da amostra testada. Para estudo dimensional elementar, a dureza pode ser calculada usando a equação 2.10, a seguir, onde P é a carga de indentação.

$$H = \frac{P}{2a^2} \quad (2.10)$$

A tangente observada no sistema *Palmquist* deve ser entre 0,5 e 1 e, no sistema *half-penny*, deve ser entre 1 e 2; as trincas são Palmquist se a razão c/a for menor do que três, e half-penny se for maior ou igual a três [71].

Ao longo dos anos, diversos resultados de tenacidade à fratura e modelos de indentação de materiais resistentes ao desgaste abrasivo [82], compósitos de alumina e zircônia [83-85], cerâmicas contendo zircônia [86,87] e compósitos Al_2O_3 - ZrO_2 -SiC [88], foram reportados na literatura.

A anisotropia mecânica de cerâmicas de alumina tenacificada por zircônia foi estudada por Bucko e Haberkó [89]. Inclusões de zircônia (distribuída na matriz de alumina) formam partículas alongadas com uma orientação cristalográfica devido à compactação uniaxial. Este material apresentou diferentes valores de Módulo de Young, comprimento de trinca, K_{IC} nas direções paralela e perpendicular à força de compactação. Pandolfelli, et al. [90] verificaram a correlação existente entre a técnica de medida da tenacidade e o grau de transformabilidade de zircônias tetragonais.

2.4.3. Resistência mecânica

Carvalho e Duarte [91], apresentaram os fatores geométricos e físicos que controlam o estado de tensões em ensaios de flexão a 3 ou 4 pontos, muito empregados na determinação de propriedades mecânicas em materiais frágeis, como os cerâmicos. O efeito das tensões de contato, desalinhamento no carregamento, atrito e concentração de cargas tem efeito dominante no resultado obtido em ensaios de flexão, porém as formulações tradicionalmente empregadas para a determinação de estado de tensões não levam em conta estes efeitos, causando um mascaramento de resultados, usualmente atribuído a natural alta dispersão de valores obtidos quando do estudo de materiais frágeis em geral e cerâmicos em particular. O efeito de cada fator foi analisado isoladamente e em conjunto com outros, resultando em formulações matemáticas que levam em conta os mesmos na conversão de cargas para tensões de ruptura. Métodos experimentais e numéricos tais como Fotoelasticidade e Elementos Finitos foram empregados para corroborar as hipóteses apresentadas.

Os ensaios tradicionais de flexão admitem apenas como existentes ou significativas, as tensões originárias da flexão da região estudada. Como consequência a formulação empregada para converter uma carga aplicada em tensão reflete apenas este componente do estado de tensões reinantes. Uma análise cuidadosa de ensaios de tensão

revela a existência de outros componentes de tensão, originários das imperfeições geométricas do corpo de prova bem como dos desalinhamentos do dispositivo de ensaio empregado, como tensão de flexão, de contato, devido a curvatura do corpo de prova, de torção, tensões cisalhantes transversais e de atrito [91].

ENSAIOS DE FLEXÃO A TRÊS PONTOS (3P)

A formulação que leva em conta somente os efeitos de flexão sobre o estado geral de tensões tem para uma viga de seção retangular, de acordo com a equação 2.11, onde P é a carga, L a distância entre cutelos, b a largura do corpo de prova e h sua altura [91-94].

$$\sigma_{Flex}^{3P} = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (2.11)$$

Frocht apresenta a equação 2.12, chamada de Wilson-Stokes que leva em conta o efeito da carga concentrada, onde: x varia de zero (abaixo do cutelo superior) até a altura total (h), na base do corpo de prova [91].

$$\sigma_{stokes}^{3P} = \frac{12P}{bh^3} \left(\frac{L}{4} - \frac{h}{2\pi} \right) \left(x - \frac{h}{2} \right) + \frac{P}{\pi bh} \quad (2.12)$$

A Figura 2.18 apresenta o campo de tensões cisalhantes máximas que são as linhas pretas. Este resultado obtido pela técnica da Fotoleasticidade apresenta o campo total de tensões que atua em uma viga prismática carregada a três pontos [91]. A complexidade do campo de tensões apresentado indica a precariedade da expressão (2.11) quando tenta descrever o campo de tensões atuantes neste corpo.

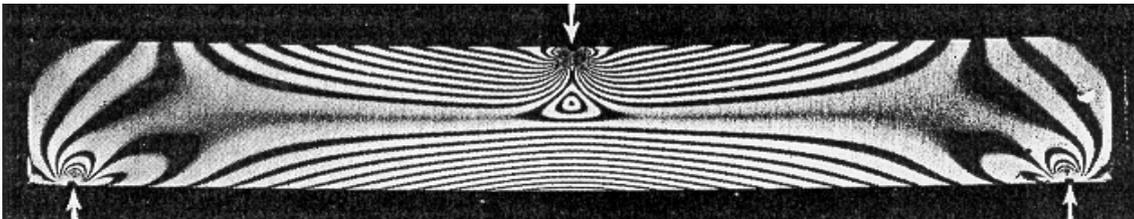


Figura 2.18: Campos de tensões em um viga prismática carregada a três pontos, franjas isocromáticas - campo escuro [91]

A Figura 2.19 apresenta a comparação entre a distribuição de tensões que admite apenas a existência do componente de flexão e o modelo de Wilson-Stokes. A diferença entre os valores obtidos entre as duas formulações é de 10,6 %. Isto significa que uma propriedade medida no ponto oposto ao cutelo que aplica a carga, caso seja avaliada pela expressão (2.11), indicará sempre um valor 10,6 % acima do valor fornecido por uma abordagem mais realística.

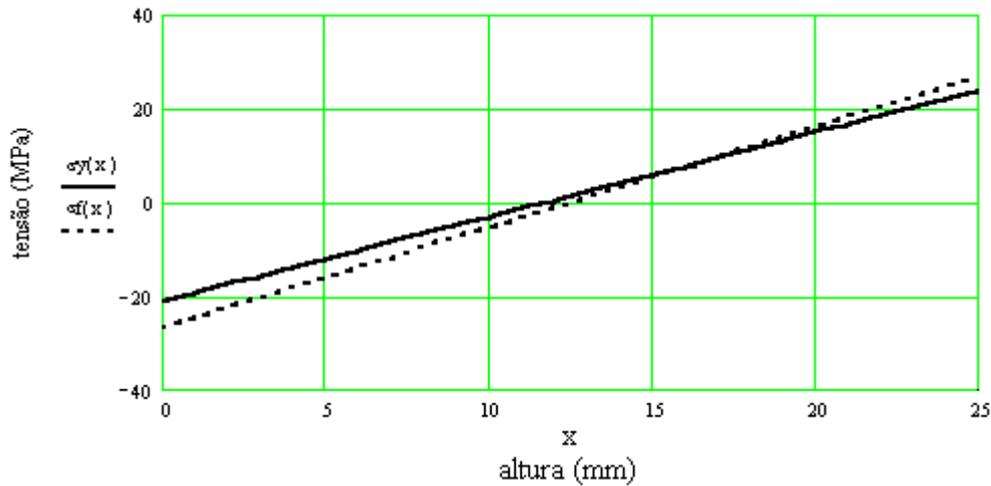


Figura 2.19: Comparação entre tensões: σ_y (linha cheia) representa o modelo de Wilson-Stokes e σ_f (linha tracejada) leva em conta só a tensão de flexão na região abaixo do cutelo superior [91]

Ao longo dos anos, diversos trabalhos que mostram as propriedades mecânicas [94-98], diagramas de Weibull [94,100], avaliação do desempenho em processos de usinagem [99] de cerâmicas de alumina [94,100] e compósitos de alumina e zircônia [95-99], foram reportados na literatura.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Para o estudo da densificação, microestrutura e propriedades mecânicas de cerâmicas da alumina tenacificada por zircônia parcialmente estabilizada com cálcia ou ítria, foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- Alumina: Al_2O_3 – A-1000 SG, Alcoa

A alumina utilizada apresentava uma área superficial de $8,23 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho de partícula para 50 % do material (D50) de $0,41 \mu\text{m}$ (Sedígrafo-NAMP). A Tabela 3.1 indica o teor dos óxidos presentes no material, de acordo com o fornecedor Alcoa.

Tabela 3.1: Teor dos óxidos presentes nos pós de alumina

Óxido	Quantidade (%)
Al_2O_3	99,8254
SiO_2	0,0153
Fe_2O_3	0,0243
Na_2O	0,0663
CaO	0,0267
MgO	0,0397
B_2O_3	0,00233

- Zircônia: ZrO_2 – ZEC -Elfusa (Lote 1 e 2) e TZ-3YSB (Lote S306276B)-Tosoh

A Zircônia parcialmente estabilizada com CaO (PSZ-4Ca) de origem nacional, fornecida pela Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda e a Zircônia parcialmente estabilizada com Y_2O_3 (PSZ-5Y) foi adquirida da Tosoh Corporation, Japão.

A quantidade de impurezas (óxidos) presentes nas zircônias foi determinada pela técnica analítica de Espectrometria de Fluorescência de raios-X (Tabela 3.2).

A amostra PSZ-4Ca apresentou uma perda ao fogo de 0,37 % (Lote 1) e 0,49 % peso (Lote 2) e umidade à 110°C de 0,055 % (Lote 1) e 0,08% peso (Lote 2), medidos pela técnica analítica de Gravimetria.

Tabela 3.2: Teor dos óxidos presentes nos pós de zircônia

Óxido	Quantidade (%)		
	PSZ-5Y	PSZ-4Ca	
		(Lote 1)	(Lote 2)
Zr(Hf)O ₂	94,82	91,845	90,53
CaO	-	4,165	4,01
Y ₂ O ₃	5,16	-	-
SiO ₂	0,003	0,77	2,13
Fe ₂ O ₃	0,004	0,165	0,19
Na ₂ O	0,004	-	-
Al ₂ O ₃	< 0,005	2,5	2,5
B ₂ O ₃	0,00233	-	-
TiO ₂	-	0,185	0,16

Três dispersantes foram usados: Tamol LB PA 15, grau comercial, BASF; O segundo foi o Calgon, grau analítico, Merck; O terceiro foi o ácido cítrico. Todos os reagentes utilizados, NH₄OH, KCl, HCl e KOH são de grau analítico e a Água Milli-Q.

3.2. Metodologia de análise

As principais etapas do processamento experimental estão representadas nos fluxogramas das Figuras 3.1 e 3.2, indicando os parâmetros da otimização da etapa de moagem dos pós de PSZ-4Ca e a metodologia de análise.

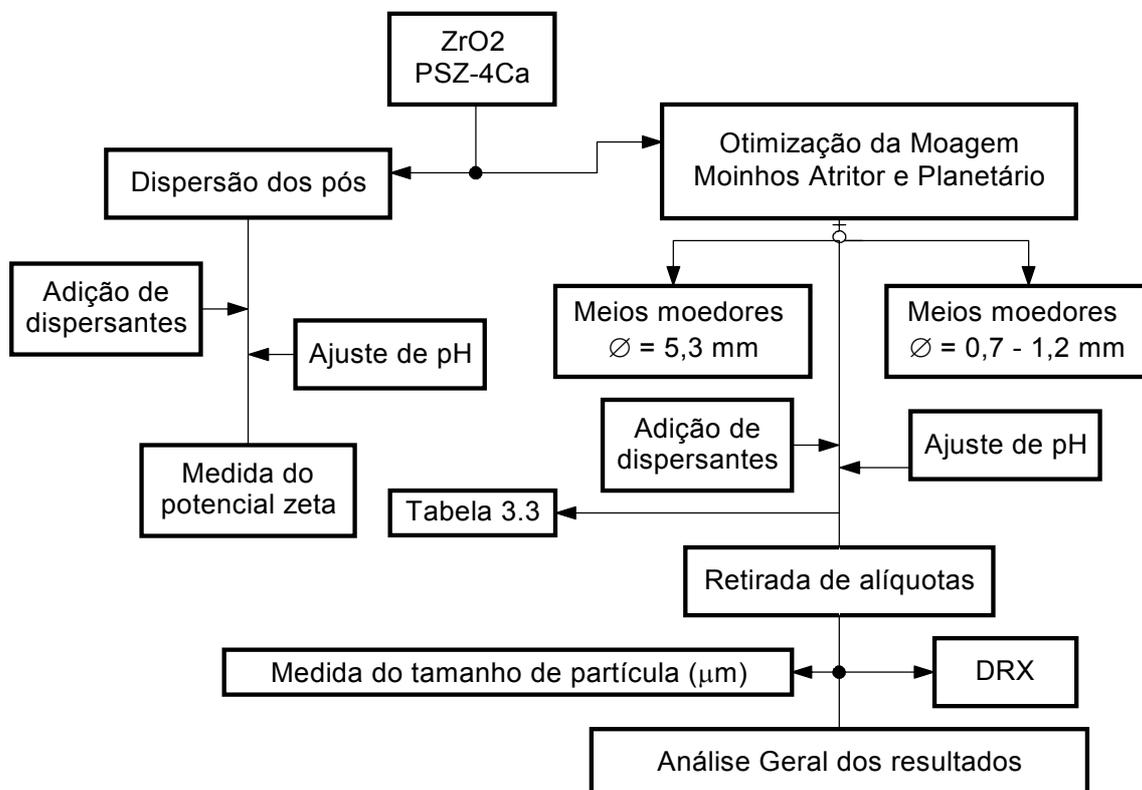


Figura 3.1: Otimização dos parâmetros da etapa de moagem dos pós de zircônia

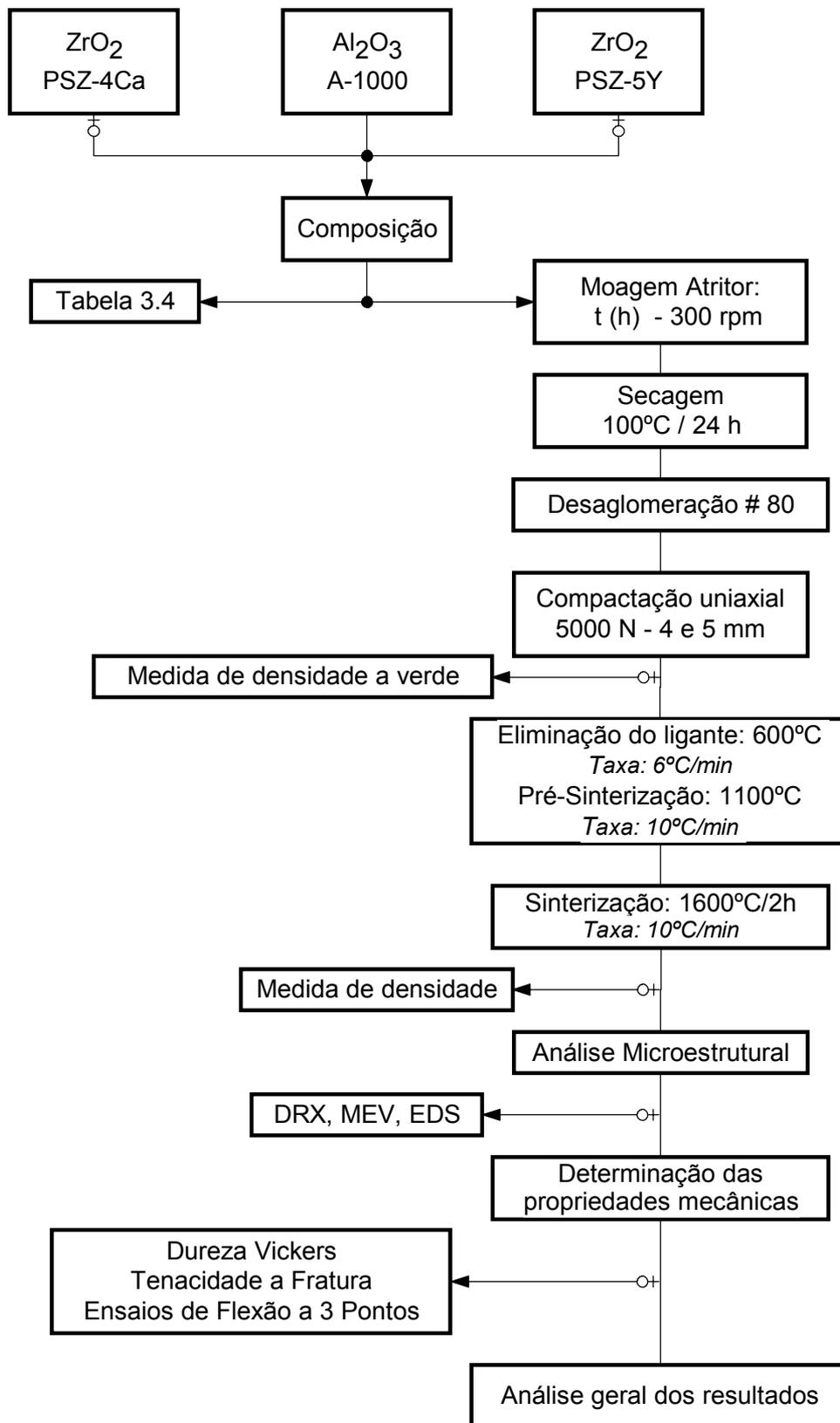


Figura 3.2: Metodologia de análise

3.2.1. Otimização dos parâmetros de processamento da alumina tenacificada por zircônia via sinterização normal

Foram realizadas medidas de área de superfície específica das matérias primas utilizadas, de acordo com as seguintes técnicas: Absorção gasosa (método BET) para a avaliação da reatividade do pó com o equipamento Micromeritics Instrument Corporation ASAP 2010 (BET Surface Area Analyser versão 3.01 A) e por Espalhamento de Laser com o equipamento Malvern UK para uma estimativa do diâmetro médio das partículas pela equação 3.1. Esta equação considera partículas completamente esféricas e sem rugosidade [90]. Quanto maior a área específica, menor o tamanho das partículas, e mais reativo é o pó.

$$D = \frac{6}{S\rho} \quad (3.1)$$

Onde D = Diâmetro médio esférico equivalente (μm); S = Área de superfície específica (m^2/g) e ρ = densidade do material (g/cm^3)

3.2.1.1. Dispersão – Potencial zeta e viscosidade

Nesta tese foram mostradas curvas de potencial zeta de suspensões aquosas de zircônia (PSZ-4Ca) usando três dispersantes Tamol, Calgon e Ácido Cítrico. Para uma concentração de amostra fixa em 0,1g/L foram medidos o potencial zeta em função do pH e da concentração do dispersante.

Utilizou-se o equipamento Zetamaster “MALVERN” para medir a mobilidade eletroforética e o potencial zeta, baseado no princípio básico de espalhamento de luz das partículas em resposta a um feixe de luz aplicado através de uma fonte externa. Uma solução de KCl 10^{-3} M foi usada como eletrólito inerte [58], para manter constante a força iônica da suspensão, antes da adição dos pós, para ajuste dos valores de pH foram utilizados o ácido clorídrico HCl e o hidróxido de potássio KOH.

As suspensões foram agitadas mecanicamente por cinco minutos após o ajuste do pH, para alcançar o equilíbrio químico entre a superfície do pó e o defloculante. Em todas as amostras foi utilizada a água Milli-Q. A temperatura da suspensão foi mantida na faixa de 26-27 °C.

A viscosidade de suspensões aquosas de Al_2O_3 -PSZ- Y_2O_3 (contendo 15 % peso de PSZ-5Y e 85 % peso de Al_2O_3) foi medida em função do teor de ácido cítrico, para um teor de sólidos de 50 % peso na polpa e $\text{pH}=11$. Utilizou-se o reômetro RS 100 (HAAKE RheoWin Pro 26), onde foram testados todas as geometrias possíveis, cone-placa ($\phi=60\text{mm}$ 2°, fenda 0,105 mm), placas paralelas ($\phi=20$ e 35 mm, fenda 1 mm) e cilindros coaxiais ($\phi=20$ mm).

A tensão de cisalhamento e a frequência de rotação foram variados experimentalmente até garantir a total estabilização da suspensão, ou seja, com um valor constante de viscosidade para uma determinada amostra em função do tempo. Com estes parâmetros ajustados foi medida a viscosidade de cada amostra em função do teor de ácido cítrico.

3.2.1.2. Moagem e Difração de raios-X das alíquotas de moagem

Parâmetros de processamento na etapa de moagem dos pós de PSZ-4Ca tais como tempos de moagem, tipo e teor de dispersantes, ajuste de pH, percentagem de sólidos e tipos de moinhos (Atritor da marca: Szegvari Atritor, tipo 01 HD, copo de zircônia e Planetário da marca: Retsch PM-4 de laboratório, com motor de 750 W e recipientes de aço inoxidável, revestidos com carbeto de tungstênio) foram variados visando-se obter corpos densos e homogêneos.

Meios moedores de zircônia estabilizada com CeO_2 com diâmetros diferentes: $\varnothing=5,3$ mm e $\varnothing=0,7-1,2$ mm (Netsch) foram testados para uma análise cuidadosa da influência do tamanho dos meios moedores no tamanho médio e na área superficial das partículas.

Durante os ensaios de moagem foram retiradas alíquotas para análise das distribuições granulométricas, a partir das quais pode-se determinar o diâmetro médio das partículas. Para as análises por sedimentação, utilizou-se o **Sedígrafo**, modelo Sedigraph 5100, versão 3.07 e para análise por espalhamento de laser, utilizou-se os equipamentos **Cilas** modelo 1064, número 170 (INT) e **Malvern** Mastersizer UK (UFRJ).

Algumas alíquotas de moagem (em atritor e planetário) foram expostas a um feixe de radiação monocromática $\text{Cu K}\alpha$, num difratômetro de raios-X, marca PHILLIPS, modelo PW3710, medindo-se a intensidade em função do ângulo de

varredura 2θ , variando de 5° a 80° . Os espectros obtidos foram interpretados digitalmente por comparação com o banco de padrões (ICDD 1996) em pacote de softwares Bruker – AXS Diffracplus, especificamente no software EVA, versão 6.0.

Foram realizados os seguintes testes e as condições analisadas foram resumidas na Tabela 3.3:

MOINHO ATRITOR

Teste 1: Moagem dos pós de PSZ-4Ca (Lote1) em água sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Percentagem de sólidos: 17 % peso de sólidos na polpa, meios moedores: esferas de $\varnothing = 5,3$ mm, rotação: 350 rpm. As alíquotas foram retiradas de 3 até 6 horas. Medidas do tamanho de partículas realizada no equipamento Cilas, sem adição de dispersantes e sem ajuste de pH;

Teste 2: Moagem dos pós de PSZ-4Ca (Lote1) em água sem ajuste de pH e sem adição de dispersantes. Percentagem de sólidos: 20 % peso, meios moedores: esferas de $\varnothing = 5,3$ mm, rotação: 350 rpm. As alíquotas foram retiradas de 3,5 até 6 horas. Medidas do tamanho de partículas realizada no equipamento Cilas, sem adição de dispersantes e pH=10 ajustado com NH_4OH concentrado;

Teste 3: Moagem em água dos pós de PSZ-4Ca (Lote1) sem adição de dispersantes e ajuste de pH em 10 com NH_4OH concentrado. Percentagem de sólidos: 17 % peso de sólidos na polpa, meios moedores: esferas de $\varnothing = 5,3$ mm, rotação: 350 rpm. As alíquotas foram retiradas de 3 até 7 horas. Medidas do tamanho de partículas realizada no equipamento Cilas, sem adição de dispersantes e pH=10 ajustado com NH_4OH concentrado;

Teste 4: Moagem dos pós de PSZ-4Ca (Lote1) em água sem adição de dispersantes e ajuste de pH em 7 com NH_4OH concentrado. Percentagem de sólidos: 20 % peso de sólidos na polpa, meios moedores: esferas de $\varnothing = 5,3$ mm, rotação: 350 rpm. As alíquotas foram retiradas de 3 até 10 horas. Medidas do tamanho de partículas realizada no equipamento Sedígrafo, usando o dispersante Tamol 0,05 % p/v e pH=10 ajustado com NH_4OH concentrado;

Teste 5: Moagem dos pós de PSZ-4Ca (Lote1) em água com adição de Calgon 0,1 %p/v como dispersante e ajuste de pH em 10 com NH₄OH concentrado. Percentagem de sólidos: 66,7 % peso de sólidos na polpa, meios moedores: esferas de $\varnothing = 5,3$ mm, rotação: 350 rpm. As alíquotas foram retiradas de 2 até 6 horas. Medidas do tamanho de partículas realizada no equipamento Malvern, usando o dispersante Calgon 0,1 % p/v e pH=10 ajustado com NH₄OH concentrado;

Teste 6: Moagem dos pós de PSZ-4Ca (Lote1) em água com adição de Calgon 0,1 %p/v como dispersante e ajuste de pH em 10 com NH₄OH concentrado. Percentagem de sólidos: 23 % peso, meios moedores: esferas de $\varnothing = 0,7-1,2$ mm, rotação: 350 rpm. As alíquotas foram retiradas de 2 até 6 horas. Medidas do tamanho de partículas realizada no equipamento Malvern, usando o dispersante Calgon 0,1 % p/v e pH=10 ajustado com NH₄OH concentrado;

Teste 7: Moagem dos pós de PSZ-4Ca (Lote 2) com a condição anterior, . As alíquotas foram retiradas de 30 minutos até 2 horas.

MOINHO PLANETÁRIO

Teste 8: Moagem pós de PSZ-4Ca (Lote 1) em água sem dispersante e sem ajuste de pH. Percentagem de sólidos: 66,7 % peso, meios moedores: esferas de $\varnothing = 0,7-1,2$ mm, rotação: 250 rpm. As alíquotas foram retiradas de 30 minutos até 6 horas. Medidas do tamanho de partículas realizadas nos equipamentos Sedígrafo (Tamol 0,05 % p/v) e Malvern (Calgon 0,1 % p/v), nos dois casos o pH foi ajustado em 10;

Teste 9: Moagem pós de PSZ-4Ca (Lote2) em água com Calgon 0,1 % p/v e pH=10 ajustado com NH₄OH conc. Percentagem de sólidos: 66,7 % peso, meios moedores: esferas de $\varnothing = 0,7-1,2$ mm, rotação: 250 rpm. As alíquotas foram retiradas de 30 minutos até 4 horas. Medidas do tamanho de partículas realizada no equipamento Malvern (Calgon 0,1 % p/v e pH=10);

Tabela 3.3: Procedimentos experimentais para a otimização da etapa de moagem

Teste	Moinho	Alíquotas (h)	Esferas \varnothing (mm)	Rotação (rpm)	% peso de sólidos	Dispersante	pH
1	Atritor	3 a 6	5,3	350	17	-	-
2	Atritor	3,5 a 6	5,3	350	20	-	-
3	Atritor	3 a 7	5,3	350	17	-	10
4	Atritor	3 a 10	5,3	350	20	-	7
5	Atritor	2 a 6	5,3	350	66,7	Calgon 0,1 % p/v	10
6	Atritor	2 a 6	0,7-1,2	350	23	Calgon 0,1 % p/v	10
7	Atritor	0,5 a 2	0,7-1,2	350	23	Calgon 0,1 % p/v	10
8	Planetário	0,5 a 6	0,7-1,2	250	66,7	-	-
9	Planetário	0,5 a 4	0,7-1,2	250	66,7	Calgon 0,1 % p/v	10

3.2.2. Processamento

3.2.2.1 Preparação das composições

As composições estudadas foram moídas em Atritor, com velocidade de 350 rpm, utilizando-se jarro e meios moedores de zircônia. Os solventes usados foram a água ou o álcool etílico e o ligante polietilenoglicol (PEG - 2 % peso) foi adicionado nos trinta minutos restantes.

Para o caso da moagem aquosa os pós foram secos e desaglomerados em peneira de 80 mesh (0,210 μm) e retornaram para o moinho para a adição do PEG usando como solvente o álcool. A função do polietilenoglicol foi a de conferir ao material certa resistência mecânica a verde, após a etapa de compactação dos pós para a facilitar o manuseio.

Foram feitas diversas composições, divididas em dez séries que foram resumidas na Tabela 3.4.

Série 1: Mistura de alumina e zircônia parcialmente estabilizada com cálcia PSZ-4Ca (Lote 1), variando a quantidade de ZrO_2 entre 5,14 a 38,46 % peso, 17 % peso de sólidos, moagem de 5,5 horas em água usando o Calgon 0,1 % p/v como dispersante e ajuste de pH=10 com NH_4OH concentrado;

Série 2: Mistura de alumina e zircônia parcialmente estabilizada com ítria fabricada com ligante depositado nos pós por spray drier (PSZ-5Y), variando a quantidade de ZrO_2 entre 0,15 e 100 % peso, moagem de 1,5 horas com 20 % peso de sólidos na polpa em álcool, sem adição de dispersante e sem ajuste de pH;

Série 3: Mistura de alumina e zircônia parcialmente estabilizada com cálcia PSZ-4Ca (Lote 1), variando a quantidade de ZrO_2 de 0 a 97,5 % peso, 17 % peso de sólidos em álcool por 1 hora. A zircônia usada foi a obtida após a moagem de 6 horas no moinho planetário com as condições do Teste 8 (descrito anteriormente);

Série 4: Mistura de 85 % peso de alumina e 15 % peso de PSZ-4Ca (Lote 2) sem nenhuma moagem e 17 % peso de sólidos por 30 minutos em álcool;

Série 5: Mistura de 93 % peso de alumina e 7 % peso de PSZ-4Ca (Lote 2), cinco horas de moagem em água com 17 % peso de sólidos e adição de Calgon 0,1 % p/v e pH=10;

Série 6: Mistura de 93 % peso de alumina e 7 % peso de PSZ-4Ca (Lote 2), 17 % peso de sólidos, moagem em água usando como dispersante Calgon 0,1 % p/v e pH=10, em duas etapas consecutivas: 1 hora com esferas de $\varnothing = 0,7-1,2$ mm e 4 horas com esferas de $\varnothing = 5,3$ mm de diâmetro;

Série 7: Mistura de 85 % peso de alumina e 15 % peso de PSZ-4Ca (Lote 2), com uma moagem por 5,5 horas em álcool e 30 % peso de sólidos na polpa. O dispersante utilizado neste caso foi o ácido cítrico 0,5 % peso sem ajuste de pH;

Série 8: Mistura de alumina e zircônia parcialmente estabilizada com cálcia PSZ-4Ca (Lote 2), variando a quantidade de ZrO_2 de 0 a 21 % em peso, com uma moagem por 2,5 horas em álcool e 50 % em peso de sólidos. O dispersante utilizado foi o ácido cítrico 0,5 % p/p sem ajuste de pH;

Série 9: Mistura de 85 % peso de alumina e 15 % peso de zircônia parcialmente estabilizada com ítria fabricada com ligante (PSZ-5Y), moagem de 1,5 horas com 20 % peso de sólidos na polpa em álcool, com adição de ácido cítrico 0,6 % peso sem ajuste de pH;

Série 10: Mistura de 85% peso de alumina e 15 % peso de zircônia parcialmente estabilizada com ítria fabricada sem ligante (PSZ-5Y) com a mesma condição acima.

Tabela 3.4: Procedimentos experimentais para a preparação das composições

Série	Tempo de moagem (h)	Meios moedores Ø (mm)	% ZrO ₂ (PSZ-5Y)	% ZrO ₂ (PSZ-4Ca)	Dispersante	pH
1	5,5	5,3	-	5,14 10,17 15,16 20,07 24,88 38,46	Calgon 0,1 % p/v	10
2	1,5	5,3	0,15 15 21 100 com ligante	-	-	-
3	1	5,3	-	0 7 10 15 21 30 40 88,9	-	-
4	0,5	5,3	-	15	-	-
5	5	5,3	-	7	Calgon 0,1 % p/v	10
6	5	1h: 0,7-1,2 4h: 5,3	-	7	Calgon 0,1 % p/v	10
7	5,5	5,3	-	15	Ácido cítrico 0,5% p/p	-
8	2,5	0,7-1,2	-	0 15 21	Ácido cítrico 0,5% p/p	-
9	1,5	5,3	15 com ligante	-	Ácido cítrico 0,6% p/p	-
10	1,5	5,3	15 sem ligante	-	Ácido cítrico 0,6% p/p	-

3.2.2.2 Conformação dos corpos de prova e eliminação do plastificante

Após a moagem, as composições foram secas em estufa a 100°C por 24 horas e os pós foram desaglomerados em gral e pistilho de ágata e passando em peneira de malha 80 mesh (0,210 µm).

A compactação foi realizada em uma matriz de aço endurecido, em uma máquina de ensaios mecânicos Instron, usando o método dos dois punções móveis e da

camisa flutuante com a carga de prensagem fixa em 2 Ton. Após a prensagem as dimensões típicas dos corpos de prova foram de 5 x 6 x 60 (mm).

Os corpos de prova foram levados em forno tipo mufla, a fim de eliminar o plastificante PEG, com taxa de aquecimento de 6°C/min e um patamar de 180 minutos a 600°C e aquecimento com taxa de 10°C/min até o segundo patamar a 1100°C por 120 minutos para a pré-sinterização do material (quando for necessário a obtenção de dimensões pré-estabelecidas).

Esta etapa é necessária, pois o plastificante é um composto orgânico que em altas temperaturas de sinterização ele se transformaria em carbono fixo formando inclusões que contribuiriam para a diminuição da resistência mecânica.

3.2.3. Sinterização

As sinterizações foram realizadas em forno Maitec modelo FE 1600, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e a temperatura de patamar mantida em 1600°C por 2 horas. A amostra PSZ-5Y foi sinterizada a 1500°C \pm 50°C, pois há um crescimento excessivo nos grãos de zircônia a 1600°C. Utilizou-se contra pesos de alumina tenacificada por zircônia (15 % peso de PSZ-5Y) sobre as peças para evitar o empenamento. As razões para o uso das baixas taxas de aquecimento e resfriamento citadas foram a de garantir a integridade física do dispositivo de mufla, feito de alumina, e evitar o surgimento de concentração de tensões no material sinterizado durante o resfriamento.

3.2.4. Caracterização e determinação das propriedades do material sinterizado

A caracterização do material processado e sinterizado foi realizada por determinação de densidade pelo método de Arquimedes, identificação das fases cristalinas pela difração de raios-X, observação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dos elementos químicos presentes por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e comportamento relativo às propriedades mecânicas, dureza Vickers, tenacidade à fratura e resistência mecânica pelo ensaio de flexão de três pontos.

3.2.4.1. Densidade

A metodologia utilizada para os ensaios é uma adaptação da NBR 6220 da ABNT proposta por Rocha et al. [101], para ser utilizada em materiais cerâmicos de alto desempenho e da norma ASTM C 373-88 [102]. As amostras foram colocadas sobre uma tela metálica, imersas em um recipiente com água destilada, sem entrar em contato com o fundo do recipiente, fervidas durante duas horas para a eliminação do ar dos poros e resfriadas à temperatura ambiente. O processo de resfriamento pode ser acelerado com água destilada corrente mantendo a amostra imersa o tempo todo.

A massa imersa (M_i) foi determinada com aproximação de 0,0001g. A pesagem foi feita com a amostra apoiada em um suporte e mergulhada em um volume de 150ml de água destilada, à temperatura ambiente. A temperatura da água foi medida para determinação de sua massa específica.

Após a leitura da massa imersa, a amostra foi retirada rapidamente da água com uma pinça e envolvida em um pano úmido, para a remoção das partículas de água que se encontravam na superfície. O CP foi pesado com aproximação de 0,0001g para a determinação da massa saturada ou úmida (M_u). O tempo de leitura deve ser o mínimo possível, para que não haja evaporação da água residual da amostra.

Os corpos de prova foram secos em estufa à 125°C, durante 50 minutos. As amostras foram resfriadas por um período de 40 minutos em dessecador e pesadas para a determinação da massa seca (M_s). Expressões empregadas:

$$\text{Volume aparente: } V_a = (M_u - M_i) / \rho_{H_2O(T)} \quad (3.2)$$

$$\text{Volume aparente da parte sólida: } V_{as} = (M_s - M_i) / \rho_{H_2O(T)} \quad (3.3)$$

$$\text{Massa específica aparente: } M_{ea} = M_s / V_a \quad (3.4)$$

$$\text{Massa específica aparente da parte sólida: } M_{eas} = M_s / V_{as} \quad (3.5)$$

$$\text{Absorção de água: } A = (M_u - M_s) / M_s \quad (3.6)$$

$$\text{Porosidade aparente: } P_a = (M_u - M_s) / (V_a / \rho_{H_2O(T)}) \quad (3.7)$$

O cálculo da densidade teórica para o compósito $Al_2O_3 - ZrO_2$ foi feito utilizando-se a equação 3.8, onde ρ_T é a densidade teórica do compósito (g/cm^3), w_i é a porcentagem em peso e ρ_i a densidade de cada óxido.

$$\rho_T = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (3.8)$$

Para a amostra PSZ-4Ca a densidade teórica foi calculada com os valores médios dos Lotes 1 e 2, visto que não diferem muito em relação a percentagem de óxidos presentes. A porosidade percentual, P, foi determinada indiretamente através da medida da densidade, ρ , utilizando-se o princípio de Arquimedes, que trata do empuxo sofrido por um corpo imerso em um líquido, como a água, usando-se a equação 3.9.

$$P = [(\rho_T - \rho)/\rho] \times 100 \quad (3.9)$$

Onde ρ_T é a densidade teórica e ρ é dado pela equação 3.10

$$\rho = (M_{ar} \cdot \rho_{H_2O} - M_{H_2O} \cdot \rho_{ar}) / (M_{ar} - M_{H_2O}) \quad (3.10)$$

M_{ar} é a massa do corpo de prova em ar, M_{H_2O} a massa da amostra em água, ρ_{ar} a densidade do ar e ρ_{H_2O} a densidade da água a temperatura T. A porosidade determinada por este método é bastante precisa para valores de P menores que 5 %, isto é, para porosidade fechada.

3.2.4.2. Fases Cristalinas e Transformação Martensítica

A transformação martensítica pode ser avaliada pela fração volumétrica da zircônia monoclinica em relação ao total de zircônia de acordo com a equação 3.11, proposta por Gregori et al. [103]. Onde X= fração volumétrica da zircônia monoclinica em relação ao total de zircônia; I=intensidade nos respectivos planos.

$$X = \frac{1,603xI(11\bar{1})}{1,603xI(11\bar{1}) + I(111)} \quad (3.11)$$

3.2.4.3. Análise do desenvolvimento microestrutural

O preparo das amostras para observação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) envolve embutimento da amostra em baquelite (a quente) ou resina (a frio),

desbaste manual em lixas d'água 180 até 1000 mesh, para a remoção total do material de embutimento e obtenção de uma superfície plana ou apenas quebra para análise da superfície de fratura.

As amostras foram polidas com pastas de diamante de 15 a 0,25 μm . Durante esta etapa, as amostras foram observadas em analisador de imagem LECO IA-3001, para a avaliação do processo de polimento, comportamento quanto aos riscos, poros e arrancamentos.

Ao final do polimento as amostras foram retiradas do embutimento, atacadas termicamente a 1500 $^{\circ}\text{C}$ por 6 minutos ao ar e recobertas com um filme fino de ouro de 80 nm para permitir melhor contraste no exame ao microscópio. A análise do tamanho de grão médio (G) foi feita pelo método de interseções lineares da metalografia quantitativa. O valor de G foi determinado através da equação 3.12.

$$G = (L/N) \times (1/A) \times \pi/2 \quad (3.12)$$

Onde L é o comprimento das linhas usadas pelo método quantitativo, N o número de interseções das linhas com o qual a fotografia da microestrutura foi feita e $\pi/2$ um fator de correção da metalografia quantitativa.

As amostras foram observadas em MEV, obtendo-se micrografias a partir de elétrons retro-espalhados e secundários. Foram verificadas a homogeneidade da mistura e a morfologia dos grãos.

3.2.4.4. Propriedades mecânicas a temperatura ambiente

As superfícies polidas das amostras contendo impressões Vickers foram ligeiramente desbastadas com a pasta de diamante de 15 μm , com o objetivo de determinar o tipo de trinca presente no sistema. O comportamento das trincas foi observado por microscopia eletrônica de varredura após polimento e desbaste da superfície polida. O tipo de trinca também foi verificado a partir das considerações propostas na literatura (item 2.4.2).

3.2.4.4.1. Determinação dos valores de dureza Vickers e do fator de intensidade de tensão crítica - K_{Ic}

Foram realizadas aproximadamente trinta impressões em cada amostra (embutida e polida conforme metodologia do item 3.2.4.3) aplicando-se uma carga fixa de 10 Kgf, por dez segundos. No ensaio foi mantida uma distância entre os centros das impressões de pelo menos duas vezes e meia o tamanho da trinca. Para cada amostra foram utilizadas pelo menos trinta pares de trincas perfeitas nos cálculos.

Com os dados relativos às diagonais das impressões e o comprimento das trincas, calculou-se dureza Vickers (HV 10) segundo as normas NBR NM 188-1 [104] (equação 3.13) e dureza Vickers (GPa) com a metodologia empregada nas normas ASTM C1327-99 [105], E384-99 [106] e E384-89 [107] (equação 3.14) e tenacidade à fratura do material K_{Ic} segundo a metodologia [82] e norma ASTM [108] (equação 3.15).

$$H_v = (0,189 \times F) / d^2 \quad (3.13)$$

H_v = dureza Vickers do material (HV10)

F = força de medição (N)

d = média aritmética dos comprimentos das duas diagonais (mm)

$$H_v = (0,4635 \times P) / d^2 \quad (3.14)$$

H = dureza Vickers do material (GPa)

P = carga aplicada (N)

d = semi-diagonal da impressão Vickers (m)

$$K_{Ic} = 0,16 \cdot (H)^{1/2} \cdot (c/a)^{-3/2} \quad (3.15)$$

K_{Ic} = tenacidade à fratura do material ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)

c = comprimento da trinca + semi-diagonal da impressão Vickers (m)

a = semi-diagonal da impressão Vickers (m)

A medida do comprimento das trincas foi realizada logo após o ensaio de dureza, pois é comum ocorrer o lento crescimento da trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão residual que opera após o carregamento [71]. Os valores de tenacidade à fratura foram corrigidos [8] levando-se em conta a densidade do material, de acordo com a equação 3.16.

$$K_{Ic} = K_{Icd} \times e^{-bp} \quad (3.16)$$

Onde K_{Icd} = tenacidade à fratura supondo material denso ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); p = porosidade aparente do material; $b = 5,3 \pm 0,4$ (Nos cálculos assumiu-se que b igual a 5,3).

3.2.4.4.2. Determinação da resistência mecânica à flexão

Os corpos de prova foram retificados nas quatro faces com uma retífica horizontal usando um rebolo adiamantado de 320 grit. A resistência mecânica foi avaliada por testes de flexão em três pontos utilizando-se uma máquina de ensaios universal EMIC, modelo DL 2000. Os ensaios foram realizados com uma distância de separação entre os rolos de apoio de 40 mm e velocidade de 0,5 mm/min, segundo a metodologia das normas ASTM C1161-90 [109] e F394-78 [110].

A dispersão da resistência uniaxial é bem modelada pela estatística de Weibull. Esta análise é conhecida como o modelo do elo mais fraco para uma medida da distribuição da resistência, conforme a equação 3.17.

$$F = 1 - \exp\left[-\int_V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_o}\right)^m dV\right] \quad (3.17)$$

Onde F é a probabilidade de falha para a amostra, V é o volume da amostra, σ é a máxima resistência à tensão para um dado ponto, σ_u é a tensão limiar (abaixo do qual nenhuma falha irá ocorrer), σ_o é a resistência característica e m é o módulo de Weibull.

Quando σ_u é nula a equação 3.17 pode ser reescrita nas equações 3.18 a 3.20.

$$F = 1 - \exp\left[-V \left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^m\right] \quad (3.18)$$

$$-\ln(1-F) = \ln \frac{1}{1-F} = V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \quad (3.19)$$

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] = \ln V - m \ln \sigma_0 + m \ln \sigma \quad (3.20)$$

O módulo de ruptura (σ) foi calculado através da equação 2.11 do item 2.4.3 para plotar o diagrama de Weibull de $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right]$ versus $\ln \sigma$ [111], onde o módulo de Weibull (m) é a inclinação da reta.

A resistência mecânica foi avaliada para uma probabilidade de fratura de 50 % usando o estimador da equação 3.21, onde j é o j -ésimo resultado de uma população de n amostras. A fratura original foi observada por MEV segundo a norma ASTM C1322-96a [112].

$$F = \frac{j - 0,5}{n} \quad (3.21)$$

3.3. Tratamento estatístico dos dados

Considerando o grande número de ensaios para cada série de composições, tornou-se necessário o tratamento estatístico de todos os resultados obtidos. Este tratamento teve como objetivo identificar a significância do efeito da adição da zircônia na alumina.

A fim de se comparar médias obtidas nos resultados de densidades, dureza e tenacidade foi utilizado o teste de Kruskal-Wallis [113] que avalia a significância por um método não-paramétrico. Este teste foi escolhido, pois não requer que os dados sigam uma distribuição normal.

O teste de Kruskal-Wallis foi usado para avaliar duas situações: hipótese nula (H_0) onde as médias de a tratamentos são idênticas e primeira hipótese (H_1) onde as médias variam significativamente.

As observações foram colocadas em ordem crescente e para cada dado foi atribuída uma posição (R_{ij}), onde o menor valor tem posição 1, em caso de empate foi atribuído uma posição média. Este teste estatístico pode ser resumido nas equações 3.22 e 3.23.

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \left[\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^{n_i} R_{ij} - \frac{N(N+1)^2}{4} \right] \quad (3.22)$$

Onde R_{ij} é a posição, N é o número total de observações e S^2 é a variância dos dados.

$$H = \frac{1}{S^2} \left[\sum_{i=1}^a \frac{R_i^2}{n_i} - \frac{N(N+1)^2}{4} \right] \quad (3.23)$$

Onde R_i é a soma das posições para cada tratamento (i) e n_i é o número de observações em cada tratamento.

Quando não há repetição de resultados a hipótese (H) pode ser calculada diretamente pela equação 3.24.

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^a \frac{R_i^2}{n_i} - 3(N+1) \quad (3.24)$$

Se $H > \chi^2_{\alpha, a-1}$ (onde $1-\alpha$ é o grau de confiança) a hipótese nula pode ser rejeitada e a primeira hipótese pode ser considerada verdadeira, ou seja, as médias tem diferem significativamente uma das outras.

4. Resultados e Discussão

4.1. Otimização dos parâmetros de processamento da alumina tenacificada por zircônia via sinterização normal

4.1.1. Dispersão - Potencial Zeta e viscosidade

O efeito do pH no potencial zeta dos pós de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia (PSZ-4Ca) em solução aquosa é mostrado na Figura 4.1, onde o ponto de carga zero (PCZ) é aproximadamente 7. A teoria DLVO “Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek” prediz como a carga estática na superfície de partículas coloidais pode causar uma repulsão suficiente para manter as partículas separadas estavelmente.

Em condição fortemente ácida ($\text{pH} < 3$) ou fortemente básica ($\text{pH} > 12$) a força iônica diminui devido à compressão da dupla camada elétrica, onde uma maior quantidade de HCl ou KOH são necessários para ajuste de pH resultando no decréscimo do potencial zeta (explicada pela teoria DLVO). O pH ideal de defloculação encontra-se nas faixas de 3-5 e 9-11.

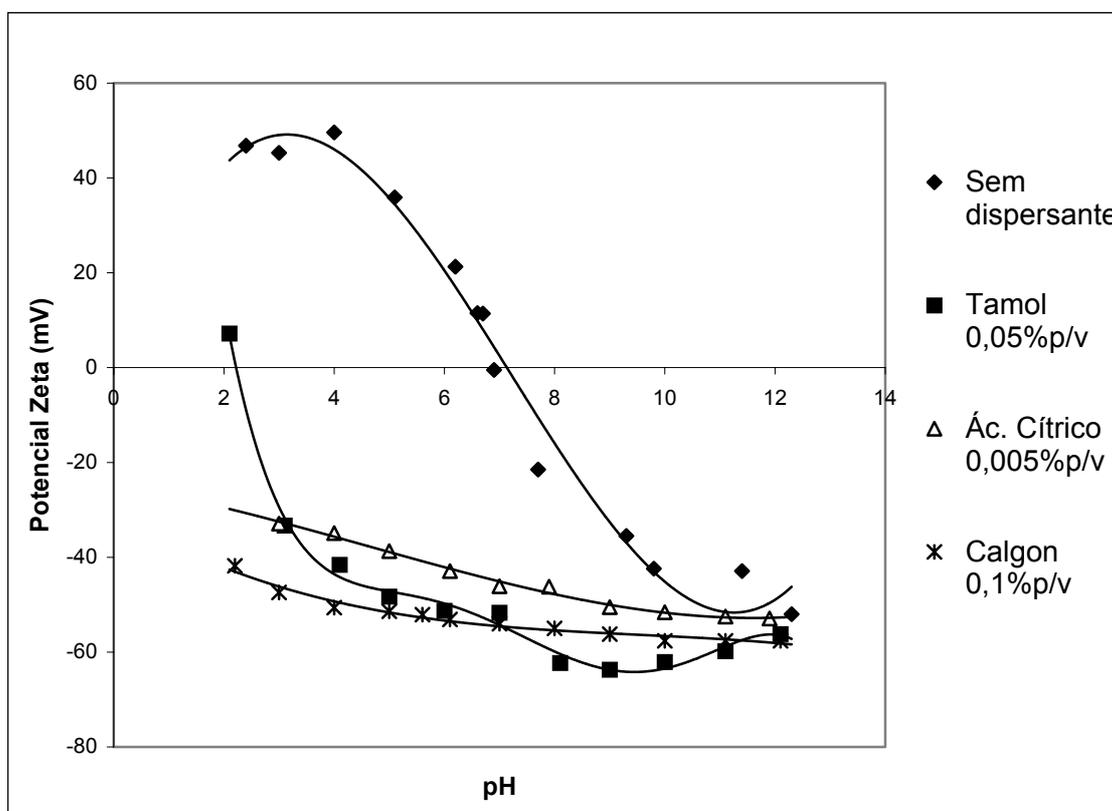


Figura 4.1: Curvas de potencial zeta dos pós de PSZ-4Ca em diferentes condições

Superfícies em contato com meios aquosos se apresentam mais frequentemente com carga negativa, pois os cátions são mais hidratados, apresentando uma maior tendência a permanecer no meio aquoso, enquanto ânions menos hidratados e mais polarizantes, apresentam maior tendência de serem adsorvidos especificamente [59].

Interações dos pós de zircônia com o Tamol

O PCZ é aproximadamente 2,2 na curva de potencial zeta com a adição de 0,05 % p/v de Tamol (Figura 4.1), indicando que a fração dissociada tende a zero. Nessa condição, em virtude da ausência de cargas elétricas ao longo das cadeias, as moléculas do tamol se aproximam da sua insolubilidade em água.

Os grupos carboxílicos negativamente carregados do Tamol são facilmente adsorvidos pela carga positiva da superfície da zircônia e os pós são negativamente carregados [77]. Quando o Tamol é adsorvido na superfície da partícula, hidroxilas irão reagir com os grupos carboxílicos, resultando no decréscimo do PCZ da partícula de zircônia.

A força repulsiva da DCE é pequena perto do PCZ e a força de atração de Van der Waals gera uma aglomeração, e o potencial zeta distante do PCZ separa as partículas uma das outras favorecendo uma maior dispersão. As partículas estão monodispersas em $\text{pH} > 8$, pois os grupos carboxílicos são mais facilmente adsorvidos na superfície da zircônia do que os íons OH^- e não há a formação da ligação hidrogênio.

Interações dos pós de zircônia com o Calgon

A Figura 4.1 mostra a curva de potencial zeta dos pós de PSZ-4Ca com adição do calgon 0,1 %p/v. O PCZ se localiza em $\text{pH} < 2$. Superfície das partículas tem alta densidade de carga. As partículas podem ser bem dispersas em suspensão em pH na faixa de 6-12 e parcialmente aglomeradas em $\text{pH} < 4$, indicando que o calgon é um bom dispersante. O maior valor do potencial zeta para pós de PSZ-4Ca ($\zeta = -57,6 \text{ mV}$) foi atingido em $\text{pH} = 10$.

Interações dos pós de zircônia com o Ácido Cítrico

A Figura 4.2 mostra a curva de potencial zeta dos pós de PSZ-4Ca em função da concentração de ácido cítrico. A superfície das partículas de zircônia é positivamente

carregada em todas as faixas de pH analisadas e podem ser bem dispersas com o ácido cítrico na concentração $5 \cdot 10^{-3}$ % p/v devido ao maior valor de potencial zeta obtido.

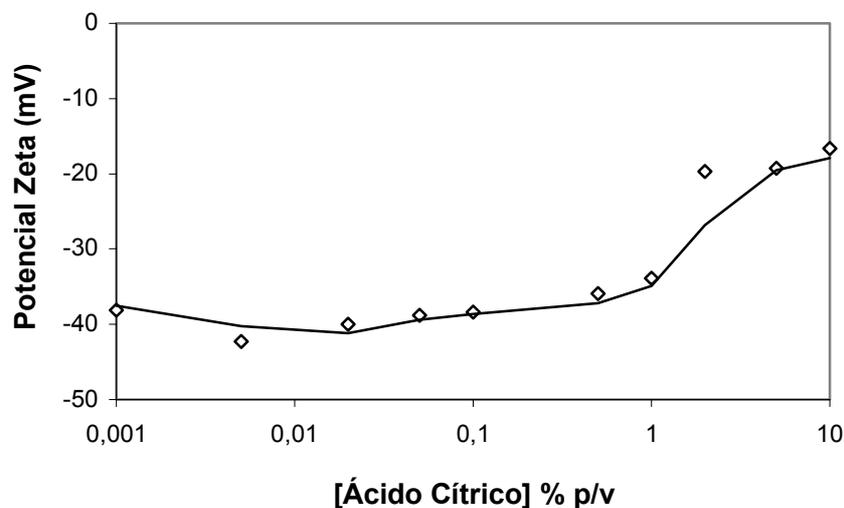


Figura 4.2: Curva do potencial zeta de suspensões contendo pós de zircônia em função do teor de Ácido Cítrico.

Pós de PSZ-4Ca atingiram o maior valor de potencial zeta ($\zeta = -51,6$ mV) para $5 \cdot 10^{-3}$ % p/v de ácido cítrico e pH=10 (Figura 4.1). Os íons H_3O^+ são facilmente adsorvidos pela superfície das partículas de zircônia resultando num deslocamento do PCZ para pH mais ácidos, indicando que em pH<8, ocorre uma leve aglomeração e em pH>8, as partículas encontram-se no estado monodisperso.

Reologia

A reologia da suspensão de Al_2O_3 -PSZ- Y_2O_3 (85 % peso de alumina e 15 % peso de PSZ5Y) é fortemente influenciada pela carga de sólidos presentes [57]. A melhor geometria testada foi a de cilindros coaxiais, mantendo constantes a taxa de cisalhamento (τ) em 3,25 Pa, a frequência de rotação em $640 s^{-1}$ e a temperatura em 25,15 °C.

A Figura 4.3 mostra a variação de viscosidade em função do teor de ácido cítrico, para uma suspensão de Al_2O_3 -PSZ- Y_2O_3 com 50% peso de sólidos na solução e pH=11 (ajustado com NH_4OH concentrado). A concentração de 0,1 % peso de ácido cítrico, apresentou a menor viscosidade de 4,512 mPa.s.

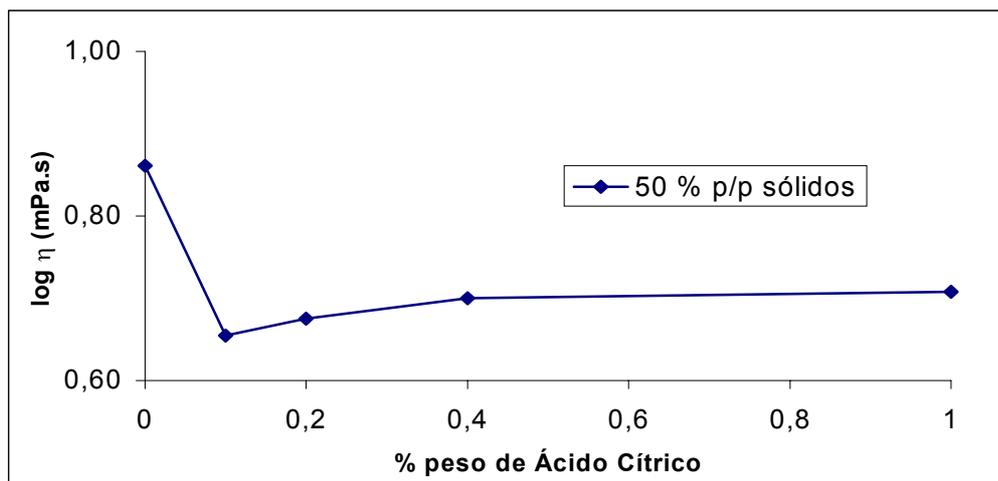


Figura 4.3: Curva da viscosidade da suspensão de Al_2O_3 -PSZ- Y_2O_3 com 50 % em peso de sólidos e $\text{pH}=11$ com o teor do dispersante ácido cítrico

4.1.2. Moagem, tamanho de partícula e área superficial específica

A influência do pH nas distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca sem moagem, obtidas em sedígrafo usando o Tamol 0,05 % p/v como dispersante, está representada na Figura 4.4. O $\text{pH}=10$ foi o melhor pH para a análise do diâmetro médio dos pós de PSZ-4Ca, favorecendo a dispersão devido aos menores valores do tamanho de partícula obtidos.

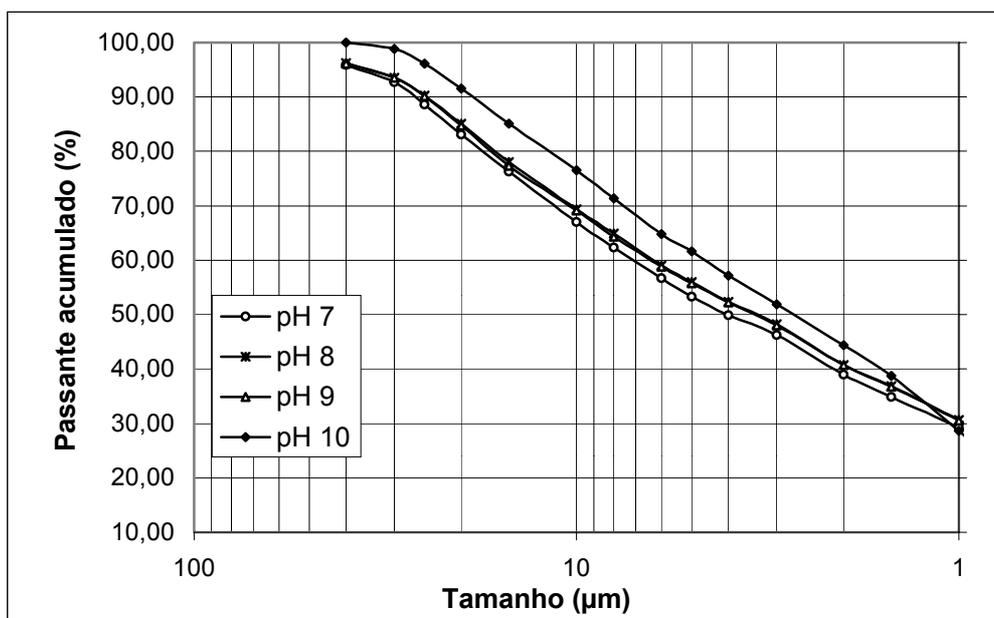


Figura 4.4: Influência do pH nas distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca sem moagem.

A cominuição de pós de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia (PSZ-4Ca) foi realizada em moinhos atritor e planetário. Parâmetros de processamento foram variados, tais como tempo de moagem, velocidade de rotação, tipo e teor do dispersante, ajuste de pH, percentagem de sólidos e diâmetro dos meios moedores.

A distribuição do tamanho médio de partículas em função do tempo de moagem foi obtida em três diferentes equipamentos: Sedígrafo (para análise por sedimentação), Cilas e Malvern (para análise por espalhamento de laser). A Figura 4.5 mostra curvas granulométricas dos pós de PSZ-4Ca (Lotes 1 e 2) como recebidos, ou seja, sem moagem, nos diferentes equipamentos.

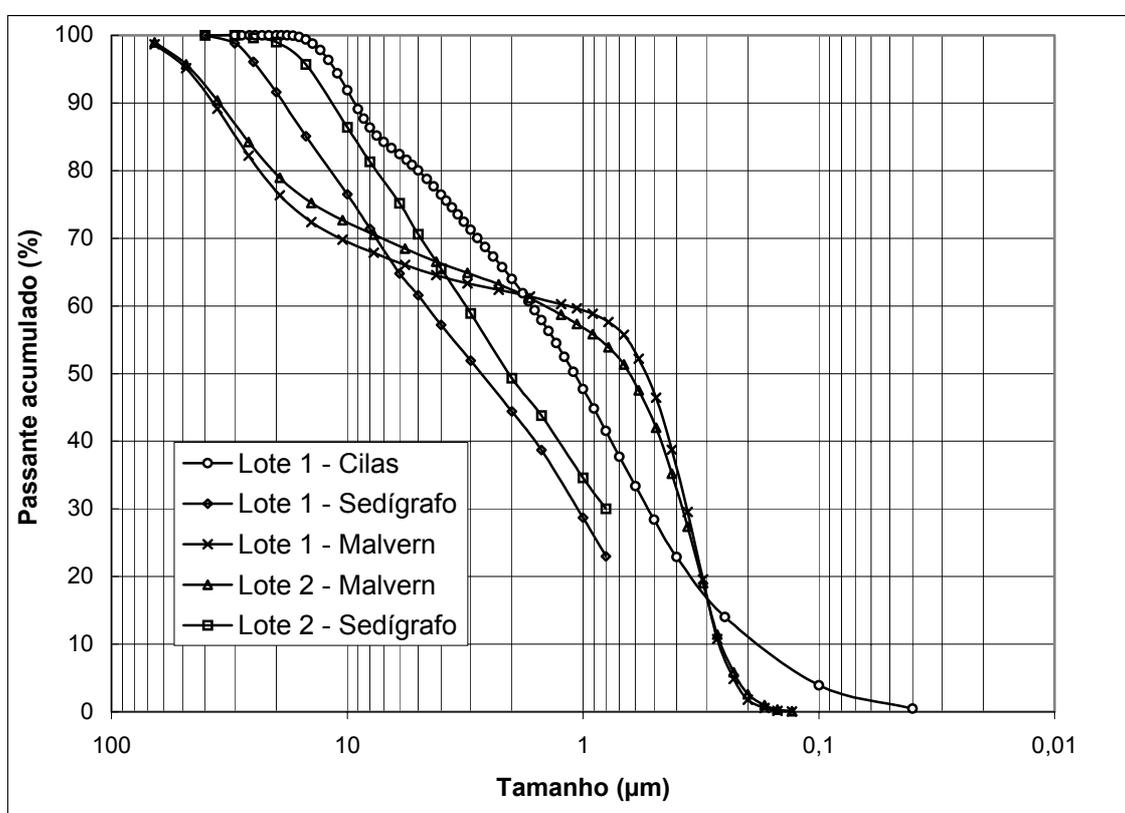


Figura 4.5: Curva granulométrica dos pós de PSZ-4Ca (Lotes 1 e 2) nos diferentes equipamentos

O Lote 2 apresentou uma distribuição granulométrica mais grosseira, ou seja, com um tamanho médio de partícula maior do que o Lote 1, nas duas técnicas testadas - sedimentação (Sedígrafo) e Laser (Malvern). Comparando as técnicas apresentadas, o fenômeno físico de espalhamento de Laser no equipamento Malvern foi o mais preciso e exato, mediante a comparação dos valores obtidos com a distribuição granulométrica enviada pelo fornecedor.

A seguir são apresentados os resultados dos testes realizados com a metodologia descrita na seção 3.2.1.2 e resumida na Tabela 3.3. Os menores resultados do diâmetro médio de partículas foram destacados em negrito nas tabelas ao final para cada teste.

MOINHO ATRITOR

Teste 1: Tamanhos característicos às proporções em que 10, 50 e 90 % do material é passante foram determinados e representados respectivamente por D10, D50 e D90. Enquanto o D50 representa o tamanho mediano do material, a razão D90/D10 oferece uma indicação da homogeneidade do material para valores mais baixos. Resultados estão apresentados na Figura 4.6 e na Tabela 4.1 indicando o diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca (Lote 1) das alíquotas retiradas na moagem.

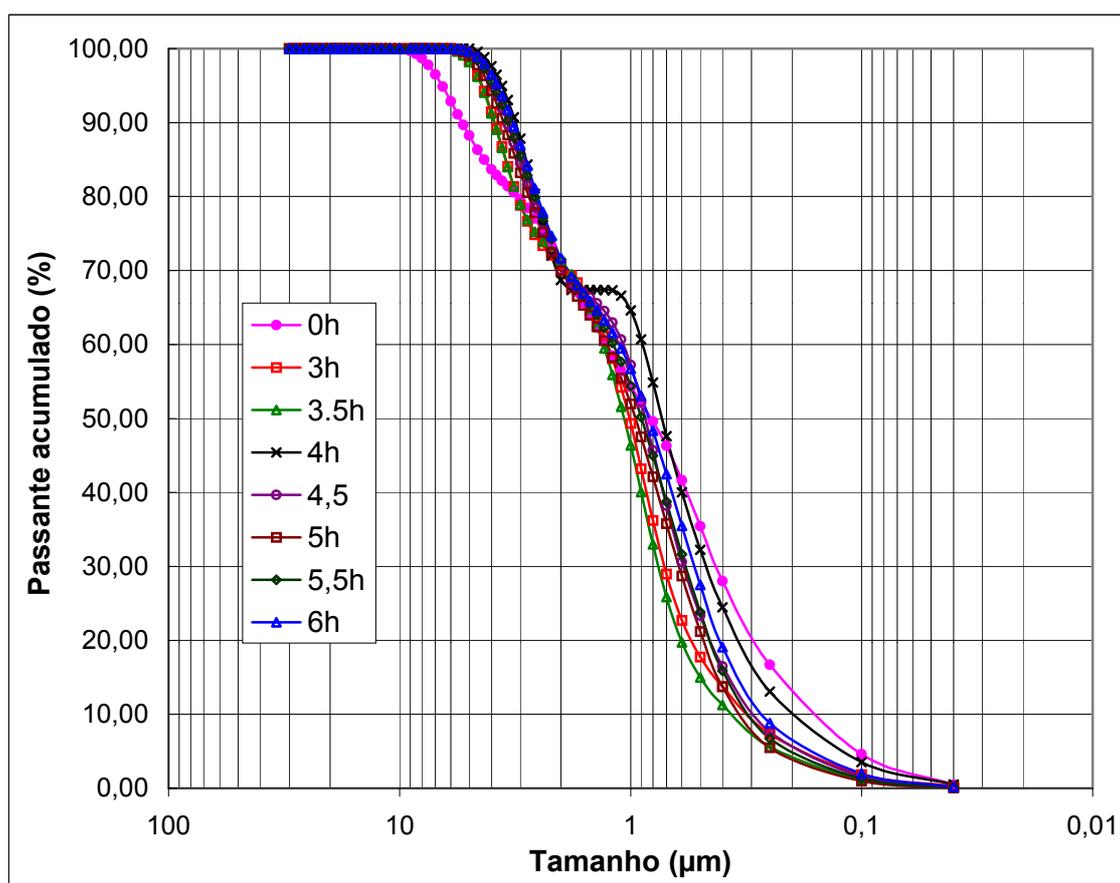


Figura 4.6: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas por emissão de laser (Cilas) e medidas feitas sem dispersante e sem ajuste de pH

Tabela 4.1: Diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca

Teste 1 Aliquotas	Tamanho médio relativo de partícula (μm)		
	D10	D50	D90
t = 0h	0,18	1,14	9,71
t = 3h	0,3	1,01	3,87
t = 3,5h	0,36	1,07	3,89
t = 4h	0,19	0,73	3,15
t = 4,5h	0,28	0,86	3,42
t = 5h	0,32	0,95	3,55
t = 5,5h	0,30	0,9	3,37
t = 6h	0,26	0,83	3,25

Teste 2: Os resultados apresentados na Figura 4.7 e na Tabela 4.2 indicam o diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca (Lote 1) das alíquotas retiradas na moagem.

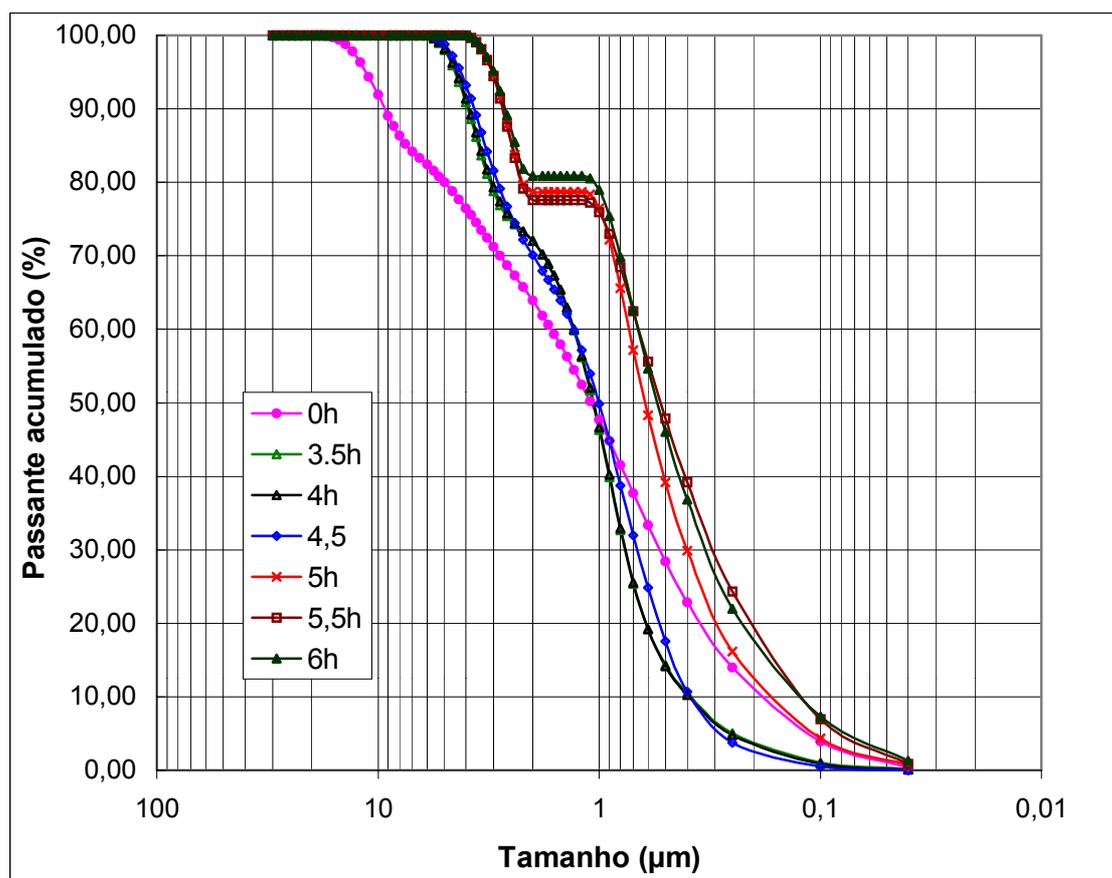


Figura 4.7: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas por emissão de laser (Cilas) e medidas feitas sem dispersante e pH=10

Tabela 4.2: Diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca

Teste 2 Alíquotas	Tamanho médio relativo de partícula (μm)		
	D10	D50	D90
t = 0h	0,17	1,09	9,32
t = 3,5h	0,38	1,07	3,92
t = 4h	0,39	1,06	3,87
t = 4,5h	0,38	1	3,67
t = 5h	0,16	0,62	2,71
t = 5,5h	0,12	0,53	2,73
t = 6h	0,12	0,54	2,65

Teste 3: Os resultados apresentados na Figura 4.8 e na Tabela 4.3 indicam o diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca (Lote 1) das alíquotas retiradas na moagem.

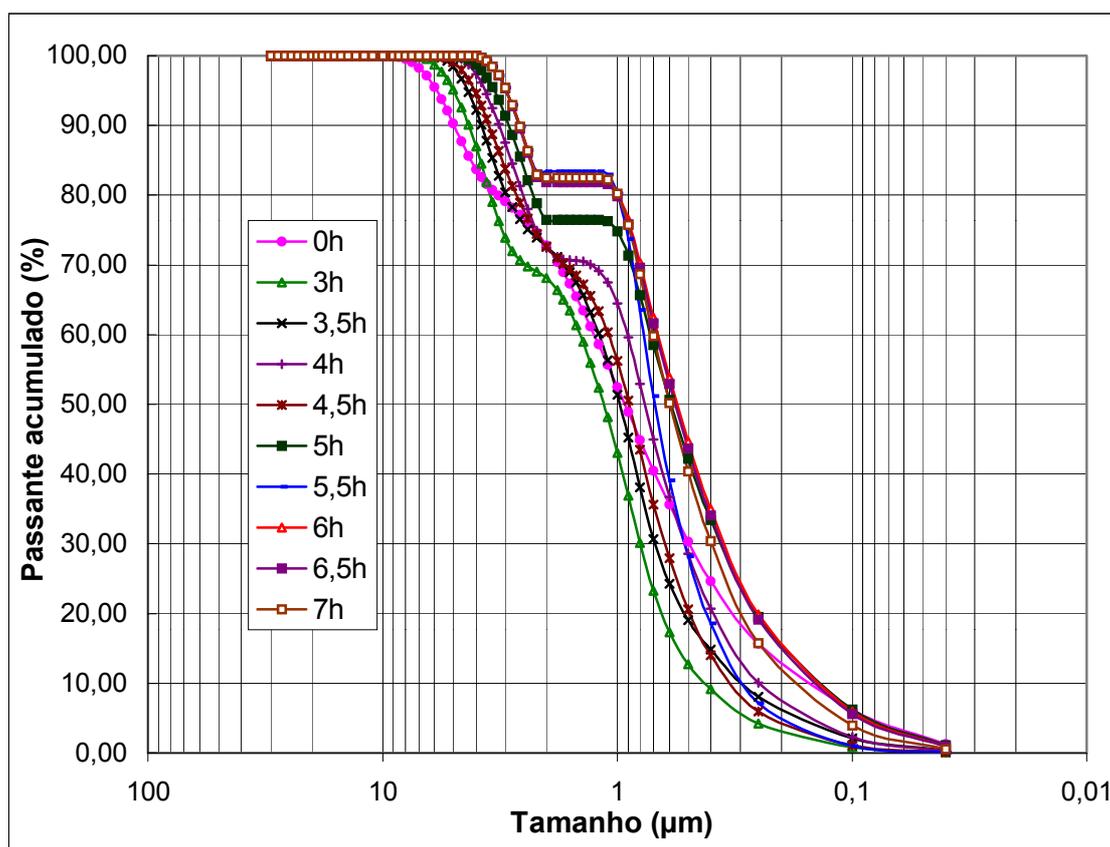


Figura 4.8: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas por emissão de laser (Cilas) e medidas feitas sem dispersante e pH=10

Tabela 4.3: Diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca

Teste 3 Alíquotas	Tamanho médio relativo de partícula (μm)		
	D10	D50	D90
t = 0h	0,14	0,93	4,95
t=3h	0,42	1,14	4,29
t = 3,5h	0,29	0,98	3,79
t = 4h	0,25	0,76	3,18
t = 4,5h	0,19	0,63	2,62
t = 5h	0,105	0,56	2,735
t = 5,5h	0,28	0,70	2,61
t = 6h	0,13	0,56	2,61
t = 6,5h	0,13	0,52	2,62
t = 7h	0,16	0,60	2,61

Teste 4: Os resultados apresentados na Figura 4.9 e a Tabela 4.4 indicam o diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca (Lote 1) nas alíquotas retiradas na moagem.

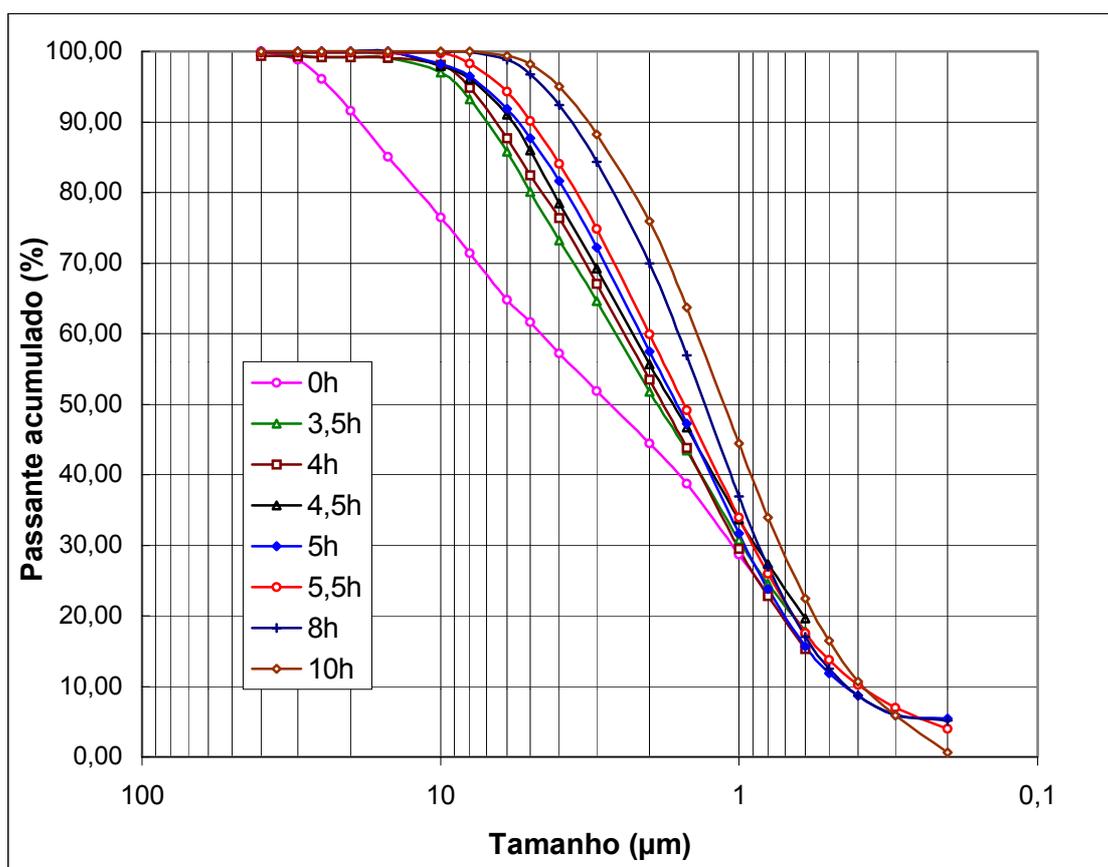


Figura 4.9: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas em sedígrafo e medidas feitas com Tamol 0,05 % p/v e pH=10

Tabela 4.4: Diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca

Teste 4 Alíquotas	Tamanho médio relativo de partícula (μm)		
	D10	D50	D90
t = 0h	0,344	2,717	18,769
t=3h	0,282	1,933	7,670
t = 3,5h	0,367	1,880	7,135
t = 4h	0,459	1,802	6,648
t = 4,5h	0,351	1,667	5,800
t = 5h	0,441	1,619	5,548
t = 5,5h	0,400	1,535	5,000
t = 8h	0,434	1,306	3,704
t = 10h	0,385	1,124	3,265

Teste 5: Os resultados apresentados na Figura 4.10 e Tabela 4.5 indicam o diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca (Lote 1) nas alíquotas retiradas na moagem.

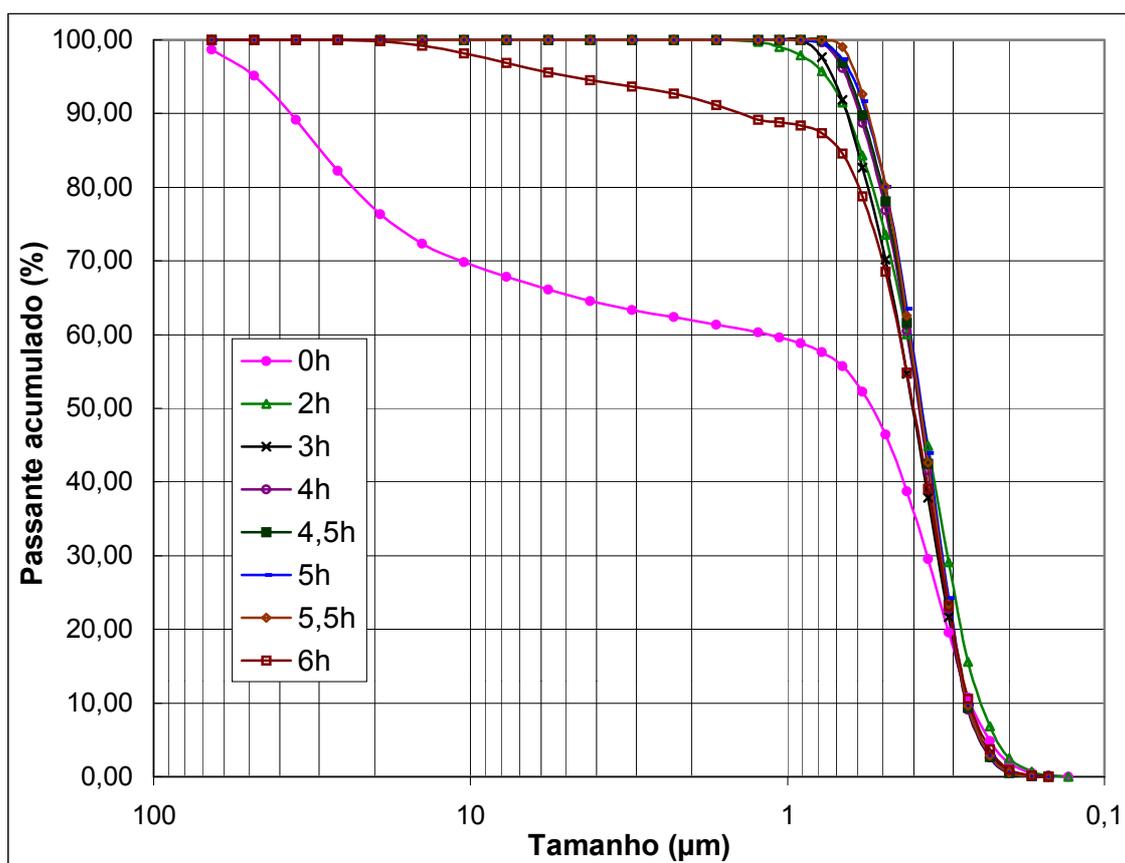


Figura 4.10: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas por emissão de laser (Malvern), medidas feitas com Calgon 0,1% p/v em pH=10

Tabela 4.5: Diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca

Teste 5 Alíquotas	Tamanho médio relativo de partícula (μm)			Área superficial
	D10	D50	D90	S (m^2/g)
t = 0h	0,26	0,54	36,99	1,8071
t = 2h	0,25	0,38	0,65	2,8315
t = 3h	0,27	0,41	0,65	2,6561
t = 4h	0,27	0,39	0,59	2,7423
t = 4,5h	0,27	0,39	0,58	2,7646
t = 5h	0,27	0,38	0,56	2,7982
t = 5,5h	0,27	0,38	0,55	2,7924
t = 6h	0,27	0,40	1,41	2,5289

Teste 6: Os resultados apresentados na Figura 4.11 e na Tabela 4.6 indicam o diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca (Lote 1) nas alíquotas retiradas na moagem.

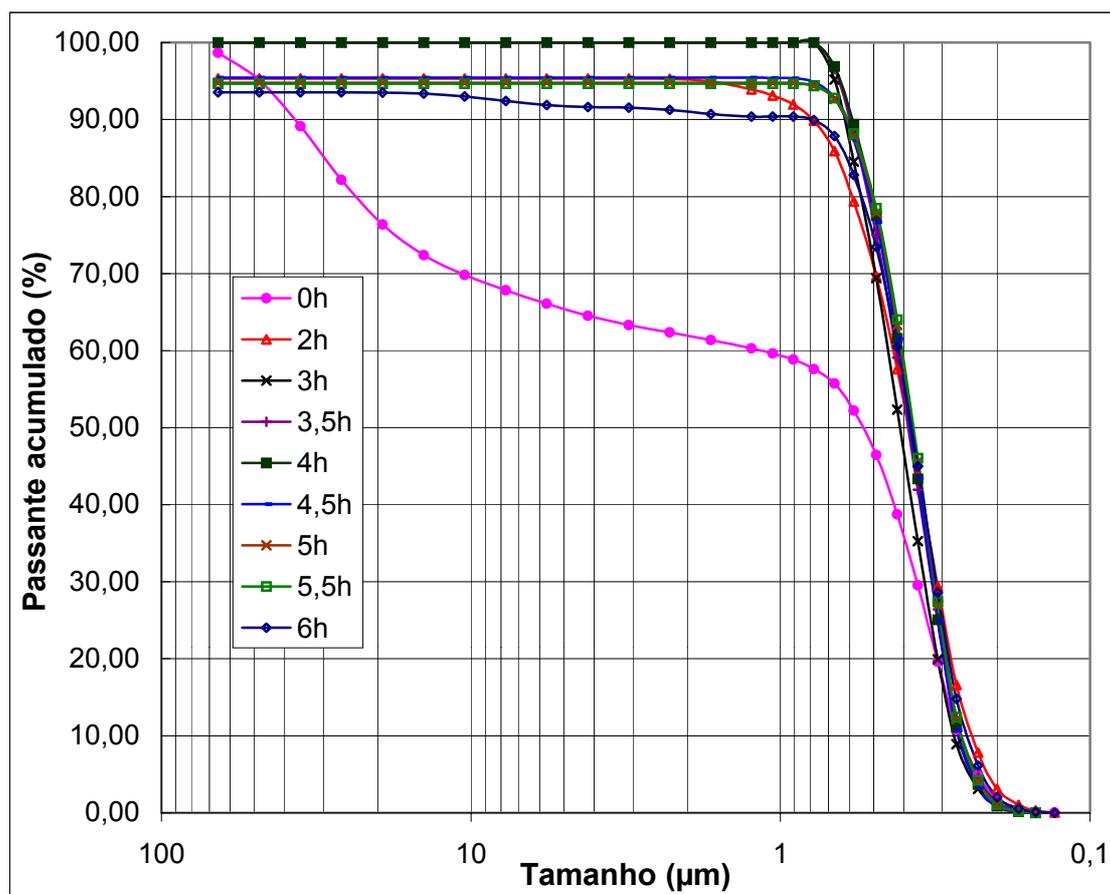


Figura 4.11: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas por emissão de laser (Malvern), medidas feitas com Calgon 0,1% p/v em pH=10

Tabela 4.6: Diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca

Teste 6 Alíquotas	Tamanho médio relativo de partícula (μm)			Área superficial
	D10	D50	D90	S (m^2/g)
t = 0h	0,26	0,54	36,99	1,8071
t = 2h	0,24	0,39	0,79	2,7268
t = 3h	0,27	0,42	0,62	2,6396
t = 3,5h	0,26	0,39	0,59	2,7882
t = 4h	0,26	0,38	0,58	2,7959
t = 4,5h	0,27	0,38	0,61	2,7046
t = 5h	0,26	0,38	0,61	2,7434
t = 5,5h	0,26	0,38	0,60	2,7564
t = 6h	0,25	0,38	0,79	2,6872

Teste 7: Resultados são apresentados na Figura 4.12 (curva granulométrica das alíquotas retiradas na moagem) e na Tabela 4.7 com o diâmetro médio de partículas/aglomerados dos pós de PSZ-4Ca (Lote 2).

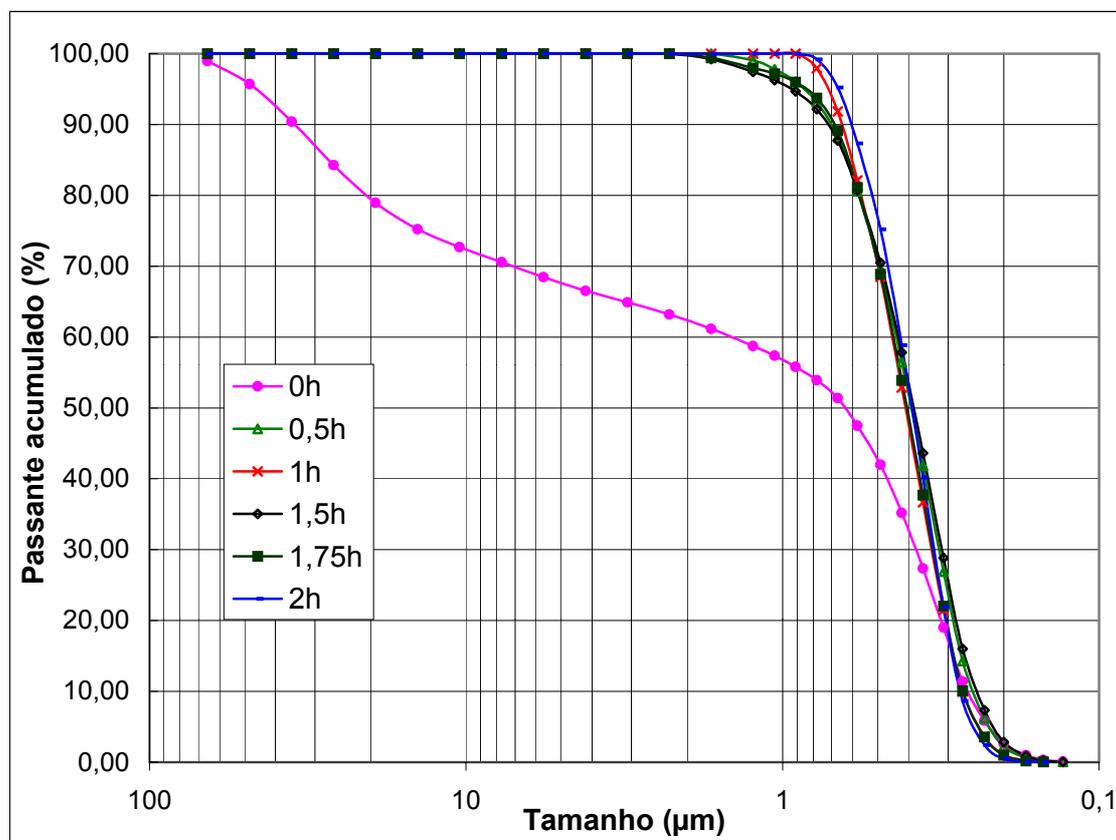


Figura 4.12: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas por emissão de laser (Malvern), medidas feitas com Calgon 0,1% p/v em pH=10

Tabela 4.7: Diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca

Teste 7 Alíquotas	Tamanho médio relativo de partícula (μm)			Área superficial
	D10	D50	D90	S (m^2/g)
t = 0h	0,26	0,63	34,89	1,7576
t = 0,5h	0,25	0,40	0,70	2,7368
t = 0,75h	0,24	0,39	0,76	2,6525
t = 1h	0,27	0,41	0,65	2,6454
t = 1,5h	0,24	0,39	0,72	2,7765
t = 1,75h	0,27	0,41	0,69	2,6241
t = 2h	0,27	0,39	0,60	2,7095

MOINHO PLANETÁRIO

Teste 8: Resultados são apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14. A Tabela 4.8 indica o diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca (Lote 1) nas alíquotas retiradas na moagem.

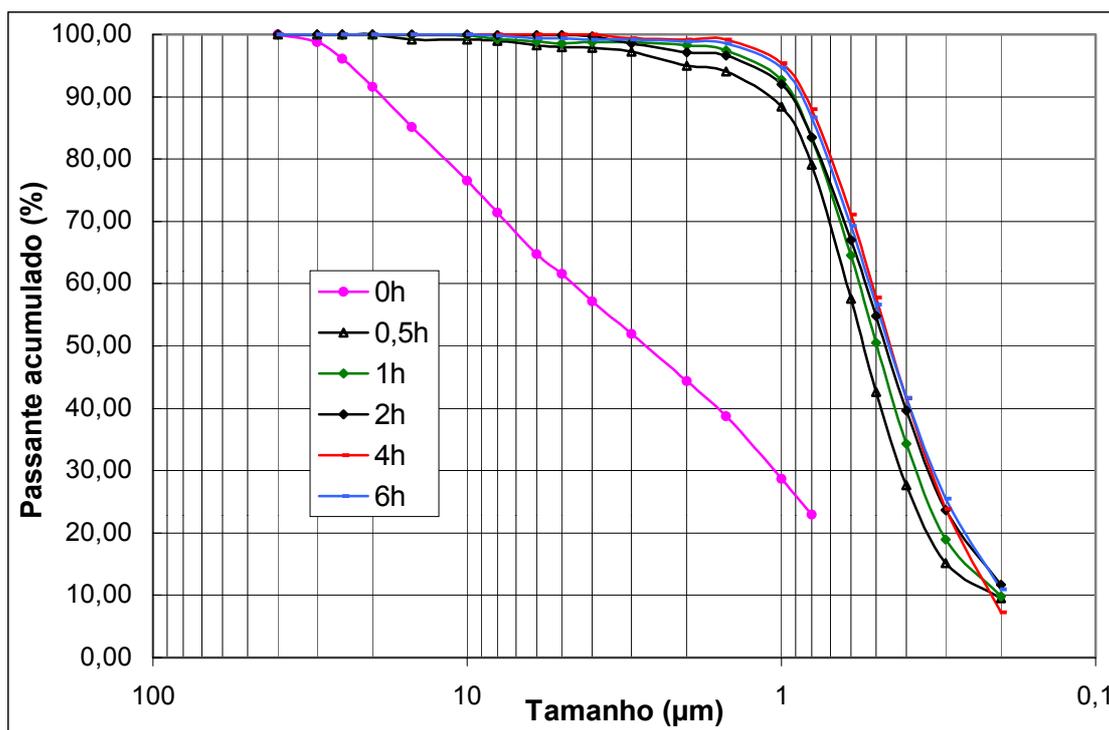


Figura 4.13: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas em sedígrafo, medidas feitas com Tamol 0,05 p/v em pH=10

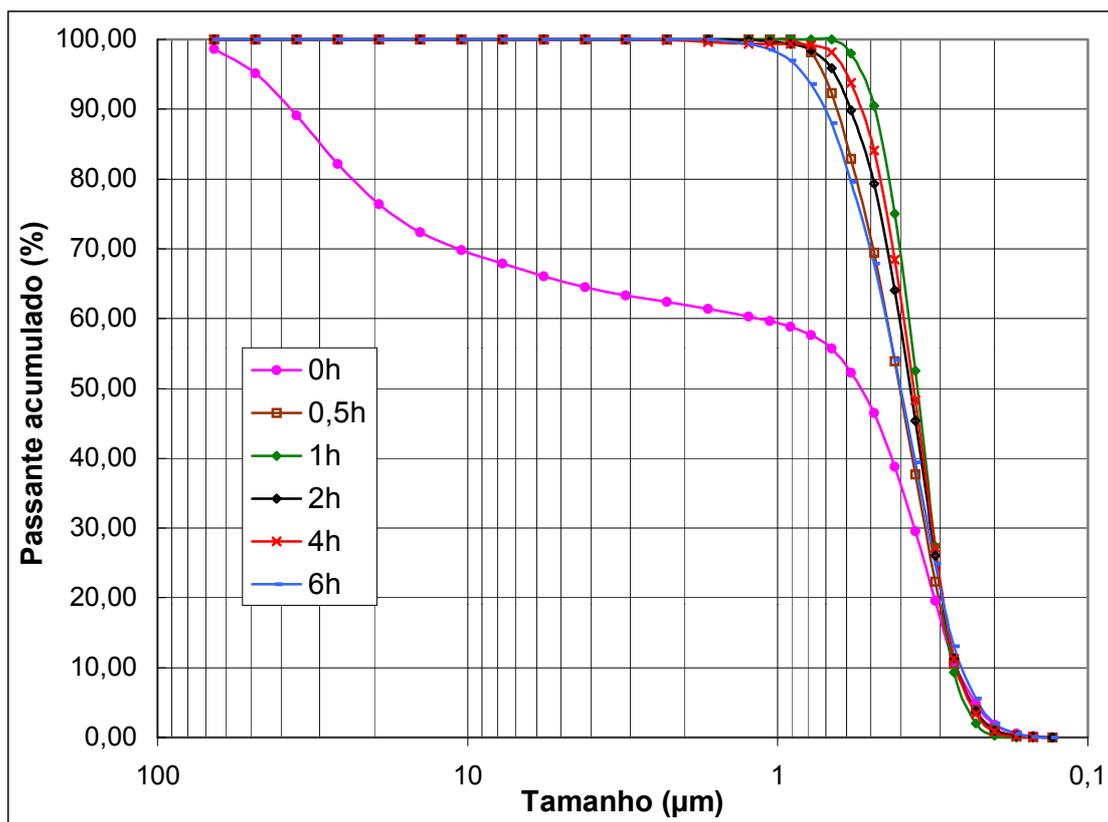


Figura 4.14: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas por emissão de laser (Malvern), medidas feitas com Calgon 0,1% p/v em pH=10.

Tabela 4.8: Diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca

T este 8	Tamanho médio relativo de partícula (µm)						Área superficial
	Sedígrafo - sedimentação			Granulômetro – espalhamento de laser			
	Alíquotas	D10	D50	D90	D10	D50	D90
t = 0h	0,344	2,717	18,769	0,26	0,54	36,99	1,8071
t = 0,5h	0,265	0,548	1,14	0,27	0,41	0,64	2,6719
t = 1h	0,202	0,497	0,942	0,27	0,36	0,49	2,9413
t = 2h	0,186	0,466	0,953	0,26	0,38	0,58	2,8223
t = 4h	0,216	0,45	0,854	0,26	0,37	0,54	2,8813
t = 6h	0,193	0,454	0,883	0,25	0,41	0,70	2,6878

Teste 9: Os resultados apresentados na Figura 4.15 e na Tabela 4.9 indicam o diâmetro médio de partículas/aglomerados dos pós de PSZ-4Ca (Lote 2) nas alíquotas retiradas na moagem.

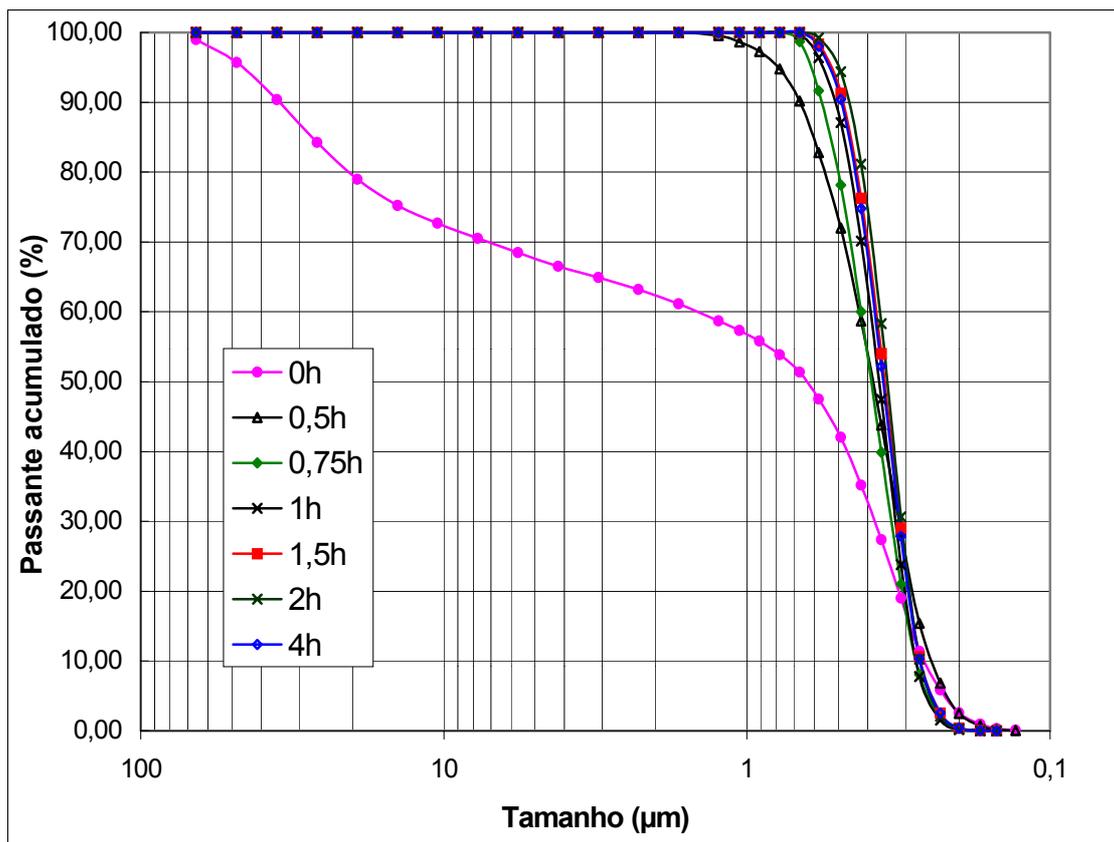


Figura 4.15: Distribuições granulométricas dos tamanhos médios dos pós de PSZ-4Ca obtidas por emissão de laser (Malvern), medidas feitas com Calgon 0,1% p/v em pH=10.

Tabela 4.9: Diâmetro médio de partículas/aglomerados nos pós de PSZ-4Ca

Teste 9 Alíquotas	Tamanho médio relativo de partícula (μm)			Área superficial
	D10	D50	D90	S (m^2/g)
t = 0h	0,26	0,63	34,89	1,7576
t = 0,5h	0,25	0,39	0,67	2,8489
t = 0,75h	0,28	0,39	0,56	2,7798
t = 1h	0,28	0,37	0,51	2,9024
t = 1,5h	0,27	0,36	0,49	3,0262
t = 2h	0,27	0,35	0,46	3,0780
t = 4h	0,27	0,36	0,49	3,0014

O diâmetro médio equivalente foi obtido pela técnica de espalhamento de Laser (Malvern) e a área superficial específica foi obtida pela técnica de absorção gasosa (BET) ou emissão de Laser (Malvern), descrito no item 3.2.1, os resultados foram resumidos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Área de superfície específica das matérias primas

Material	Área de superfície específica S (m ² /g)	Diâmetro médio esférico equivalente (µm)		
		D10	D50	D90
Al ₂ O ₃ A-1000	8.233 (BET) ; 2,6237 (Laser)	0,24	0,41	0,92
PSZ-4Ca (Lote 1)	3.2458 ± 0,0160 (BET)	0,26	0,54	36,99
PSZ-4Ca (Lote 2)	3,5395 ± 0,0130 (BET)	0,26	0,63	34,89
PSZ-4Ca (Lote 1) t=6h MP	27,4342 ± 0,050 (BET) ; 2,6878 (Laser)	0,25	0,41	0,70
PSZ-5Y (*)	1,7161 (Laser)	0,27	0,66	19,82

* amostra com ligante depositado por spray-drier

A melhor condição de medida do tamanho médio das partículas para suspensões aquosas contendo pós de PSZ-4Ca é utilizando dispersantes e ajustando o pH em 10, verificado pelas Figuras 4.1 e 4.4.

Os altos valores de tamanho médio de partículas obtidos nos Testes 1 ao 3 pode ser atribuído a falta de dispersante na moagem e nas medidas. No Teste 4 só utilizou o dispersante Tamol 0,05% p/v nas medidas no sedígrafo.

No moinho atritor usando os maiores meios moedores com diâmetro (\varnothing) de 5,3 mm, a melhor condição de moagem foi obtida com t=5,5 h, usando o Calgon 0,1% p/v como dispersante e pH = 10. O tamanho médio relativo de partícula para 90% do material (D90) foi de 0,55 µm e a área superficial específica (S) de 2,7924 m²/g, obtidos por espalhamento de laser (Malvern), usando o dispersante Calgon 0,1% p/v e pH=10 (resultados do Teste 5).

Utilizando as esferas menores $\varnothing=0,7-1,2$ mm como meios moedores, existe um intervalo de tempo (2 a 4 horas) para obter uma boa moagem. Usando o Calgon 0,1% p/v e pH=10, o tamanho de partícula (D90) para t = 4 h foi de 0,58 µm e S=2,7959 m²/g e para t = 2 h, D90 = 0,60 µm e S=2,7095 m²/g, indicando que basta 2 horas para obter um tamanho de partícula relativamente baixo (Testes 6 e 7).

No moinho planetário, utilizou-se somente os meios moedores de $\varnothing=0,7-1,2$ mm, obtendo-se uma boa condição de moagem com t = 1 h sem dispersante e sem ajuste de pH, com D90 = 0,49 µm e S = 2,9413 m²/g (Teste 8) e a melhor otimização foi obtida em 2 horas de moagem, usando o Calgon 0,1% p/v e pH=10, com D90 = 0,46 µm e S = 3,0780 m²/g (Teste 9), confirmado a moagem energética ultrafina que este moinho proporciona.

4.1.3. Difração de raios-X das alíquotas de moagem

As Figuras 4.16 e 4.17 representam os difratogramas de raios-X das matérias primas dos pós de PSZ-4Ca e PSZ-5Y respectivamente sem moagem, ou seja, como recebidos.

Nos pós de PSZ-4Ca estão presentes as fases de zircônia monoclinica e tetragonal, e o óxido estabilizante CaO está contido na estrutura cristalina como óxido de cálcio e zircônio (Figura 4.16). Nos pós de PSZ-5Y também estão presentes as duas fases da zircônia e o óxido estabilizante Y_2O_3 está contido na estrutura cristalina como óxido de ítrio e zircônio (Figura 4.17).

As Figuras 4.18 e 4.19 representam os difratogramas de raios-X das alíquotas retiradas nos moinhos atritor e planetário respectivamente, em função do tempo de moagem.

Com o aumento do tempo a amostra de PSZ-4Ca perde cristalinidade, e a redução do tamanho de partícula atinge um limite (na ordem do tamanho de grão), isto pode ser visualizado pelo alargamento dos picos nos difratogramas analisados.

O tempo máximo de moagem é de aproximadamente seis horas para o moinho atritor (Figura 4.18). Isto reforça a discussão do item 4.1.2 que indicou um tempo ideal para a moagem neste moinho de 5,5 horas nas condições descritas no Teste 5.

O tempo máximo para a manutenção da cristalinidade das fases das alíquotas retiradas no moinho planetário é de aproximadamente uma hora (Figura 4.19), reforçando o que foi concluído nos Testes 8 e 9 no item 4.1.2.

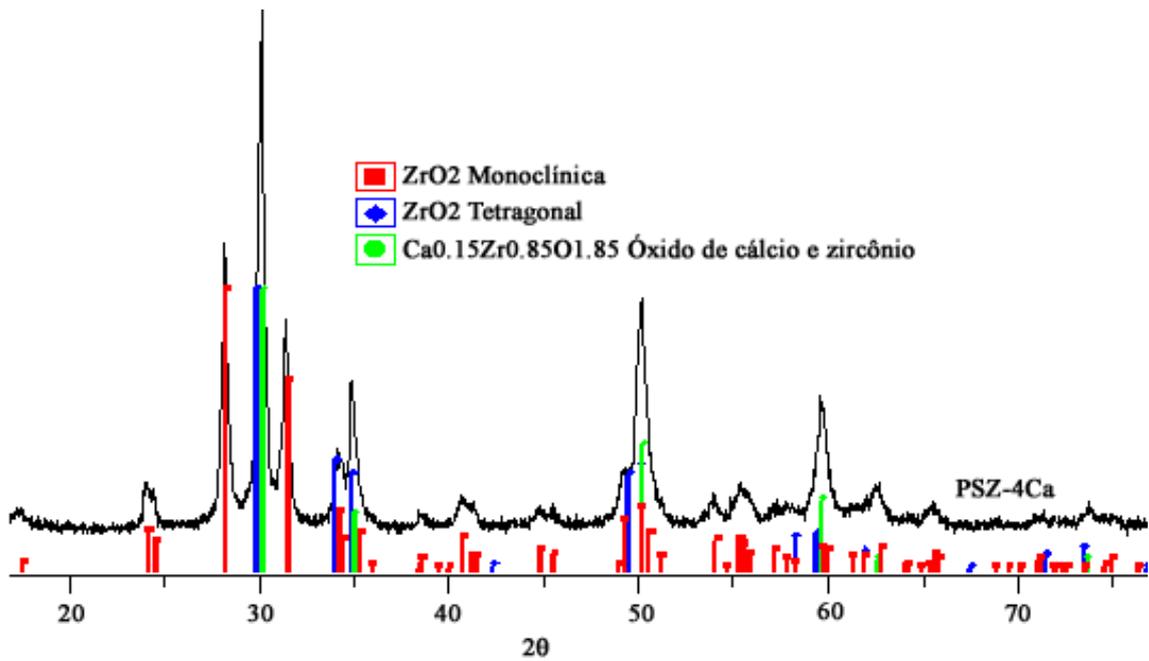


Figura 4.16: Difratoograma dos pós de PSZ-4Ca como recebidos

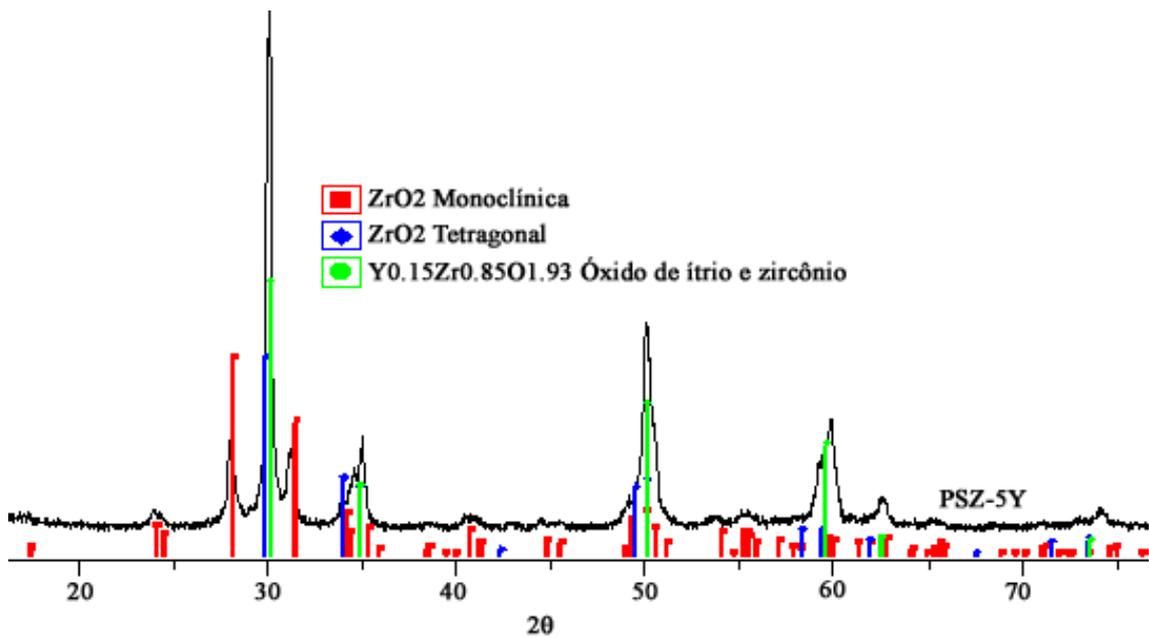


Figura 4.17: Difratoograma dos pós de PSZ-5Y como recebidos

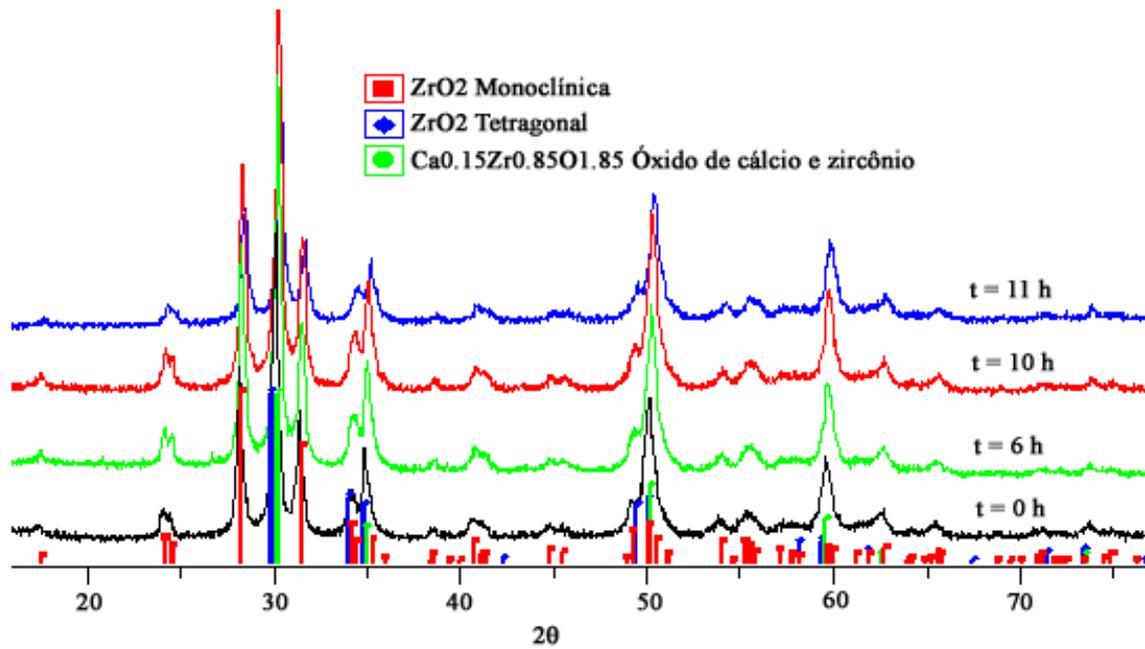


Figura 4.18: Difratoogramas das alíquotas de moagem retiradas do moinho Atritor (Teste 4)

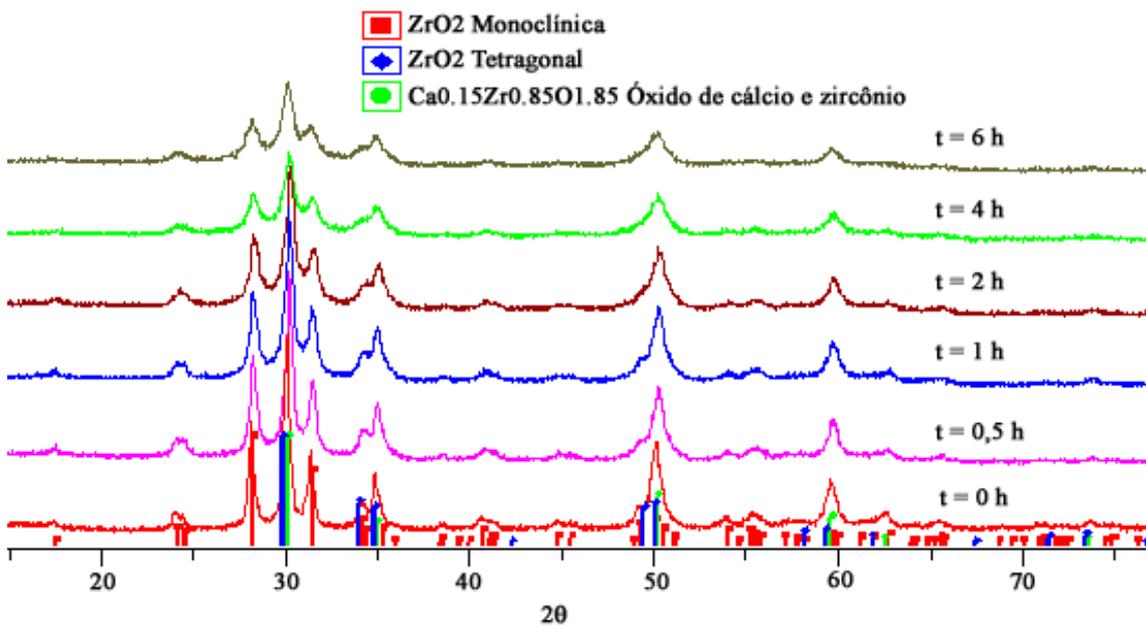


Figura 4.19: Difratoogramas das alíquotas de moagem retiradas do moinho planetário (Teste 8)

4.2. Caracterização e determinação das propriedades do material sinterizado

4.2.1. Composições estudadas

As misturas foram classificadas de acordo com a série utilizada, descrito no item 3.2.2.1, variando-se a percentagem em peso das matérias-primas, tempo de moagem, efeito da dispersão e ajuste do pH, a metodologia empregada foi resumida na Tabela 3.4. A densidade teórica de cada composição estudada encontra-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Composição das misturas (% peso) e densidade teórica das misturas

Série	Composição	% Al ₂ O ₃	% ZrO ₂ (PSZ-5Y)	% ZrO ₂ (PSZ-4Ca)	ρ _T (g/cm ³)
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 5,14 PSZ 4Ca)	94,86	-	5,14	4,06
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 10,17 PSZ 4Ca)	89,83	-	10,17	4,15
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15,16 PSZ 4Ca)	84,84	-	15,16	4,23
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 20,07 PSZ 4Ca)	79,93	-	20,07	4,32
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 24,88 PSZ 4Ca)	75,12	-	24,88	4,41
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 38,46 PSZ 4Ca)	61,54	-	38,46	4,65
2	ZTA (Al ₂ O ₃ - 0,15 PSZ 5Y)	99,85	0,15	-	3,97
2	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 5Y) L	85	15	-	4,27
2	ZTA (Al ₂ O ₃ - 21 PSZ 5Y)	79	21	-	4,39
2	PSZ 5Y	0	100	-	5,98
3	Al ₂ O ₃	100	-	-	3,96
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 7 PSZ 4Ca)	93	-	7	4,09
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 10 PSZ 4Ca)	90	-	10	4,14
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 4Ca)	85	-	15	4,23
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 21 PSZ 4Ca)	79	-	21	4,34
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 30 PSZ 4Ca)	70	-	30	4,50
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 40 PSZ 4Ca)	60	-	40	4,68
3	PSZ 4Ca	2,38	-	88,9	5,75
4	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 4Ca)	85	-	15	4,23
5	ZTA (Al ₂ O ₃ - 7 PSZ 4Ca)	93	-	7	4,09
6	ZTA (Al ₂ O ₃ - 7 PSZ 4Ca)	93	-	7	4,09
7	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 4Ca)	85	-	15	4,23
8	Al ₂ O ₃	100	-	-	3,96
8	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 4Ca)	85	-	15	4,23
8	ZTA (Al ₂ O ₃ - 21 PSZ 4Ca)	79	-	21	4,34
9	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 5Y) LD	85	15	-	4,27
10	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 5Y) D	85	15	-	4,27

4.2.2 Densidade

As sinterizações das amostras das séries 1 a 8 foram realizadas em forno de resistência de grafite com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de sinterização de 1600°C com um patamar de 2 horas. A amostra PSZ-5Y foi sinterizada a 1500 °C ± 50 °C por 2h, pois há um crescimento excessivo nos grãos de zircônia a 1600 °C. Os valores obtidos das densidades são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Resultados obtidos das densidades para diferentes composições

Série	Composição	ρ verde (%dt)	ρ aparente (%dt)	Porosidade aparente %
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 5,14 PSZ 4Ca)	51,85 ± 0,32	97,70 ± 0,59	2,50 ± 0,21
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 10,17 PSZ 4Ca)	52,00 ± 1,32	96,94 ± 0,50	2,13 ± 0,36
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15,16 PSZ 4Ca)	52,56 ± 1,02	96,88 ± 0,49	3,78 ± 0,52
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 20,07 PSZ 4Ca)	53,35 ± 0,31	96,45 ± 0,80	2,35 ± 0,72
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 24,88 PSZ 4Ca)	53,68	95,02 ± 0,60	2,81 ± 0,4
1	ZTA (Al ₂ O ₃ - 38,46 PSZ 4Ca)	55,60 ± 0,97	94,92 ± 0,64	2,11 ± 0,35
2	ZTA (Al ₂ O ₃ - 0,15 PSZ 5Y)	-	97,67 ± 0,20	0,34 ± 0,10
2	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 5Y) <i>L</i>	52,54 ± 0,09	96,27 ± 0,48	0,21 ± 0,17
2	ZTA (Al ₂ O ₃ - 21 PSZ 5Y)	-	94,28 ± 1,23	0,28 ± 0,08
2	PSZ 5Y	-	99,66 ± 0,49	0,52 ± 0,03
3	Al ₂ O ₃	53,23 ± 0,35	96,26 ± 0,53	1,19 ± 0,45
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 7 PSZ 4Ca)	51,84 ± 0,79	96,23 ± 0,72	0,31 ± 0,07
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 10 PSZ 4Ca)	51,70 ± 0,53	95,90 ± 0,72	0,28 ± 0,07
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 4Ca)	51,72 ± 0,23	96,49 ± 0,48	2,87 ± 0,87
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 21 PSZ 4Ca)	49,78 ± 0,27	95,50 ± 0,59	3,44 ± 0,20
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 30 PSZ 4Ca)	49,23 ± 0,35	93,57 ± 0,41	3,80 ± 0,17
3	ZTA (Al ₂ O ₃ - 40 PSZ 4Ca)	47,56 ± 0,43	87,95 ± 0,70	2,38 ± 0,40
3	PSZ 4Ca	40,06	90,38 ± 0,20	2,54 ± 0,10
4	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 4Ca)	56,15 ± 0,19	96,86 ± 0,20	2,81 ± 0,40
5	ZTA (Al ₂ O ₃ - 7 PSZ 4Ca)	53,33 ± 0,21	97,21 ± 0,68	3,92 ± 0,25
6	ZTA (Al ₂ O ₃ - 7 PSZ 4Ca)	54,06 ± 0,12	96,49 ± 0,58	3,57 ± 0,08
7	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 4Ca)	53,45 ± 0,44	98,20 ± 0,16	1,08 ± 0,79
8	Al ₂ O ₃	-	99,12 ± 0,64	0,53 ± 0,30
8	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 4Ca)	-	97,8 ± 0,1	1,35 ± 0,83
8	ZTA (Al ₂ O ₃ - 21 PSZ 4Ca)	-	97,23 ± 0,09	0,22 ± 0,03
9	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 5Y) <i>LD</i>	-	95,9 ± 0,62	0,23 ± 0,07
10	ZTA (Al ₂ O ₃ - 15 PSZ 5Y) <i>D</i>	-	95,79 ± 0,44	0,24 ± 0,09

Conforme mencionado no item 3.3, foi feito um tratamento estatístico dos dados com o objetivo de selecionar os resultados a serem interpretados nesta parte do trabalho, sendo considerados somente os dados que apresentaram elevado grau de significância. Neste tratamento foram considerados todos os valores de densidade para cada série com $\alpha = 0,01$ (99 %). Quando $H > \chi^2$ as médias das densidades variam significativamente.

Na série 1 e 3 a densidade teórica relativa (ρ aparente %) decresce com o aumento do teor de zircônia adicionado, isto pode ser explicado pela pequena diferença dos diâmetros médios de partículas. A zircônia tem relativamente o mesmo tamanho de partícula da alumina, isto pode dificultar o empacotamento.

A zircônia deve ter um tamanho médio de partícula reduzido para ocupar posições intergranulares na matriz alumina após a sinterização, bem dispersas na microestrutura, controlando o crescimento dos grãos de alumina, evitando a presença de agregados que prejudicariam as propriedades mecânicas do material sinterizado.

Na Série 1 alumina tem $D_{10}=0,24\mu\text{m}$, $D_{50}=0,41\mu\text{m}$, $D_{90}=0,92\mu\text{m}$ e $S=2,6237$ m^2/g , enquanto os pós de PSZ-4Ca tem $D_{10}=0,27\mu\text{m}$, $D_{50}=0,38\mu\text{m}$, $D_{90}=0,55\mu\text{m}$ e $S=2,7924$ m^2/g (Teste 5 do item 4.1.2), a densificação variou de 97,7 % DT com 5,14% peso até 94,92 % DT para 38,46 % peso de zircônia adicionada. $H=132,80$ e $\chi^2 = 15,09$ para $N=35$ e $a=6$, como $H > \chi^2$ a hipótese nula pode ser rejeitada logo as médias das densidades variam significativamente.

O mesmo mecanismo ocorre na série 3, onde pós de PSZ-4Ca tem $D_{10}=0,25\mu\text{m}$, $D_{50}=0,41\mu\text{m}$, $D_{90}=0,70\mu\text{m}$ e $S=2,6878$ m^2/g (Teste 8 do item 4.1.2), e a densificação da alumina pura foi de 96,26 % DT, no ZTA variou de 96,23 % DT a 87,95 % DT para 7% e 40% peso de zircônia respectivamente. $H=35,58$ e $\chi^2 = 18,48$ para $N=46$ e $a=8$.

Para a zircônia PSZ-4Ca 100% obteve-se 90,38 % DT e para PSZ-5Y verificou-se uma ótima densificação de 99,66 % DT, isto ocorreu devido a dois fatores: o tamanho de partícula da zircônia parcialmente estabilizada com cálcia foi relativamente grosseiro ($D_{90}=0,70\mu\text{m}$) e pela temperatura de sinterização inadequada 1600°C por 2 horas que proporciona um excessivo crescimento do tamanho de grão da zircônia, a temperatura de sinterização adequada esta na faixa de 1450 a 1500°C comprovada com o valor da densificação obtido pelos pós de PSZ-5Y que foi de $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$. $H=13,80$ e $\chi^2 = 6,63$ para $N=5$ e $a=2$.

O efeito oposto ocorreu na série 2, onde a zircônia foi parcialmente estabilizada com ítria com um tamanho de partícula relativamente pequeno, $D_{10}=0,27\mu\text{m}$, $D_{50}=0,66\mu\text{m}$, $D_{90}=19,82\mu\text{m}$ e $S=1,7161\text{ m}^2/\text{g}$, estes valores altos de tamanho médio de partícula foram obtidos devido a forma comercialmente adquirida destes pós que já contém o ligante depositado por spray-drier na fabricação. Neste caso o aumento do teor da zircônia PSZ-5Y adicionada aumentou a densificação do compósito de 92,92 % DT a 99,66 % DT para 15% e 100 % peso de zircônia respectivamente. $H=66,01$ e $\chi^2 = 11,34$ para $N=17$ e $a=4$.

O ácido cítrico foi o dispersante mais efetivo que o calgon, pois comparando as séries 1 e 7, com o mesmo tempo de moagem no moinho atritor e meios moedores iguais, verificou-se que a densidade teórica relativa alcançou o valor de 98,20 % para a adição de ácido cítrico 0,5 % p/p, bem superior a obtida (96,88 % DT) utilizando o calgon 0,1 %p/v como dispersante. $H=27,83$ e $\chi^2 = 6,63$ para $N=8$ e $a=2$.

Existe um tempo de moagem ideal, limitado por um tamanho crítico de partícula, tempos elevados de moagem podem formar aglomerados, uma análise mais detalhada dos resultados dos Testes 6 e 8 é mostrada na Figura 4.20.

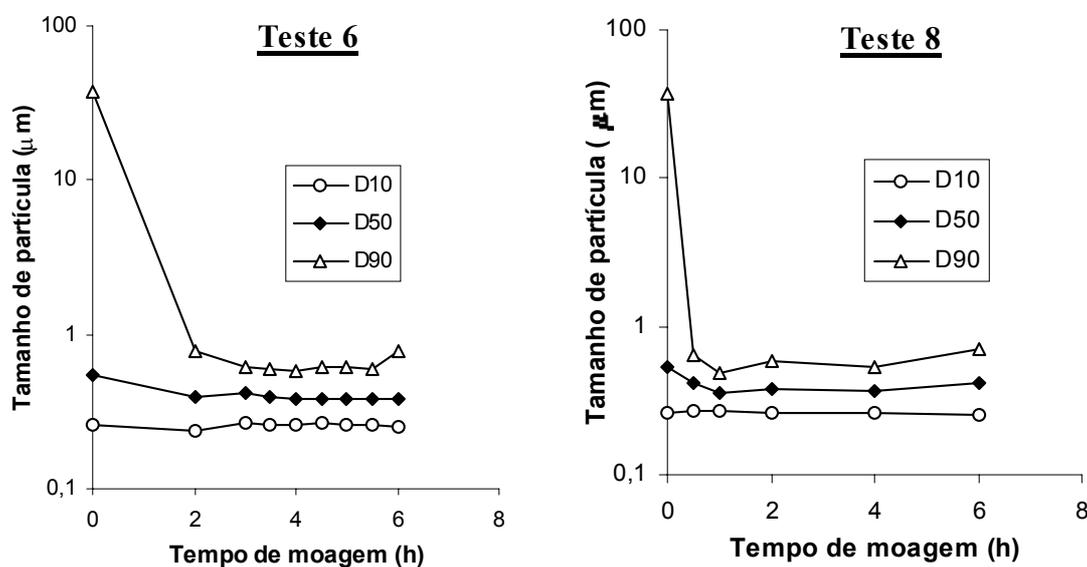


Figura 4.20: Efeito do tempo de moagem na cominuição ultrafina em Atritor (Teste 6) e Planetário (Teste 8)

Observa-se que o tamanho médio de partícula para 90 % (D_{90}) atinge um limite muito rapidamente, por outro lado o D_{10} do material apresenta um comportamento oposto. Após duas horas em moinho atritor (Teste 6) ou uma hora em planetário (Teste

8) a distribuição granulométrica final, indicativa do limite de mobilidade do material é atingida. A dificuldade da maior redução do tamanho de partícula está, provavelmente, associada à competição entre a cominuição e a tendência do material à re-aglomeração. Isso se revela no aumento do D10 após tempos curtos de moagem e no súbito aumento do D90 após a moagem prolongada, isto poderia provocar um decréscimo nos valores de densidade teórica relativa dos compósitos.

Tempos de moagem excessivos levam também a perda da cristalinidade das fases presentes discutido no item 4.1.3 e uma desestabilização da zircônia visualizado no aparecimento de uma coloração azul das peças obtidas na série 3 onde utilizou-se pós de PSZ-4Ca após moagem com $t = 6$ h em moinho planetário com os menores meios moedores (Teste 8) com uma moagem ultrafina muito energética.

A perda da estabilidade pode ser explicada pela estrutura de defeitos presentes, classificados como extrínscico, pois ocorreu a mudança de valência do cátion provocada pela pressão de oxigênio externo, o que possibilita a incorporação ou liberação de oxigênio, dominando a concentração de um determinado defeito e/ou provocando o surgimento de outros.

Este desvio da estequiometria ocorre devido à formação de defeitos não-estequiométricos do tipo metal em falta gerando uma lacuna metálica [70]. Este efeito é somente observado no ZTA se a zircônia ou a alumina contiver metais de transição como impurezas, porque o próprio íon Al^{3+} é muito estável. No caso a zircônia parcialmente estabilizada com cálcia contém 0,175 % peso de Fe_2O_3 e 2,455 % peso de HfO_2 , que são óxidos de metais de transição.

A presença de cátions de valência diferente daquela da matriz, chamados de “íons aliovalentes”, provoca um desequilíbrio de cargas dentro do cristal, resultando em uma carga líquida diferente de zero. Para restaurar a neutralidade macroscópica de carga, a presença dos íons aliovalentes resulta na formação de defeitos pontuais positivos ou negativos na sub-rede dos cátions ou ânions aumentando a concentração de defeitos nativos no cristal, pela formação de defeitos adicionais catiônicos ou aniônicos dependendo se predomina a desordem do tipo Frenkel ou Schottky. Se desordem do tipo Frenkel predominar ocorre a formação de alumínio intersticial, mas se for do tipo Schottky há formação de vazios de oxigênio [70].

Foi realizada uma análise no diagrama de fases revisado por Dickerson e Heuer [114,116] e nos comentários da estabilidade das fases presentes por Durán et al [115]. Um estudo detalhado da estabilidade da fase ordenada de defeitos da fluorita ϕ_1

(CaZr₄O₉) sugere uma decomposição eutectóide da ZrO₂ cúbica para tetragonal a 850 °C e 15 %mol de CaO, foi confirmada a presença de uma segunda fase ϕ_2 (Ca₆Zr₁₉O₄₄) com uma reação eutectóide a 1140°C ± 40°C e 17 ± 0,5 %mol de CaO. Pode ocorrer a evaporação do CaO a altas temperaturas e longos tempos de tratamento, gerando defeitos estruturais discutidos anteriormente, este fenômeno de metaestabilidade do sistema ZrO₂-CaO é muito complexo, o estudo da formação de outras fases está sendo feito por Durán et al [115].

Outra possível explicação para o fenômeno das cores presentes em zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) foi dada por Rice [117], que atribui o escurecimento de PSZ pela atmosfera redutora (a 1450°C) com mudanças na valência de impurezas de Fe (Fe³⁺ a Fe²⁺) devido a perda de oxigênio intrínscico em cerâmicas tenacificadas por zircônia. No sistema Zr-O, particularmente na porção rica em ZrO₂, ocorre perda de oxigênio em 1200°C simplesmente devido a efeitos térmicos. Há uma estabilização desta perda de oxigênio intrinsecamente por óxidos incolores ZrO₂, TiO₂ CeO₂, bem como por óxidos coloridos Fe₂O₃, Cr₂O₃, NiO e CoO, resultando no escurecimento inicial e então a transição para uma semicondutora e para uma condução elétrica mais metálica, a ZrO₂ desenvolve defeitos de rede que formam centros de cor.

O índice de retração para a altura, largura e comprimento das peças obtidas após a sinterização é constante de aproximadamente 18 %

4.2.3. Difração de raios-X: fases cristalinas e transformação martensítica

Foi constatada apenas a presença da alumina na amostra Al₂O₃ 100 % da série 8 sinterizada, na Figura 4.21.

Na Figura 4.22 são mostrados os difratogramas da ZTA (Al₂O₃-15PSZ.4Ca) e ZTA (Al₂O₃-21PSZ.4Ca), contendo as fases da zircônia monoclinica e tetragonal, óxido de cálcio e zircônio e alumina.

Na Figura 4.23 são mostrados os difratogramas da ZTA (Al₂O₃-15PSZ.5Y) L, D e LD, contendo as fases da zircônia monoclinica e tetragonal, alumina e óxido de ítrio e zircônio.

A Figura 4.24 representa o difratograma do composto ZTA (Al₂O₃-15PSZ.4Ca) da série 3 de coloração azul com a desestabilização das fases da zircônia devido ao longo tempo de moagem dos pós precursores, discutido no item 4.2.2.

A transformação martensítica nas peças sinterizadas pode ser avaliada pela fração volumétrica da zircônia monoclinica em relação ao total de zircônia, de acordo com a equação 3.11 descrita no item 3.2.4.2 [103]. O plano [111] correspondente a zircônia tetragonal localiza-se em 2θ na faixa de $29,85^\circ$ a $30,41^\circ$ e o plano $[11\bar{1}]$ correspondente a zircônia monoclinica localiza-se em 2θ na faixa de $34,85^\circ$ a $35,41^\circ$. A Tabela 4.13 mostra as intensidades (I) nos respectivos planos (retirando o ruído de fundo) e a fração volumétrica da zircônia monoclinica em relação ao total de zircônia (X) para amostras usinadas com rebolo adiamantado sem polimento superficial.

Tabela 4.13: Fração volumétrica da ZrO_2 monoclinica em relação ao total de ZrO_2 (X) e percentagem da ZrO_2 tetragonal em relação à fração volumétrica

Amostra	[111]	$[11\bar{1}]$	X	% ZrO_2 Tetragonal
ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ.5Y) L	3921	3845	0,6112	38,88 %
ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ.5Y) LD	2869	2491	0,5819	41,81 %
ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ.5Y) D	4782	4491	0,6009	39,91 %
ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ.4Ca)	510	3562	0,9180	8,2 %
ZTA (Al_2O_3 -21 PSZ.4Ca)	376	2471	0,9133	8,67 %
ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ.4Ca) Azul	2437	3453	0,6943	30,57 %

A percentagem de zircônia tetragonal pode aumentar com um polimento na superfície das peças antes da análise por difração de raios-X, pela retirada da camada superficial compressiva (que contém as partículas transformadas martensiticamente) gerada através da usinagem em rebolo adiamantado antes do ensaio mecânico. Portanto como a etapa de polimento não foi realizada, os dados da Tabela 4.13 não podem ser utilizados para uma comparação com os resultados de ensaios mecânicos realizados nas amostras, só servem como dados para a obtenção da fração volumétrica da ZrO_2 monoclinica em relação ao total de ZrO_2 (X) e percentagem da ZrO_2 tetragonal em relação à fração volumétrica das peças conformadas, sinterizadas e usinadas.

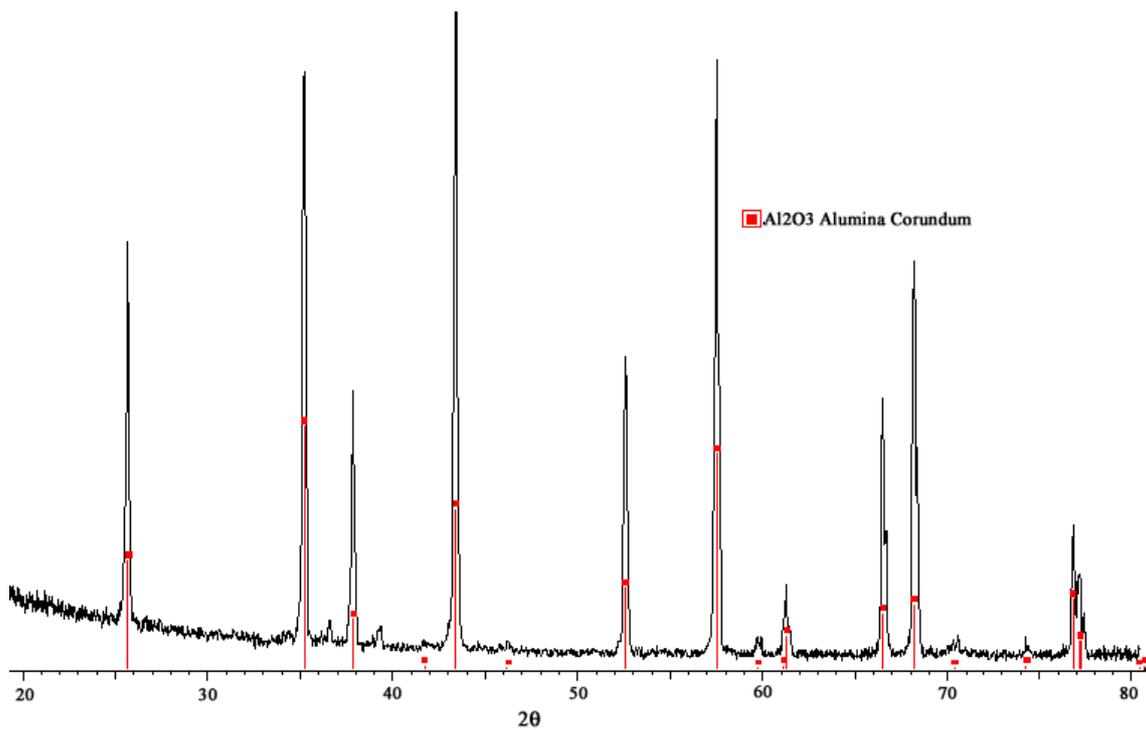
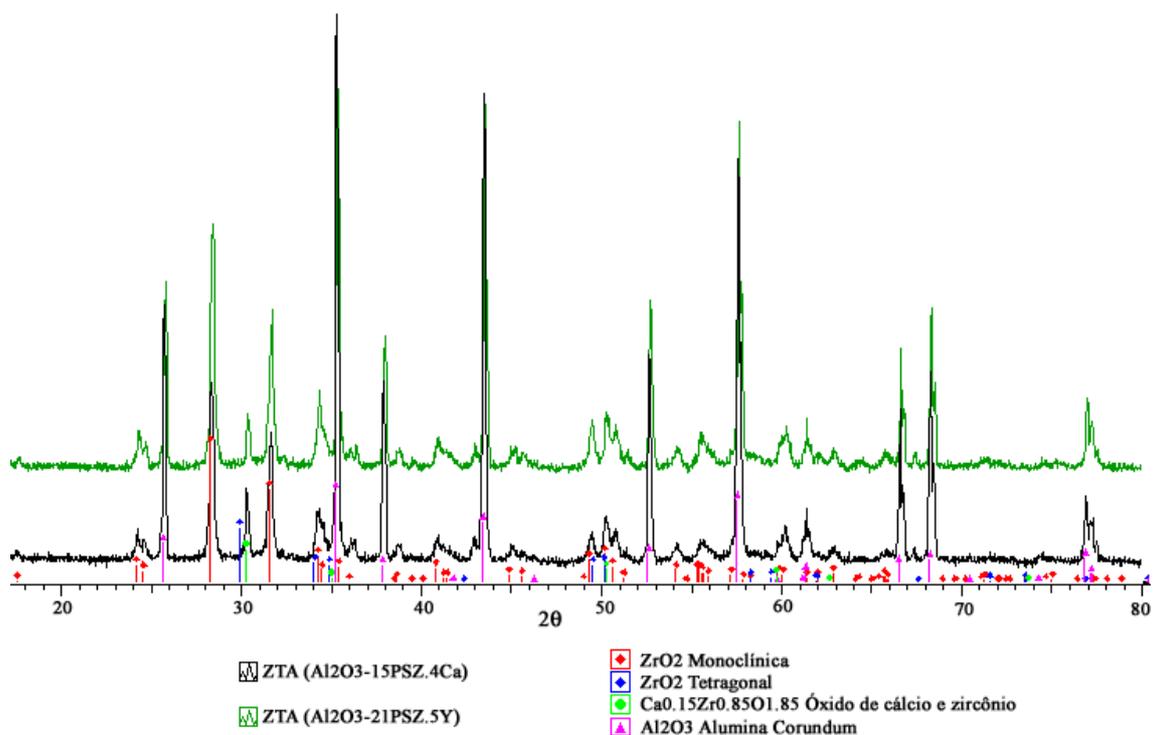


Figura 4.21: Difratoograma da alumina 100 % sinterizada

Figura 4.22: Difratoograma do ZTA (Al_2O_3 -15PSZ-4Ca) e ZTA (Al_2O_3 -21PSZ-4Ca)

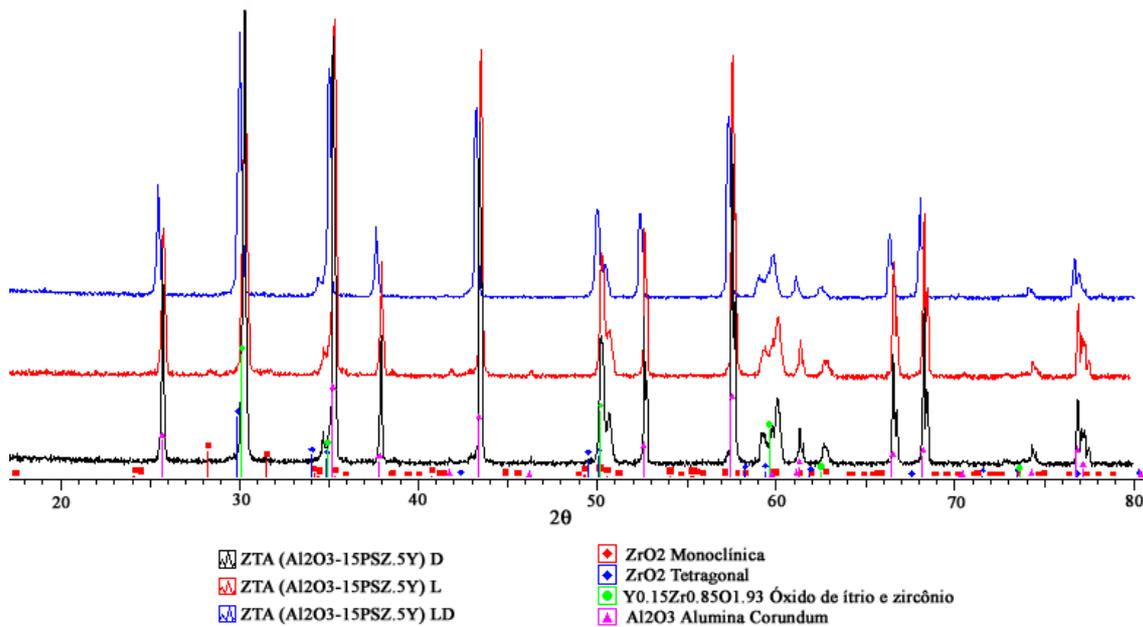


Figura 4.23: Difratoograma do ZTA (Al₂O₃-15PSZ-5Y) L , LD e D

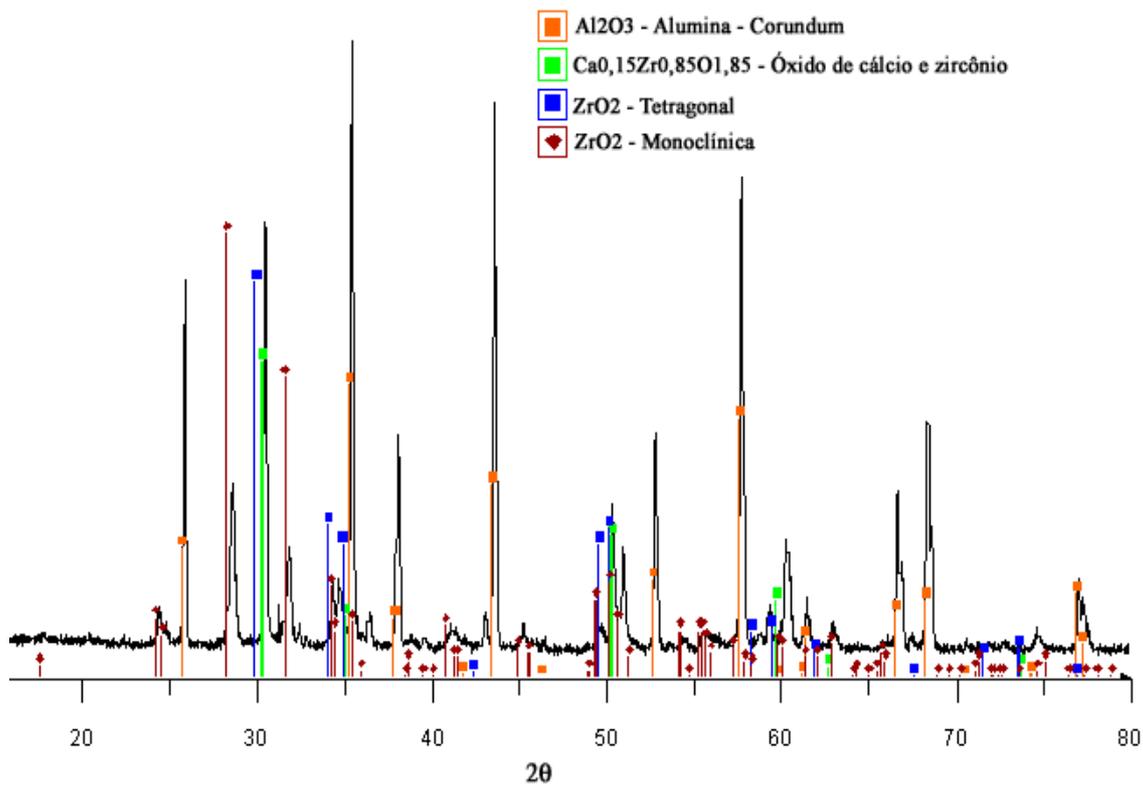


Figura 4.24: Difratoograma do composto ZTA (Al₂O₃-15PSZ-4Ca) da série 3 de coloração azul

4.2.4. Análise do desenvolvimento microestrutural

As superfícies das amostras polidas foram e fraturadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) à partir de elétrons retro-espalhados e secundários. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras polidas e termicamente atacadas em 1500 °C por 6 minutos obtidas da série 1 são apresentadas nas Figuras 4.25 - 4.30; da série 2 nas Figuras 4.31 – 4.34; da série 3 nas Figuras 4.35 - 4.37 e as amostras fraturadas em ar nas Figuras 4.38 – 4.40 (série 8); 4.41 (série 2); 4.42 (série 9) e 4.43 (série 10). A sequência de figuras apresentada neste item retrata o efeito da adição de zircônia parcialmente estabilizada sobre a forma, tamanho e distribuição de tamanhos dos grãos de alumina, bem como a influência da temperatura e do dispersante na evolução estrutural das composições testadas.

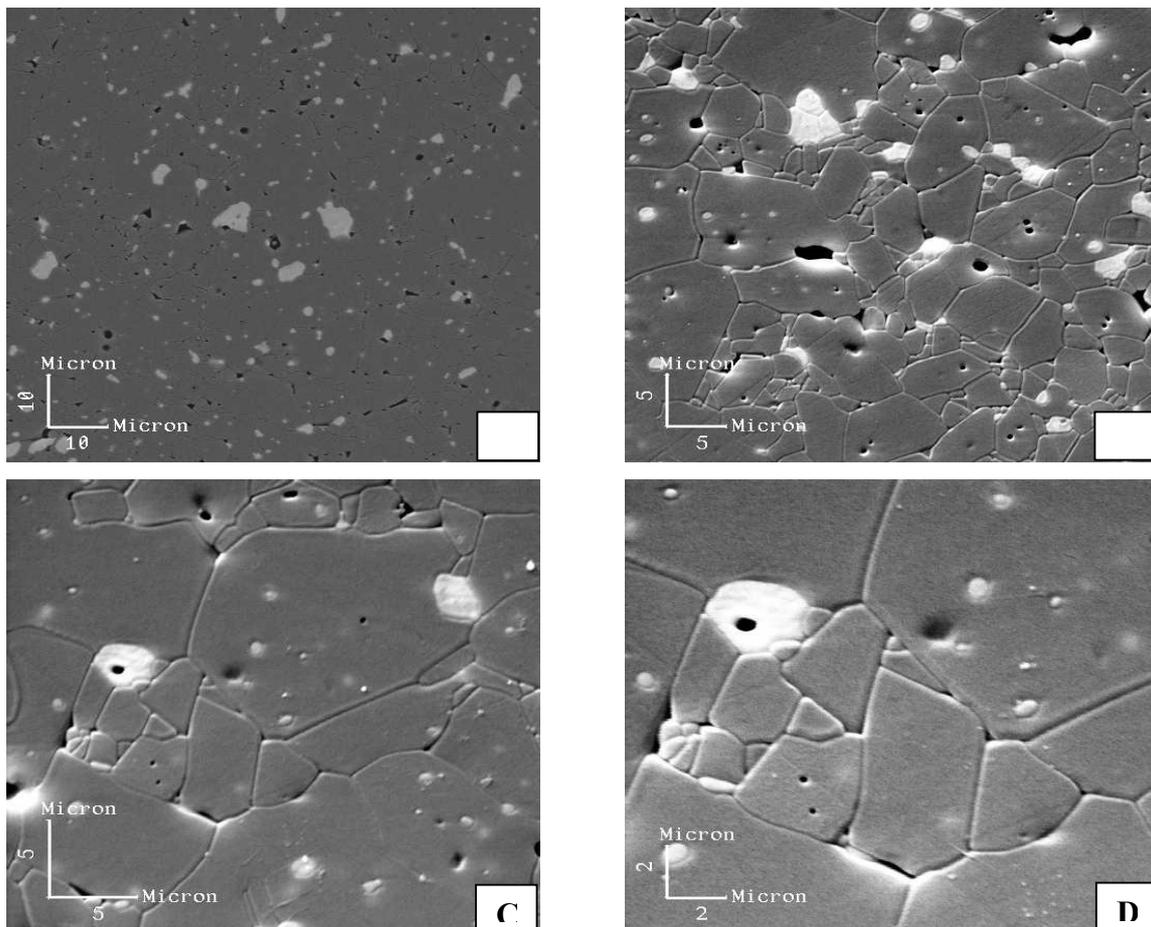


Figura 4.25: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al_2O_3 -5,14PSZ4Ca) da série 1 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes

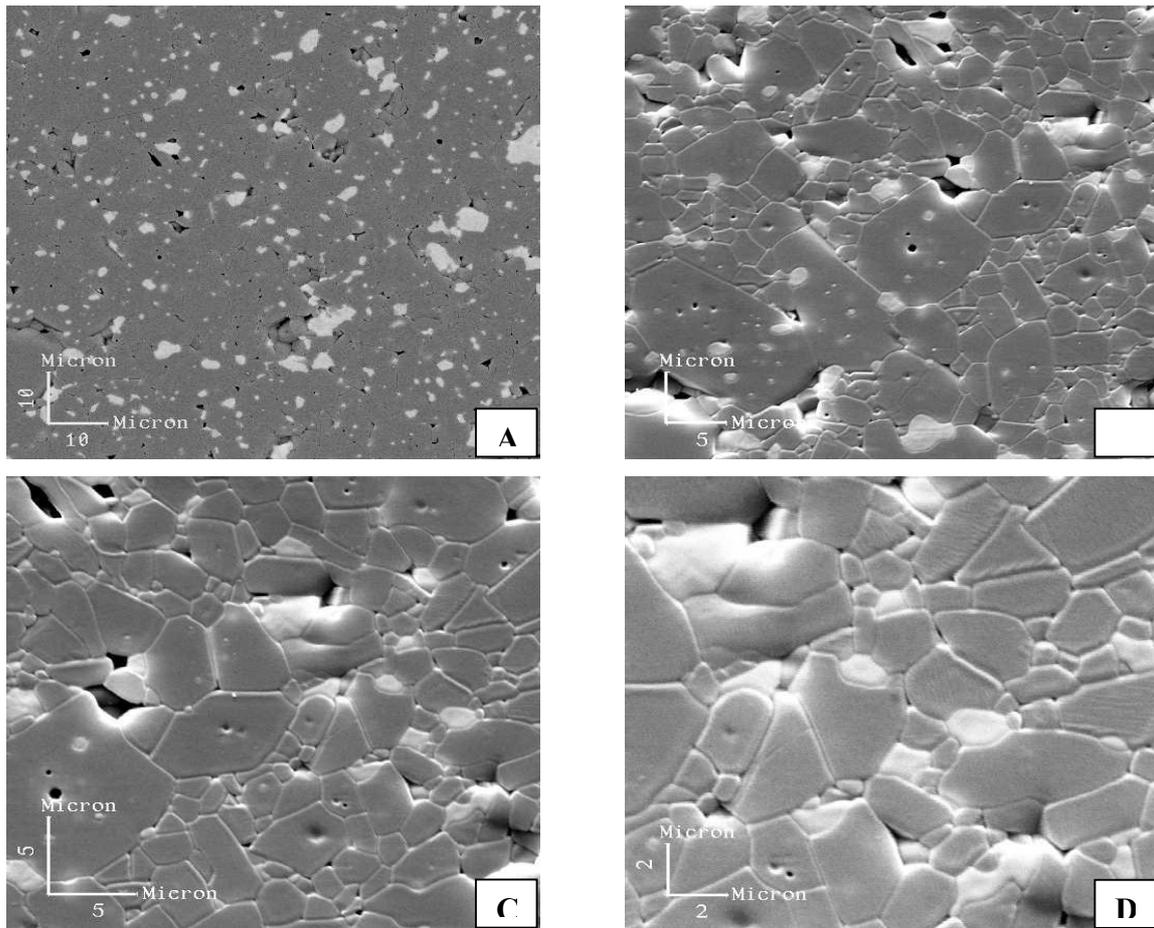
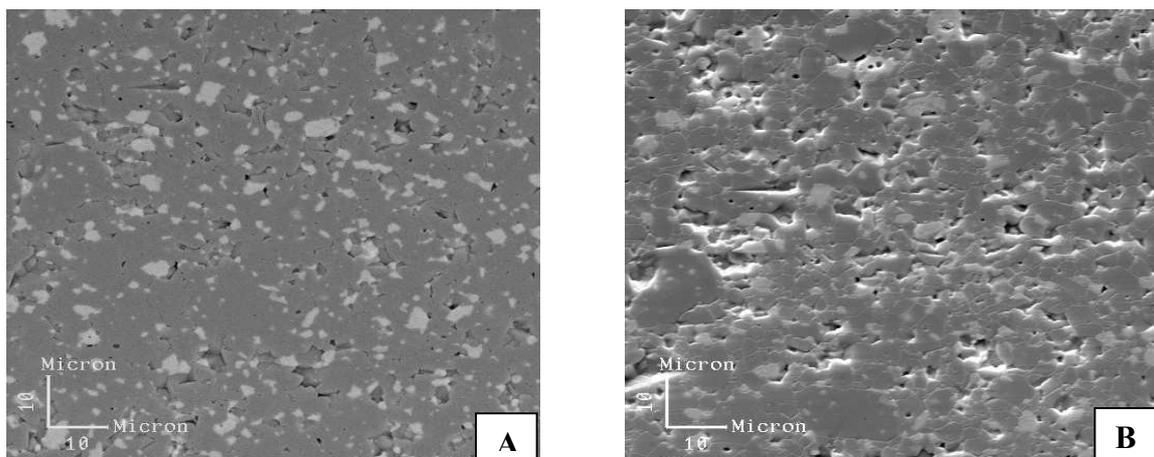


Figura 4.26: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al_2O_3 -10,17PSZ4Ca) da série 1 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes



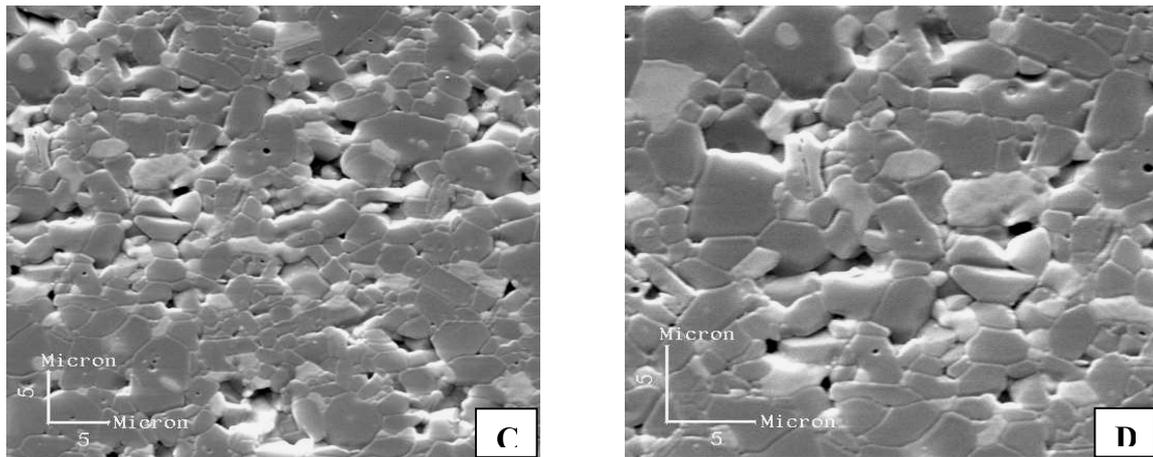


Figura 4.27: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al_2O_3 -15,16PSZ4Ca) da série 1 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes

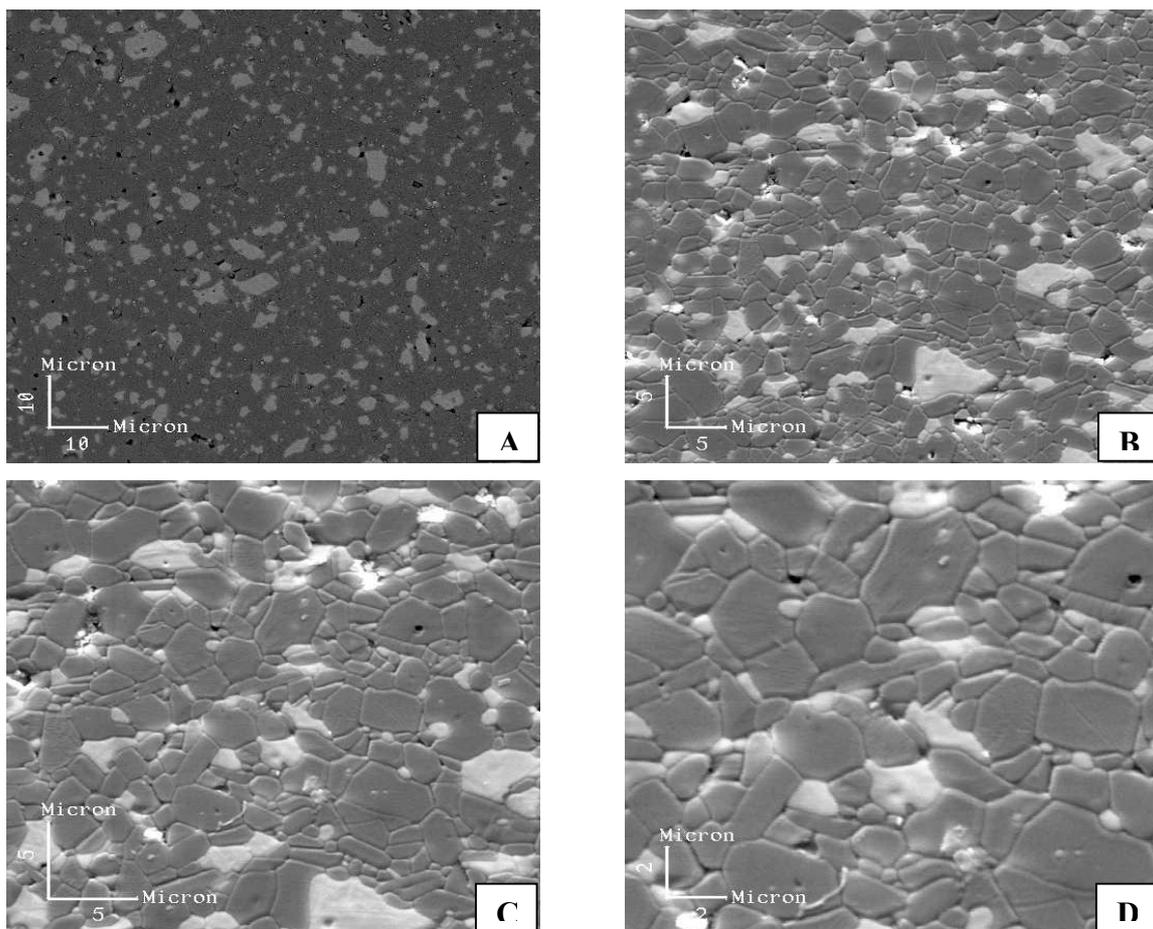


Figura 4.28: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al_2O_3 -20,27PSZ4Ca) da série 1 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes

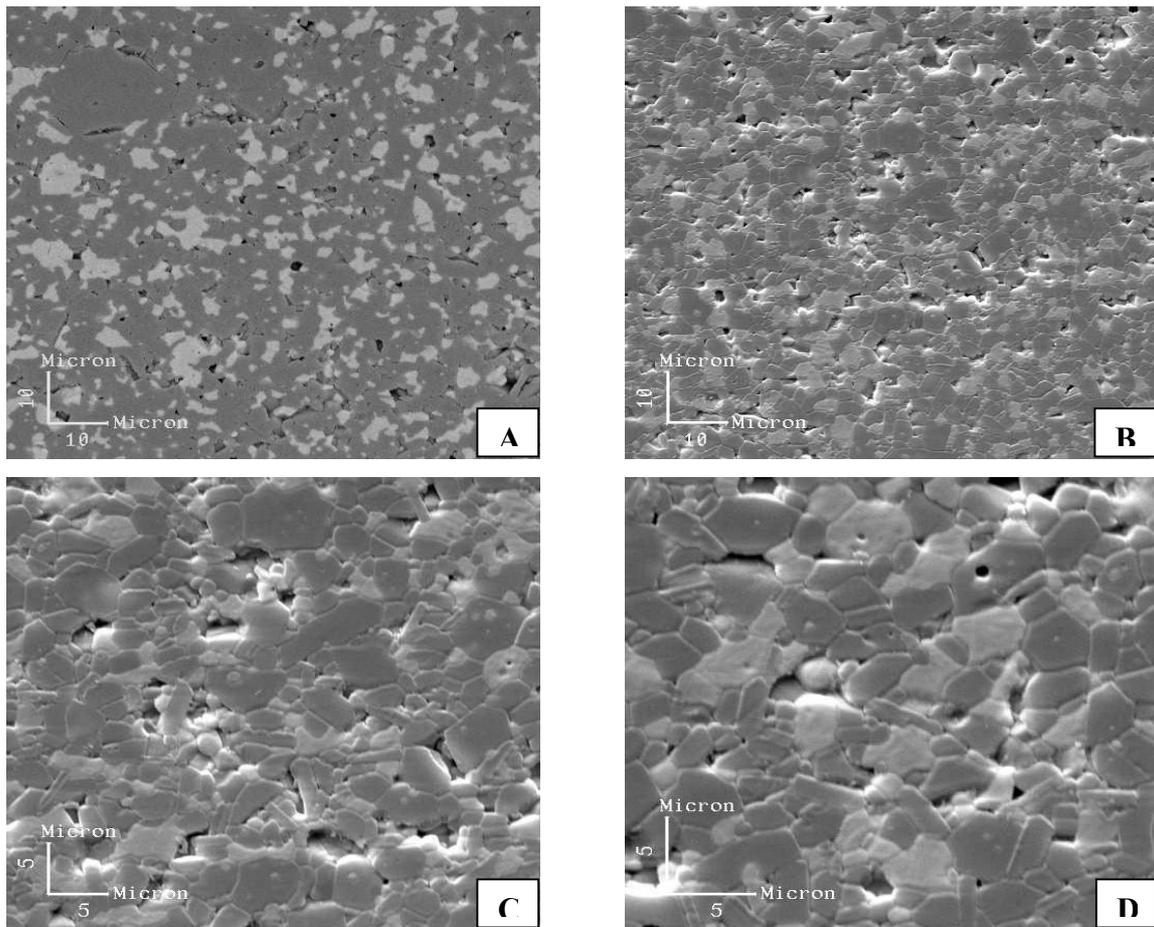
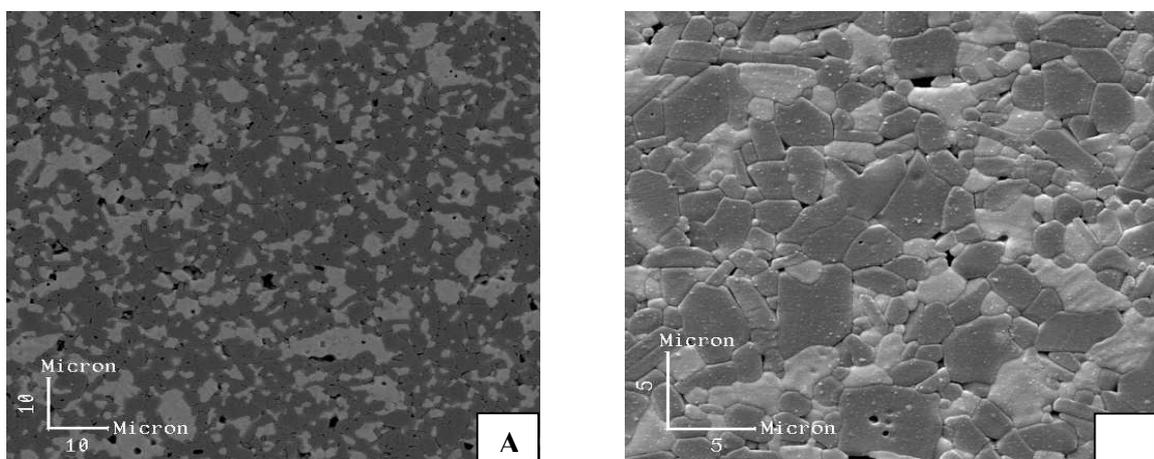


Figura 4.29: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al_2O_3 -24,88PSZ4Ca) da série 1 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes



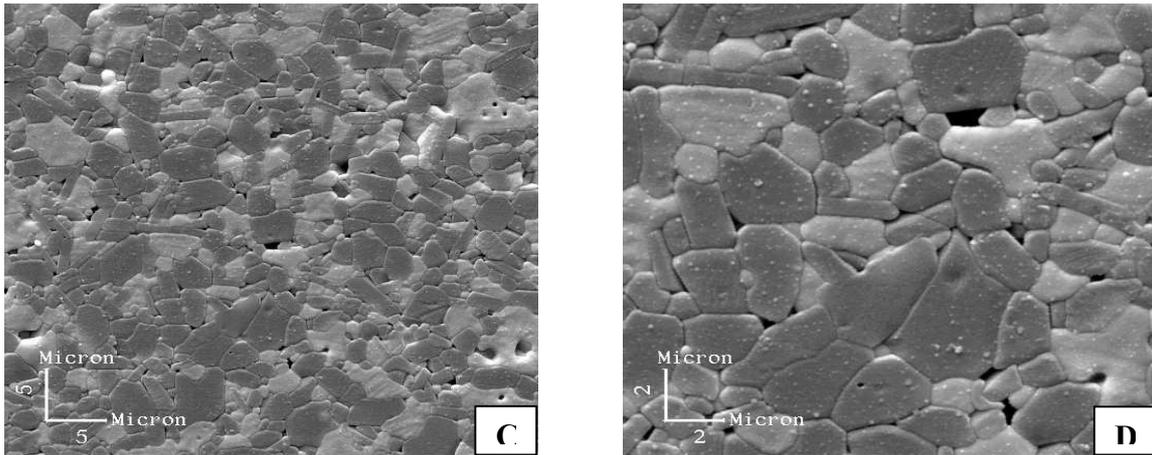


Figura 4.30: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al₂O₃-38,46PSZ4Ca) da série 1 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes

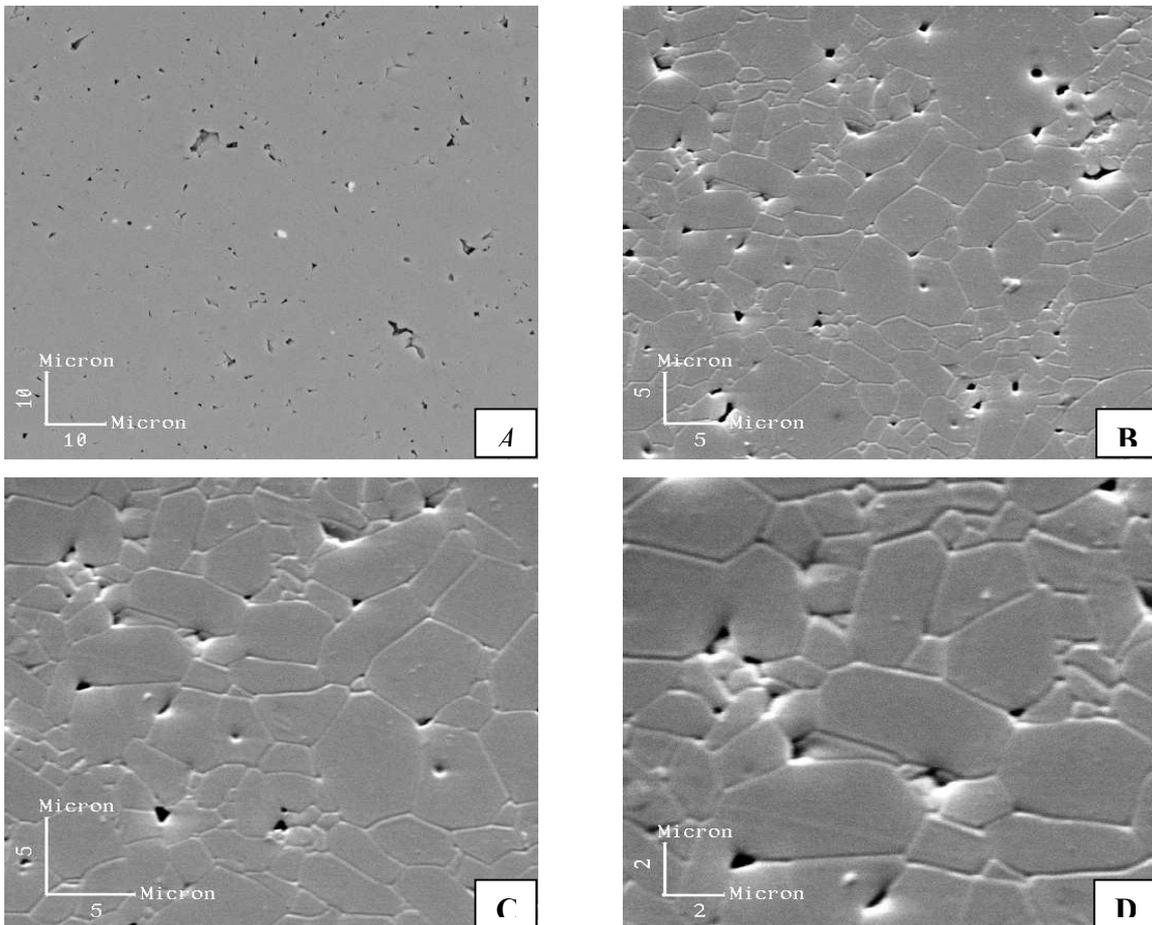


Figura 4.31: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al₂O₃-0,15 PSZ5Y) da série 2 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes

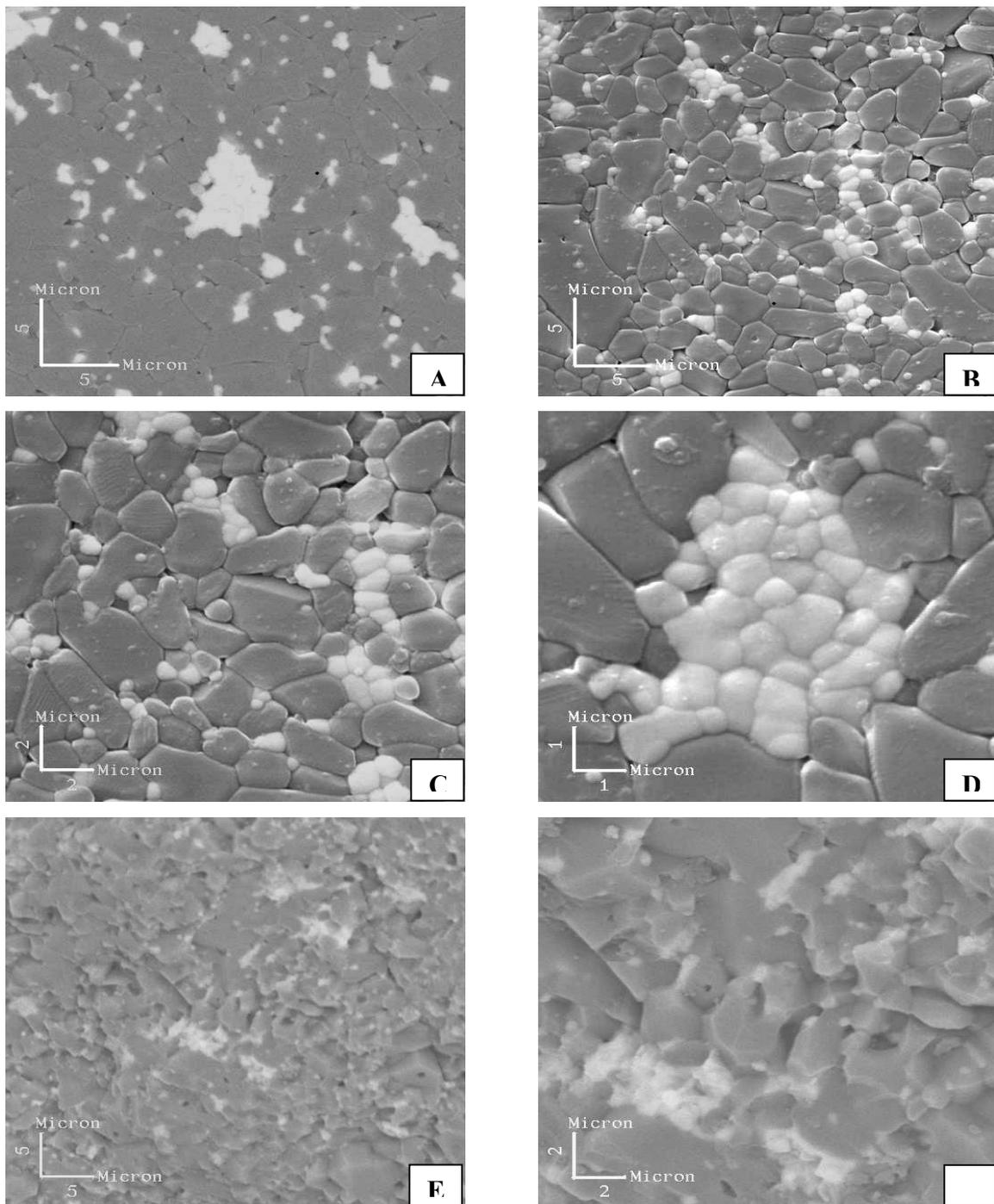


Figura 4.32: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ5Y) da série 2 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes; E-F) elétrons retro-espalhados da fratura original amostra após ensaio de flexão

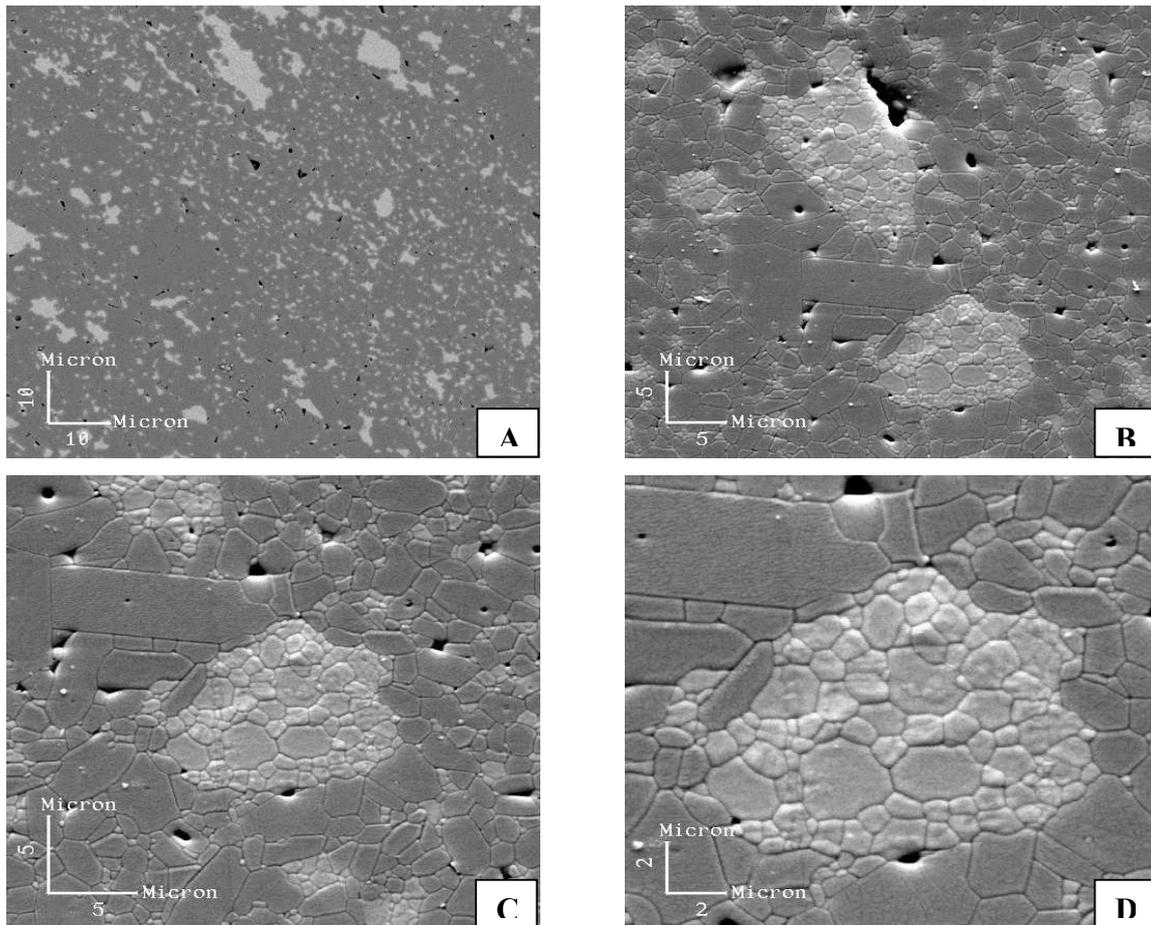


Figura 4.33: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al₂O₃-21 PSZ5Y) da série 2 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes

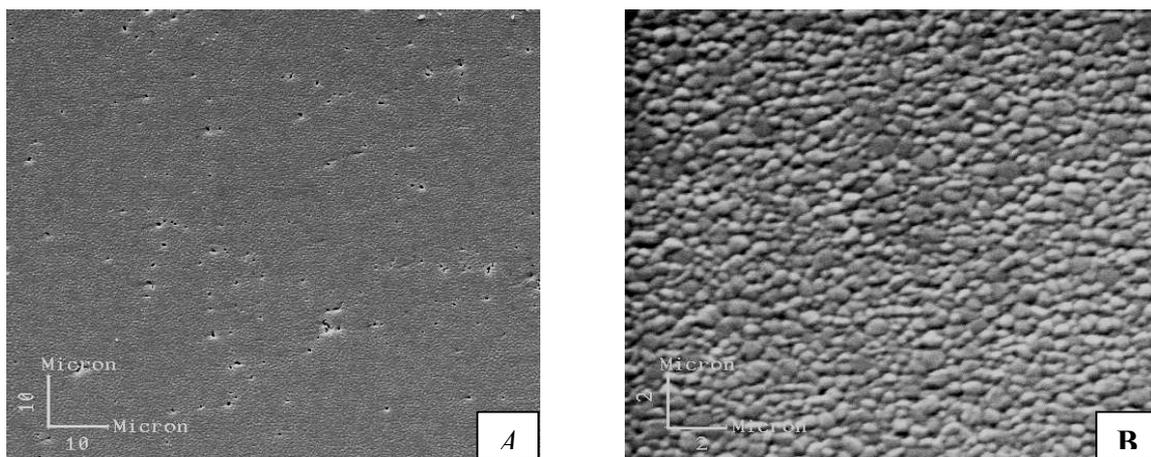


Figura 4.34: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra PSZ5Y da série 2 após polimento e ataque térmico. A-B) elétrons secundários em diferentes magnitudes

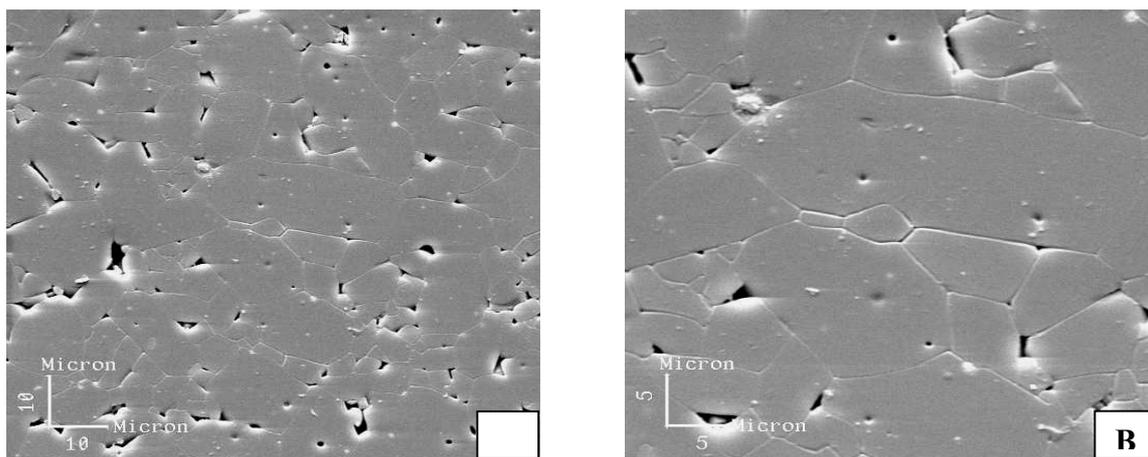
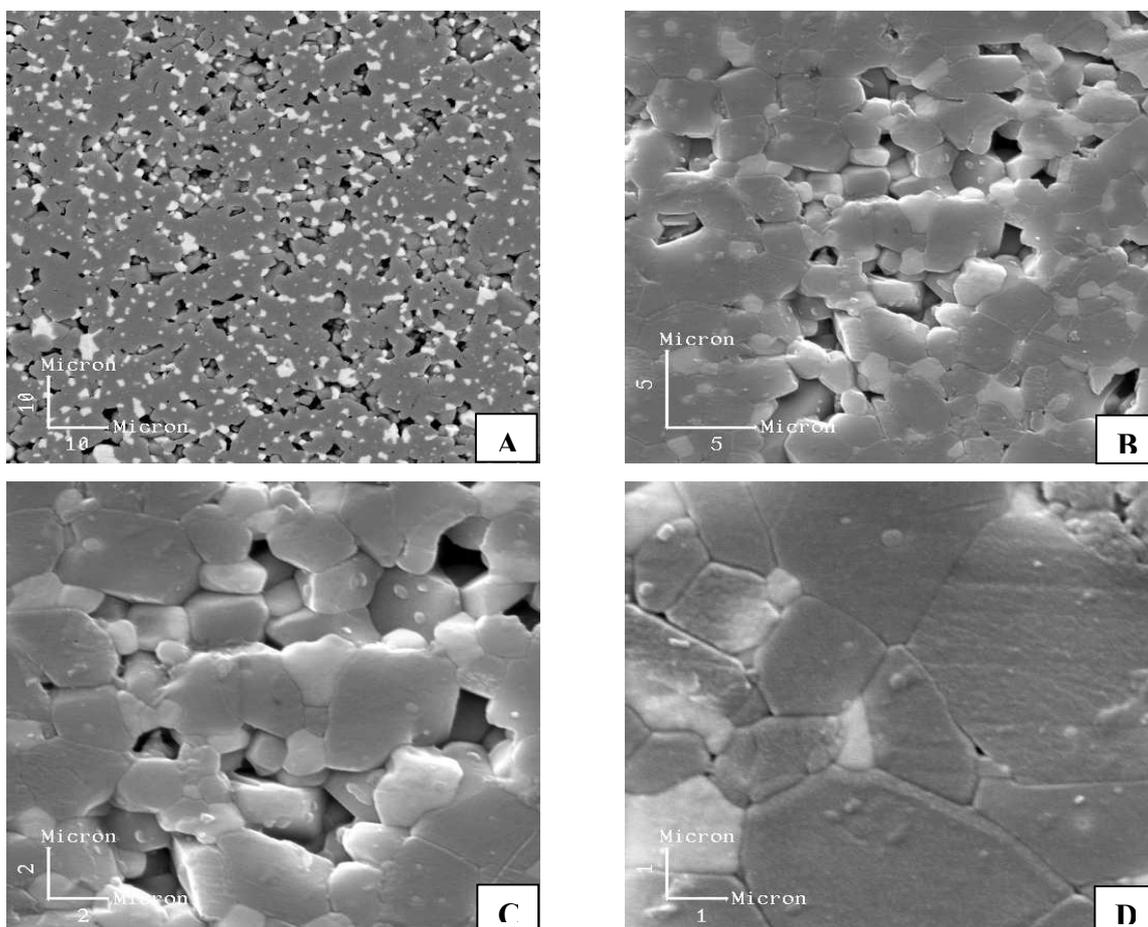


Figura 4.35: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra Al_2O_3 -100% da série 3 após polimento e ataque térmico. A-B) elétrons secundários em diferentes magnitudes



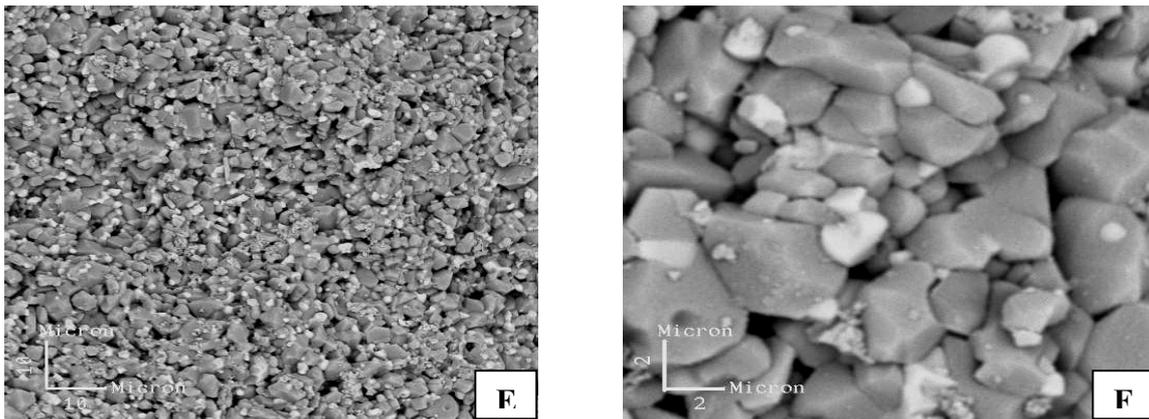


Figura 4.36: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ4Ca) da série 3 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes; E-F) elétrons retro-espalhados da amostra fraturada ao ar

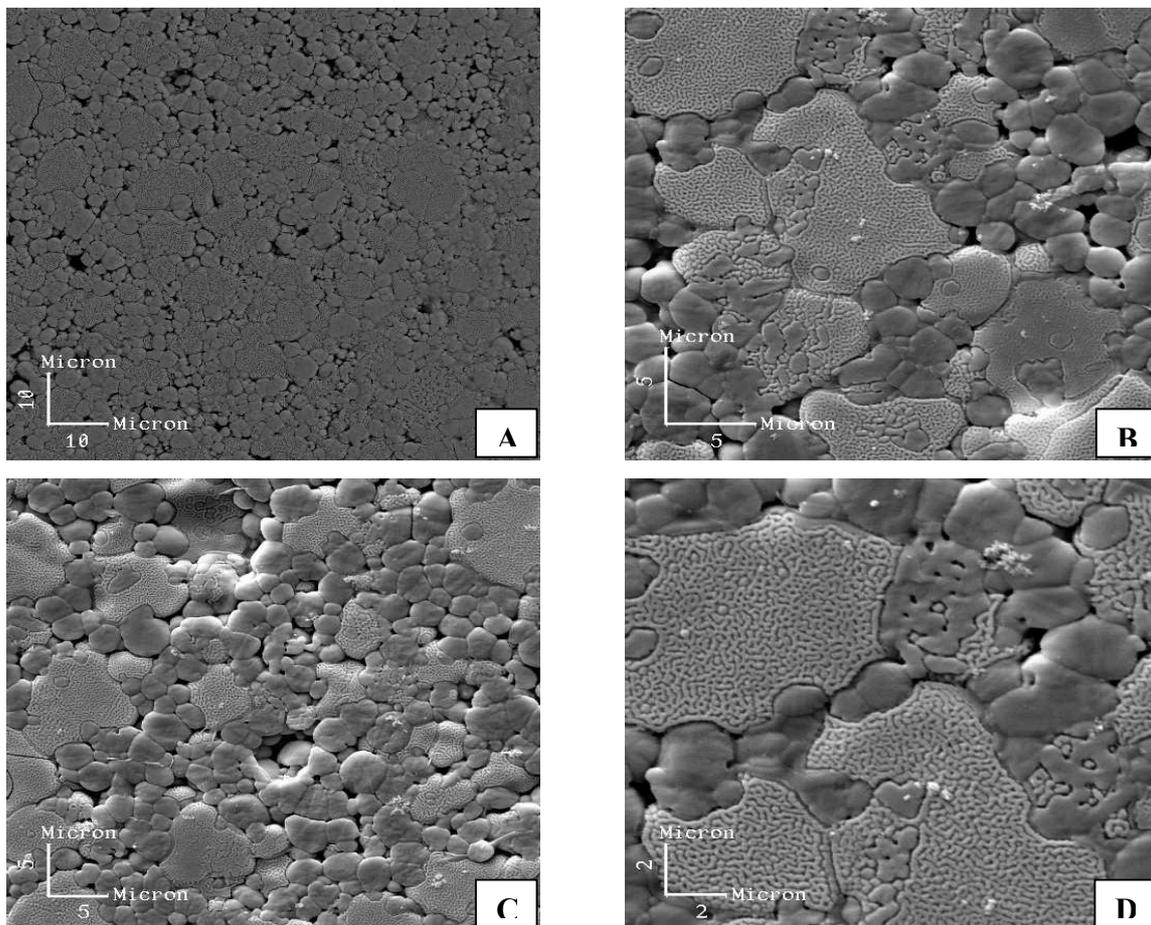


Figura 4.37: Micrografias eletrônicas de varredura da amostra PSZ4Ca da série 3 após polimento e ataque térmico. A) elétrons retro-espalhados; B-D) elétrons secundários em diferentes magnitudes

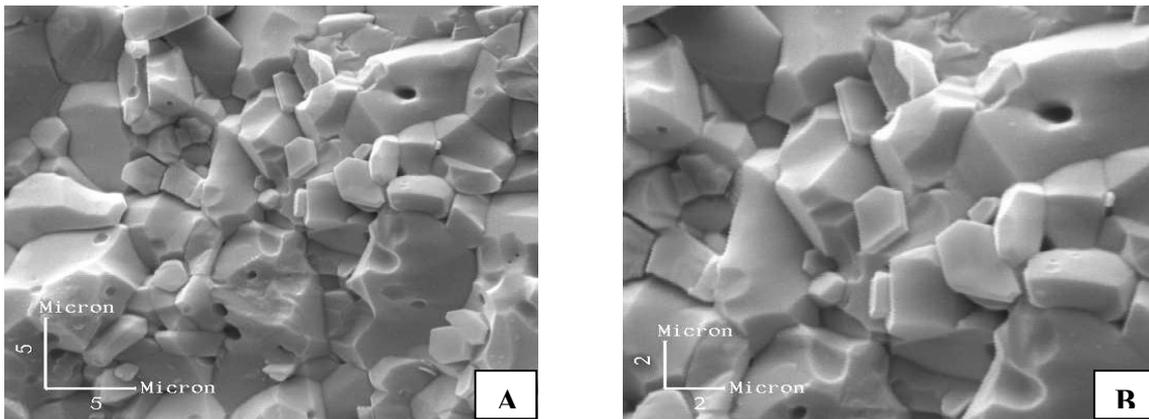


Figura 4.38: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura original da amostra Al₂O₃ 100% da série 8 após o ensaio de flexão. A-B) elétrons secundários em diferentes magnitudes

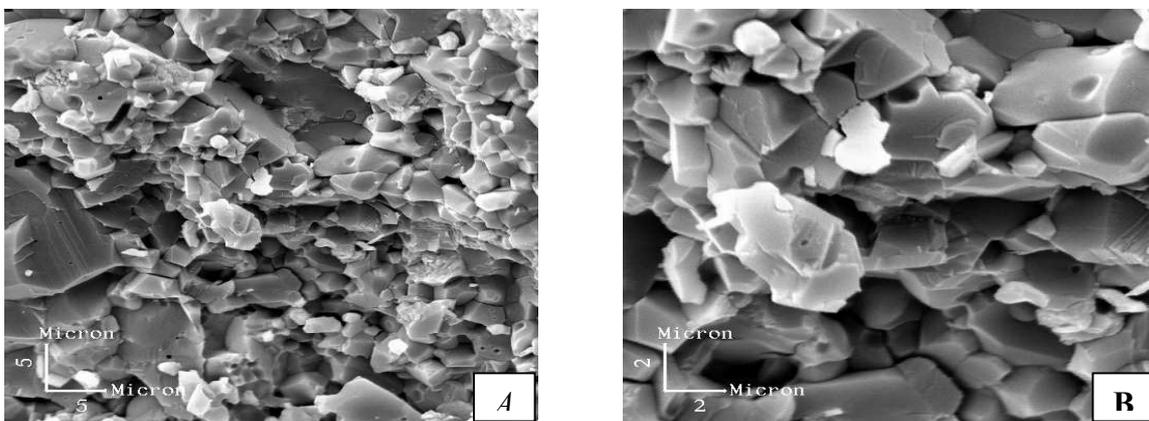


Figura 4.39: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura original da amostra ZTA (Al₂O₃-15 PSZ4Ca) da série 8 após o ensaio de flexão. A-B) elétrons secundários em diferentes magnitudes

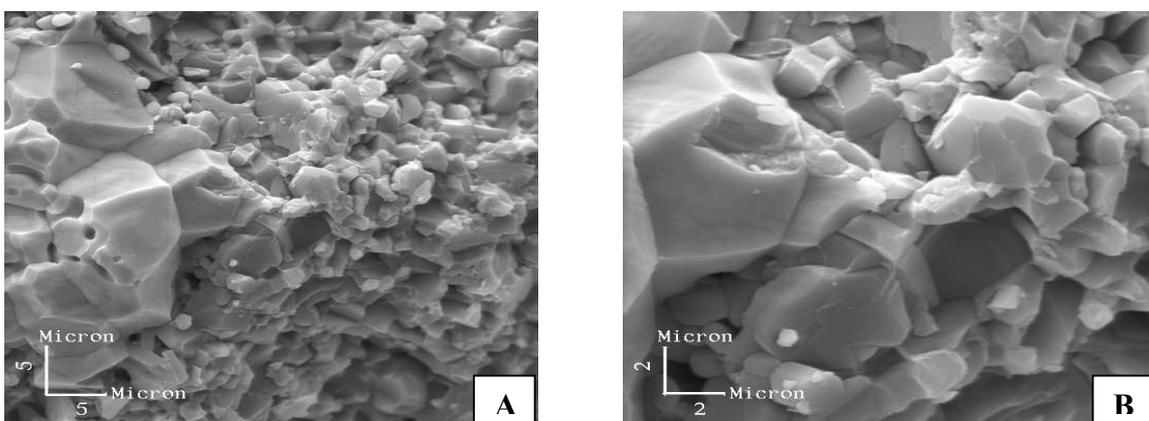


Figura 4.40: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura original da amostra ZTA (Al₂O₃-21 PSZ4Ca) da série 8 após o ensaio de flexão. A-B) elétrons secundários em diferentes magnitudes

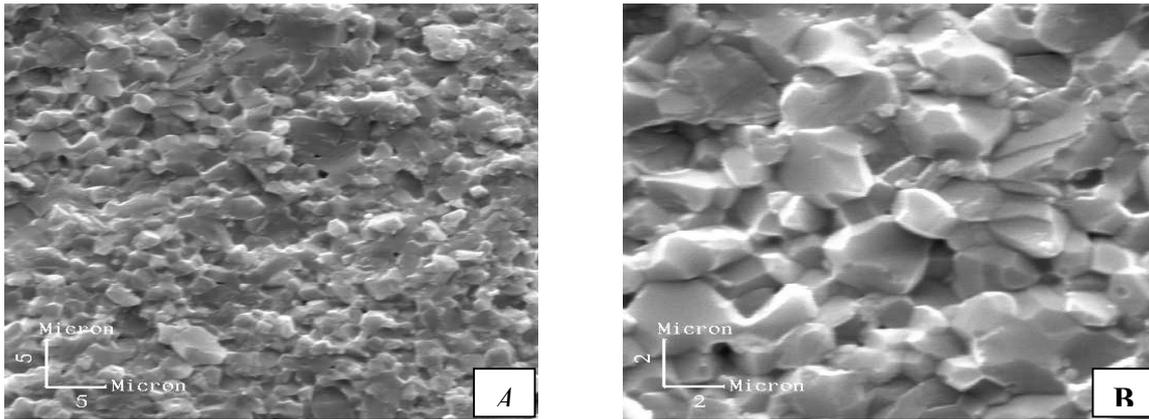


Figura 4.41: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura original da amostra ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ5Y) L da série 2 após o ensaio de flexão. A-B) elétrons secundários em diferentes magnitudes

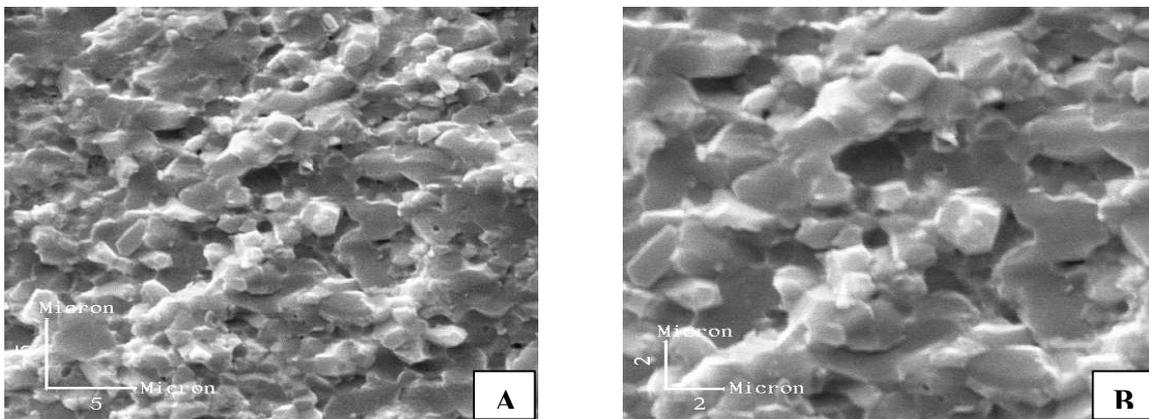


Figura 4.42: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura original da amostra ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ5Y) LD da série 9 após o ensaio de flexão. A-B) elétrons secundários em diferentes magnitudes

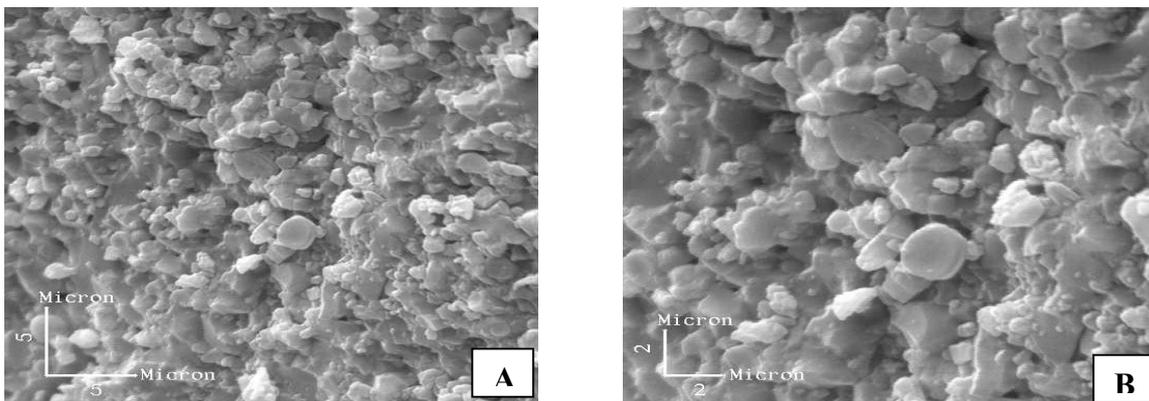


Figura 4.43: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura original da amostra ZTA (Al_2O_3 -15 PSZ5Y) D da série 10 após o ensaio de flexão. A-B) elétrons secundários em diferentes magnitudes

As Figuras 4.34 e 4.37 mostram a evolução da microestrutura da composição básica PSZ-5Y (série 2) e PSZ-4Ca (série3), a primeira sinterizada a $1500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a segunda a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, ambas com um patamar de duas horas, onde se verifica uma grande incidência de crescimento anormal de grãos com o aumento da temperatura de sinterização.

Nas amostras da série 1 (Figuras 4.25 a 4.30), não foi observado um crescimento anormal dos grãos de alumina, comparado com a microestrutura da alumina pura na série 3 (Figura 4.35), ao contrário, a adição do dispersante Calgon 0,1 % p/v e ajuste de pH=10 na moagem dos pós de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia, proporcionou microestruturas mais homogêneas em termos de forma e distribuição de tamanho de grão.

Nas amostras da série 2 (Figuras 4.31-4.33), mostra a evolução da microestrutura das composições contendo a zircônia parcialmente estabilizada com ítria, sem adição de dispersantes e pH não ajustado na moagem, se verifica um significativo grau de heterogeneidade nas microestruturas, com o crescimento anormal dos grãos de alumina em determinadas regiões, com a formação de agregados duros como o mostrado na Figura 4.32 (d), que podem provocar um baixo desempenho nas propriedades mecânicas destes compósitos.

A Tabela 4.14 apresenta uma faixa de tamanhos de grãos obtida nas micrografias (MEV) das amostras polidas e termicamente atacada, utilizando o método do intercepto médio para aquisição dos valores, conforme metodologia descrita no item 3.2.4.3.1.

Tabela 4.14: Faixa de tamanhos de grãos (μm) obtida pelo método das interseções lineares da metalurgia

Série	Amostra	Al ₂ O ₃	PSZ-4Ca	PSZ-5Y	Poros
3	Al ₂ O ₃ - 100 %	3-37	-	-	1-3
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -5,14PSZ4Ca)	2-15	0,5-6	-	1-3,5
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -10,17PSZ4Ca)	1-17	0,5-5	-	1,5-3
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -15,16PSZ4Ca)	1-8	1-6	-	1-3
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -20,07PSZ4Ca)	0,5-5	1-7	-	1-2,5
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -24,88PSZ4Ca)	1-10	1-5	-	1-5
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -38,46PSZ4Ca)	1-7	1-8	-	1-2
1	PSZ4Ca	-	2-9	-	1-5
2	ZTA (Al ₂ O ₃ -0,15PSZ5Y)	1-18	-	1-2	1-3
2	ZTA (Al ₂ O ₃ -15PSZ5Y)	1-12	-	1-11	1-2,5
2	ZTA (Al ₂ O ₃ -21PSZ5Y)	1-13	-	0,5-21	1-6
2	PSZ5Y	-	-	0,3-1	1-3

4.2.5. Propriedades Mecânicas

4.2.5.1. Tipo de trinca

No item 2.4.2, foram propostas algumas considerações para a verificação do tipo de trinca apresentada após impressão Vickers.

Para a determinação do tipo de trinca, as superfícies polidas das amostras contendo impressões Vickers foram ligeiramente desbastadas em pasta de diamante de 15 μm e atacadas termicamente. As micrografias obtidas antes e após o polimento das superfícies da amostra PSZ5Y são apresentadas na Figura 4.44.

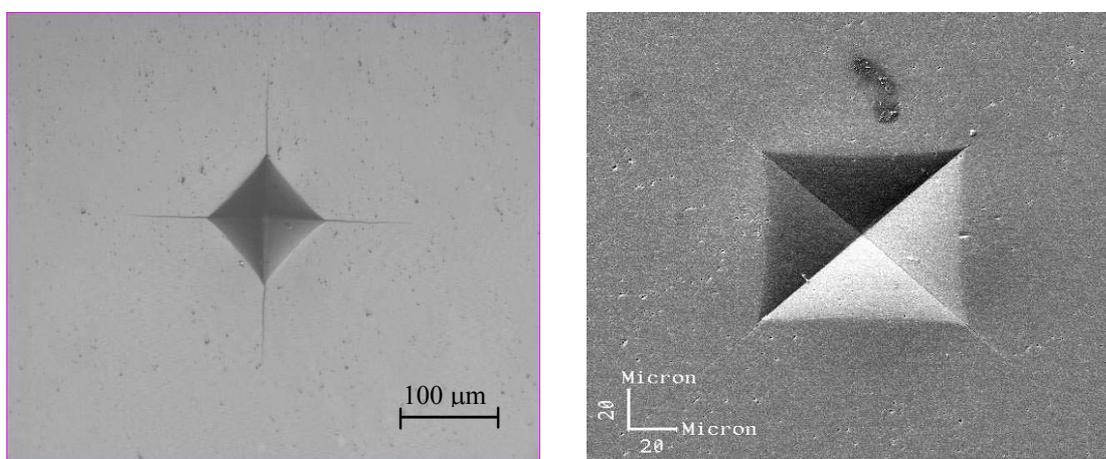


Figura 4.44: Micrografias de impressões Vickers com carga de 10 Kgf, referente à amostra polida de PSZ5Y; A) Microscópio óptico aumento de 200 x e B) MEV aumento de 400 x

Observando-se o comportamento após o desbaste, pode-se concluir que as amostras apresentam trincas do tipo *Palmquist*, que crescem sub-superficialmente na região do contato, como esquematizado nas Figuras 2.41 e 2.42 a.

4.2.5.2. Valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura

Nas amostras das séries 1, 2 e 3 (apenas Al_2O_3 e PSZ4Ca), foram realizados ensaios de dureza Vickers e avaliação da tenacidade à fratura do material com o centro das impressões de acordo com a menor distância em relação a borda, medidos pelo método da indentação segundo o procedimento descrito no item 3.2.4.4.1.

Os resultados obtidos de propriedades mecânicas (dureza Vickers - HV10 e GPa; tenacidade à fratura supondo o material denso - K_{ICD} e sua correção - K_{IC} , são valores médios obtidos de todas as medidas, são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Valores de propriedades mecânicas do material sinterizado, carga: 10 Kgf

Série	Amostra	Dureza		Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	
		HV10	GPa	K_{ICD}	K_{IC}
3	Al ₂ O ₃ - 100 %	1299,07 ± 79,91	12,75 ± 0,78	4,078 ± 0,69	3,829 ± 0,45
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -5,14PSZ4Ca)	1660,28 ± 64,99	16,30 ± 0,64	3,650 ± 0,39	3,197 ± 0,21
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -10,17PSZ4Ca)	1531,88 ± 84,75	15,04 ± 0,83	5,215 ± 0,84	4,658 ± 0,36
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -15,16PSZ4Ca)	1157,53 ± 81,81	11,36 ± 0,8	5,269 ± 0,88	4,312 ± 0,52
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -20,07PSZ4Ca)	1077,26 ± 32,66	10,57 ± 0,32	6,501 ± 0,69	5,740 ± 0,72
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -24,88PSZ4Ca)	951,28 ± 57,18	9,34 ± 0,56	5,261 ± 0,63	4,533 ± 0,4
1	ZTA (Al ₂ O ₃ -38,46PSZ4Ca)	950,20 ± 41,88	9,33 ± 0,41	6,050 ± 0,64	5,410 ± 0,35
1	PSZ4Ca	712,62 ± 29,75	7 ± 0,29	3,968 ± 0,45	3,468
2	ZTA (Al ₂ O ₃ -0,15PSZ5Y)	1691,46 ± 48,98	16,6 ± 0,48	3,460 ± 0,32	3,398
2	ZTA (Al ₂ O ₃ -15PSZ5Y)	1594,20 ± 54,86	15,65 ± 0,54	3,155 ± 0,34	3,12 ± 0,17
2	ZTA (Al ₂ O ₃ -21PSZ5Y)	1607,34 ± 63,44	15,78 ± 0,62	3,527 ± 0,46	3,475 ± 0,08
2	PSZ5Y	1269,42 ± 26,73	12,46 ± 0,26	4,668 ± 0,27	4,541 ± 0,03

Conforme mencionado no item 3.3, foi feito um tratamento estatístico dos dados com o objetivo de selecionar os resultados a serem interpretados nesta parte do trabalho, sendo considerados somente os dados que apresentaram elevado grau de significância. Neste tratamento foram considerados todos os valores de dureza e tenacidade com $\alpha = 0,01$ (99 %). Quando $H > \chi^2$ as médias das densidades variam significativamente.

Comparando os resultados de dureza e tenacidade de todas as amostras da série 1 (com a zircônia nacional PSZ4Ca) em relação à alumina pura (série 3). Para a média dos valores de dureza tem-se $H=146,92$ (N=158), para os valores de tenacidade tem-se $H=166,94$ (N=237) e em ambos os casos $\chi^2 = 18,48$ e $a=8$, como $H > \chi^2$ a hipótese nula pode ser rejeitada logo as médias de dureza e tenacidade são significativamente diferentes.

Comparando os resultados de dureza e tenacidade de todas as amostras da série 2 (com a zircônia importada PSZ5Y) em relação à alumina pura (série 3). Para os valores de dureza tem-se $H=78,17$ (N=101), para os valores de tenacidade tem-se $H=103,99$ (N=162) e em ambos os casos $\chi^2 = 13,28$ e $a=5$, como $H > \chi^2$ as médias de dureza e tenacidade são significativamente diferentes.

A Influência do teor de zircônia parcialmente estabilizada e do óxido estabilizador (CaO ou Y_2O_3) nos valores de dureza e tenacidade à fratura é apresentada na Figura 4.45.

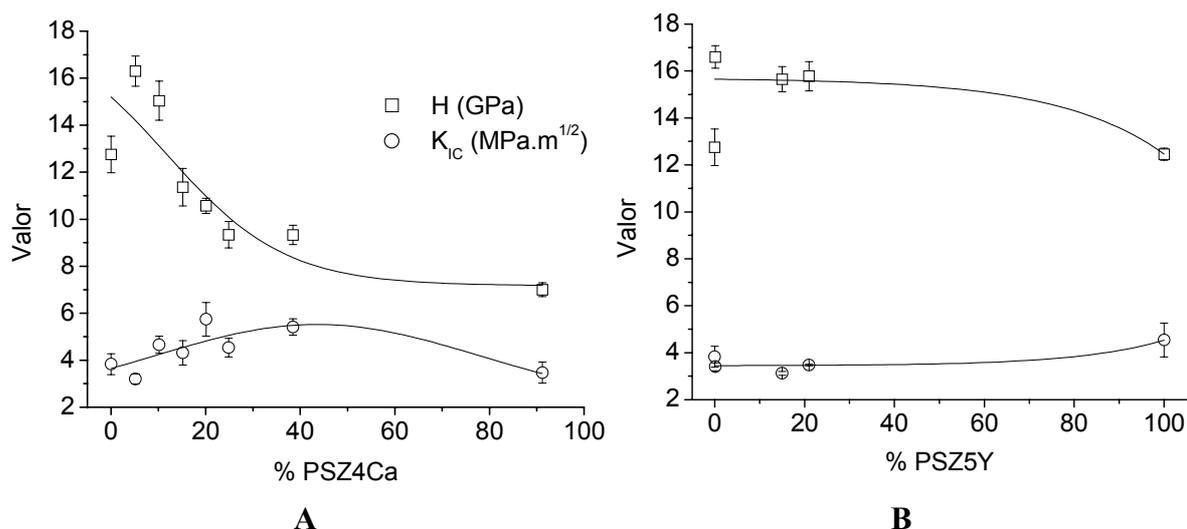


Figura 4.45: Influência do teor de zircônia parcialmente estabilizada e do óxido estabilizador na dureza e tenacidade à fratura; A) CaO (série 1) e B) Y_2O_3 (série 2)

Na Figura 4.45 (A) - série 1, observa-se que o aumento no teor de zircônia provocou um decréscimo da dureza, e os valores de K_{IC} tendem a aumentar até atingir um máximo em 20,07 % peso, após o qual tem-se uma redução gerada pela interação das microtrincas formadas durante a transformação martensítica das partículas metaestáveis de ZrO_2 . No intervalo entre 10,17 a 38,46 % peso de PSZ-4Ca ocorre um reforço do material devido aos valores do fator de intensidade de tensão crítica (K_{IC}) maiores do que o da alumina pura de $3,829 \pm 0,45$ (série3).

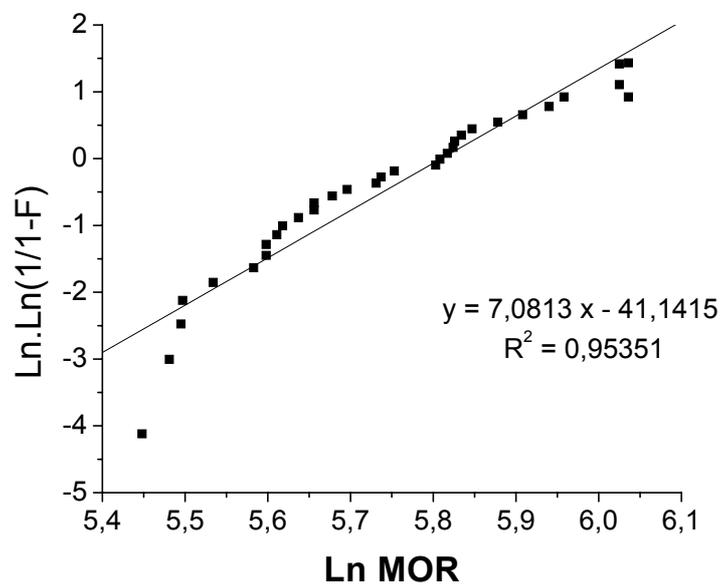
Na Figura 4.45 (B) - série 2, observa-se também o decréscimo da dureza à medida que cresce o teor de zircônia, mas os valores de tenacidade à fratura para a faixa de 0,15 a 21 % peso de PSZ-5Y foram menores do que o da alumina pura, indicando que a ausência de dispersante pode ter provocado o efeito inverso do que ocorreu na série 1, ou seja não ocorreu o reforço na microestrutura, conforme o que foi explicado no item 4.2.4. A presença de agregados com uma alta concentração da zircônia em determinadas regiões, gerou uma distribuição heterogênea, onde a zircônia não ocupou posições intergranulares provocando o excessivo crescimento do grão de alumina, isto somado ao fato de ocorrer uma expansão volumétrica de 3 a 5 % e uma deformação cisalhante de 1 a 7 % durante a transformação induzida por tensão, quando a zircônia se transforma de tetragonal para monoclinica, resulta numa deformação heterogênea na matriz. Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, ocorreu um trincamento através da microestrutura, fornecendo baixos valores de tenacidade à fratura nesta série.

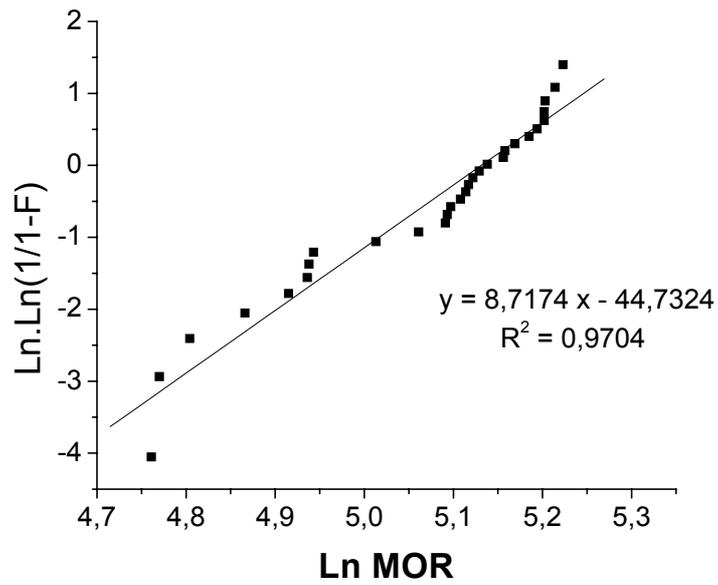
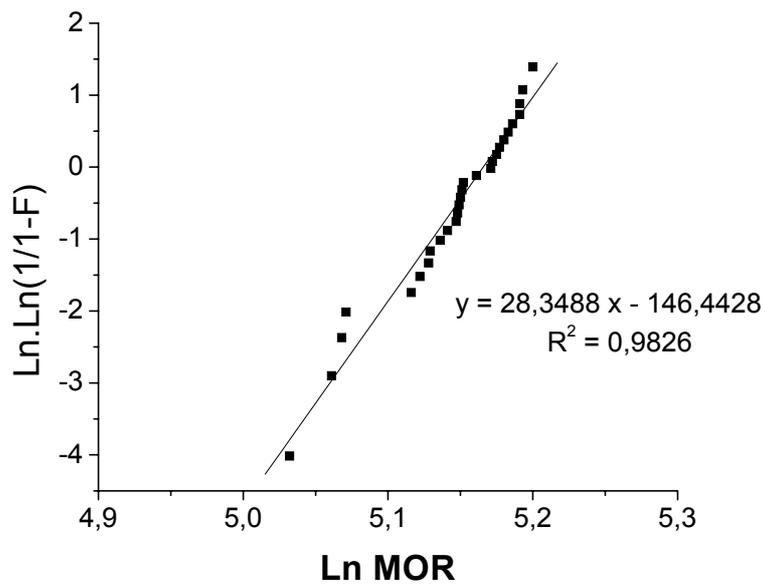
4.2.5.3. Resistência mecânica à flexão e distribuição de Weibull

Os valores médios da resistência à flexão (σ_m) e os valores de $\sigma_{0,5}$ da distribuição de Weibull, com os respectivos parâmetros “m” e coeficientes de correlação “R” de cada conjunto de amostras referentes às composições ensaiadas a três pontos são fornecidos na Tabela 4.16. Os diagramas de Weibull encontram-se nas Figuras 4.46 a 4.51.

Tabela 4.16: Resistência à flexão $\sigma_{0,5}$ e Parâmetros da distribuição de Weibull

Série	Amostra	σ_m (MPa)	n° cp's	$\sigma_{0,5}$ (MPa)	m	R
8	Al ₂ O ₃ - 100 %	310,73 ± 50,849	31	316,75	7,0813	0,9535
8	ZTA (Al ₂ O ₃ -15PSZ4Ca)	160,02 ± 20,94	29	162,28	8,7174	0,9704
8	ZTA (Al ₂ O ₃ -21PSZ4Ca)	171,85 ± 7,28	28	172,92	28,3488	0,9826
2	ZTA (Al ₂ O ₃ -15PSZ5Y) L	341,10 ± 58,74	30	346,17	6,5525	0,9801
9	ZTA (Al ₂ O ₃ -15PSZ5Y) LD	364,82 ± 46,98	30	370,05	9,1048	0,9125
10	ZTA (Al ₂ O ₃ -15PSZ5Y) D	345,73 ± 61,68	30	350,62	6,6290	0,9863

Figura 4.46: Diagrama de Weibull da composição Al₂O₃ 100%

Figura 4.47: Diagrama de Weibull da composição ZTA(Al₂O₃-15PSZ4Ca)Figura 4.48: Diagrama de Weibull da composição ZTA(Al₂O₃-21PSZ4Ca)

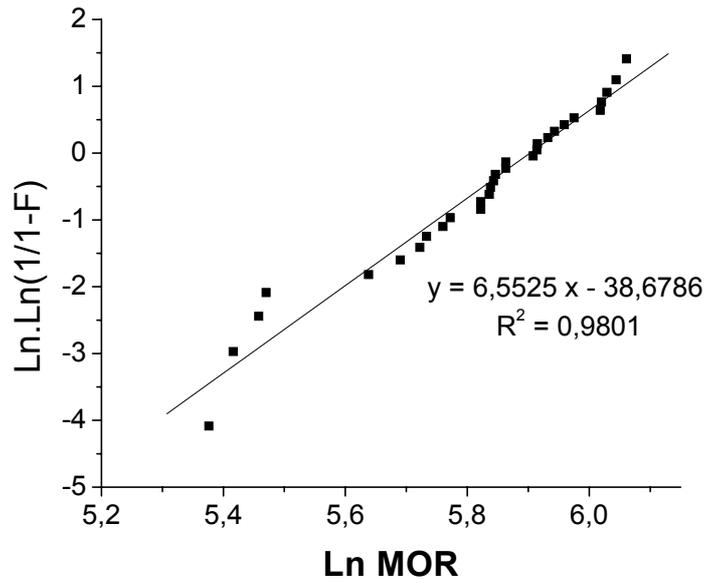


Figura 4.49: Diagrama de Weibull da composição ZTA(Al₂O₃-15PSZ5Y) L

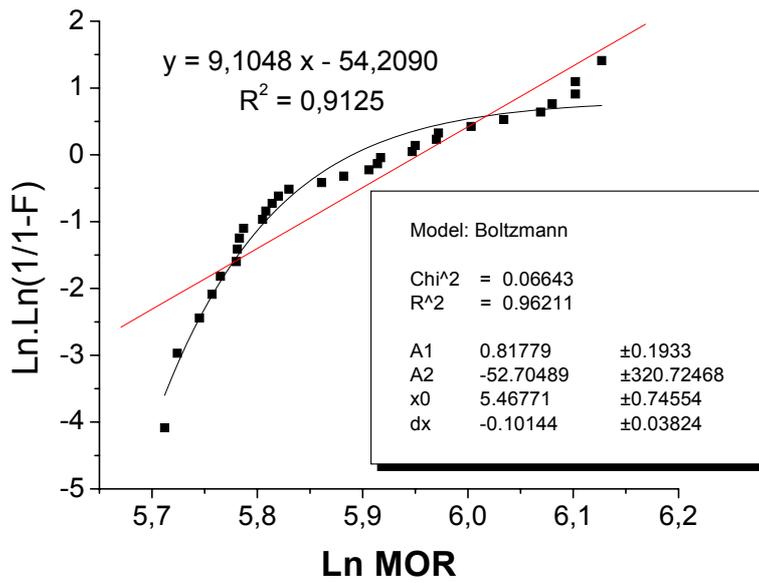


Figura 4.50: Diagrama de Weibull da composição ZTA(Al₂O₃-15PSZ5Y) LD

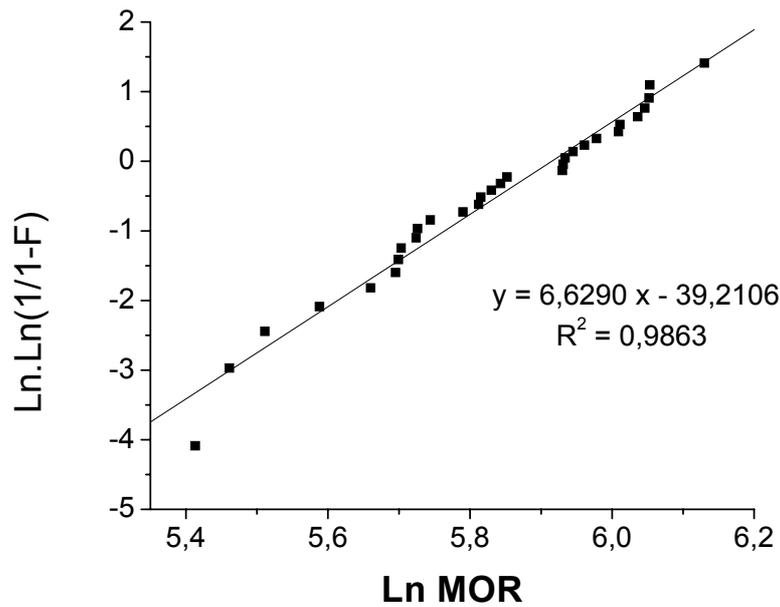


Figura 4.51: Diagrama de Weibull da composição ZTA(Al_2O_3 -15PSZ5Y) D

Utilizando-se o estimador $Pf=(j-0,5)/n$ e metodologia descrita no item 3.2.4.4.2 e plotando-se os resultados de $\text{Ln.Ln}(1/(1-F))$ contra os valores de $\text{Ln}(\text{MOR})$, verifica-se a distribuição das tensões fletoras aplicadas com relação à probabilidade de falha do corpo de prova. Traçando a reta que mais se ajuste aos valores obtidos, o valor de m pode ser retirado da inclinação da reta para cada composição.

É importante observar que a reta traçada não considera o efeito dos valores mais discrepantes, o que transmite maior credibilidade ao valor de m obtido, visto que a análise de Weibull se baseia na unimodal distribuição dos defeitos. Este parâmetro (m) indica a consistência do grau de ruptura medido para os corpos de prova, quanto maior o valor de m menor a dispersão dos resultados (variação de tensão).

Na série 1, as composições ZTA(Al_2O_3 -15PSZ4Ca) e ZTA(Al_2O_3 -21PSZ4Ca) apresentam baixos valores de resistência à flexão a três pontos ($\sigma_{0,5}=162,28$ e $172,92$ MPa) em relação à alumina ($\sigma_{0,5}=316,75$ MPa) que podem, a princípio, ser devido ao menor número de corpos de prova ensaiados, alguma falha no reforço, geração de trincas superficiais críticas no processo de usinagem para a retificação dos corpos de provas ou até mesmo defeitos não usuais que porventura tenham se inserido no corpo de prova durante seu processamento.

Nas séries 2, 9 e 10, as composições ZTA(Al_2O_3 -15PSZ5Y) L, LD e D, apresentaram elevados valores de resistência à flexão a três pontos ($\sigma_{0,5}$ =346,17; 370,05 e 350,62 MPa) em relação à alumina ($\sigma_{0,5}$ =316,75 MPa), comprovando que houve um reforço na microestrutura, os valores de m obtidos, estavam dentro da faixa esperada para os materiais cerâmicos (5-12).

Pela disposição dos pontos na curva da composição ZTA(Al_2O_3 -15PSZ5Y) LD, verifica-se que não houve um alinhamento, o que pode ser notado pelo baixo valor de $R^2=0,9125$ (Equação da reta: $y=9,1048x-54,2090$), por isso foi traçada uma outra curva do tipo sigmoïdal (Boltzmann com $R^2=0,9621$). Este baixo valor de R^2 na linha reta pode, a princípio, ser devido à existência de duas populações de defeitos advindas da preparação dos corpos de prova, por exemplo pelo passe na retífica com uma velocidade inadequada. Pode-se melhorar esta linearização, utilizando um maior número de corpos de prova ou usando a equação de Weibull a 3 parâmetros, com resultados mais próximos da realidade porém menos conservadores.

5. Conclusões

Para a obtenção de cerâmicas de alumina tenacificada por zircônia parcialmente estabilizada com cálcia ou ítria, com densidades superiores a 96 % da densidade teórica via o processo de sinterização normal, com uma boa homogeneidade na microestrutura, torna-se necessária a utilização de dispersante e ajuste de pH na etapa de moagem e dispersão dos pós.

O ponto de carga zero (PCZ) de suspensões aquosas de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia (PSZ-4Ca) se localiza em $\text{pH} \approx 7$, deslocando-se para regiões mais ácidas utilizando dispersantes aniônicos. A estabilidade das suspensões é atingida em $\text{pH} > 8$ e concentração de dispersante relativamente baixa ($C \leq 0.1\% \text{ p/v}$).

As curvas de potencial zeta obtidas para os pós de PSZ-4Ca em $5 \cdot 10^{-3} \% \text{ p/v}$ de ácido cítrico e $0,1 \% \text{ p/v}$ de calgon, ambas em $\text{pH}=10$, mostram valores próximos de potencial zeta de $-51,6 \text{ mV}$ e $-57,6 \text{ mV}$ respectivamente. Portanto tanto o calgon quanto o ácido cítrico mostram-se bons dispersantes para pós de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia ou ítria e misturas contendo 85% de alumina e 15 % de zircônia, porém o ácido cítrico foi o dispersante mais efetivo que o calgon, pois a densidade teórica relativa de corpos de prova contendo $0,5 \% \text{ peso}$ de ácido cítrico alcançou o valor de $98,20 \%$, superior a de $96,88 \% \text{ DT}$ obtida utilizando o calgon $0,1 \% \text{ p/v}$ nas mesmas condições de moagem.

No moinho atritor usando os maiores meios moedores com diâmetro de $5,3 \text{ mm}$, a melhor condição foi obtida com $5,5 \text{ horas}$ de moagem, usando o calgon $0,1 \% \text{ p/v}$ e ajuste de pH para 10 com NH_4OH . O tamanho médio relativo de partícula para 90 % do material (D_{90}) foi de $0,55 \mu\text{m}$ e a área superficial (S) de $2,7924 \text{ m}^2/\text{g}$. Utilizando as esferas menores com diâmetro de $0,7\text{-}1,2 \text{ mm}$ como meios moedores, com as mesmas condições, basta 2 horas de moagem para obter um tamanho de partícula relativamente baixo, $D_{90} = 0,60 \mu\text{m}$ e $S = 2,7095 \text{ m}^2/\text{g}$.

No moinho planetário, com meios moedores de diâmetro de $0,7\text{-}1,2 \text{ mm}$, obteve-se uma moagem energética ultrafina em uma hora com $D_{90} = 0,49 \mu\text{m}$ e $S = 2,9413 \text{ m}^2/\text{g}$. A otimização da moagem foi confirmada pelos difratogramas de raios-X obtidos das alíquotas retiradas em função do tempo.

Tempos de moagem excessivos levam a perda da cristalinidade das fases presentes, onde a redução do tamanho de partícula pode ter atingido um valor limite (na

ordem do tamanho de grão). Ocorre também uma desestabilização da zircônia pelo aparecimento da coloração azul das peças obtidas utilizando os pós de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia após moagem de 6 horas em planetário com os meios moedores menores em uma moagem ultrafina muito energética.

A perda da estabilidade pode ser explicada pela estrutura de defeitos presentes, classificados como extrínscico, pois ocorreu a mudança de valência do cátion provocada pela pressão de oxigênio externo, o que possibilita a incorporação ou liberação de oxigênio, dominando a concentração de um determinado defeito e/ou provocando o surgimento de outros.

Verificou-se uma correlação direta entre os valores da tenacidade à fratura K_{IC} com a forma e distribuição dos grãos de zircônia na matriz alumina. O valor de K_{IC} aumenta à medida que a microestrutura se torna mais homogênea e menor nível de crescimento anormal dos grãos de alumina. Esta combinação de parâmetros proporcionou a obtenção de peças contendo a zircônia parcialmente estabilizada com cálcia com elevado valor de tenacidade à fratura $5,740 \pm 0,72 \text{ MPa.m}^{1/2}$, cerca de 33,3 % superior ao valor obtido para a alumina pura.

Os pós de zircônia parcialmente estabilizada com ítria na ausência de dispersante e falta de ajuste do pH na moagem, formam um material sinterizado com uma microestrutura heterogênea, contendo agregados duros de zircônia, que geram valores de K_{IC} inferiores ao valor obtido para a alumina pura, indicando a falta de reforço *in situ*. No entanto a adição de ácido cítrico 0,5 % peso na moagem proporcionou a obtenção de peças deste compósito com valores de resistência à flexão cerca de 17 % superior ao valor obtido para a alumina pura, bem como um aumento considerável no parâmetro “m” da distribuição de Weibull, indicando uma melhora da confiabilidade do material em termos de dispersão dos resultados de resistência mecânica e menor fator de escala.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Recomenda-se a utilização do analisador de imagem Quantikov, executado em Windows, para estimar a distribuição de tamanhos de grãos, tendo como base de cálculos três micrografias para cada composição (aproximadamente 900 grãos), neste programa podem ser estimados os parâmetros superficiais (diâmetro médio dos grãos) e volumétricos (área por volume e intercepto médio).

Como não foi encontrada uma explicação para o fato da composição PSZ-5Y (zircônia parcialmente estabilizada com ítria) ter apresentado um valor de tenacidade à fratura (K_{IC}) relativamente baixo de $4,541 \pm 0,03 \text{ MPa.m}^{1/2}$, recomenda-se a realização de estudos posteriores da otimização dos parâmetros de sinterização (tempo e temperatura) para a elucidação desta questão.

Face às melhorias verificadas nos valores de K_{IC} da alumina tenacificada por zircônia parcialmente estabilizada com cálcia, e as potencialidades da utilização da zircônia nacional em termos econômicos, recomenda-se a realização do estudo de ensaios de flexão à quatro pontos, com um maior número de corpos de prova, para encontrar a explicação dos baixos valores de $\sigma_{0,5}$ para 15 % e 21 % peso de PSZ-4Ca.

Com as mesmas condições de processamento otimizadas para os pós de PSZ-4Ca, usando dispersante, uma maior percentagem de polpa poderá ser usada na moagem, logo uma menor quantidade de solvente será necessária, recomenda-se a realização de compósitos contendo pós de PSZ-5Y com diferentes teores de zircônia para a obtenção de reforço in situ, permitindo ao mesmo tempo a elevação dos valores de K_{IC} e de resistência mecânica.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Rocha, J. C., Teixeira, J. L. M., Duailibi, J. F., “Aumento da tenacidade da alumina com adições de zircônia pelo mecanismo de microtrincamento”. In: *Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de cerâmica, vidro e refratário*, pp. 497-506, Maio 1991
- [2] Brook, R. J., *Consise encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, 1 ed., New York, Pergamon Press, pp. 494-496, 1991
- [3] Duailibi, J. F., “Cerâmicas especiais para fins estruturais”, *Cerâmica*, v. 34, n. 277, pp. 189-191, 1988
- [4] Garvie, R. C., Goss, M. F., “Thermal Shock Resistant Alumina / Zirconia Alloys”. In: Sōmiya, S., *Advanced Ceramics II*, 1 ed., chapter 5, London and New York, Elsevier Applied Science, pp. 69-87, 1984
- [5] Vedula, V. R., Green, D. J., Hellman, J. R., “Thermal Shock resistance of Ceramic Foams”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 3, pp. 649-56, 1999
- [6] Sergo, V., Lughì, V., Pezzotti, G., et al., “The effect of wear on the tetragonal-to monoclinic transformation and the residual stress distribution in zirconia-toughened alumina cutting tools”, *Wear*, v. 214, pp. 264-270, 1998
- [7] Li, X. S., Low, I. M., “Evaluation of zirconia-toughened alumina tool inserts during machining of high-strength steel”, *J. Mat. Sci. Letters*, v. 12, pp. 1916-1919, 1993
- [8] Duailibi, J. F., *Efeito da adição do Ferro e do Silício na Densificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas do Nitreto de Silício*. Tese de D.Sc., IPEN/USP, São Paulo, SP, Brasil, 1994
- [9] Kolar, D., “Chemical research needed to improve high-temperature processing of advanced ceramic materials”, *Pure Appl. Chem.*, v. 72, n. 8, pp. 1425-1448, 2000
- [10] Hulbert, S. F., “The use of alumina and zirconia in surgical implants”, In: Hench, L. L., Wilson, J. (eds), *Advanced Series in Ceramics – An Introduction to Bioceramics*, v. 1, 3 ed., chapter 2, New York, USA, World Scientific, pp. 25-37, 1993
- [11] Kunes, K., Havrda, J., et al., “Stabilization of Bioceramic suspensions prepared from alumina-containing zirconia powders”, *Ceramics*, v. 44, n. 1, pp. 1-8, 2000
- [12] De la Torre, S. D., Kume, H., et al., “Interface in Alumina-Zirconia Ceramics for Ball-Bearing Applications”, *Jornal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 8, pp. 973-983, 2000

- [13] Bressiani, J. C., Bressiani, A. H. A., “Cerâmicas à base de Zircônia”; *Informativo INT*, v. 20, n. 41, pp. 24-27, 1988
- [14] Duailibi, J. F., “Cerâmicas avançadas no Brasil”, *Informativo INT*, v. 20, n. 41, pp. 9-13, 1988
- [15] Home page: <http://www.stanfordmaterials.com/zr.htm>
- [16] Duailibi, J. F., “Cerâmicas avançadas: Missão brasileira ao Japão”, *Informativo INT*, v. 20, n. 41, pp. 3-8, 1988
- [17] Lopes, A. B., Simão, L. C., “Fibras Cerâmicas à base de Zircônia – Tecnologia e Aplicação”, *In: Anais do 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v. II, pp. 787-802, Maio 1989
- [18] Kerkwijk, B., Winnubst, A. J. A., et al., “Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) with Improved Homogeneity for Tribological Applications”, *Key Engineering Materials*, v. 132-136, pp. 297-300, 1997
- [19] Jorand, Y., Dubois, J., Fantozzi, G., “Elaboration by acid dispersion of yttria-stabilized zirconia-alumina composites with good mechanical properties”, *J. Mat. Sci. Letters*, v. 12, pp. 1579-1581, 1993
- [20] Kellett, B. J., Lange, F. F., “Hot Forging Characteristics of Fine-Grained ZrO_2 and Al_2O_3/ZrO_2 Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 69, n. 8, pp. C.172-173, 1986
- [21] Viswanath, R. N., Ramasamy, S., “Preparation and study of YSTZ- Al_2O_3 nanocomposites”, *J. Mat. Sci.*, v. 34, pp. 2879-2886, 1999
- [22] Gandhi, A. S., Jayaram, V., Chokshi, A. H., “Dense Amorphous Zirconia-Alumina by Low-Temperature Consolidation of Spray-Pyrolyzed Powders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 10, pp. 2613-2618, 1999
- [23] Freim, J., McKittrick, J., “Modeling and Fabrication of Fine-Grain Alumina-Zirconia Composites Produced from Nanocrystalline Precursors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 7, pp. 1773-1780, 1998
- [24] Bhaduri, S., Bhaduri, S. B., “Enhanced Low Temperature Toughness of Al_2O_3/ZrO_2 Nano/Nano Composites”, *NanoStructured Materials*, v. 8, n. 6, pp. 755-763, 1997
- [25] Tadokoro, S. K., Muccillo, N. S., “Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e Caracterização”, *Cerâmica*, v. 46, n. 300, pp. 230-237, 2000
- [26] Home page: <http://www.almath.vispa.co.uk/>
- [27] Home page: <http://www.astromet.htm>

- [28] Heuer, A. H., "Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 70, n. 10, pp. 689-698, 1987
- [29] Huang, X., Tu, M., "Effect of single impact damage on strength of alumina and zirconia-toughened alumina", *J. Mat. Sci. Letters*, v. 15, pp. 1925-1926, 1996
- [30] Duailibi, J F., Dias, A. J. N., Vilardo, C. A., "Aplicação de Cerâmicas de alta resistência ao desgaste em moldes de extrusão utilizados na indústria de cerâmica vermelha"; In: *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Maio 1999
- [31] Evans, A. G., Marshall, T. R., "Quasi-static solid particle damage in brittle solids - I. Observations, analysis and implications", *Acta Metal.*, v. 24, pp. 939-956, 1976
- [32] Stevens, R., *Zirconia and Zirconia Ceramics*, 2 ed., Leeds, Magnesium Elektron, pp. 5-51, 1986
- [33] Hannink, R. H. J., "Transformation toughening in Zirconia-Containing Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, n. 3, pp.461-487, 2000
- [34] Home page: <http://seit.humber.ac.uk/~tharris/EGF539/Lectures/zirconia.htm>
- [35] Wang, J., Stevens, R., "Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics", *J. Mat. Sci.*, v. 24, pp. 3421-3440, 1989
- [36] Cannon, W. R., "Transformation toughened ceramics for structural applications", In: Torti, M. L., *Treatise on Materials Science and Technology*, 1 ed., v. 29, chapter 5, New Jersey, USA, Academic Press Inc., pp.195-225, 1989
- [37] Justo, L. F., Mello, F. C. L., Devezas, T., "Conjugados cerâmicos nos sistemas Al₂O₃-ZrO₂ e ZrO₂-CeO₂". In: *Anais do 9º CBECIMAT*, pp. 439-441, São Paulo, Dez. 1990
- [38] Home page: <http://www.encyclopedia britannica Inc.html>
- [39] Ruf, H., Evans, A. G., "Toughening by Monoclinic Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 66, n. 5, pp. 328-332, 1983
- [40] McMeeking, R. M., Evans, A. G., "Mechanics of transformation-toughening in Brittle Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 65, n. 5, pp. 242-246, 1982
- [41] Lange, F.F., "Transformation Toughening: Part 1 - Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations", *J. Mat. Sci.*, v. 17, pp. 225-234, 1982
- [42] Lange, F.F., "Transformation Toughening: Part 2 - Contribution to Fracture toughness", *J. Mat. Sci.*, v. 17, pp. 235-239, 1982

- [43] Becher, P. F., Begun, G., “Transformation-toughening behavior in ceramics”, In: *Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia III*, v. 24, Tokyo, Japan, The American Ceramic Society, pp.645-651, 1988
- [44] Hecht, N. L., Jang, S. D., McCullum, D. E., “Environmental Effects on Toughened Zirconia Ceramics”, In: *Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia III*, v. 24, Tokyo, Japan, The American Ceramic Society, pp. 133-145, 1988
- [45] Yoo, J., Cho, K., Suresh, S., et al., “Transformation-Toughened Ceramic Multilayers with Compositional Gradients”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 1, pp. 21-32, 1998
- [46] Suzuki, T., Arahori, T., et al., “Transformation Behavior of ZrO_2 in Al_2O_3 - ZrO_2 Composites”, In: *Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia III*, v. 24, Tokyo, Japan, The American Ceramic Society, pp.540-545, 1988
- [47] Borsa, C. E., Louro, L. H. L., Rocha, J. C., “Compósitos alumina-zircônia com adições de titânia e fase líquida”. In: *Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de cerâmica, vidro e refratário*, pp. 523-529, Maio 1991
- [48] Bressiani, J. C., Bressiani, A. H. A., “Estudos de sinterização de Al_2O_3 - ZrO_2 ”. In: *Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pp. 314-320, Blumenau, Maio 1990
- [49] Liang, Y. M., Zhao, J. H., “Effect of zirconia particle size distribution on the toughness of zirconia-containing ceramics”, *J. Mater. Sci.*, v. 34, pp. 2175-2181, 1999
- [50] Garvie, R. C., “Critical Size Effects in Alumina-Zirconia Alloys”, In: *Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia III*, v. 24, Tokyo, Japan, The American Ceramic Society, pp. 55-69, 1988
- [51] Duailibi, J. F., Rocha, J. C., “Cerâmicas de alta alumina”; *Informativo INT*, v. 20, n. 41, pp. 19-23, 1988
- [52] Rocha, J. C., Duailibi, J. F., “Avaliação do efeito do sistema ligante PVA/PEG na microestrutura do compacto a verde, sinterabilidade e resistência mecânica da alumina”, In: *Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de cerâmica, vidro e refratário*, pp. 515-521, Maio 1991
- [53] Tavares, L. M. M., “Moagem ultrafina”, COPPE-UFRJ-COT 760, 2001

- [54] Gao, M. W., Forsseberg, E., “Increasing the Specific Surface Area of Dolomite by Stirred Ball Milling”, In: Kawatra, S. K., *Comminution – Theory and Practice*, S. Komar Kawatra, 2 ed., chapter 12, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., pp. 153-170, 1992
- [55] Conley, R. F., “Attrition Milling of Industrial Minerals”, *Ultrafine Grinding and Separation of Industrial Minerals*, chapter 4, pp. 37-48, 1992
- [56] Sivamohan, R., Vachot, P., “A Comparative Study of Stirred and Vibratory Mills for the Fine Grinding of Muscovite, Wollastonite and Kaolinite”, *Powder Technology*, v. 61, pp. 119-129, 1990
- [57] Oliveira, I. R., Pandolfelli, V. C., et al., *Dispersão e Empacotamento de Partículas*, 1 ed., São Paulo, SP, Fazendo arte editorial, pp. 25-91, 2000
- [58] Wei, Wen-Cheng J., Wang, Sheng-Chang, Ho, Fang-Yuan, “Electrokinetic Properties of Colloidal Zirconia Powders in Aqueous Suspension”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 12, pp. 3385-3392, 1999
- [59] Shaw, Duncan J., *Introdução à química dos colóides e de superfícies*, 1 ed., São Paulo, SP, Tradução: Juergen Heinrich Maar, Edgard Blücher, pp. 31-36, 102-152, 1975
- [60] Home page: <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Hangar/5555/zeta.htm>
- [61] Hunter, Robert J., *Zeta Potencial in Colloid Science, Principles and Applications*, 2 ed., London, Academic Press Inc., pp.1-31, 69-74, 98-117, 258-295, 1986
- [62] Fengqiu, T., Xiaoxian, H., et al., “Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions”, *Ceramic International*, v. 26, pp. 93-95, 2000
- [63] Wang, J., Gao, L., “Surface and electrokinetic properties of Y-TZP suspensions stabilized by polyelectrolytes”, *Ceramic International*, v. 26, pp. 187-191, 2000
- [64] Pileggi, R. G., Studart, A. R., Pandolfelli, V. C., “Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas”, *Cerâmica*, v. 46, n. 299, pp.160-165, 2000
- [65] Ortega, F. S., Pandolfelli, V. C., et al., “Aspectos da reologia e da estabilização de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos”, *Cerâmica*, v. 43, n. 279, pp.5-10, Jan/Fev 1997
- [66] Ortega, F. S., Pandolfelli, V. C., et al., “Aspectos da reologia e da estabilização de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de Estabilidade Eletrostática e Estérica”, *Cerâmica*, v. 43, n. 280, pp.77-83, Mar/Abr 1997

- [67] Ortega, F. S., Pandolfelli, V. C., et al., “Aspectos da reologia e da estabilização de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismos de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina”, *Cerâmica*, v. 43, n. 281-282, pp.113-119, 1997
- [68] Kamiya, H., Fukuda, Y., et al., “Effect of Polymer Dispersant Structure on Electrosteric Interaction and Dense Alumina Suspension Behavior”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 12, pp. 3407-3412, 1999
- [69] Bergtröm, L., Blomberg, E., Pedersen, G., “Interparticle Forces and Rheological Properties of Ceramic Suspensions”, *key Engineering Materials*, v. 159-160, pp. 119-126, 1999
- [70] Rocha, J. C., *Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para a máxima resistência mecânica*. Tese de M.Sc. IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1981
- [71] Marchi, J., *Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio*. Tese de M.Sc., IPEN, São Paulo, SP, Brasil, 1999
- [72] Shaw, N. J., “Densification and Coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: A review of Models - I. Densification”, *Powder Metallurgy International*, v. 21, n. 3, pp. 16-21, 1989
- [73] Shaw, N. J., “Densification and Coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: A review of Models - II. Grain Growth”, *Powder Metallurgy International*, v. 21, n. 5, pp. 31-33, 1989
- [74] Shaw, N. J., “Densification and Coarsening during Solid State Sintering of Ceramics: A review of Models - III. Coarsening”, *Powder Metallurgy International*, v. 21, n. 6, pp. 25-29, 1989
- [75] Anthis, G. R., Chantikul, P., Lawn, B. R., Marshall, D. B., “A critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, direct Crack Measurements”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 64, n. 9, pp. 533-538, Sep. 1981
- [76] Basu, D., Sarkar, B. K., “Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced cracks”, *J. Mater. Res.*, v. 11, n. 12, pp. 3057-3062, Dec. 1996
- [77] Muchtar, A., Lim, L. C., “Indentation fracture toughness of high purity submicron alumina”, *Acta Mater.*, v. 46, n. 5, pp. 1683-1690, 1998

- [78] Piorino, F. N., Furlam, J. P., et al., “Estudo Comparativo para ensaios de tenacidade à fratura em cerâmicos de alto desempenho”, *Cerâmica.*, v. 36, n. 245, pp. 105-108, Set/Out. 1990
- [79] Evans, A. G., Charles, E. A., “Fracture Toughness Determination by Indentation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 59, n. 7-8, pp. 371-372, Jul/Aug. 1976
- [80] Lawn, B. R., Marshall, D. B., “Hardness, Toughness and Brittleness: An Indentation Analysis”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 62, n. 7-8, pp. 347-350, Jul/Aug. 1979
- [81] Liang, K. M., Orange, G., Fantozzi, G., “Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials”, *J. Mater. Sci.*, v. 25, pp. 207-214, 1990
- [82] Berns, H., Franco, S. D., “Caracterização in situ de propriedades Mecânicas de Materiais Resistentes ao Desgaste Abrasivo usando o método da Indentação”, *Cerâmica*, v. 43, n. 281-282, pp. 128-132, 1997
- [83] Casellas, D., Nagl, M. M., et al., “Growth of Surface Indentation Cracks in Alumina and Zirconia Toughened Alumina”, *key Engineering Materials.*, v. 127-131, pp. 895-902, 1997
- [84] Lange, F.F., "Transformation Toughening: Part 4 – Fabrication, fracture toughness and strength of Al₂O₃-ZrO₂ composites”, *J. Mat. Sci.*, v. 17, pp. 247-254, 1982
- [85] Zhou, D., Low, I. M., “Influence of residual stresses on indentation crack patterns in zirconia toughened alumina and ZrO₂ multilayer composites”, *J. Mat. Sci. Letters*, v. 15, pp. 695-698, 1996
- [86] Dauskaradt, R. H., Yu, W., Ritchie, R. O., “Fatigue Crack Propagation in Transformation-Toughened Zirconia Ceramic”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 70, n. 10, pp. C-248-252, 1987
- [87] Matsuzawa, M., Yajima, N., Horibe, S., “Damage accumulation caused by cyclic indentation in zirconia ceramics”, *J. Mat. Sci.*, v. 34, pp. 5199-5204, 1999
- [88] Niihara, K., Ünal, N., Nakahira, A., “Mechanical properties of (Y-TZP)-alumina-silicon carbide nanocomposites and the phase stability of Y-TZP particles in it”, *J. Mat. Sci.*, v. 29, pp. 164-168, 1994
- [89] Bucko, M. M., Haberko, K., “Mechanical anisotropy in the zirconia toughened alumina”, *J. Mat. Sci.*, v. 34, pp. 6157-6163, 1999
- [90] Pandolfelli, V.C., Rodrigues, J. A., et al., “Correlação entre a técnica de medida da tenacidade e o grau de transformabilidade de zircônias tetragonais”; In: *Anais do*

- XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de cerâmica, vidro e refratário*, pp. 640-646, Maio 1991
- [91] Carvalho, E. A., Duarte, E. T. V., “Ensaio de Flexão: Uma revisão dos modelos matemáticos empregados na sua análise”, In: *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pp. 1-21, 2000
- [92] Davidge, R. W., Evans, A. G., “The Strength of Ceramics”, *Mater. Sci. Eng.*, v. 6, pp. 281-298, 1970
- [93] Piorino, F. N.; Silva, C. R. M.; Tavares, N. S.; “Técnicas experimentais para caracterização de Cerâmicos Estruturais – Propriedades Mecânicas”, In: *Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Caxambu, pp. 765-772, Jun. 1992
- [94] Rocha, J. C., Duailibi, J. F., “Propriedades Mecânicas da Microestrutura de cerâmicas de alumina e de baixa temperatura de sinterização”, In: *Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pp. 328-336, Blumenau, Maio 1990
- [95] Kishino, J., Nishiyama, A., Sakuma, T., “Mechanical properties of sinter-forged Al₂O₃-ZrO₂ ceramics”, *J. Mater. Sci.*, v. 31, pp. 4991-4999, 1996
- [96] Hori, S., Kurita, R., “Influence of Small ZrO₂ Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃”, In: *Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia III*, v. 24, Tokyo, Japan, The American Ceramic Society, pp. 423-429, 1988
- [97] Liu, G. J., Qiu, H. B., et al., “Processing and Mechanical Behavior of Al₂O₃-ZrO₂ Nanocomposites”, *Mater. Research Bulletin*, v. 33, n. 2, pp. 281-288, 1998
- [98] Satapathy, L. N., “A study on the mechanical, abrasion and microstructural properties of zirconia-flyash material”, *Ceramic International*, v. 26, pp. 39-45, 2000
- [99] Borges, S. P., Rocha, J. C., et al., “Produção e avaliação do desempenho de insertos cerâmicos de alumina-zircônia em processos de usinagem”, In: *Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pp. 1186-1190, Blumenau, Jun. 1994
- [100] Rocha, J. C.; Anjos, J. N. B.; “Efeito das condições de acabamento superficial (retificação) sobre o módulo de ruptura da alumina”, In: *Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de cerâmica, vidro e refratário*, pp. 547-554, Maio 1991
- [101] Rocha, J. C., Maia, R. A., Gomes, M., “Metodologia de ensaio para avaliação de propriedades físicas em materiais cerâmicos”, *Informativo INT*, 1990

- [102] ASTM: C373-88, “Standard Test Method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products”, pp. 115-116, 1988
- [103] Gregori, G., Burger, W., Sergo, V., “Piezo-spectroscopic analysis of the residual stresses in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation”, *Mater. Sci. Eng.*, v. A271, pp. 401-406, 1999
- [104] ABNT – NBR NM 188-1, “Materiais metálicos – Dureza Vickers Parte 1: Medição da dureza Vickers”, pp. 1-101, 1999
- [105] ASTM: C1327-99, “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics”, pp. 1-8, 1999
- [106] ASTM: E384-99, “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”, pp. 1-16, 1999
- [107] ASTM: E384-89, “Standard Test Method for Microhardness of Materials”, pp. 487-503, 1989
- [108] ASTM: C1421-99, “Standard Test Method for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”, pp. 1-32, 1999
- [109] ASTM: C1161-90, “Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”, pp. 329-335, 1990
- [110] ASTM: F394-78 (reapproved 1991), “Standard Test Method for Biaxial Flexure Strength (modulus of Rupture) of Ceramic Substrates”, pp. 422-426, 1991
- [111] Sullivan, J. D., Lauzon, P. H., “Experimental probability estimators for Weibull plots”, *J. Mater. Sci. Letters*, v. 5, pp. 1245-1247, 1986
- [112] ASTM: C1322-96a, “Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics”, pp. 1-42, 1996
- [113] Montgomery, D. C., “Design and Analysis of experiments”, 4 ed., chapter 4, USA, John Wiley & Sons, Inc., pp. 126-145, 1997
- [114] Dickerson, R., Heuer, A., “The Calcia-Zirconia Phase Diagram Revised: Stability of the Ordered Phases ϕ_1 e ϕ_2 ”; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 1, pp. 234-237, 1991
- [115] Duran, P., Recio, P., Rodríguez J. M., Comment on “The Calcia-Zirconia Phase Diagram Revised: Stability of the Ordered Phases ϕ_1 e ϕ_2 ”; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 3, pp. 731-732, 1992

-
- [116] Dickerson, R., Heuer, A., Reply to “Comment on ‘The Calcia-Zirconia Phase Diagram Revised: Stability of the Ordered Phases ϕ_1 e ϕ_2 ’”; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 75, n. 3, pp. 733, 1992
- [117] Rice, R. W., Comment on “Black Color in Partially Stabilized Zirconia”; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, n. 7, pp. 1745-1746, 1991