

MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

CAMILA CATALANO GALL

EFEITO DA ADIÇÃO DE Y_2O_3 NAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO
 $Ce-TZP/AL_2O_3$

RIO DE JANEIRO
2021

CAMILA CATALANO GALL

EFEITO DA ADIÇÃO DE Y_2O_3 NAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO
 $Ce-TZP/AL_2O_3$

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Cel Eduardo de Sousa Lima, D.C.
Prof. Dr. Claudinei dos Santos, D.C.

Rio de Janeiro
2021

©2021

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Catalano Gall, Camila.

Efeito da adição de Y_2O_3 nas propriedades do compósito $Ce-TZP/Al_2O_3$ /
Camila Catalano Gall. – Rio de Janeiro, 2021.

121 f.

Orientador(es): Cel Eduardo de Sousa Lima e Prof. Dr. Claudinei dos Santos.

Dissertação de Mestrado (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2021.

1. Compósitos $Ce - TZP/Al_2O_3$. 2. Caracterizações. 3. Propriedades mecânicas. i. de Sousa Lima, Cel Eduardo (orient.) ii. dos Santos, Prof. Dr. Claudinei (orient.) iii. Título

CAMILA CATALANO GALL

**Efeito da adição de Y_2O_3 nas propriedades do compósito
 $Ce-TZP/Al_2O_3$**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Cel Eduardo de Sousa Lima e Prof. Dr. Claudinei dos Santos.

Aprovado em Rio de Janeiro, 08 de dezembro de 2021, pela seguinte banca examinadora:

Eduardo S Lima cel

Cel Eduardo de Sousa Lima - D.C. do IME - Presidente

Claudinei dos Santos

Claudinei dos Santos - D.C. da UERJ

J Brant Campos

José Brant de Campos - D.C. da UERJ

Carlos Nelson Elias

Carlos Nelson Elias - D.C. do IME

Rio de Janeiro

2021

*Dedico este trabalho
à minha mãe e meu noivo por todo apoio nessa trajetória.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha família, em especial minha mãe e meu noivo, por todo incentivo e suporte.

Ao meu orientador, Cel Eduardo de Sousa Lima, meus sinceros agradecimentos pelo conhecimento partilhado e dedicação a pesquisa.

Ao meu orientador, Dr. Claudinei dos Santos, pelo acolhimento da pesquisa, pela sinterização do material, por todo suporte e conhecimento compartilhado.

À CAPES, pelo apoio financeiro e a todos os órgãos de fomento à pesquisa.

Ao Rodolfo Fischer Moreira de Oliveira diretor da Saint-Gobain ZirPro, pelo fornecimento do material que deu início a pesquisa.

Ao Professor Dr. José Brant de Campos e ao Dr. Manuel Fellipe R. P. Alves, da UERJ, pelas análises de Rietveld e discussões realizadas, que foram essenciais para a pesquisa.

Ao Professor Dr. Carlos Nelson Elias, pelo ataque térmico realizado nas amostras para análise no microscópio eletrônico de varredura.

Ao Dr. Tiago Moreira Bastos Campos, do ITA, pelos ensaios de dureza, tenacidade à fratura e análise de Raman.

Aos técnicos do INT pelas análises de densidade aparente e tamanho de partícula realizadas nos pós de partida.

Aos colegas Aquiles, Magno, Karina, Pedro Poubel e Pedro Henrique por todo apoio e ajuda.

A todos os professores, colegas e técnicos do IME, pela disponibilidade e contribuição na minha formação.

*"Na vida, não existe nada a temer, mas a entender".
(Marie Curie)*

RESUMO

As cerâmicas à base de zircônia possuem excelentes propriedades mecânicas com crescente interesse para aplicações em pesquisas, na indústria e na área da saúde. Estas cerâmicas estão sendo utilizadas na odontologia e na ortopedia, substituindo de forma satisfatória ligas metálicas devido a sua biocompatibilidade. Esse trabalho tem como objetivo a sinterização e caracterização das propriedades físicas e mecânicas do pó comercial Ce-TZP/ Al_2O_3 com a adição de 1, 5 e 10% em peso de Y_2O_3 . Considerando os dados das pesquisas disponíveis na literatura com as cerâmicas de Ce-TZP/ Al_2O_3 , é possível observar que cerâmicas contendo CeO_2 e Y_2O_3 não são muito estudadas, tornando esta pesquisa de interesse devido às propriedades que esse material poderá apresentar. Os pós foram misturados por 2 h em um misturador magnético e as misturas foram prensadas uniaxialmente com 55 MPa. Os corpos verdes foram sinterizados com patamares de 1.500, 1.550 e 1.600 °C durante 2 h. Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), tamanho de partícula e densidade aparente. Após a sinterização, os compósitos foram caracterizados por DRX, espectroscopia Raman, MEV, densidade e porosidade, retração e perda de massa, ensaios mecânicos de dureza e tenacidade à fratura e medida de tamanho de grão. Os dados coletados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). A adição de Y_2O_3 resultou em elevação da quantidade de zircônia cúbica e aumento de tamanho de grão em relação à amostra sem adição, com manutenção do valor de dureza, mas com decréscimo da tenacidade à fratura. A porosidade das amostras ficou entre 2 e 8%, com densidade máxima de 96%.

Palavras-chave: Compósitos Ce-TZP/ Al_2O_3 . Caracterizações. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Zirconia-based ceramics have excellent mechanical properties with crescent interest for research, industry and health applications. These ceramics are being used in dentistry and orthopedics, satisfactorily replacing alloys metal due to its biocompatibility. The objective of this work is the sintering and characterization of the physical and mechanical properties of the commercial powder Ce-TZP/ Al_2O_3 with the addition of 1, 5, 10% by weight of Y_2O_3 . Considering the data of the researches available in the literature with the ceramics of Ce-TZP/ Al_2O_3 , it's possible to observe that ceramics containing CeO_2 and Y_2O_3 are not very studied, making this research of interest due to the properties that this material may present. The powders were mixed for two hours in a magnetic mixer and the mixtures were pressed uniaxially with 55 MPa. The green bodies were sintered with levels of 1.500, 1.550 and 1.600 °C for 2h. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), particle size and apparent density. After sintering, the composites were characterized by XRD, Raman spectroscopy, SEM, density and porosity, retraction and mass loss, mechanical tests of hardness and fracture toughness and grain size measurement. The collected data were submitted to variance analysis (ANOVA). The addition of Y_2O_3 resulted in an increase in the amount of cubic zirconia and an increase in grain size in relation to the sample without addition, with maintenance of the hardness value, but with a decrease in fracture toughness. The porosity of the samples was between 2 and 8%, with a maximum density of 96%. .

Keywords: Ce-TZP/ Al_2O_3 composites. Characterizations. Mechanical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Formas polimórficas da zircônia a) cúbica b) tetragonal e c) monoclinica (esferas vermelhas são oxigênio e as azuis são zircônia).	22
Figura 2.2 – Representação do campo de tensão na microestrutura da cerâmica . . .	24
Figura 2.3 – Interação entre a partícula de zircônia e a ponta da trinca.	24
Figura 2.4 – Diagrama de fases $ZrO_2 - Y_2O_3$	25
Figura 2.5 – Estrutura cristalina CeO_2	26
Figura 2.6 – Diagrama de fases $ZrO_2 - CeO_2$	27
Figura 2.7 – (a) Estrutura da alumina, (b) vista de cima e (c) sítio octaédrico. . . .	28
Figura 2.8 – Diagrama de fases $ZrO_2 - Al_2O_3$	29
Figura 2.9 – Processamento cerâmico	30
Figura 2.10–(a) Sinterização em estado sólido e (b) sinterização em presença de fase líquida.	31
Figura 2.11–Modelo de sinterização de esferas entre duas partículas (a) em estado sólido e (b) em presença de fase líquida.	31
Figura 2.12–Estágios da sinterização por fase sólida.	32
Figura 2.13–Etapas da sinterização em presença de fase líquida	33
Figura 2.14–Modelo de indentador (a) Vickers e (b) Knoop.	36
Figura 2.15–Modelos de propagação de trinca	37
Figura 3.1 – Curva de sinterização.	42
Figura 4.1 – Tamanho de partícula em função dos percentuais passantes dos pós recebidos.	47
Figura 4.2 – Difratogramas dos pós de partida: a) Y_2O_3 e b) Ce - TZP/ Al_2O_3	48
Figura 4.3 – Micrografias do pó Ce-TZP/ Al_2O_3 como recebido, com aumento de a) 200X, b) 800X, c) 1500X e d) 1600X.	49
Figura 4.4 – Micrografias do pó Ce-TZP/ Al_2O_3 como recebido, com aumento de a) 5000X, b) 10000X.	49
Figura 4.5 – Micrografias do pó Y_2O_3 como recebido, com aumento de a) 500X, b) 800X, c) 2000X e d) 30000X.	50
Figura 4.6 – Micrografias do pó Y_2O_3 como recebido, com aumento de a) 5000X, b) 10000X.	50
Figura 4.7 – Difratograma das amostras de Ce - TZP/ Al_2O_3 sinterizadas.	51
Figura 4.8 – Difratograma das amostras sinterizadas com 1% de Y_2O_3	52
Figura 4.9 – Difratograma das amostras sinterizadas com 5% de Y_2O_3	52
Figura 4.10–Difratograma das amostras sinterizadas com 10% de Y_2O_3	53
Figura 4.11–Diagrama de fases: a) $ZrO_2 - CeO_2$ e b) $ZrO_2 - Y_2O_3$	54
Figura 4.12–Quantificação de fases das amostras sinterizadas a 1500 °C.	55

Figura 4.13–Quantificação de fases das amostras sinterizadas a 1550 °C.	55
Figura 4.14–Quantificação de fases das amostras sinterizadas a 1600 °C.	56
Figura 4.15–Espectros de Raman das amostras sinterizadas.	57
Figura 4.16–Micrografias das amostras de Ce-TZP/Al ₂ O ₃ sinterizadas a 1.500 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	58
Figura 4.17–Micrografias das amostras com 1% de Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1.500 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	58
Figura 4.18–Micrografias das amostras com 5% de Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1.500 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	59
Figura 4.19–Micrografias das amostras com 10% de Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1.500 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	59
Figura 4.20–Micrografias das amostras Ce-TZP-Al ₂ O ₃ sinterizadas a 1.550 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	60
Figura 4.21–Micrografias das amostras com 1% de Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1.550 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	60
Figura 4.22–Micrografias das amostras com 5% de Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1.550 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	61
Figura 4.23–Micrografias das amostras com 10% de Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1.550 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	61
Figura 4.24–Micrografias das amostras de Ce-TZP/Al ₂ O ₃ sinterizadas a 1.600 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	62
Figura 4.25–Micrografias das amostras com 1% de Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1.600 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	62
Figura 4.26–Micrografias das amostras com 5% de Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1.600 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	63
Figura 4.27–Micrografias das amostras com 10% de Y ₂ O ₃ sinterizadas a 1.600 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.	63
Figura 4.28–Distribuição de tamanho de grão de alumina das amostras sinterizadas a) 0%, b) 1%, c) 5% e d) 10% de Y ₂ O ₃	64
Figura 4.29–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ sinterizada a 1.500 °C.	65
Figura 4.30–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostras de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ sinterizada a 1.550 °C.	66
Figura 4.31–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostras de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ sinterizada a 1.600 °C.	66
Figura 4.32–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 1%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1.500 °C.	67
Figura 4.33–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 1%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1.550 °C.	67

Figura 4.34–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 1%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1.600 °C.	68
Figura 4.35–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 5%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1.500 °C.	68
Figura 4.36–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 5%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1.550 °C.	69
Figura 4.37–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 5%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1.600 °C.	69
Figura 4.38–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 10%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1.500 °C.	70
Figura 4.39–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 10%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1.550 °C.	70
Figura 4.40–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 10%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1.600 °C.	71
Figura 4.41–Densidade relativa das amostras sinterizadas.	73
Figura 4.42–Dados de porosidade das amostras sinterizadas.	74
Figura 4.43–Retração de espessura das amostras sinterizadas.	75
Figura 4.44–Retração de diâmetro das amostras sinterizadas.	75
Figura 4.45–Perda de massa das amostras sinterizadas.	76
Figura 4.46–Dureza por microindentação Vickers com 0,5 kgf.	77
Figura 4.47–Dureza por microindentação Vickers com 10 kgf.	78
Figura 4.48–Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas.	79
Figura A.1–Tamanho de partícula Ce - TZP/Al ₂ O ₃	93
Figura A.2–Tamanho de partícula Y ₂ O ₃	93
Figura B.1–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ sinterizada a 1500 °C.	99
Figura B.2–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ sinterizada a 1550 °C.	99
Figura B.3–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ sinterizada a 1600 °C.	100
Figura B.4–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ sinterizada a 1500 °C.	100
Figura B.5–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ sinterizada a 1550 °C.	101
Figura B.6–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ sinterizada a 1600 °C.	101
Figura B.7–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 1%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1500 °C.	102

Figura B.8–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 1%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1500 °C.	102
Figura B.9–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 1%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1600 °C.	103
Figura B.10–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 1%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1500 °C.	103
Figura B.11–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 1%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1550 °C.	104
Figura B.12–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 1%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1600 °C.	104
Figura B.13–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 5%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1500 °C.	105
Figura B.14–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 5%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1550 °C.	105
Figura B.15–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 5%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1600 °C.	106
Figura B.16–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 5%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1500 °C.	106
Figura B.17–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 5%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1550 °C.	107
Figura B.18–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 5%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1600 °C.	107
Figura B.19–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 10%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1500 °C.	108
Figura B.20–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 10%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1550 °C.	108
Figura B.21–Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 10%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1600 °C.	109
Figura B.22–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 10%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1500 °C.	109
Figura B.23–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 10%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1550 °C.	110
Figura B.24–Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al ₂ O ₃ + 10%Y ₂ O ₃ sinterizada a 1600 °C.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características dos polimorfos da zircônia.	21
Tabela 2.2 – Propriedades da zircônia.	23
Tabela 2.3 – Mecanismos que atuam no crescimento do pescoço durante a sinterização.	32
Tabela 2.4 – Condições de sinterização para compósitos à base de ZrO_2 e Al_2O_3	34
Tabela 2.5 – Densidade e porosidade para cerâmicas com matriz de zircônia	35
Tabela 2.6 – Retração linear e perda de massa para cerâmicas com matriz de zircônia	35
Tabela 2.7 – Equações e condições para cálculo de tenacidade em compósitos à base de zircônia.	38
Tabela 3.1 – Composição química do pó cerâmico (% peso).	39
Tabela 3.2 – Propriedades físicas.	40
Tabela 3.3 – Propriedades Mecânicas.	40
Tabela 3.4 – Composição das misturas	41
Tabela 3.5 – Análise de variância de um experimento totalmente ao acaso.	45
Tabela 4.1 – Dados de ρ_a e ρ_t	46
Tabela 4.2 – Tamanho de partícula.	46
Tabela 4.3 – Fases presentes no pó comercial Ce - TZP/ Al_2O_3	48
Tabela 4.4 – Quantificação dos politipos da zircônia.	54
Tabela 4.5 – ANOVA para densificação do material sinterizado.	72
Tabela 4.6 – Teste de Tukey para densificação do material sinterizado.	73
Tabela B.1 – Tamanho médio dos grãos	94
Tabela B.2 – Frequência dos tamanhos de grão da alumina	95
Tabela B.3 – Frequência dos tamanhos de grão da zircônia	96
Tabela B.4 – Frequência dos tamanhos de grão da zircônia	97
Tabela B.5 – Frequência dos tamanhos de grão da zircônia	98
Tabela C.1 – Propriedades físicas dos corpos verdes (peso, espessura, volume e densi- dade).	111
Tabela C.2 – Propriedades físicas dos corpos sinterizados (massa, espessura, diâmetro, área, volume e densidade).	112
Tabela C.3 – Densidade e porosidade aparente (ensaio de arquimedes).	113
Tabela C.4 – ANOVA para porosidade aparente.	113
Tabela C.5 – Teste de Tukey para porosidade aparente.	114
Tabela C.6 – Retração e perda de massa.	114
Tabela C.7 – ANOVA para retração de espessura.	115
Tabela C.8 – Teste de Tukey para retração de espessura.	115
Tabela C.9 – ANOVA para retração de diâmetro.	115
Tabela C.10 – Teste de Tukey para retração de diâmetro.	115

Tabela C.11–ANOVA para perda de massa.	116
Tabela C.12–Teste de Tukey para perda de massa.	116
Tabela C.13–ANOVA para retração volumétrica.	116
Tabela C.14–Teste de Tukey para retração volumétrica.	116
Tabela D.1–Dados de dureza Vickers	117
Tabela D.2–ANOVA para dureza.	117
Tabela D.3–Teste de Tukey para dureza.	118
Tabela D.4–Dados de dureza Vickers com carga de 10 kgf	119
Tabela D.5–ANOVA para dureza Vickers com carga 0,5 kgf	120
Tabela D.6–Teste de Tukey para dureza com carga de 0,5 kgf	120
Tabela D.7–Dados de tenacidade à fratura	120
Tabela D.8–ANOVA para tenacidade à fratura.	121
Tabela D.9–Teste de Tukey para tenacidade à fratura.	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APS	<i>"Aerodynamic Particle Size"</i> Tamanho de Partículas Aerodinâmicas
DRX	Difração de Raios X
IME	Instituto Militar de Engenharia
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
MEV	Microscopia Eletrônico de Varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Estrutura cristalina da alumina
γ	Estrutura cristalina da alumina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	POSICIONAMENTO DA PROPOSTA	19
1.2	JUSTIFICATIVA	20
1.3	OBJETIVO	20
1.4	ORIGINALIDADE DA PESQUISA	20
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	ZIRCÔNIA	21
2.1.1	MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO	23
2.1.2	CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM Y_2O_3 E CeO_2	25
2.1.3	CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA E ALUMINA	27
2.2	PROCESSAMENTO CERÂMICO	28
2.2.1	CONFORMAÇÃO	29
2.2.2	SINTERIZAÇÃO	30
2.2.2.1	MECANISMOS ATÔMICOS DE TRANSPORTE DE MASSA	31
2.2.2.2	SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	32
2.2.2.3	SINTERIZAÇÃO EM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA	33
2.2.2.4	SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS COM MATRIZ DE ZIRCÔNIA	33
2.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	35
2.3.1	DUREZA EM MATERIAIS CERÂMICOS	35
2.3.2	TENACIDADE À FRATURA	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	39
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	40
3.2.1	DENSIDADE APARENTE	40
3.2.2	TAMANHO DE PARTÍCULA	40
3.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	40
3.2.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	41
3.3	PROCESSAMENTO	41
3.3.1	PRODUÇÃO DAS MISTURAS	41
3.3.2	PRENSAGEM E DENSIDADE DOS CORPOS VERDES	42
3.3.3	SINTERIZAÇÃO	42
3.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DAS FASES CRISTALINAS	43
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS	43
3.5.1	DENSIDADE E POROSIDADE	43

3.5.2	RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA	44
3.6	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	44
3.6.1	PREPARAÇÃO CERAMOGRAFICA	44
3.6.2	DUREZA E TENACIDADE À FRATURA	44
3.7	ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	46
4.1.1	DENSIDADE APARENTE	46
4.1.2	TAMANHO DE PARTÍCULA	46
4.1.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	47
4.1.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	51
4.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	51
4.2.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	56
4.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	57
4.2.4	DENSIDADE E POROSIDADE	71
4.2.5	RETRAÇÃO E PERDA DE MASSA	74
4.2.6	CARACTERIZAÇÕES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	76
4.2.6.1	DUREZA	76
4.2.6.2	TENACIDADE À FRATURA	78
5	CONCLUSÃO	80
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A – TAMANHO DE PARTÍCULA	93
	APÊNDICE B – ANÁLISE DE TAMANHO DE GRÃO	94
	APÊNDICE C – PROPRIEDADES FÍSICAS	111
	APÊNDICE D – PROPRIEDADES MECÂNICAS	117

1 INTRODUÇÃO

1.1 Posicionamento da proposta

O desenvolvimento de materiais biocompatíveis com alto desempenho e longo tempo de vida tem aumentado progressivamente com as pesquisas. Durante décadas, os materiais cerâmicos têm sido amplamente utilizados por causa de sua alta dureza, elevada resistência à compressão e baixa densidade apesar de seu comportamento frágil (1). Devido às propriedades mecânicas, as cerâmicas tiveram um aumento no seu uso para inúmeras aplicações em variados campos (2), como partes de foguetes, itens automotivos, de proteção balística, abrasivos e filtros. Devido à biocompatibilidade, alguns materiais cerâmicos, como a zircônia, são usados em próteses e a hidroxiapatita como enxerto ósseo.

O excelente desempenho da zircônia, já investigado em aplicações médicas e de engenharia, deve-se principalmente ao mecanismo de tenacificação de transformação martensítica da fase tetragonal para a fase monoclinica ($t \rightarrow m$). Essa transformação pode ocorrer devido a fatores mecânicos, o que resulta em uma expansão volumétrica de 3 a 5%. Porém, na presença de água a zircônia fica sujeita ao fenômeno do envelhecimento, apresentando degradação superficial, com aumento da rugosidade e geração de microtrincas (3, 4).

Há pouco tempo, compósitos de matriz de zircônia vêm sendo desenvolvidos objetivando o aumento das propriedades mecânicas e da resistência à degradação hidrotérmica. Uma classe interessante são os nanocompósitos ricos em zircônia dopada com óxidos como céria, ítria, magnésia e cálcia para estabilização da fase tetragonal (5).

Materiais cerâmicos baseados em 3Y - TZP (zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3 mol% Y_2O_3) se encontram entre os mais promissores materiais utilizados recentemente pois, quando bem densificados, apresentam alta resistência à flexão, tenacidade à fratura e biocompatibilidade(6).

Porém, esse material apresenta uma considerável quantidade de fase monoclinica transformada ($t \rightarrow m$) e quando em presença de umidade sofre degradação, resultando em redução da resistência mecânica. Essa condição torna os compósitos de Ce - TZP (zircônia tetragonal policristalina estabilizada com céria) uma alternativa interessante, pois esses materiais possuem tenacidade elevada (9 - 14 MPa.m^{1/2}) e boa resistência à flexão (500 - 700 MPa) (7, 8, 9, 10).

1.2 Justificativa

As cerâmicas à base de zircônia despertam grande interesse para diferentes aplicações, devido à boa combinação de suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. As cerâmicas de zircônia tetragonal policristalinas (TZP) são as que possuem a fase tetragonal estável em temperatura ambiente (11, 12).

Estudos mostram que os compósitos de Ce - TZP/ Al_2O_3 têm apresentado grande potencial como cerâmicas estruturais. Embora a resistência à flexão seja igual à do Y - TZP convencional, a tenacidade à fratura dos compósitos de Ce - TZP/ Al_2O_3 é significativamente maior (13, 14, 15, 16). Tendo em vista suas propriedades, é importante o desenvolvimento de novos caminhos para proporcionar a redução de custos e tornar o material mais eficiente na função que irá exercer.

1.3 Objetivo

A presente pesquisa tem como objetivo produzir um compósito de matriz cerâmica de Ce - TZP/ Al_2O_3 e investigar a influência da utilização de Y_2O_3 , como aditivo de sinterização deste compósito, por meio da caracterização da microestrutura e das propriedades físicas e mecânicas.

1.4 Originalidade da pesquisa

Este trabalho tem como caráter inédito investigar as propriedades do compósito de Ce - TZP/ Al_2O_3 , com e sem adição de Y_2O_3 , para aplicações em áreas que exijam alto desempenho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

As cerâmicas se originaram no período neolítico permitindo ao homem o desenvolvimento de ferramentas para sua sobrevivência. O termo cerâmica vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis são obtidas por processos que utilizam temperatura alta (17), tais como: rigidez e resistência, porém, são muito frágeis e estão sujeitas a fraturas.

Os principais tipos de cerâmicas são os óxidos, nitretos e carbetos. Esses materiais podem ser divididos em duas classes: tradicionais e avançados. Os primeiros são representadas por louças, porcelanas em geral, tijolos, telhas, dentre outros (17). Os últimos consistem em compostos como alumina, zircônia, carbetos de silício e carbetos de boro, cujo processamento necessita de parâmetros controlados.

2.1 Zircônia

A zircônia ou óxido de zircônio (ZrO_2), é um óxido metálico produzido principalmente a partir do mineral de zirconita que foi identificada em 1789 pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth. O ZrO_2 é uma cerâmica que vem se destacando na engenharia, na medicina e na odontologia, por apresentar elevadas propriedades mecânicas, alta estabilidade química, biocompatibilidade e adequada aparência estética (18). Além disso, cerâmicas à base de zircônia estabilizada com óxidos são capazes de apresentar propriedades mecânicas similares às do aço inoxidável como, por exemplo, alta resistência à tração variando de 900 a 1.200 MPa e resistência à compressão podendo atingir 2.000 MPa (19). A zircônia se apresenta polimórfica na natureza, com três possíveis fases: monoclinica, cúbica e tetragonal (figura 2.1). Essas formas cristalinas podem sofrer mudanças conforme a temperatura. A fase monoclinica é estável a uma temperatura de 1.170 °C, a fase tetragonal encontra-se estável numa faixa entre 1.170 °C e 2.370 °C e a cúbica que é estável a 2.379 °C, até o ponto de fusão da zircônia (11). A tabela 2.1 exhibe os parâmetros de rede das fases da zircônia.

Tabela 2.1 – Características dos polimorfos da zircônia.

Sistema cristalino	Cúbica	Tetragonal	Monoclínica
Parâmetros de rede*	a = 5.124 Å	a = 5,094 Å c = 5.177 Å	a = 5,156 Å b = 5.191 Å c = 5,304 Å

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

Fonte – Adaptado de Hannink, Kelly e Muddle(21).

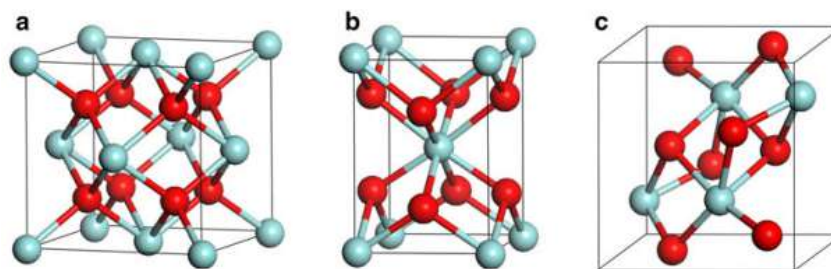


Figura 2.1 – Formas polimórficas da zircônia a) cúbica b) tetragonal e c) monoclinica (esferas vermelhas são oxigênio e as azuis são zircônia).

Fonte – Adaptado de Han e Zhu(20)

A zircônia cúbica ($ZrO_2 - c$) adota a estrutura de fluorita, onde os átomos de Zr se compactam em uma rede cúbica de face centrada (CFC) e os átomos de oxigênio ocupam os sítios intersticiais tetraédricos, na proporção de um átomo de Zr e dois de O, de forma que cada átomo de zircônia possua oito átomos de oxigênio como vizinhos e cada átomo de oxigênio, quatro átomos de zircônia como vizinhos na rede (22, 23).

A zircônia tetragonal ($ZrO_2 - t$) pode ser considerada uma estrutura cúbica ligeiramente distorcida, obtida pelo deslocamento de pares opostos de átomos de oxigênio alternadamente para cima e para baixo ao longo da direção $[001]$ (20). Isso dobra a célula primitiva de uma para duas unidades de fórmula, ou seja, de três para seis átomos compreendendo dois de Zr e quatro de O. Desta forma, cada átomo de zircônia terá oito de oxigênio que por sua vez, cada átomo de oxigênio terá 4 átomos de zircônia como vizinhos na rede (22, 23, 24).

Outra particularidade interessante, referente ao polimorfismo das cerâmicas à base de ZrO_2 , é que a fase tetragonal pode ser ainda classificada com t' e t'' . A microestrutura das cerâmicas que contêm a fase t' é formada por domínios individuais, com o eixo em c em orientações diferentes. A fase t'' é formada por uma subrede cúbica de cátions e uma subrede descentralizada de íons oxigênio ao longo do eixo c, o que origina uma simetria tetragonal (21, 25, 26).

A zircônia monoclinica ($ZrO_2 - m$) tem uma estrutura geométrica mais complexa pois possui um número menor de eixos de simetria, com uma célula primitiva de 12 átomos (22), essa estrutura é constituída por uma distorção adicional da estrutura tetragonal, onde os vetores da rede não se encontram mais em ângulos retos (27).

As cerâmicas policristalinas à base de zircônia podem ser classificadas em três tipos segundo sua microestrutura: FSZ (Fully Stabilized Zirconia - Zircônia Totalmente Estabilizada), PSZ (Partially Stabilized Zirconia - Zircônia Parcialmente Estabilizada) e TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal - Zircônia Tetragonal Policristalina) (28). A FSZ, é a zircônia na forma cúbica, obtida com adição de quantidades superiores a 8% de estabilizadores. A PSZ possui partículas de zircônia monoclinica ou tetragonal precipitadas

na matriz de zircônia cúbica. A TZP é o tipo mais utilizado na odontologia, constituída principalmente pela fase tetragonal, podendo conter uma fase cúbica secundária.

O processamento deste óxido é relativamente simples, pois não necessita de atmosferas especiais para sinterização, além de empregar temperaturas relativamente mais baixas para sinterização em relação aos carbetos e à alumina (29). A desvantagem do óxido de zircônio está na sua densidade relativa alta, que a torna pesada em certas aplicações, como a blindagem balística. Algumas propriedades da zircônia são apresentadas na tabela 2.2:

Tabela 2.2 – Propriedades da zircônia.

Propriedades	Valores
Densidade (g/cm ³)	5,56
Módulo de Young (GPa)	205
Dureza Vickers (GPa)	14
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	7,0 - 12,0
Resistência à flexão (MPa)	800 - 1500
Resistência à compressão (GPa)	2
Calor específico (J/Kg.K)	481
Expansão térmica (20 - 1000 °C)	9,6x10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W/m.K)	2,0 - 3,3

Fonte – Adaptado Callister Jr e Rethwisch(17)

2.1.1 Mecanismos de tenacificação

A transformação de fase tetragonal-monoclínica da ZrO₂ tem sido bastante estudada devido a sua importância tecnológica na tenacificação do material. Essa transformação é do tipo martensítica, ou seja, é induzida por cisalhamento, sem a ocorrência de difusão (30). O efeito de tenacificação envolve três mecanismos: por transformação induzida por tensões, pela formação de microtrincas e por deflexão de trincas (11).

O mecanismo para aumentar a tenacidade por transformação induzida por tensões, que pode ser notado em cerâmicas à base de zircônia com fase tetragonal estabilizada, foi observado primeiramente por Garvie, Hannink e Pascoe em 1975, no artigo “*Ceramic Steel?*” (31). Esse artigo buscou comparações entre cerâmicas de zircônia e ligas ferrosas, em vista da transformação de fase t → m que ocorre na zircônia ser uma transformação martensítica, bem como acontece com os aços. A trinca é propagada sob tensão, gerando um campo de tensões ao seu redor, principalmente na ponta da trinca (figura 2.2) (3). A expansão de volume (3 a 5%) e as tensões de cisalhamento existentes (1 a 7%) causam tensões compressivas em torno da extremidade da trinca, detendo seu movimento (32). Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, um 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 (11).

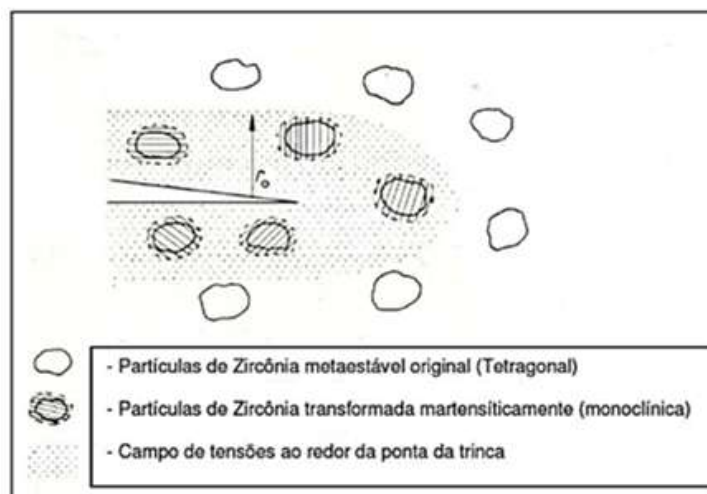


Figura 2.2 – Representação do campo de tensão na microestrutura da cerâmica

Fonte – Adaptado de Stevens(11)

Na tenacificação pela formação de microtrincas, o mecanismo pode ser induzido pela adição de ZrO_2 em matriz cerâmica, de tal maneira que as partículas de zircônia tetragonal se transformem durante o resfriamento em monoclinicas causando expansão volumétrica (figura 2.3) (30). A formação de microtrincas aumenta a energia de absorção no decorrer da propagação de uma trinca, aumentando assim a tenacidade do material cerâmico. Estas trincas não afetam o desempenho do material mas ajudam a defletir eventuais trincas de maior volume (3).

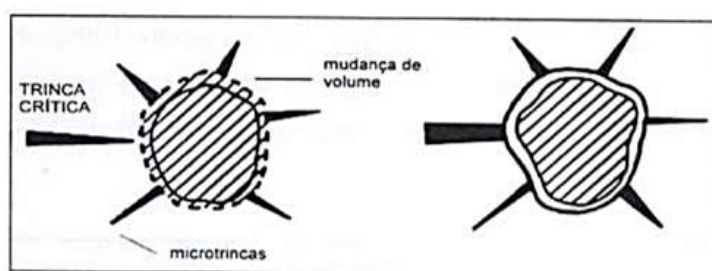


Figura 2.3 – Interação entre a partícula de zircônia e a ponta da trinca.

Fonte – Adaptado de Stevens(11)

O mecanismo de tenacificação por tensões compressivas na superfície. Resultante da transformação espontânea de fase tetragonal-monoclinica das partículas de zircônia superficiais, devido à ausência de grãos vizinhos na região. Dessa forma, a resistência à fadiga aumenta, pois a tensão residual se opõe à tensão trativa que é aplicada sobre ela (3). A tenacificação resultante, para uma segunda fase aleatoriamente orientada, depende somente da concentração volumétrica e da forma das partículas defletoras (30).

2.1.2 Cerâmicas à base de zircônia estabilizada com Y_2O_3 e CeO_2

As cerâmicas de zircônia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP), podem ser utilizadas como componentes para implantes dentários, infraestrutura para coroas unitárias e próteses parciais fixas na região anterior e posterior, como braquetes ortodônticos e pinos intraradiculares (28). Também são aplicadas na fabricação de ferramentas de corte, trocadores de calor, componentes eletrônicos, entre outros. Esse sistema cerâmico apresenta valores de resistência à flexão que variam entre 700 e 1.500 MPa, tenacidade à fratura entre 4,4 e 9,4 MPa.m^{1/2} e dureza de aproximadamente 12 GPa (33, 34).

No diagrama de fases da ZrO_2 - Y_2O_3 (figura 2.4) são destacadas as temperaturas utilizadas nesta pesquisa assim como, os percentuais adicionados às misturas. Em razão do percentual de 3% ser muito utilizado comercialmente pode ser observado que com 3% Y_2O_3 , é possível obter um equilíbrio entre as fases cúbica e monoclinica à temperatura de 400 °C, aproximadamente. Acima desta temperatura começa a ser formada a fase tetragonal. A medida que o elemento estabilizador aumenta é gerada uma estrutura mista das fases tetragonal e cúbica e com teores próximos a 10% molar de Y_2O_3 obtêm-se totalmente a fase cúbica.

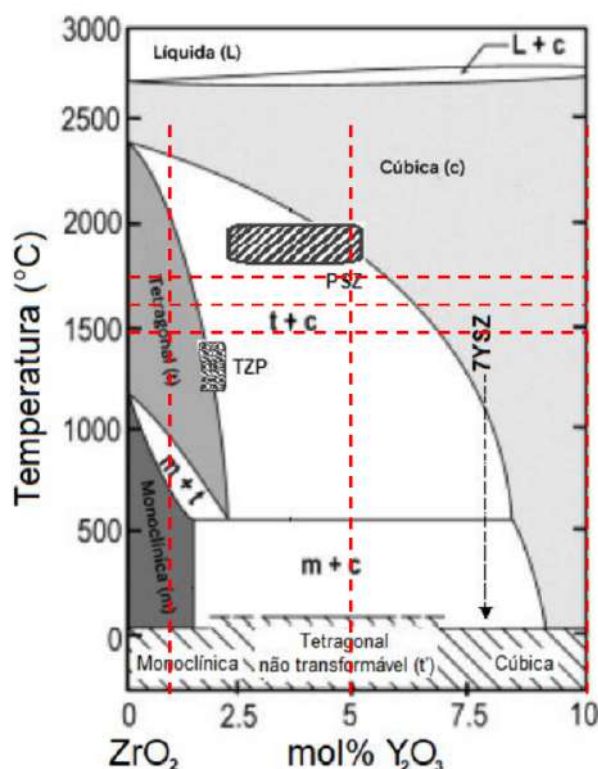


Figura 2.4 – Diagrama de fases ZrO_2 - Y_2O_3 .

Fonte – Adaptado de Basu(5)

O óxido de cério na estequiometria 1:2, também conhecido como céria (CeO_2), é o óxido mais estável em atmosfera ambiente, sendo que, em determinadas condições

de temperatura e de pressão parcial de oxigênio, o sesquióxido Ce_2O_3 e óxidos sub-estequiométricos CeO_{2-x} podem também ser formados. O CeO_2 possui estrutura cristalina do tipo fluorita (figura 2.5). Neste tipo de estrutura os cátions estão empacotados em uma rede CFC com número de coordenação 8 e os ânions ocupam todos os sítios tetraédricos com número de coordenação 4 (35, 36, 37).

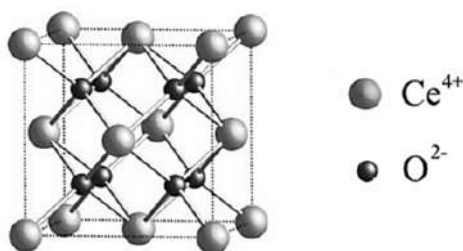


Figura 2.5 – Estrutura cristalina CeO_2 .

Fonte – Adaptado de Ferreira(38)

As cerâmicas de Ce-TZP têm atraído interesse em virtude de suas propriedades e da estabilidade do tamanho de grão em elevadas temperaturas. Isso permite seu uso para fins estruturais, por apresentar maior resistência, quando comparada com compósitos com a adição de outros óxidos, como o de ítria (39).

Foi verificado que para valores com 10%, 12% e 16% molar de CeO_2 são obtidas resistência mecânica de 504, 540 e 648 MPa e tenacidade à fratura de 18, 8 e 4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente (40). Logo, é perceptível que conforme aumenta a quantidade de elemento estabilizador a resistência mecânica acompanha esse crescimento porém ocorre um decréscimo na tenacidade à fratura.

A figura 2.6 mostra o diagrama de fases da $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Onde, as linhas marcadas representam o percentual de CeO_2 presente no pó comercial (vertical) e as temperaturas de sinterização, tal como serão esclarecidas no item 3.3.3. Observando o diagrama é possível perceber que para baixas concentrações ($\pm 4,4\%$) o sistema precisa ter sua temperatura elevada a 1.250°C para obter um material totalmente tetragonal. Porém para concentrações acima de 12% em mol de CeO_2 , com a mesma temperatura, as ilhas de zircônia tetragonal podem ficar retidas na fase cúbica. De forma geral, o diagrama de fases apresenta uma ampla faixa de composições para a fase tetragonal, permitindo a preparação de cerâmicas puramente tetragonais entre 12% e 18% em mol de CeO_2 (41). Para quantidades menores que 10% molar CeO_2 , o sistema exibe fase monoclinica e tetragonal e para quantidades maiores que 18% molar uma fase tetragonal e uma fase cúbica são obtidas.

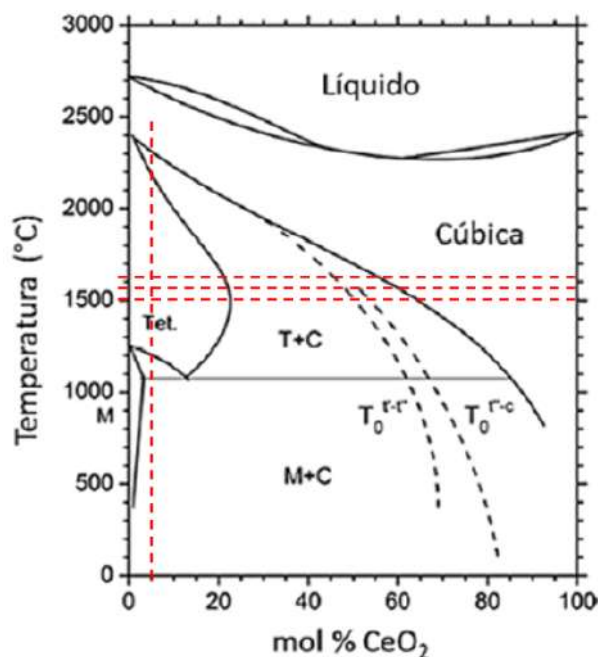


Figura 2.6 – Diagrama de fases $ZrO_2 - CeO_2$.

Fonte – Adaptado de Zhang et al.(41)

Os materiais do sistema 3% mol $Y_2O_3-ZrO_2$ apresentam envelhecimento hidrotérmico pela transformação para fase monoclínica quando submetidos a fenômenos de degradação. Ao contrário do que ocorre nesse sistema, os materiais estabilizados com quantidades superiores a 10% mol de CeO_2 não apresentam esse fenômeno (42, 43).

2.1.3 Cerâmicas à base de zircônia e alumina

A alumina, também conhecida como óxido de alumínio, é uma das cerâmicas com ampla utilização na área de engenharia na forma sinterizada. Este material possui uma excelente relação custo/benefício entre as cerâmicas avançadas que, geralmente, influencia sua escolha. O Al_2O_3 começou a ser utilizado comercialmente em 1907, no entanto, somente no final dos anos 1920 teve o uso em larga escala.

Este óxido possui propriedades, tais como elevada dureza, refratariedade, condutividade térmica superior a maioria dos óxidos cerâmicos, alta resistência ao ataque químico e rigidez dielétrica tornando-o um dos óxidos mais usados para fabricação de cerâmicas estruturais (44). No entanto, a alumina dispõe de algumas limitações quando comparada às outras cerâmicas, pois possui valores relativamente baixos de resistência à compressão e flexão (32).

A alumina possui diversas estruturas cristalinas, porém a mais estável e resistente é a α -alumina. A γ -alumina é transformada em α -alumina quando atinge temperaturas acima de 1.000 °C. A alumina alfa ($\alpha-Al_2O_3$) possui uma estrutura cristalina hexagonal

compacta, na qual os ânions de oxigênio são empacotados em um arranjo hexagonal, ao passo que os cátions de alumínio ocupando os interstícios octaédricos disponíveis (figura 2.7) (45).

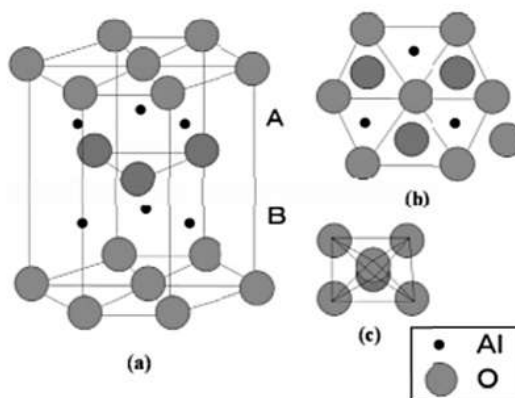


Figura 2.7 – (a) Estrutura da alumina, (b) vista de cima e (c) sítio octaédrico.

Fonte – Adaptado de Shirai et al.(44)

O compósito conhecido como ATZ (Alumina Toughened Zirconia - Zircônia Tena-cificada com Alumina) consiste em uma matriz de zircônia reforçada com partículas de alumina. Esses compósitos têm sido utilizados para peças resistentes ao desgaste e ferramentas de corte, devido às suas ótimas propriedades mecânicas como por exemplo, dureza, tenacidade à fratura e resistência à abrasão. Hoje em dia, o ATZ tornou-se progressivamente imperativo para inserções biomédicas como próteses de quadril (46, 47, 48, 49).

O diagrama de fases do sistema $ZrO_2 - Al_2O_3$ (figura 2.8) apresenta um ponto eutético à 1.860 °C com uma composição de cerca de 58% de alumina. A transformação de fase da zircônia tetragonal monoclinica ocorre à 1.150 °C e sua transformação cúbica em tetragonal acontece na temperatura de 2.260 °C. Além das temperaturas de transformação de fase, o diagrama mostra que a alumina e a zircônia têm uma miscibilidade completa no estado líquido. No entanto, a solubilidade da alumina em zircônia sólida pode ser menor que 2% e da zircônia em alumina sólida é quase zero.

2.2 Processamento cerâmico

O processamento cerâmico compreende uma série de procedimentos essenciais para obter materiais com determinadas características e propriedades (51). Dessa forma, para produção de peças cerâmicas com as propriedades específicas desejadas é necessário o controle de todas as partes do processamento. A figura 2.9 exhibe o fluxograma do processamento de pós cerâmicos que será explicado nos itens que o sucedem.

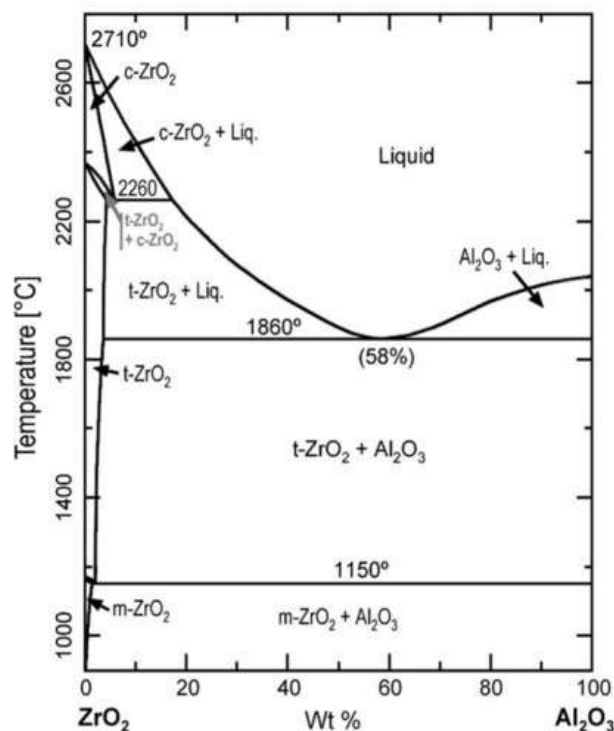


Figura 2.8 – Diagrama de fases $ZrO_2 - Al_2O_3$.

Fonte – Adaptado de Chraska et al.(50)

2.2.1 Conformação

Existem diversos tipos de conformação e a compactação dos pós é uma das mais importantes. Esta etapa tem como finalidade a redução da porosidade durante a sinterização diminuindo a distância entre as partículas do pó. A utilização de uma pressão inadequada afeta consideravelmente a resistência e a densidade a verde do material e suas propriedades mecânicas. O emprego de baixas pressões pode implicar em uma baixa densidade enquanto altas pressões podem causar imperfeições na microestrutura (53). Duas modalidades de prensagem podem ser utilizadas: a uniaxial e a isostática (54).

A prensagem uniaxial é um dos processos de conformação mais utilizados na indústria. Ela consiste na compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um ou várias punções rígidas (55). No decorrer da compactação a pressão aplicada aumenta a densidade do material e conforme aumenta-se a pressão ocorre a reorganização das partículas e a redução do espaço entre elas.

Na prensagem isostática, a compactação ocorre dentro de um molde flexível onde atua um fluido pressurizado. Este método garante que a pressão seja distribuída homogeneamente na superfície do molde. Esse tipo de prensagem é empregado na fabricação de peças de formas complexas, que apresentam relevos em duas ou mais direções, ou em peças onde uma das dimensões é muito maior que as demais, como no caso de tubos e

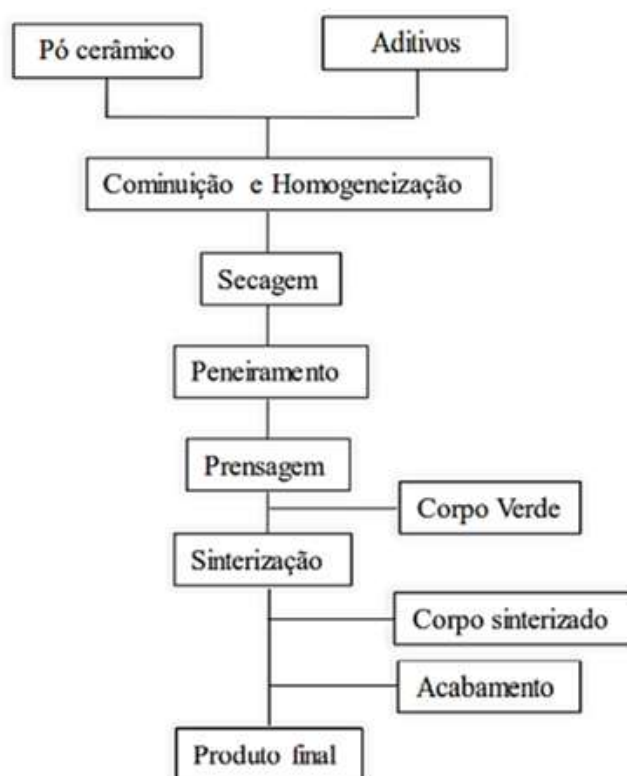


Figura 2.9 – Processamento cerâmico

Fonte – Adaptado de Reed(52)

barras (53)

2.2.2 Sinterização

A obtenção dos materiais cerâmicos passa por uma etapa de processamento que visa produzir microestruturas com alta densidade, ou seja, que apresentem uma porosidade mínima ou praticamente nula, tal que as suas propriedades intrínsecas possam ser aproveitadas na sua totalidade (56). A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica (57).

Esse processo é utilizado na fabricação de peças metálicas, cerâmicas e compósito metal-cerâmica. Normalmente a temperatura de sinterização fica na faixa de 80% da temperatura de fusão do material. Os mecanismos envolvidos na sinterização são fundamentais para o controle dos parâmetros microestruturais e são influenciadas pelas características do pó: tamanho, volume, distribuição dos poros e formato (45).

A sinterização se dá pela redução do excesso de energia das superfícies (poros) e interfaces (sólido/vapor e sólido/líquido). Desta forma, quando um sistema de partículas é submetido a um tratamento térmico, deve ocorrer a eliminação dos poros e formação de

contornos de grão, ou seja, densificação (58). Esse processo pode ocorrer por dois meios, sinterização por fase sólida, na qual os aditivos permanecem em estado sólido (figura 2.10 (a)), enquanto na presença de fase líquida os aditivos formam uma fase líquida durante a sinterização (figura 2.10 (b)).

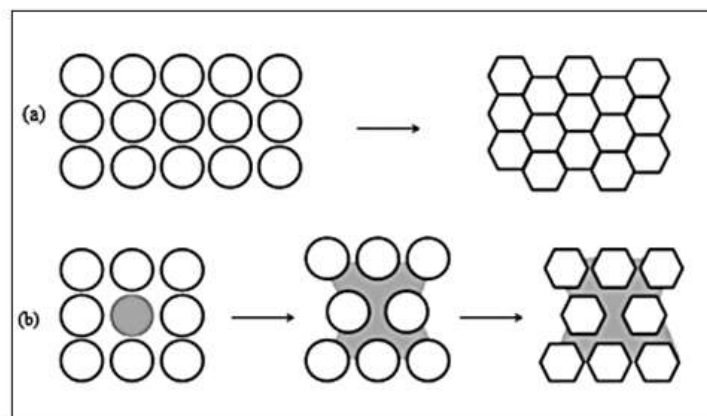


Figura 2.10 – (a) Sinterização em estado sólido e (b) sinterização em presença de fase líquida.

Fonte – Adaptado de Barsoum(56)

Interações entre duas partículas acontecem ao longo da sinterização (figura 2.11). A figura 2.11 (a) mostra a união de duas partículas formando uma região curva denominada como pescoço no decorrer da sinterização por fase sólida. A sinterização na presença de fase líquida entre duas partículas é ilustrada na figura 2.11 (b), onde existe um líquido na junção das partículas.

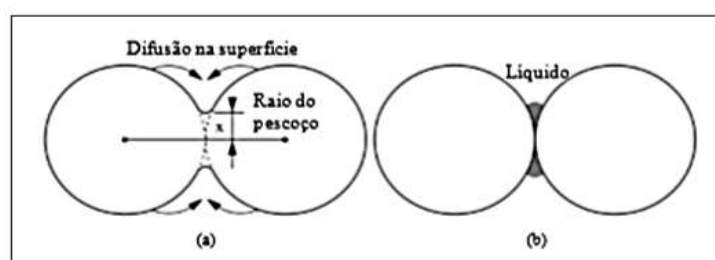


Figura 2.11 – Modelo de sinterização de esferas entre duas partículas (a) em estado sólido e (b) em presença de fase líquida.

Fonte – Adaptado de Boch e Niépice(59)

2.2.2.1 Mecanismos atômicos de transporte de massa

A transferência de massa por entre o volume do material possibilita que os centros de partículas se aproximem, causando mudanças na forma e retração da peça, ou seja, densificação. Neste cenário, os mecanismos envolvidos são: difusão pelos contornos de grão, difusão pelo volume e escoamento viscoso. Os demais mecanismos levam ao crescimento das

partículas, gerando mudanças na forma dos poros e grãos (60). Os mecanismos atômicos de transporte de massa que estabelecem o fluxo de matéria ao longo da sinterização são apresentados na tabela 2.3 (56).

Tabela 2.3 – Mecanismos que atuam no crescimento do pescoço durante a sinterização.

Mecanismos	Caminho de transporte	Fonte de massa	Sumidouro
1	difusão pela superfície	superfície	pescoço
2	difusão por volume	superfície	pescoço
3	difusão por evaporação/condensação	superfície	pescoço
4	difusão por contorno de grão	contorno de grão	pescoço
5	fluxo viscoso	contorno de grão	pescoço
6	fluxo viscoso	discordâncias	pescoço

Fonte – Adaptado de Barsoum(56)

2.2.2.2 Sinterização em estado sólido

Na sinterização por fase sólida acontece o transporte do material sem a existência de fase líquida. Nesse caso, pode ocorrer deslocamento de átomos ou partículas inteiras por deslizamento ou por rotação (57). Isso possibilita a densificação do material, aumentando a área de contato das partículas obtendo maior empacotamento (56). É geralmente utilizada para fabricação de materiais policristalinos e apresenta três estágios (61) (figura 2.12).

- No estágio inicial acontece o rearranjo das partículas do pó e a formação do pescoço no ponto de contato entre as partículas;
- No estágio intermediário ocorre o aumento dos contatos, diminuição da porosidade, a peça se retrai com a aproximação das partículas e inicia-se a formação de grãos;
- No último estágio os poros se fecham, ocorrendo pouca densificação e o aumento de tamanho do grão;

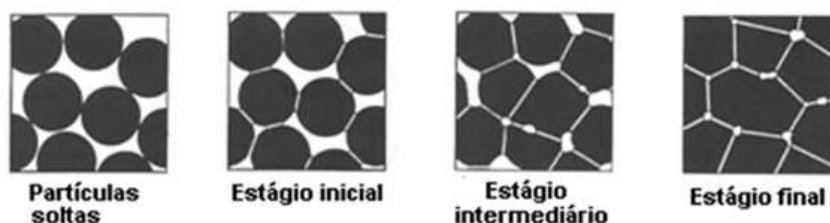


Figura 2.12 – Estágios da sinterização por fase sólida.

Fonte – Adaptado de Barsoum(56)

2.2.2.3 Sinterização em presença de fase líquida

A sinterização com presença de fase líquida ocorre quando há formação de líquido na estrutura. Esta fase líquida pode ser a fusão de um dos componentes do sistema ou em razão de uma reação eutética destes componentes. A ocorrência deste líquido é a maior diferença entre os dois tipos básicos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada (62). Geralmente nesse tipo de sinterização os grãos sólidos são solúveis no líquido. Essa solubilidade faz com que o líquido molhe o sólido, aproximando os grãos por efeito de uma força de capilaridade (51). Na sinterização com presença fase líquida, são apresentados três estágios: rearranjo de partículas, solução-precipitação e coalescência, conforme apresentado na figura 2.13.

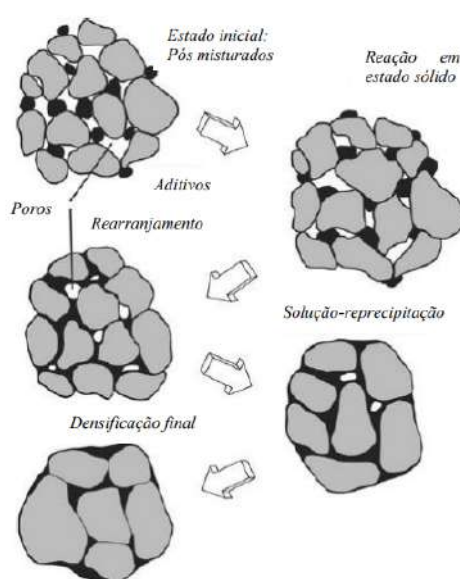


Figura 2.13 – Etapas da sinterização em presença de fase líquida

Fonte – Adaptado de German, Suri e Park(63)

2.2.2.4 Sinterização de compósitos com matriz de zircônia

Moraes (64) percebeu que, conforme mudava a quantidade de ZrO_2 as mudanças eram significantes, exibindo altas densidades, maior resistência à flexão e tenacidade à fratura quando comparados com a alumina pura ou mesmo com a zircônia pura. As amostras com 80% zircônia apresentaram trincas do tipo Palmqvist sob carga de 10 kgf enquanto as demais composições apresentaram sistema de trinca mediano.

Campo e Alves (39) utilizaram uma matriz de Al_2O_3 com diferentes adições de ZrO_2 parcialmente estabilizada com 14% em mols de CeO_2 em sua pesquisa. Neste trabalho, o aumento do teor de ZPEC resultou em redução da retração linear e aumento da resistência mecânica e da densidade aparente. Em complemento, também houve elevação da dureza Vickers e da resistência com redução de porosidade em função do incremento da temperatura de sinterização.

No trabalho de Silva (65), foi relatado que conforme aumentavam-se as inclusões de ZrO_2 , havia aumento na densidade, entretanto a amostra contendo a maior adição de ZrO_2 não obteve os melhores valores de dureza. Porém, as amostras apresentaram aumento da tenacidade à fratura quando comparadas com alumina pura, podendo esse acréscimo estar relacionado com a tensão residual do material causada pela diferença dos coeficientes de expansão térmica da alumina e zircônia.

No artigo de Tsukuma e Shimada (9) a densidade aparente aumentou com a adição de CeO_2 , para as amostras com mais de 10% de CeO_2 apresentaram tamanho de grão entre 0,5 e 2,5 μm e houve variação da dureza do compósito em função do conteúdo de CeO_2 e tamanho de grão. A deformação plástica foi causada por uma transformação de fase induzida por estresse das partículas tetragonais. O que resultou em uma diminuição da dureza em função da diminuição do teor de CeO_2 e com o aumento do tamanho do grão.

Casellas et al (66), notaram que as partículas de zircônia impediram o crescimento dos grãos de alumina e reduziram a dureza do compósito. Entretanto, nesse compósito houve um aumento da resistência à fratura em função do mecanismo de endurecimento da zircônia (transformação de fase induzida por tensão).

Naga et al (67), realizaram um estudo com um compósito de Al_2O_3 -YAG- CeO_2 . Segundo os autores, com a quantidade de CeO_2 e YAG a densidade relativa e a tenacidade aumentavam, devido a uma inibição no crescimento de grão da alumina.

A tabela 2.4 mostra variadas condições de sinterização de pesquisas realizadas com compósitos à base de zircônia e alumina. Nas tabelas 2.5 e 2.6 são exibidos valores das propriedades físicas de compósitos com matriz de zircônia.

Tabela 2.4 – Condições de sinterização para compósitos à base de ZrO_2 e Al_2O_3 .

Referência	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Taxa (°C/min)
Tsukuma e Shimada(9)	1.400 / 1.500 / 1.600	2	-
Cutler et al.(68)	1.500 / 1.600	2	-
Tsai et al.(69)	1500 / 1.550 / 1.600	2	-
Nawa et al.(14)	1.400 / 1.550	2	-
Casellas et al.(66)	1.600	2	-
Moraes et al.(64)	1.500 / 1.600	2	6 / 5
Takano et al.(70)	1.450	2	-
Campos e Alves(39)	1.300 / 1.400 / 1.500	4	1,4
Silva(65)	1.380 / 1.420 / 1.450	2	10
Zhang et al.(71)	1.600	2	-
Maleki et al.(16)	1.450	2	3
Naga et al.(67)	1.600	1	5

Tabela 2.5 – Densidade e porosidade para cerâmicas com matriz de zircônia

Referência	Densificação* (%)	Pa* (%)	Compósito
Alves et al.(72)	99	-	3Y-TZP / 5Y-TZP
Palmeira et al.(73)	92 - 99	-	3Y-TZP
Elias et al.(74)	99	- Y-TZP	
Freitas et al.(75)	88 -99	-	-
Daguano et al.(76)	99	-	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ +3% Y ₂ O ₃
Santos et al.(77)	93 - 99	-	Y-TZP-Al ₂ O ₃
Santos et al.(78)	> 99	-	ZrO ₂ -NbC
Campos e Alves(39)	90 - 93	0,05 / 0,02	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ +14% CeO ₂
Zhang et al.(71)	96,5	-	-
Cutler et al.(68)	99,3	-	Ce-TZP-Al ₂ O ₃
Naga et al.(67)	86 - 99	-	Al ₂ O ₃ -YAG-CeO ₂

*Princípio de Arquimedes

Pa = Porosidade aparente

Tabela 2.6 – Retração linear e perda de massa para cerâmicas com matriz de zircônia

Referência	RT linear (%)	PM (%)
Moraes et al.(64)	17 - 25	-
Palmeira et al.(73)	-	1 - 8
Elias et al.(74)	24 - 24,5	-
Daguano et al.(76)	22,2	2,9
Campos e Alves(39)	17 - 19 / 14 - 22	-
Santos et al.(78)	20 - 25	1,5 - 2,5

2.3 Propriedades mecânicas

2.3.1 Dureza em materiais cerâmicos

A dureza Vickers (ASTM C1327) (79), do mesmo modo que a Knoop (ASTM C1326) (80), é utilizada para medir a dureza do material através da indentação. Este método consiste na penetração de um indentador de diamante piramidal com cargas e tempos definidos, produzindo uma impressão específica na superfície do corpo de prova. O indentador Vickers contém ângulos de diedro com 136° entre suas faces e sua impressão se assemelha a forma de um quadrado (figura 2.14 a). Ao mesmo tempo, o indentador Knoop possui igualmente um formato piramidal, porém com uma razão de 7:1 entre largura e comprimento e a indentação possui formato de um losango (figura 2.14 b).

Em função das singularidades possuídas em cada ensaio, ambos possuem equações para determinação da dureza, levando em consideração cada tipo de penetrador. Como mostra a equação 2.1, para calcular a dureza Vickers (HV), d é o comprimento médio entre

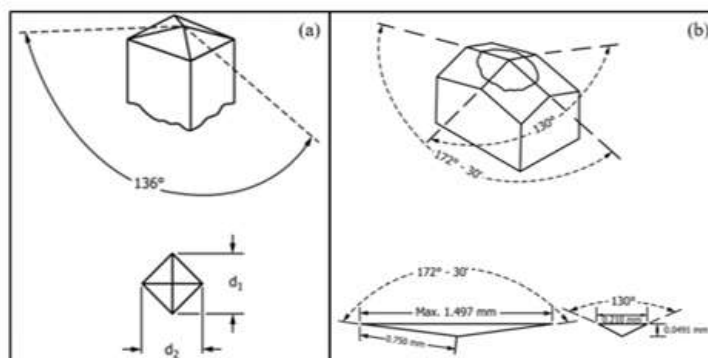


Figura 2.14 – Modelo de indentador (a) Vickers e (b) Knoop.

Fonte – Adaptado de American Society for Testing and Materials(79)(80)

as duas diagonais da indentação (d_1 e d_2). Enquanto na equação 2.2 da dureza Knoop (HK), d é a medida da diagonal maior da indentação. Na tabela 2.7 são apresentadas as cargas utilizadas em cerâmicas com matriz de zircônia e suas respectivas durezas.

$$HV = 0,0018544 \cdot \left(\frac{P}{d^2}\right) \quad (2.1)$$

$$HK = 0,014229 \cdot \left(\frac{P}{d^2}\right) \quad (2.2)$$

2.3.2 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura, também conhecida como tenacidade à fratura de deformação plana, pode ser definida como a resistência de um corpo de prova à propagação de trincas na presença de defeitos, sendo considerada uma das características mais importantes para as cerâmicas. As formas convencionais para sua determinação são viga entalhada em um único lado (SENB - single edge notched beam), viga entalhada chevron (CNB - chevron notched beam) e viga entalhada em V em um único lado (SEVNB - single edge v-notched beam). No entanto, essas metodologias requerem um procedimento experimental complexo e alto número de amostras (81). Por outro lado, o método “indentation fracture” (IF), requer apenas uma pequena área polida na superfície da amostra, a partir da qual um grande número de pontos de dados pode ser gerado rapidamente, utilizando amostras pequenas e procedimentos simples (81, 82).

O método IF é utilizado a partir do ensaio de dureza Vickers. Desse modo mede-se simultaneamente as diagonais de indentação e as trincas propagadas a partir dos vértices da indentação (figura 2.15 a). Os sistemas de trincas são identificados conforme sua forma geométrica em dois modelos. O sistema Palmqvist consiste em trincas semi-elípticas, iniciadas nos vértices da indentação que se propagam para longe dos mesmos (figura 2.15 b). No sistema Mediano ou radial mediano, as trincas crescem tanto ao longo das diagonais

de indentação quanto abaixo, formando padrões em forma de meia-moeda unindo vértices opostos (figura 2.15 c) (83).

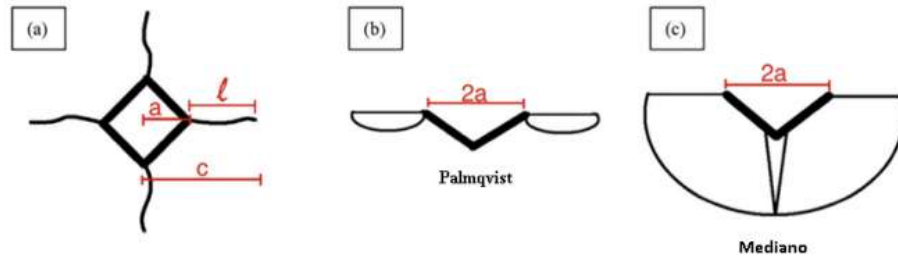


Figura 2.15 – Modelos de propagação radial típica de trincas para medição da tenacidade à fratura por indentação: (a) vista superior da indentação Vickers com trincas correspondentes e comprimentos diagonais; vista em seção dos modelos de propagação de trincas (b) Palmqvist e (c) Mediano

Fonte – Nastic et al.(83)

Dessa maneira, existem diferentes equações desenvolvidas para o cálculo de tenacidade à fratura através do método IF. Entretanto, existem condições e limitações específicas para o uso dessas fórmulas, pois algumas estão relacionadas ao sistema de indentação com base nos sistemas Mediano e Palmqvist, além de serem restritos a certos materiais (81). As equações 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7 para o cálculo de tenacidade à fratura (K_{IC}), foram elaboradas, respectivamente, por Evans e Charles(84), Anstis et al.(85), Niihara, Morena e Hasselman(86)(87) e Liang, Orange e Fantozzi(81) são baseadas na carga de indentação (P), dureza Vickers (HV), módulo de elasticidade (E), comprimento da trinca (l), comprimento da trinca (c) e comprimento da semi-diagonal da trinca (a).

$$K_{IC} = 0,0752 \cdot \left(\frac{P}{\sqrt{c^3}}\right) \quad (2.3)$$

$$K_{IC} = 0,016 \cdot \sqrt{\left(\frac{E}{HV}\right)} \cdot \left(\frac{P}{\sqrt{c^3}}\right) \quad (2.4)$$

$$K_{IC} = \frac{0,42E^{0,4}p^{0,6}a^{0,8}}{\sqrt{c^3}} \quad (2.5)$$

$$K_{IC} = \frac{0,0114E^{0,4}p^{0,6}a^{0,8}}{\sqrt{c^3}} \quad (2.6)$$

$$K_{IC} = 0,0089 \left(\frac{E}{HV}\right)^{2,5} \left(\frac{P}{a \cdot l^{1/2}}\right) \quad (2.7)$$

$$K_{IC} = \left(\frac{0,517}{\alpha}\right) H a^{0,5} \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} \left(\frac{c}{a}\right)^{\left(\frac{c}{18a}\right)-1,5} \quad (2.8)$$

Tabela 2.7 – Equações e condições para cálculo de tenacidade em compósitos à base de zircônia.

Referência	Carga (kgf)	Dureza (GPa)	Equação	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Tsukuma e Shimada(9)	30 e 50	10,8	Eq. 2.5 e 2.6	-
Cutler et al.(68)	7	11,5	-	8,3
Nawa et al.(14)	10 a 50	8,0 - 11,0	Eq. 2.5	18,3
Casellas et al.(66)	20 a 40	16,62	Eq. 2.4	4,5 - 5,0
Marro, Mestra e Anglada(15)	30	9	-	10,7
Maleki et al.(16)	30	7,83	Eq. 2.5 e 2.6	-
Palmeira et al.(73)	1	10,0 - 12,5	Eq. 2.7	4 - 8
Freitas et al.(75)	2	13,8 - 15,14	-	-
Santos et al.(78)	2	13,25 - 16,0	Eq. 2.3	8,0 - 8,2

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais, procedimentos experimentais e caracterizações realizadas. Os pós foram estudados por difração de raios X, método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, densidade aparente e tamanho de partícula. As misturas foram preparadas com aditivação de 1, 5 e 10 % em peso de Y_2O_3 e compactadas no formato de corpos cilíndricos de 15 mm de diâmetro, com espessura e peso medidos. As amostras sinterizadas foram caracterizadas pelas análises de difração de raios X, método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, análise das imagens do MEV para determinação tamanho de grão, ensaio de Arquimedes e ensaios mecânicos de dureza e tenacidade. Os resultados foram analisados estatisticamente pela análise de variância ANOVA.

3.1 Materiais utilizados

No presente trabalho foram utilizados o pó cerâmico de zircônia tetragonal estabilizada com óxido de cério com adição de alumina, produzido pela Saint – Gobain utilizando a técnica spray dryer, com a designação comercial UprYZe - Shock, com uma matriz contendo 79% de ZrO_2+HfO_2 , 15% de Al_2O_3 e um percentual de 6% de $CeO_2+Y_2O_3$ (tabela 3.1). Esse pó possui um tamanho de partícula de 0,25 a 2,0 μm e grânulos 60 μm (tabela 3.2). Apresenta também uma densidade de $\geq 5,65$ g/cm³, dureza Vickers de 1300, tenacidade à fratura de 15 Mpa.m^{1/2} e um módulo de Young calculado entre 245 e 250 GPa (tabela 3.3).

O óxido de ítrio nanométrico utilizado foi do tipo REO, da Alfa Aesar, com pureza de 99,995%, tamanho médio de partícula de 50 à 70 nm e densidade igual a 5,01 g/cm³, de acordo com as informações do fabricante.

Como elemento ligante, para viabilizar a produção dos corpos verdes, foi utilizado o polietilenoglicol, PEG 400, da marca Synth. Durante a sinterização o PEG é evaporado do material cerâmico.

Tabela 3.1 – Composição química do pó cerâmico (% peso).

ZrO_2+HfO_2	$Y_2O_3+CeO_2$	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	L.O.I
79,0	6,0±0,7	15±0,1	≤0,02	≤0,02	≤0,005	≤0,005	≤1

Tabela 3.2 – Propriedades físicas.

Área específica da superfície (m ² /g)	Tamanho de partícula (d50/d90 μm)	Grânulos
8,5	0,25/≤2,0	60

Tabela 3.3 – Propriedades Mecânicas.

Densidade (g/cm ³)	Dureza (HV5)	Resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	Módulo de Young (GPa)
≥5,65	1300	1000	15	245 - 250

3.2 Caracterização dos pós

Para as caracterizações dos pós foram realizados ensaios de densidade aparente, tamanho de partículas, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

3.2.1 Densidade aparente

A densidade dos pós de Ce-TZP/Al₂O₃ e Y₂O₃ nanométrica foi obtida através da picnometria do gás hélio. A densidade aparente corresponde à razão entre a massa das partículas e o volume do material sólido e dos poros fechados (52). As medições foram efetuadas no picnômetro ULTRAPYCNOMETER/1000 QUANTACHOME, do INT (Instituto Nacional de Tecnologia).

3.2.2 Tamanho de partícula

A análise de tamanho de partículas dos pós como recebidos foi efetuada pela técnica de difração a laser. Foi empregado o analisador de tamanho de partículas a laser CILAS (Company Industrielle des Lasers), modelo 1064 L, do INT. O aparelho utilizado possui duas fontes de laser posicionadas a 0° e 45°, produzindo um padrão de difração analisado em um detector de silício de 64 canais, através de um software, a curva de distribuição, em volume passante e valores cumulativos percentuais, é representada por 100 classes ao longo a faixa de 0,04 a 500 μm (88).

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia dos pós foi realizada no IME com microscópio eletrônico de varredura modelo QUANTAFEG 250 da marca FEI, as imagens foram obtidas por

elétrons secundários.

3.2.4 Difração de raios X

As fases cristalinas dos pós foram determinadas por difração de raios X no equipamento X'Pert Pro da PANalytical, do IME. As análises foram realizadas na faixa de varredura de 20° a 80°, com passo de 0,03° e tempo de coleta 150 segundos, usando radiação de cobalto (1,789 Å), potência de 40 kV e corrente de 40 mA. A quantificação das fases cristalinas foi obtida pelo método de Rietveld. Essa análise utiliza o refinamento por mínimos quadrados para avaliar os parâmetros calculados até obter um melhor ajuste entre os perfis teóricos e os que foram medidos.

3.3 Processamento

O processamento consistiu na produção das misturas, prensagem e medida de densidade, espessura, diâmetro e massa dos corpos verdes e sinterizados.

3.3.1 Produção das misturas

O pó de Ce-TZP/Al₂O₃ foi aditivado com 1, 5 e 10% em peso de Y₂O₃. A densidade teórica (ρ_t) das misturas foi calculada pela regra das misturas (equação 3.1), onde i é a i -ésima fase e W_i , o percentual em peso da fase i .

$$\rho_t = \frac{1}{\sum(\frac{w_i}{\rho_i})} \quad (3.1)$$

Foram preparadas 4 misturas, apresentadas na tabela 3.4. Os pós e o ligante foram misturados utilizando uma solução de álcool isopropílico. A homogeneização da suspensão foi feita em um agitador magnético da marca Quimis, pelo tempo de 2 h. Após esse período, as misturas foram secas em uma estufa da marca Elka, à temperatura de 100 °C por 24 h. O aglomerado resultante foi macerado com gral e pistilo e passou por uma peneira de 250 µm da marca TPL, acoplada a um agitador de peneiras TWB da marca +GF+, até a obtenção de um pó fino e uniforme.

Tabela 3.4 – Composição das misturas

Misturas	Ce-TZP/Al ₂ O ₃ (%)	Y ₂ O ₃ (%)	ρ_t (g/cm ³)
0	100	0	5,65
1	99	1	5,64
2	95	5	5,61
3	90	10	5,58

3.3.2 Prensagem e densidade dos corpos verdes

Nesta etapa foi realizada a conformação do pó, dando origem ao corpo verde que será posteriormente sinterizado. A prensagem foi feita em uma matriz metálica com diâmetro de 15 mm. Para a prensagem foi utilizada uma pré-carga por 30 s e uma pressão de 55 MPa por 60 s. As prensagens foram realizadas em uma prensa hidráulica da marca Skay, com capacidade de 30 toneladas.

A densidade geométrica (ρ_g) dos corpos verdes foi calculada por meio da razão entre a massa e o volume (equação 3.2). As medidas de espessuras foram feitas com uso de um micrômetro e o diâmetro utilizado foi da matriz. Para medir a massa, utilizou-se uma balança da marca GEAHKA.

$$\rho_g = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

3.3.3 Sinterização

A sinterização foi feita no forno da fabricante FORTELAB, situado na Faculdade de Tecnologia da UERJ em Resende. Foram utilizadas as temperaturas de 1.500 °C, 1.550 °C e 1.600 °C todas com um patamar de 2 h. As taxas de aquecimento utilizadas foram de 1 e 5 °C/min. O resfriamento foi controlado com taxa de 5 °C/min (figura 3.1).

Essas temperaturas foram escolhidas com base na tabela 2.4 em função das boas propriedades físicas e mecânicas apresentadas.

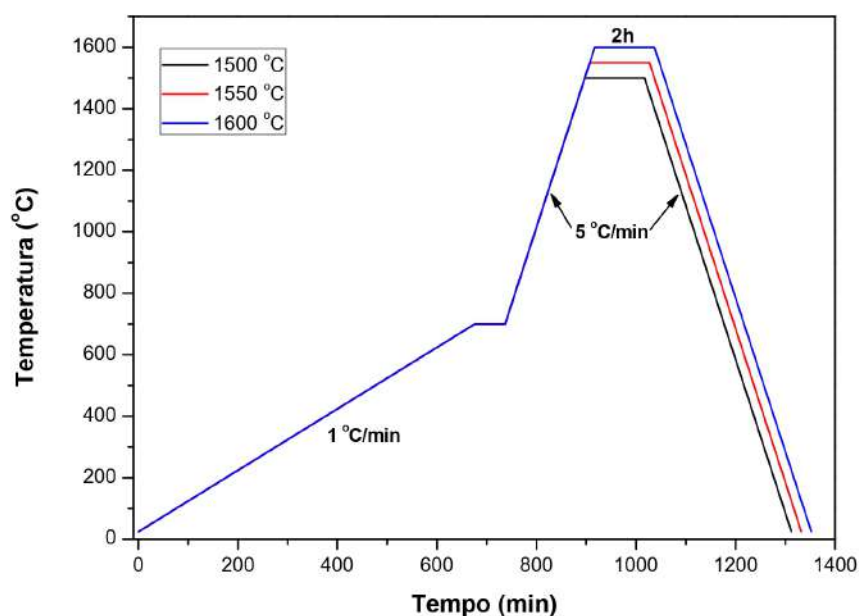


Figura 3.1 – Curva de sinterização.

3.4 Caracterização microestrutural e das fases cristalinas

As microestruturas foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura nas mesmas condições descritas no item 3.2.3. Para a caracterização microestrutural as amostras foram atacadas termicamente, a 1400 °C por 15 min no forno FEI1750-MAITEC, para garantir uma boa revelação dos contornos de grão, e recobertas com uma deposição de ouro no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF em uma máquina de deposição via pulverização catódica (sputtering) com corrente 40 mA por 2 minutos. O tamanho médio de grão foi medido através das imagens obtidas, utilizando o método de diâmetro de Feret médio por meio da análise automática de imagem do software IMAGE J.

As estruturas cristalinas foram determinadas por difração de raios X com o uso do difratômetro da Panalytical pertencente ao IME, com as mesmas condições do item 3.2.4, assim como o refinamento pelo método de Rietveld para identificação quantitativa das fases.

Os compósitos também foram avaliados utilizando o equipamento de espectroscopia Raman do tipo confocal (LabRAM HR Evolution Horiba) do laboratório de materiais do Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA. Os espectros foram registrados na faixa entre 0 e 800 cm^{-1} com um tempo de aquisição de 30 s.

3.5 Caracterização das propriedades físicas

3.5.1 Densidade e porosidade

A densidade e porosidade das amostras sinterizadas foram determinadas pelo princípio de Arquimedes observando as recomendações da norma NBR 16661 (89), da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Essa norma estabelece um método para definir as seguintes informações: volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção em materiais refratários densos e conformados.

Os corpos de prova foram colocados em um béquer com água destilada e fervidos por 1h para eliminar possíveis bolhas da amostra. A seguir, foram resfriados até a temperatura ambiente. A massa imersa (m_i) foi medida com os corpos de prova imersos em água destilada. Após, as amostras foram retiradas com auxílio de uma pinça, foi removido o excesso de água da superfície e depois pesadas para obtenção da massa úmida (m_u). Como última etapa, foram submetidas a secagem, na estufa ELKA do laboratório de cerâmica do IME, pelo período de 2 h à 100 °C, para realização das medidas de massa seca (m_s).

A densidade de massa aparente (d_{ma}) (equação 3.3), é determinada como o quociente da massa seca pelo volume aparente (V_a), calculada pela equação 3.4, onde m_e é

a massa específica da água equivalente a 1 g/cm^3 . A porosidade aparente (P_a), é definida como o quociente do volume de poros abertos da amostra pelo volume aparente (equação 3.5).

$$dma = \frac{m_s}{V_a} \quad (3.3)$$

$$V_a = \frac{m_u - m_i}{m_e} \quad (3.4)$$

$$P_a = \left(\frac{m_u - m_s}{V_a} \right) \times 100(\%) \quad (3.5)$$

3.5.2 Retração e perda de massa

Na presente pesquisa foram realizadas medições da espessura e diâmetro dos corpos verdes e das amostras sinterizadas com um micrômetro e pesadas, utilizando uma balança, para verificação da retração linear e da perda percentual de massa.

3.6 Caracterização das propriedades mecânicas

Para as caracterizações mecânicas foi realizada preparação das superfícies para os ensaios de dureza Vickers e tenacidade à fratura.

3.6.1 Preparação ceramográfica

As amostras foram embutidas em resina acrílica, em seguida, lixadas com os discos diamantados 120, 74, 20 e 9 micrômetros utilizando de aparato para automatização que fica acoplado à politriz Arotec VV. Essa etapa durou cerca de uma hora para cada lixa, com carga e velocidade baixas, utilizando água como lubrificante e observando no microscópio óptico a cada 10 min. Ao fim dessa etapa foi obtida uma amostra plana e ausente de riscos.

Dando seguimento a preparação, o polimento com diferentes panos flocados, da marca Schneider, utilizando pastas de diamante de 9, 6, 3 e 1 micrômetros e uso de uma solução de 50% água-álcool como lubrificante, pelo tempo de 30 min ou até remover totalmente os riscos observados na amostra através de um microscópio ótico.

3.6.2 Dureza e tenacidade à fratura

O ensaio de dureza foi realizado com cargas de 0,5 e 10 kgf, com tempo de aplicação de 15 e 99 s, empregando 10 e 5 indentações, respectivamente. A carga de 0,5 kgf foi usada no microdurômetro SHIMADZU do laboratório de ensaios mecânicos do IME, enquanto

a de 10 kgf, no microdurômetro DuraScan 50 DS-50 (EMCOTEST) do laboratório de materiais do Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, em ambos os casos seguindo as recomendações da norma ASTM C1327 (79).

A tenacidade foi determinada pelo método IF, no qual as trincas irradiadas a partir dos vértices da indentação foram medidas imediatamente após as indentações de dureza, utilizando o modelo proposto por Niihara(87) conforme a equação 2.7, válido para trincas do tipo Palmqvist, assim como Palmeira et al.(73) e Alves et al.(90).

3.7 Análise de variância (ANOVA)

A análise estatística dos resultados obtidos no presente trabalho foi realizada utilizando o Minitab Statistical Software e a tabela 3.5, onde SQT_r é a soma dos quadrados de tratamento, SQR a soma dos quadrados de resíduo, SQT a soma dos quadrados totais, QMT_r o quadrado médio de tratamento, QMR o quadrado médio de resíduo, $k - 1$ é o grau de liberdade dos tratamentos, $n - k$ é o grau de liberdade do resíduo, $n - 1$ é o grau de liberdade do total (91). Para determinação das diferenças estatísticas entre as médias foi aplicado o teste de Tukey.

Tabela 3.5 – Análise de variância de um experimento totalmente ao acaso.

Causas da Variação	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	$k - 1$	SQT_r	QMT_r	95% confiabilidade
Resíduo	$n - k$	SQR	QMR	
Total	$n - 1$	SQT		

Fonte – adaptado de (91)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussão dos estudos realizados nos materiais de partida e após serem processados, conforme descrito no capítulo 3. As análises dos pós utilizados apresentaram concordância parcial com aquelas fornecidas pelos fabricantes. As propriedades físicas se mostraram estatisticamente similares em alguns compósitos, independentemente da quantidade de Y_2O_3 ou temperatura de sinterização. As medições de dureza e tenacidade, assim como o tamanho de grão apresentaram resultados satisfatórios.

4.1 Caracterização dos pós

4.1.1 Densidade aparente

As densidades aparente (ρ_a) dos pós de Ce - TZP/ Al_2O_3 e Y_2O_3 como recebidos, encontram-se dispostos na tabela 4.1. É possível notar uma diferença entre a densidade aparente e a densidade teórica (ρ_t). Percebe-se que a leitura de densidade do Ce - TZP/ Al_2O_3 é compatível com valor fornecido pelo fabricante. O Y_2O_3 apresentou uma diferença desprezível. Cumpre destacar que o método utilizado pelo fabricante não é conhecido.

Tabela 4.1 – Dados de ρ_a e ρ_t .

Pó	$\rho_a(g/cm^3)$	$\rho_t(g/cm^3)$	DP
Ce-TZP/ Al_2O_3	6,25	$\geq 5,65$	0,0105
Y_2O_3	5,21	5,01	0,0016

4.1.2 Tamanho de partícula

Os dados de distribuição de tamanho de partícula dos pós de Ce - TZP/ Al_2O_3 e Y_2O_3 como recebidos, em 10, 50 e 90% passante, mostrados na tabela 4.2 e na figura 4.1.

Tabela 4.2 – Tamanho de partícula.

Dados	Medidos			Fabricante	
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{50}	d_{90}
Ce-TZP/ Al_2O_3	0,3	1,09	4,21	0,25	$\leq 2,0$
Y_2O_3	1,30	3,04	6,68	0,05 a 0,07	

Dados expressos em μm

Os valores medidos de d_{50} e d_{90} do pó compósito foram cerca de duas vezes maiores que o apresentado pelo fabricante, como citado na tabela 3.2. A comparação com o pó Y_2O_3 também apresentou valores com diferenças consideráveis, em geral para maior. Essa diferença pode ter ocorrido devido a uma aglomeração do pó, pois foi utilizada mesma técnica que o fabricante ou preparação do pó diferente da utilizada pelo fabricante.

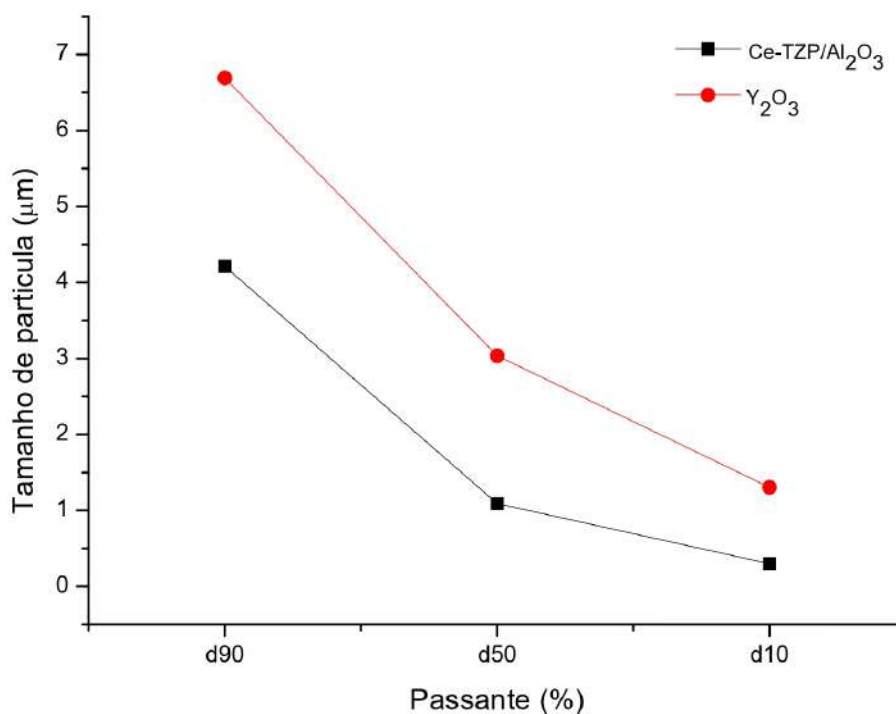


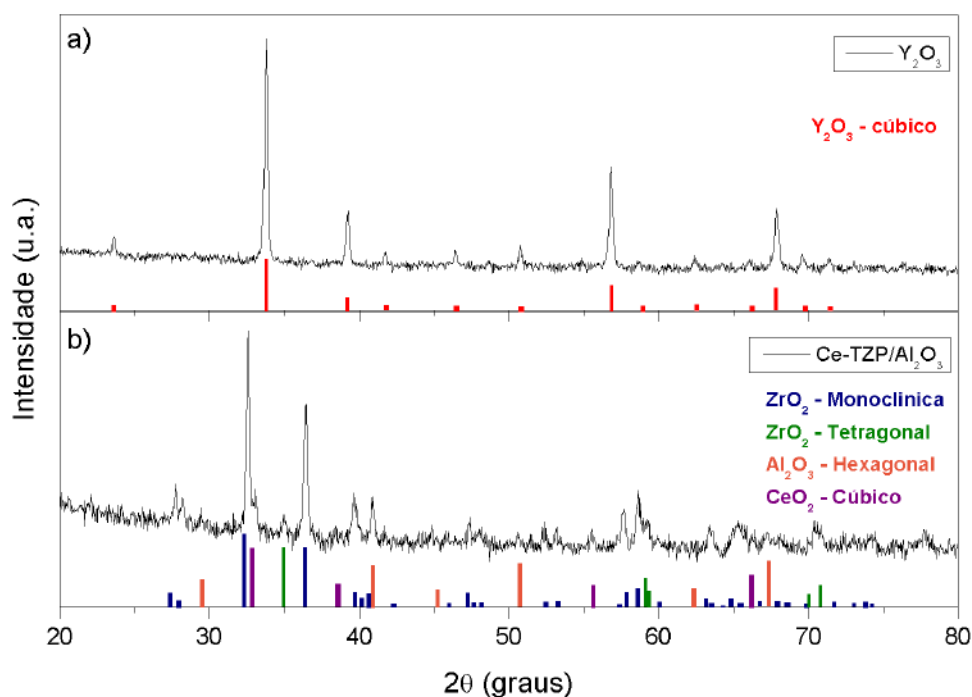
Figura 4.1 – Tamanho de partícula em função dos percentuais passantes dos pós recebidos.

4.1.3 Difração de raios X

Os difratogramas dos pós de partidas são apresentados na figura 4.2. Com base nos resultados da difração de raios X foi possível identificar no pó comercial de Ce - TZP/Al₂O₃, a ZrO₂ nas fases monoclinica e tetragonal, Al₂O₃ e CeO₂ cúbico, conforme mostrado na tabela 4.3, estes dados encontram-se de acordo com o fornecido pelo fabricante. Para o pó de Y₂O₃ foi encontrada a fase cúbica, resultado compatível já que o material apresenta pureza acima de 98%. Todos os picos foram identificados e as impurezas existentes, por possuírem valores inferiores a 0,5% (tabela 3.1), não foram identificadas pela análise de DRX. As fichas cristalográficas utilizadas foram: ZrO₂ (m) - ICSD 072698, ZrO₂ (t) - ICSD 072952, CeO₂ - ICSD 043575, Al₂O₃ - ICSD 089665, Y₂O₃ - ICSD 066730.

Tabela 4.3 – Fases presentes no pó comercial Ce - TZP/ Al_2O_3 .

Fase	(%)
ZrO_2 (m)	77,1
ZrO_2 (t)	4,3
Al_2O_3	14,2
CeO_2	4,4

Figura 4.2 – Difratomogramas dos pós de partida: a) Y_2O_3 e b) Ce - TZP/ Al_2O_3 .

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

Nas figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 são mostradas as micrografias dos pós de Ce-TZP/ Al_2O_3 e Y_2O_3 como recebidos. O primeiro possui formato esférico e bem definidos devido a utilização de uma técnica para atomização das partículas chamada "spray dryer" (92), apresentando grânulos na faixa de $60 \mu\text{m}$, coerente ao relatado pelo fabricante. No segundo é possível verificar que o pó apresenta aparência irregular e muitos aglomerados, limitando a interpretação morfológica.

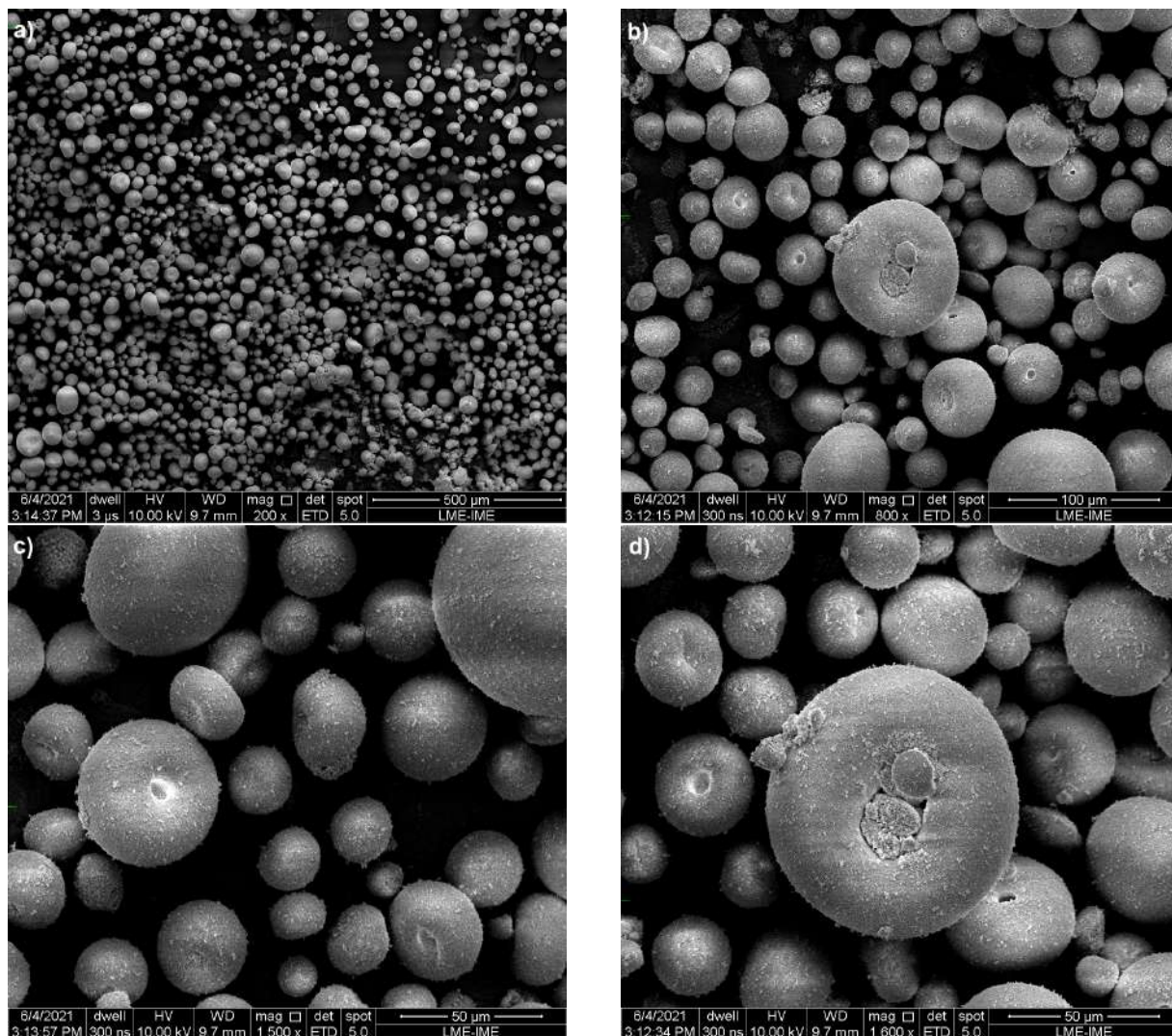


Figura 4.3 – Micrografias do pó Ce-TZP/Al₂O₃ como recebido, com aumento de a) 200X, b) 800X, c) 1500X e d) 1600X.

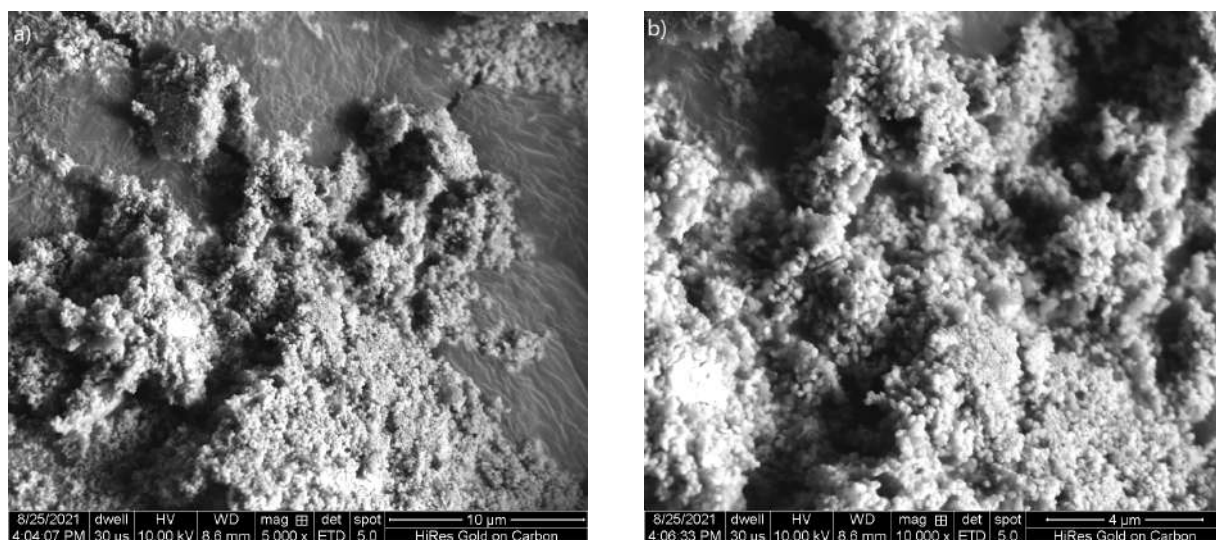


Figura 4.4 – Micrografias do pó Ce-TZP/Al₂O₃ como recebido, com aumento de a) 5000X, b) 10000X.

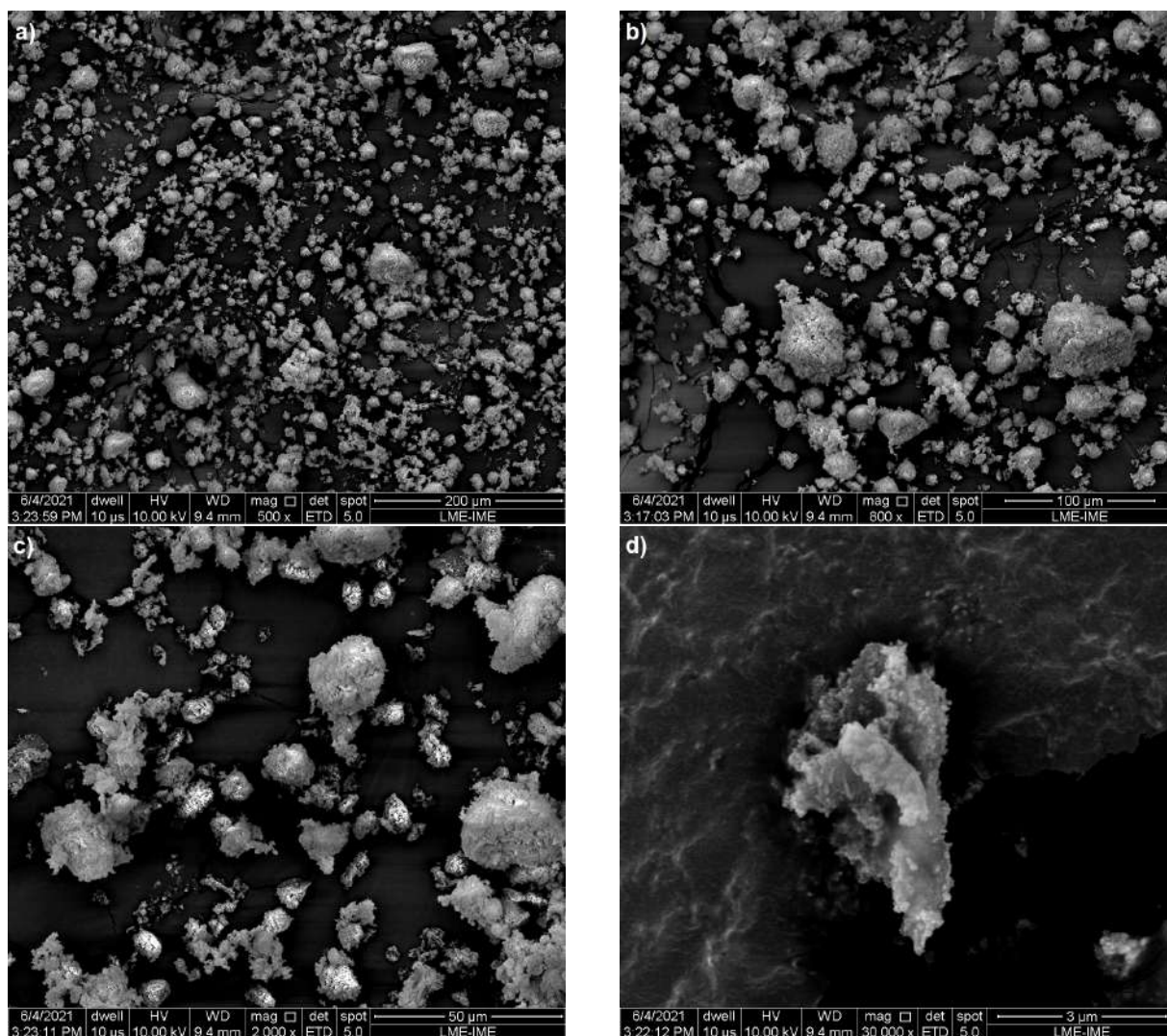


Figura 4.5 – Micrografias do pó Y_2O_3 como recebido, com aumento de a) 500X, b) 800X, c) 2000X e d) 30000X.

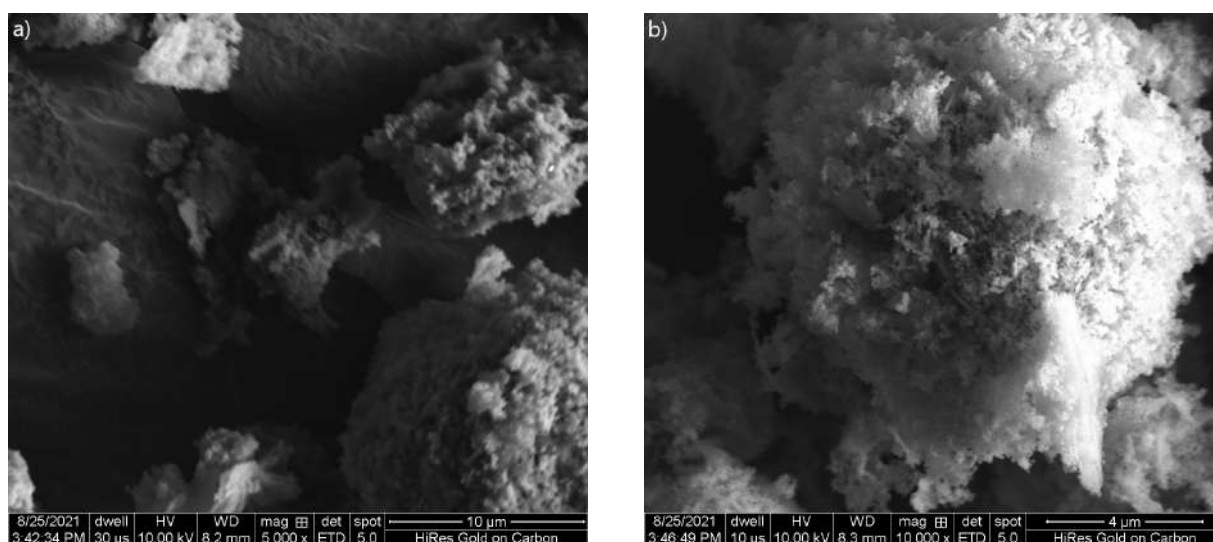


Figura 4.6 – Micrografias do pó Y_2O_3 como recebido, com aumento de a) 5000X, b) 10000X.

4.2 Caracterização das amostras sinterizadas

4.2.1 Difração de raios X

Nas figuras 4.7 a 4.10 são apresentados os difratogramas das amostras sinterizadas. Em uma análise qualitativa, é possível observar nos difratogramas que todas as composições apresentaram picos das fases ZrO_2 (t), ZrO_2 (c) e Al_2O_3 em todas as composições. Além dessas fases, foi encontrada ZrO_2 (m) nas amostras de Ce-TZP/ Al_2O_3 e as que foram dopadas com 1% em peso de Y_2O_3 . Também foi identificado um pico referente ao porta amostras do equipamento em $2\theta = 42,7^\circ$. Esse padrão se manteve independente da temperatura de sinterização.

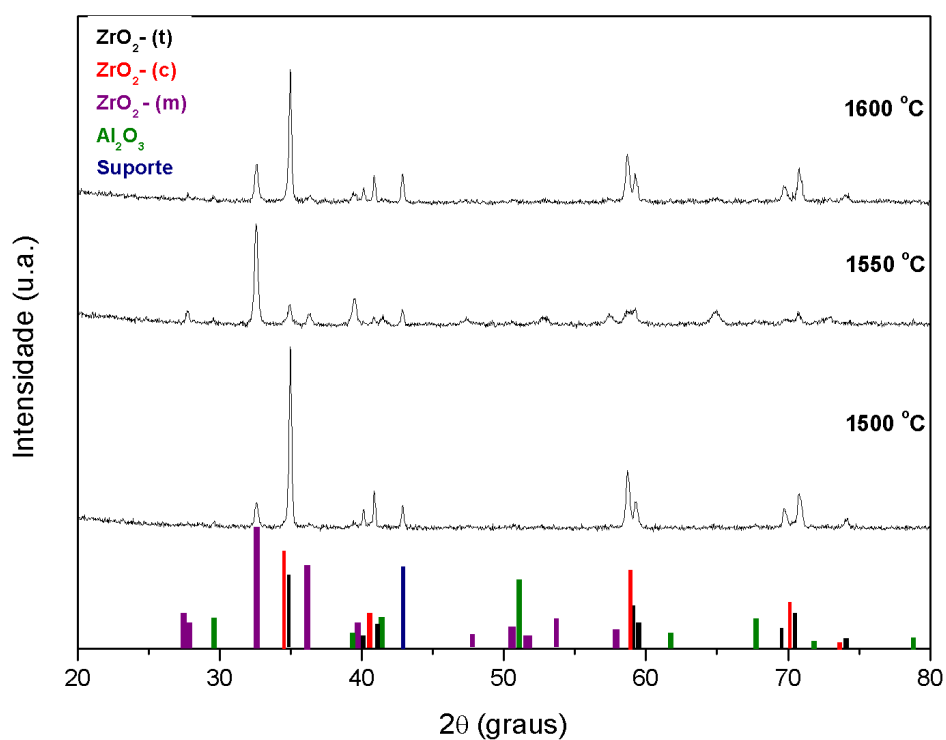


Figura 4.7 – Difratograma das amostras de Ce - TZP/ Al_2O_3 sinterizadas.

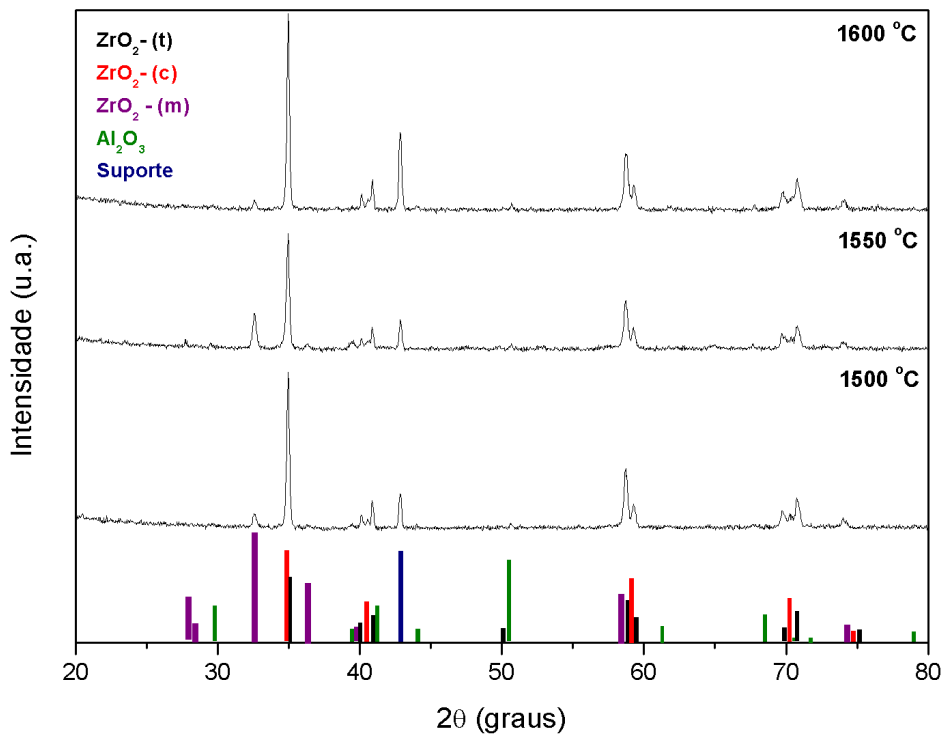


Figura 4.8 – Difratoograma das amostras sinterizadas com 1% de Y_2O_3 .

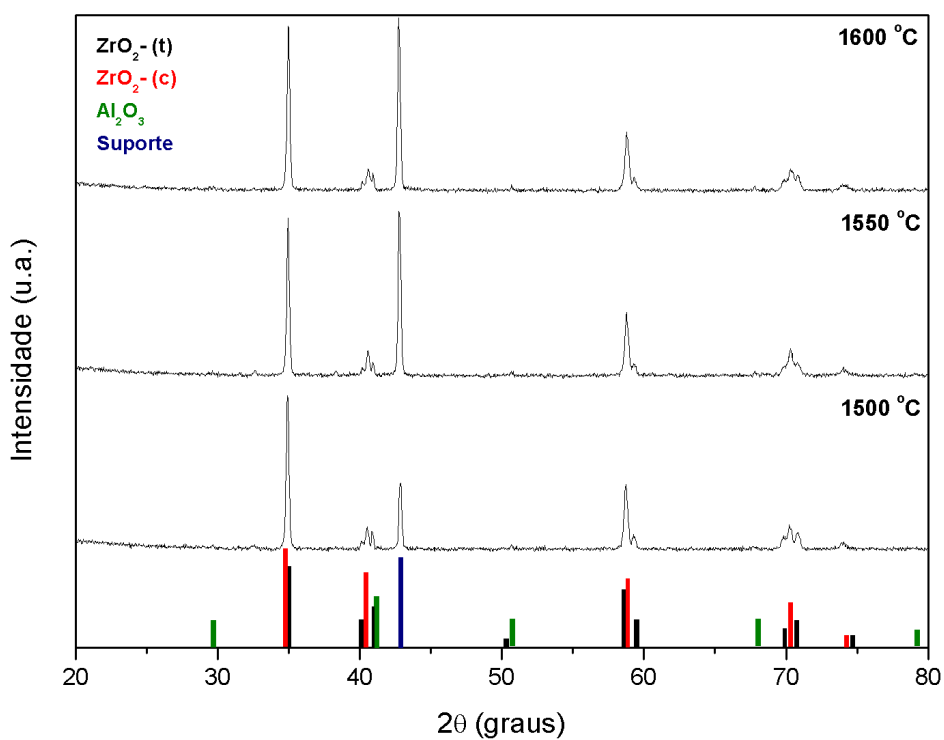


Figura 4.9 – Difratoograma das amostras sinterizadas com 5% de Y_2O_3 .

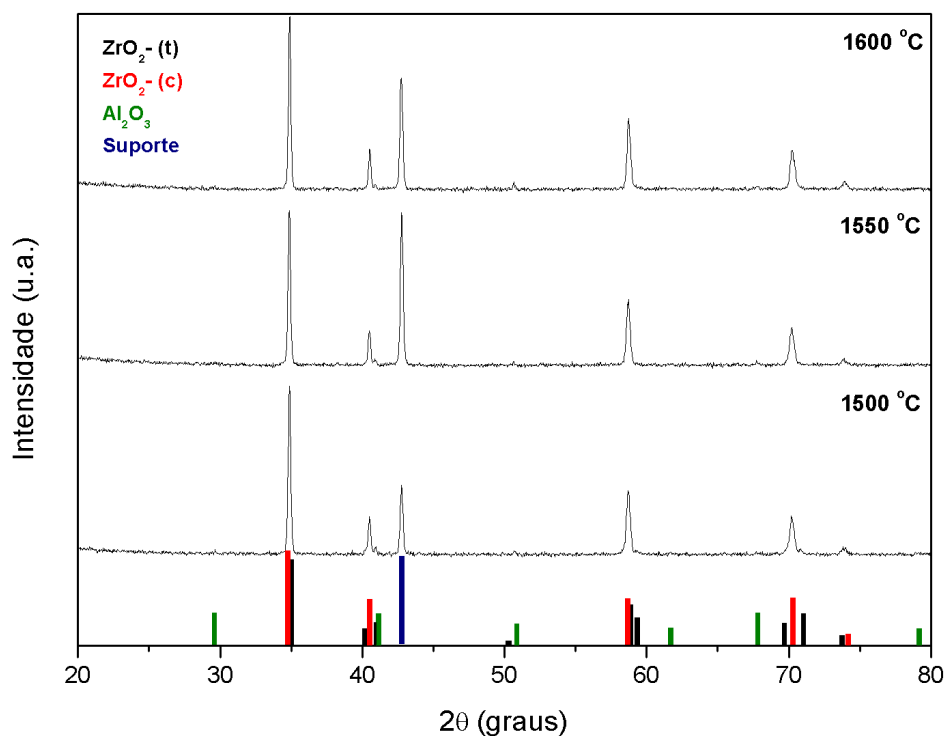
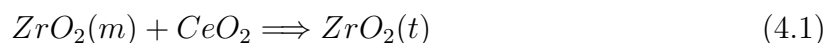


Figura 4.10 – Difratoograma das amostras sinterizadas com 10% de Y_2O_3 .

Com a finalidade de promover uma análise quantitativa, os difratogramas foram analisados pelo método de Rietveld. Na tabela 4.4 e figuras 4.12 a 4.14 são mostrados os resultados do refinamento para os politipos da zircônia encontrados nos compósitos sinterizados. Onde a formação da fase ZrO_2 (t) encontrada em todos os compósitos, após a sinterização, advém da reação que ocorre entre a ZrO_2 (m) e o CeO_2 presentes no pó comercial (equação 4.1).



Nos corpos de prova sem aditivação e contendo 1% de dopante observa-se uma quantidade elevada de ZrO_2 tetragonal que diminui conforme aumenta a temperatura de sinterização. Por outro lado, as amostras dopadas com 5 e 10% apresentaram um comportamento diferente, onde as fases ricas em Y_2O_3 (ZrO_2 cúbica) tiveram um crescimento em função do percentual de Y_2O_3 . De acordo com a literatura, isso ocorre pois existe uma pré-disposição do sistema ZrO_2 (m) - Y_2O_3 formar ZrO_2 (c) em temperaturas baixas. Como o pó de partida é basicamente composto por ZrO_2 (m) (tabela 4.3) é esperado que ela seja mais suscetível à formação de ZrO_2 (c) durante o processo de sinterização.

Nos diagramas de fases, dos sistemas ZrO_2 - CeO_2 (figura 4.11 a) e ZrO_2 - Y_2O_3 (figura 4.11 b), desenvolvidos por Li et al.(93) é perceptível que a utilização de Y_2O_3 e

CeO₂ tende a diminuir a temperatura conforme a quantidade utilizada. No entanto o Y₂O₃ se mostra mais eficaz, dessa maneira, existe maior facilidade para formação de ZrO₂ (c).

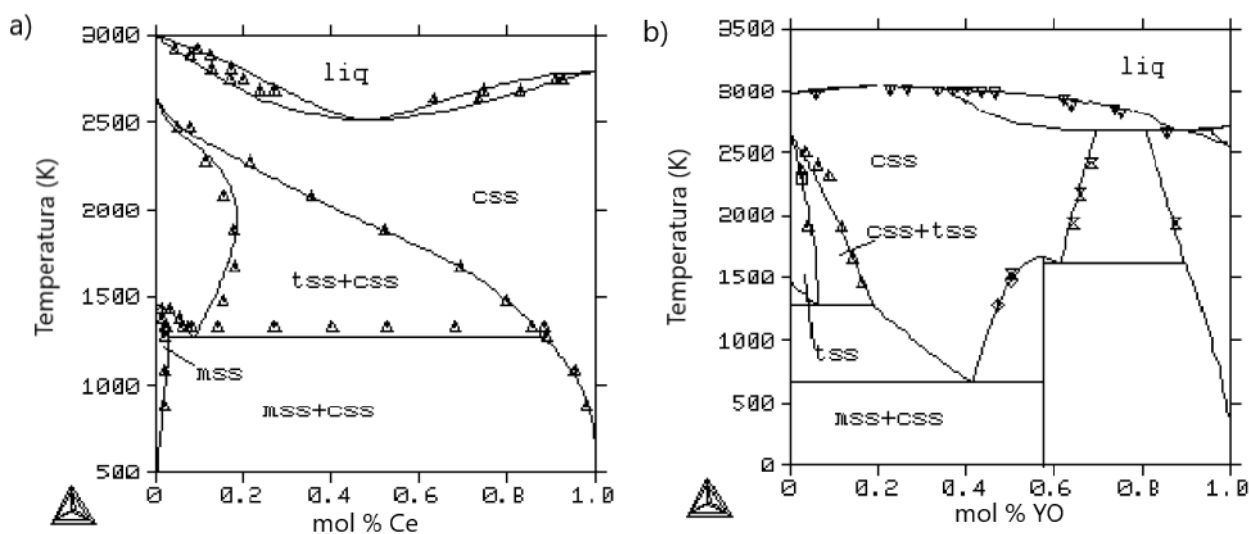


Figura 4.11 – Diagrama de fases: a) ZrO₂ - CeO₂ e b) ZrO₂ - Y₂O₃.
mss - monoclinica / tss - tetragonal / css - cúbica

Fonte – Adaptado de Li et al.(93)

Tabela 4.4 – Quantificação dos politipos da zircônia.

1500 °C			
Fases	ZrO ₂ - (t)	ZrO ₂ - (c)	ZrO ₂ - (m)
0%	83,20	6,40	10,40
1%	72,60	18,10	9,30
5%	47,90	52,10	-
10%	7,90	92,10	-

1550 °C			
Fases	ZrO ₂ - t	ZrO ₂ - c	ZrO ₂ - m
0%	15,20	-	84,80
1%	53,60	23,80	22,60
5%	28,30	71,70	-
10%	1,60	98,40	-

1600 °C			
Fases	ZrO ₂ - t	ZrO ₂ - c	ZrO ₂ - m
0%	64,80	6,90	28,30
1%	68,20	28,30	3,50
5%	37,40	62,60	-
10%	1,20	98,80	-

Dados expressos em %

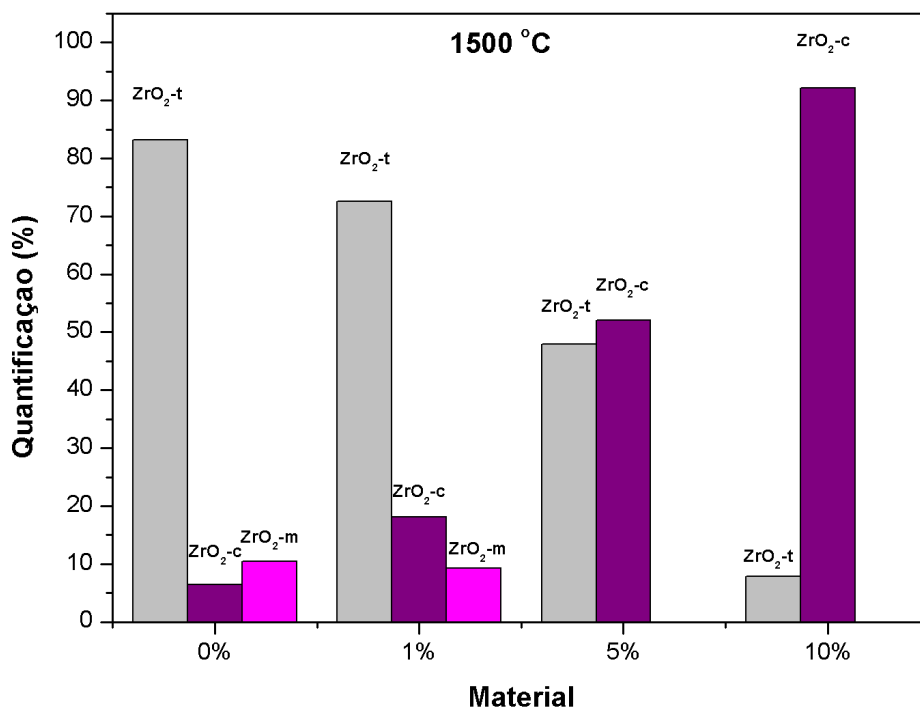


Figura 4.12 – Quantificação de fases das amostras sinterizadas a 1500 °C.

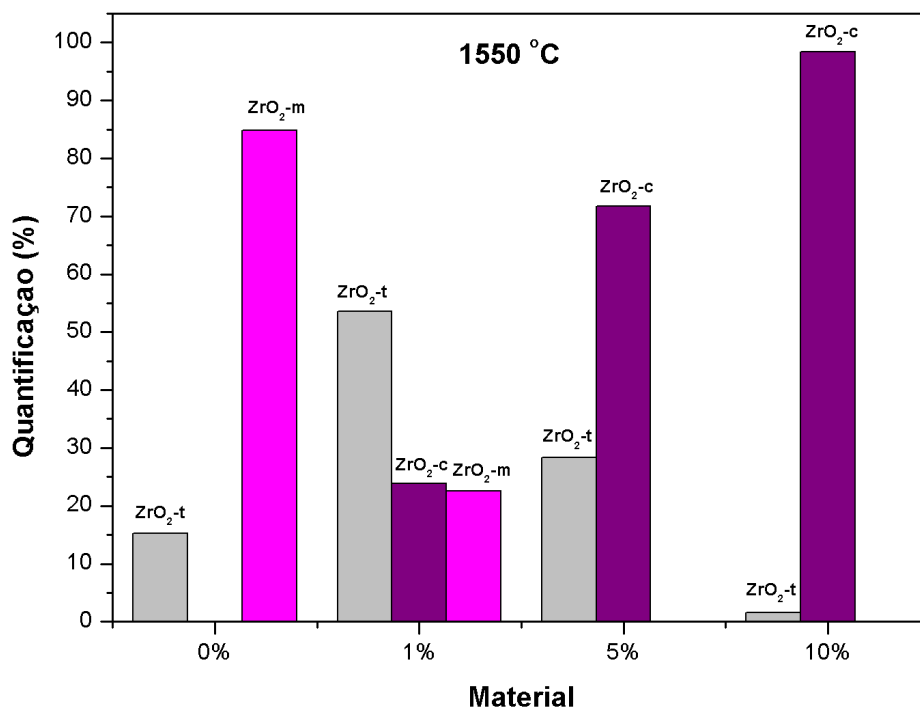


Figura 4.13 – Quantificação de fases das amostras sinterizadas a 1550 °C.

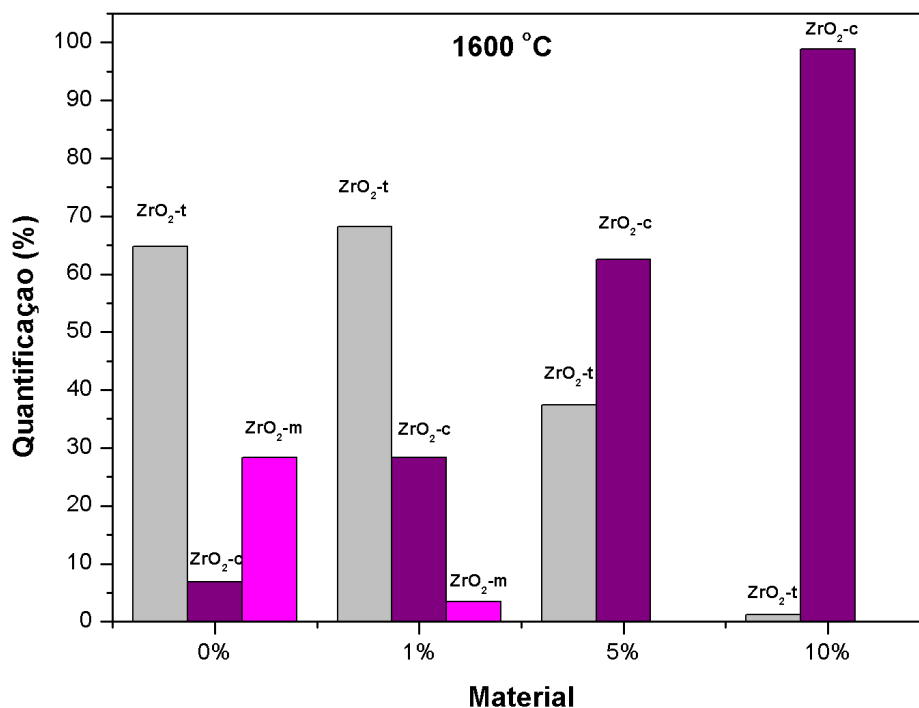


Figura 4.14 – Quantificação de fases das amostras sinterizadas a 1600 °C.

4.2.2 Espectroscopia Raman

Na figura 4.15 são mostrados os espectros de Raman dos compósitos sinterizados. Conforme aumentava a quantidade de dopante foi observado um deslocamento da banda, 638 para 624 cm^{-1} nas amostras sinterizadas a 1.500 °C, 638 para 600 cm^{-1} nas sinterizadas a 1.550 °C e 640 para 620 cm^{-1} nas sinterizadas a 1.600 °C. Nota-se também um achatamento da banda 460 cm^{-1} para as amostras dopadas com 10% Y_2O_3 . Segundo Hemberger et al.(94) isso acontece pois com maiores quantidade de Y_2O_3 ocorre um aumento nos parâmetros de rede do ZrO_2 , substituição dos íons de Zr^{4+} por íons de Y^{3+} e um aumento na força de ligação iônica entre Zr-O devido a quantidade de vacâncias de O^{2-} .

Yashima et al.(26) observaram que conforme a havia variação na quantidade de Y_2O_3 ocorreu uma mudança nos espectros de Raman do ZrO_2 cúbico e tetragonal. Essas mudanças foram encontradas nas bandas de 645 cm^{-1} e 470 cm^{-1} , porém a banda de 470 cm^{-1} desaparece com aumento do Y_2O_3 pois é proeminente apenas da fase ZrO_2 (t). Isso ocorre devido ao deslocamento do O^{2-} na rede tetragonal que não está presente na rede cúbica (26)

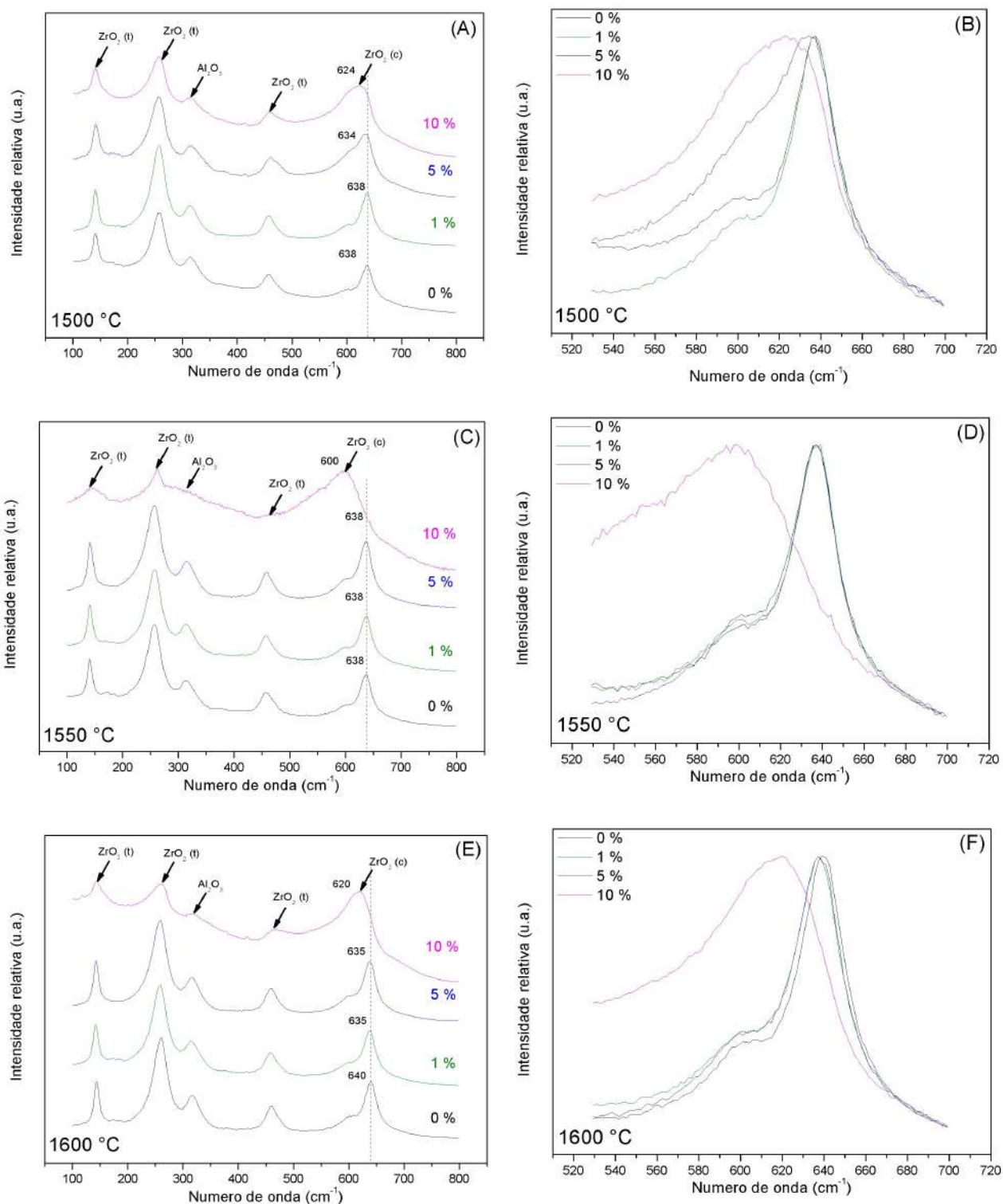


Figura 4.15 – Espectros de Raman das amostras sinterizadas.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Nas figuras 4.16 a 4.27 são mostradas as micrografias obtidas dos corpos de prova utilizando elétrons secundários. Em uma análise qualitativa das micrografias dos compósitos sinterizados é possível observar nas amostras de Ce-TZP/ Al_2O_3 e dopadas com 1% de Y_2O_3

uma microestrutura com características majoritariamente submicrométricas, além de grãos equiaxiais de Al_2O_3 distribuídos de forma uniforme, encontrando-se preferencialmente nas junções triplas dos grãos de ZrO_2 . Contudo, nas amostras dopadas com 5 e 10% de Y_2O_3 nota-se claramente uma microestrutura com uma população de grãos significativamente maior e uma fase de tamanho médio menor. Essas características foram relatadas por Alves et al.(90), Alves et al.(72), Naga et al.(67) e Nawa et al.(14) que estudaram um compósitos com matriz de zircônia.

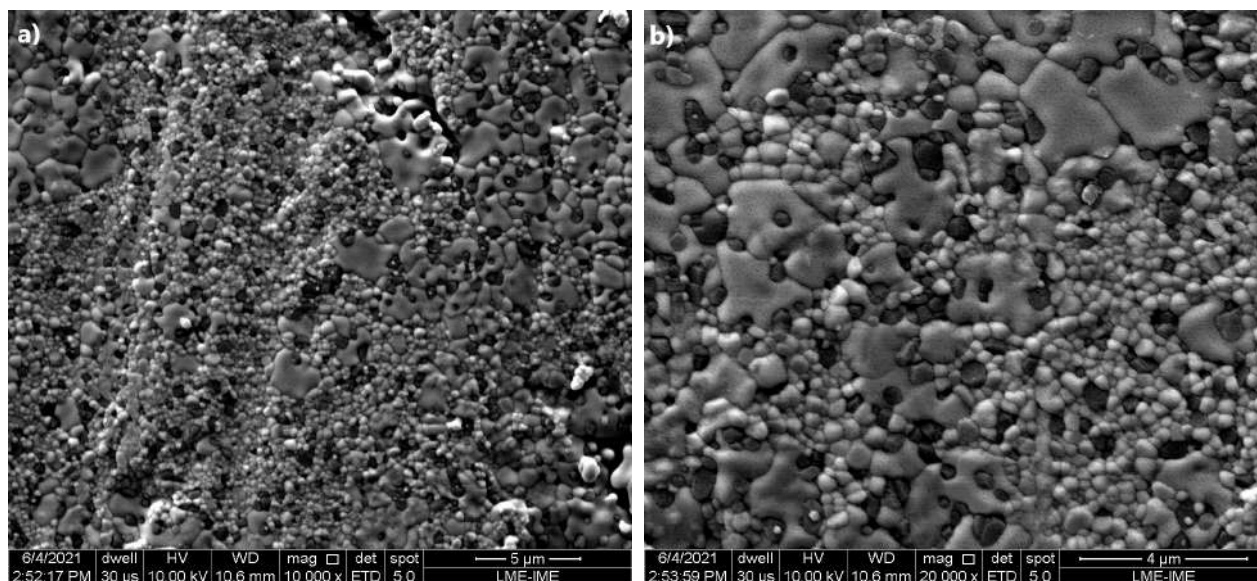


Figura 4.16 – Micrografias das amostras de Ce-TZP/ Al_2O_3 sinterizadas a 1.500 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

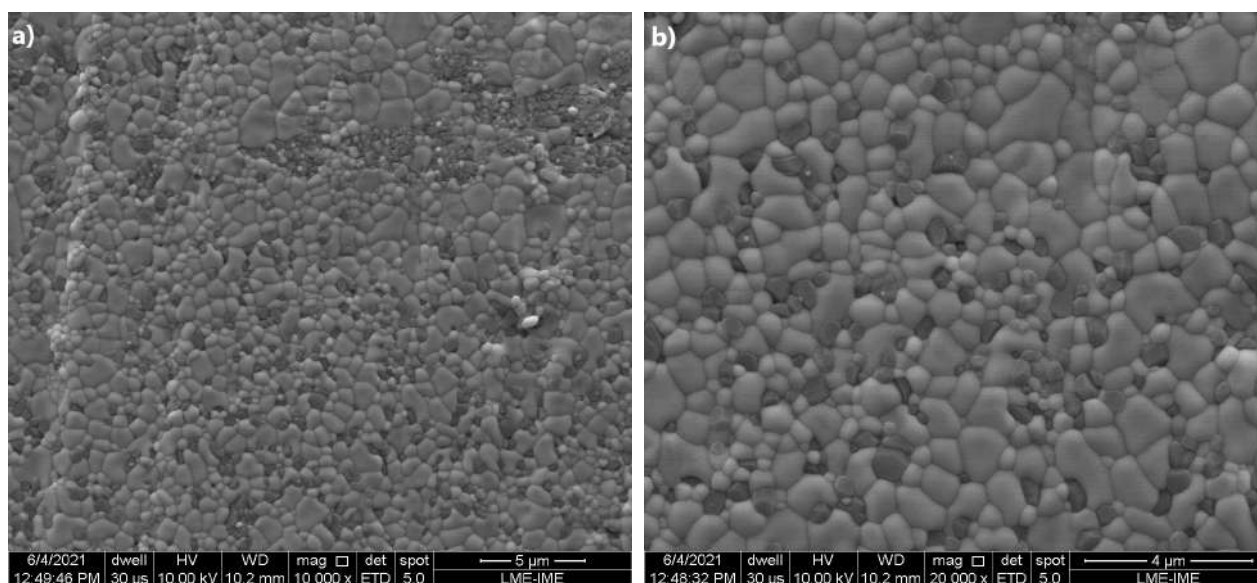


Figura 4.17 – Micrografias das amostras com 1% de Y_2O_3 sinterizadas a 1.500 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

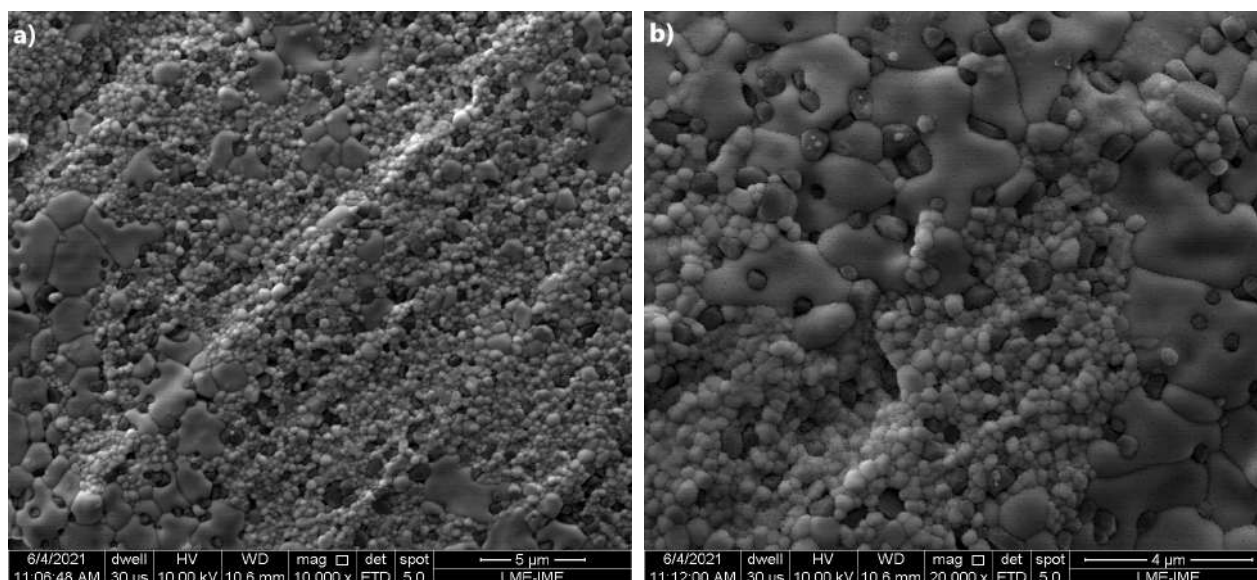


Figura 4.18 – Micrografias das amostras com 5% de Y_2O_3 sinterizadas a 1.500 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

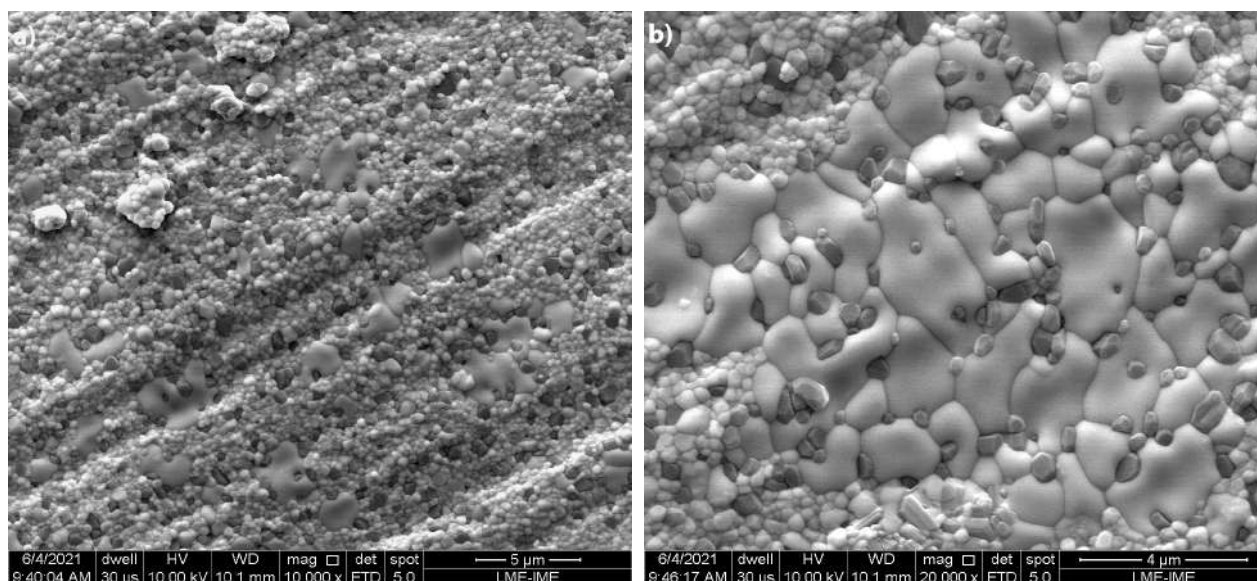


Figura 4.19 – Micrografias das amostras com 10% de Y_2O_3 sinterizadas a 1.500 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

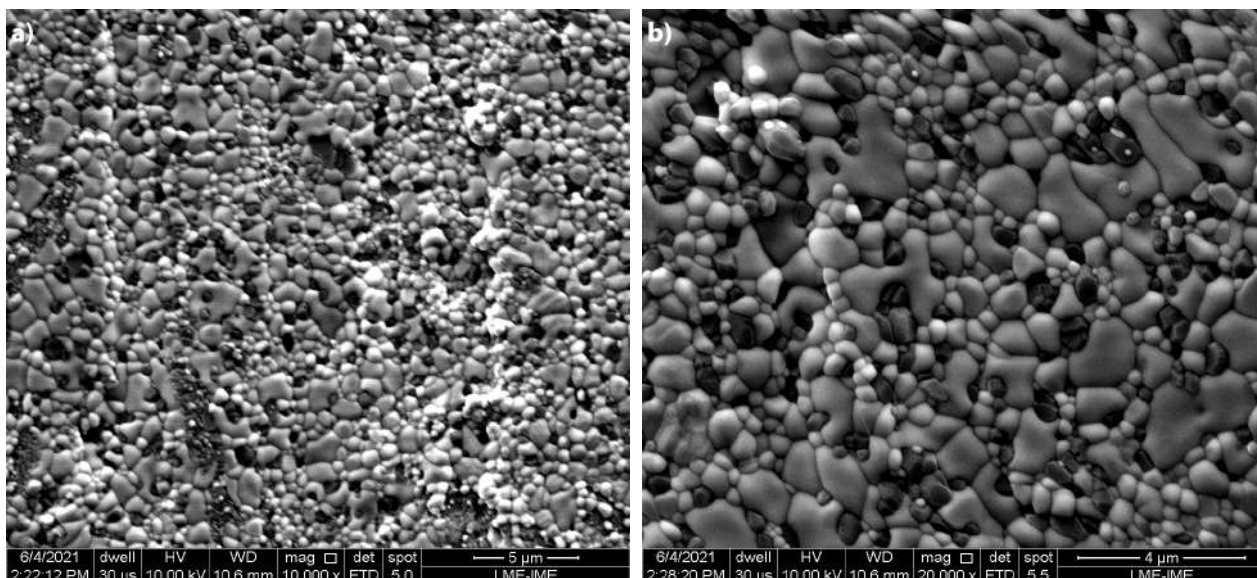


Figura 4.20 – Micrografias das amostras Ce-TZP-Al₂O₃ sinterizadas a 1.550 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

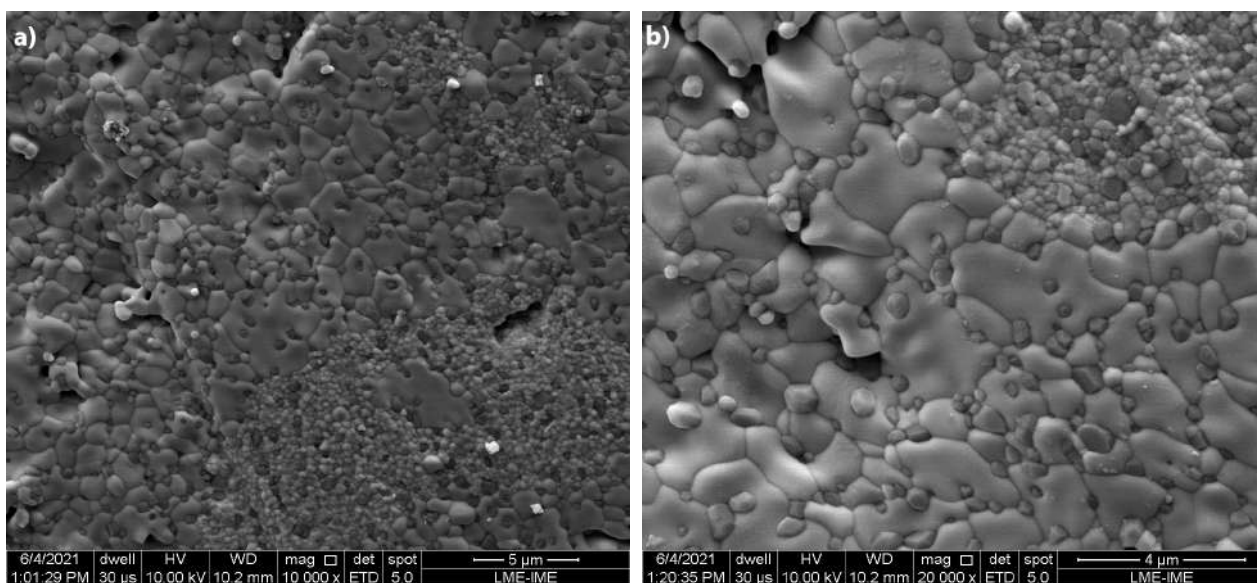


Figura 4.21 – Micrografias das amostras com 1% de Y₂O₃ sinterizadas a 1.550 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

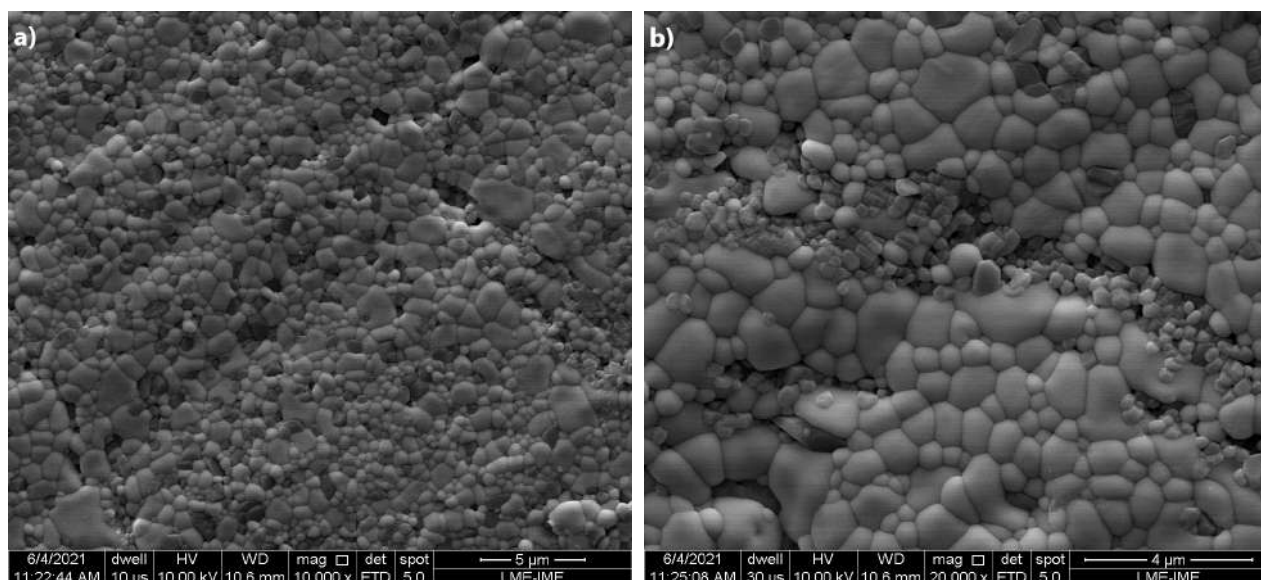


Figura 4.22 – Micrografias das amostras com 5% de Y_2O_3 sinterizadas a 1.550 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

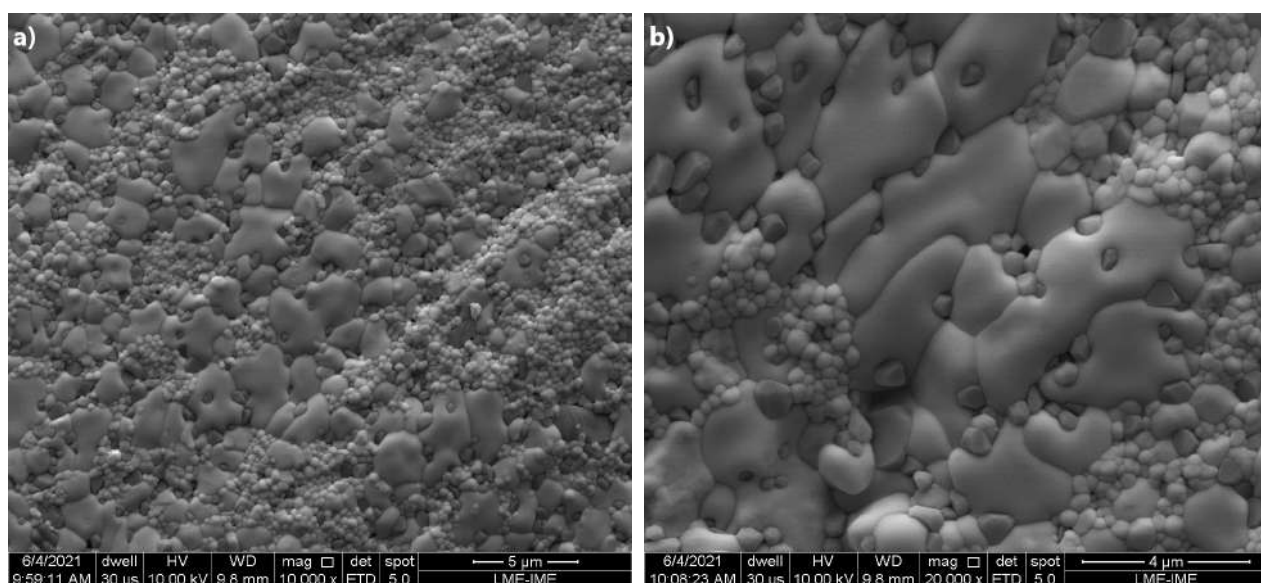


Figura 4.23 – Micrografias das amostras com 10% de Y_2O_3 sinterizadas a 1.550 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

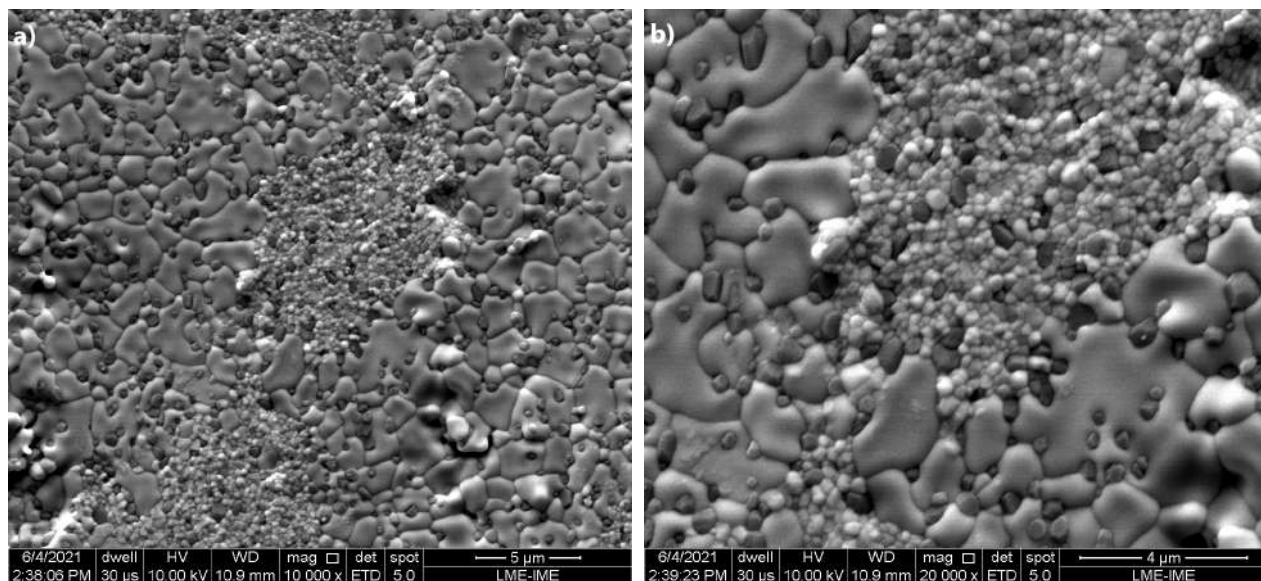


Figura 4.24 – Micrografias das amostras de Ce-TZP/ Al_2O_3 sinterizadas a 1.600 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

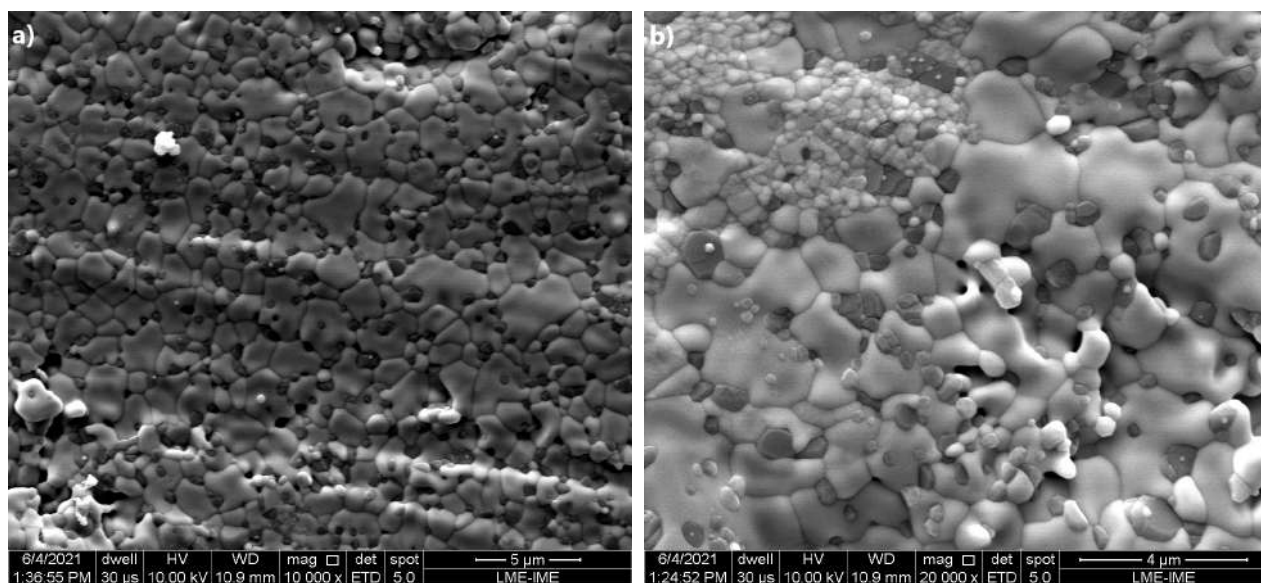


Figura 4.25 – Micrografias das amostras com 1% de Y_2O_3 sinterizadas a 1.600 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

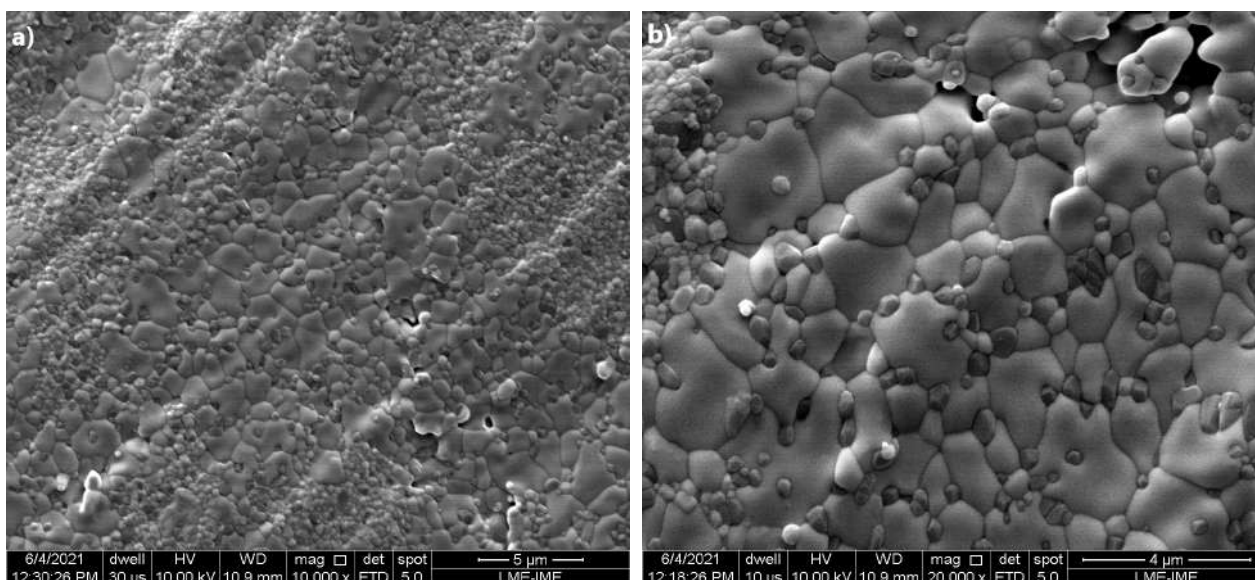


Figura 4.26 – Micrografias das amostras com 5% de Y_2O_3 sinterizadas a 1.600 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

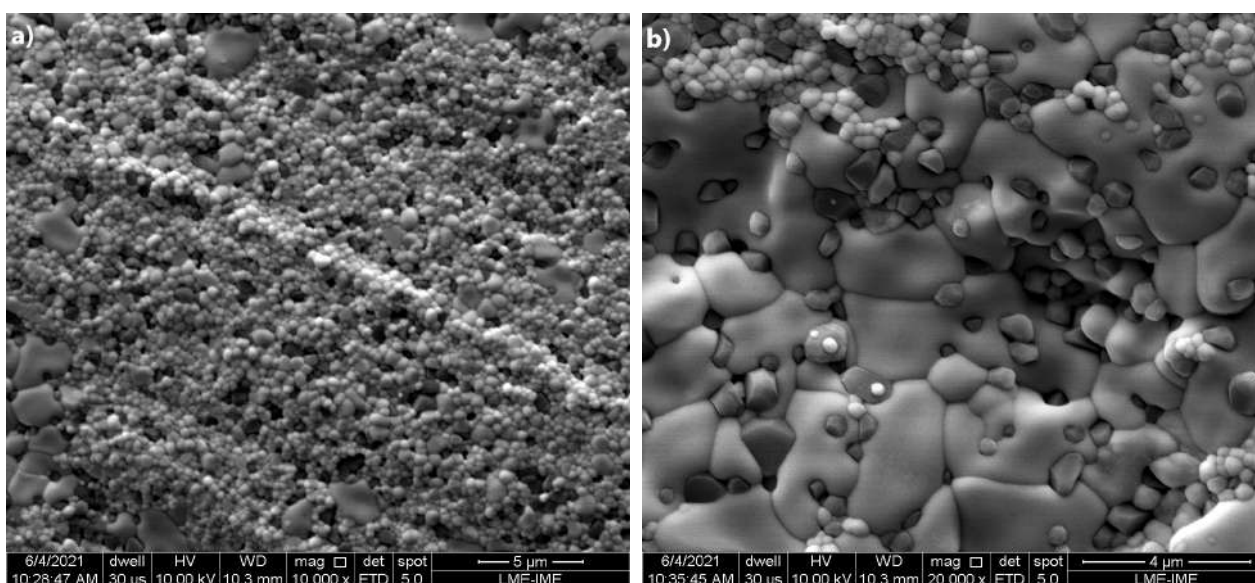


Figura 4.27 – Micrografias das amostras com 10% de Y_2O_3 sinterizadas a 1.600 °C, com aumento de a) 10.000X e b) 20.000X.

Para as medições dos tamanhos médios de grãos pelo método de Feret, foram utilizadas as imagens do MEV com o mesmo aumento para cada corpo de prova. As áreas foram escolhidas aleatoriamente e os valores foram obtidos com uma análise de 500 grãos. As distribuições dos tamanhos médios de grão para Al_2O_3 e ZrO_2 são apresentadas nas figuras 4.28 a 4.40 e no apêndice B. A análise de tamanho de grão revelou que os grãos de alumina se mantiveram na faixa de 0,1 a 0,8 μ m em todos os compósitos, independente da quantidade de dopante e temperatura de sinterização.

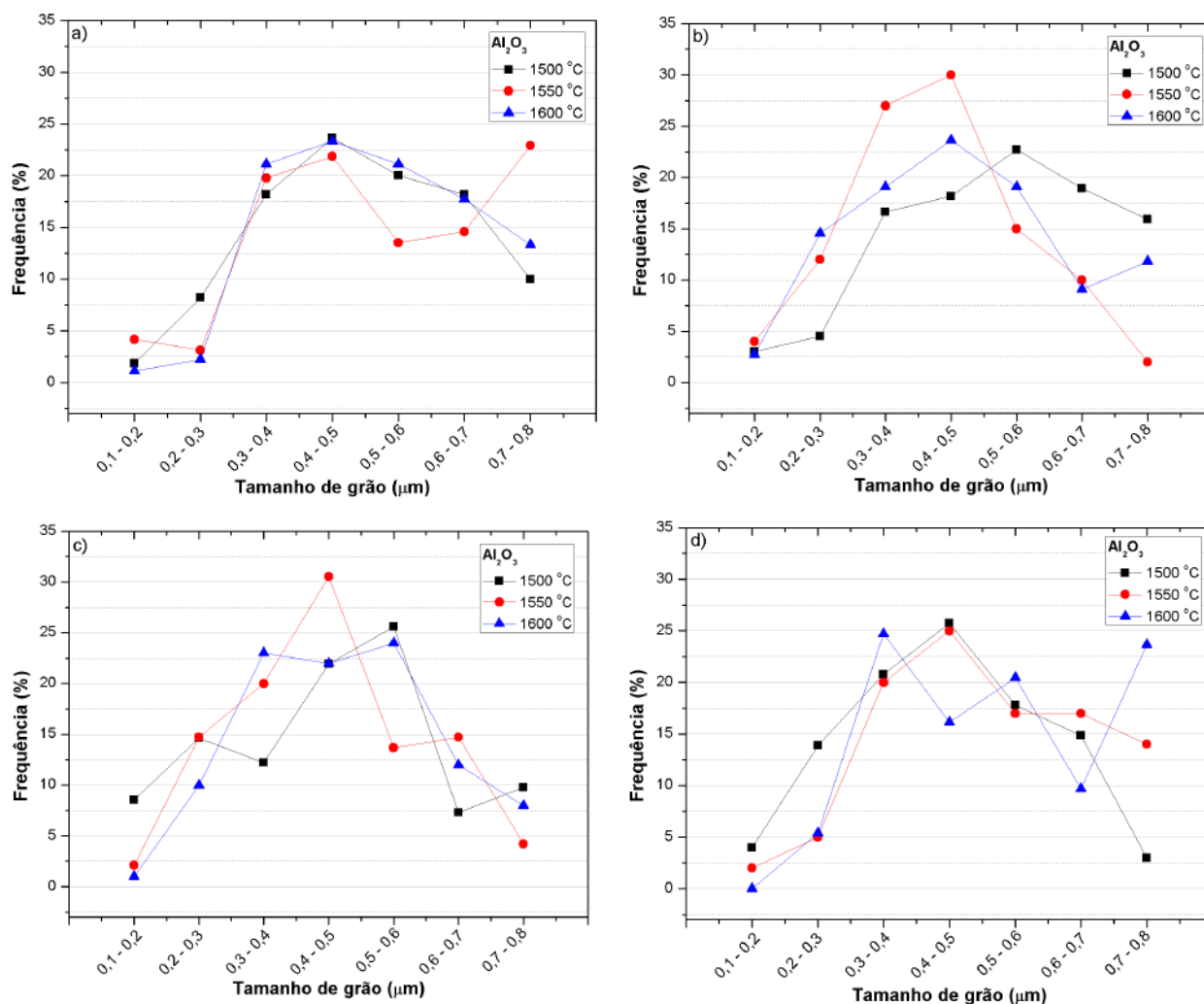


Figura 4.28 – Distribuição de tamanho de grão de alumina das amostras sinterizadas a) 0%, b) 1%, c) 5% e d) 10% de Y_2O_3 .

Para os compósitos de Ce - TZP/ Al_2O_3 sem aditivo e com 1% de Y_2O_3 em todas as condições de sinterização analisadas a distribuição de tamanho de grão se manteve entre 0,1 a 3,3 μm , com aumento na frequência de grãos cúbicos conforme o aumento da temperatura. Por outro lado as amostras com 5 e 10% de Y_2O_3 exibiram uma distribuição de tamanho de grão com crescimento considerável, da ordem de 0,1 a 4,9 μm , onde houve um espalhamento de tamanhos em face das diferentes temperaturas de sinterização exceto para a amostra com 5% de dopante sinterizada a 1.550 °C.

Quantitativamente, a literatura indica que o tamanho de grão crítico da zircônia fica próximo de 1 - 1,2 μm , podendo ser prejudicial para as propriedades mecânicas do material (95) (96) (97). Basu, Vleugels e Biest(98) indicaram que o aumento do tamanho de grão pode estar relacionado à redução da energia livre nos contornos de grão que por consequência reduz a metaestabilidade da fase t - ZrO_2 . De acordo com os autores essa mudança na estabilidade da fase faz os grãos se transformarem induzindo consecutivamente a transformação dos grãos vizinhos de modo autocatalítico, onde a transformação do grão

se dá pelo campo de tensões propagado por um grão próximo e não obrigatoriamente pelo campo de tensões da propagação de uma trinca, o que resulta em uma zona de transformação mais efetiva.

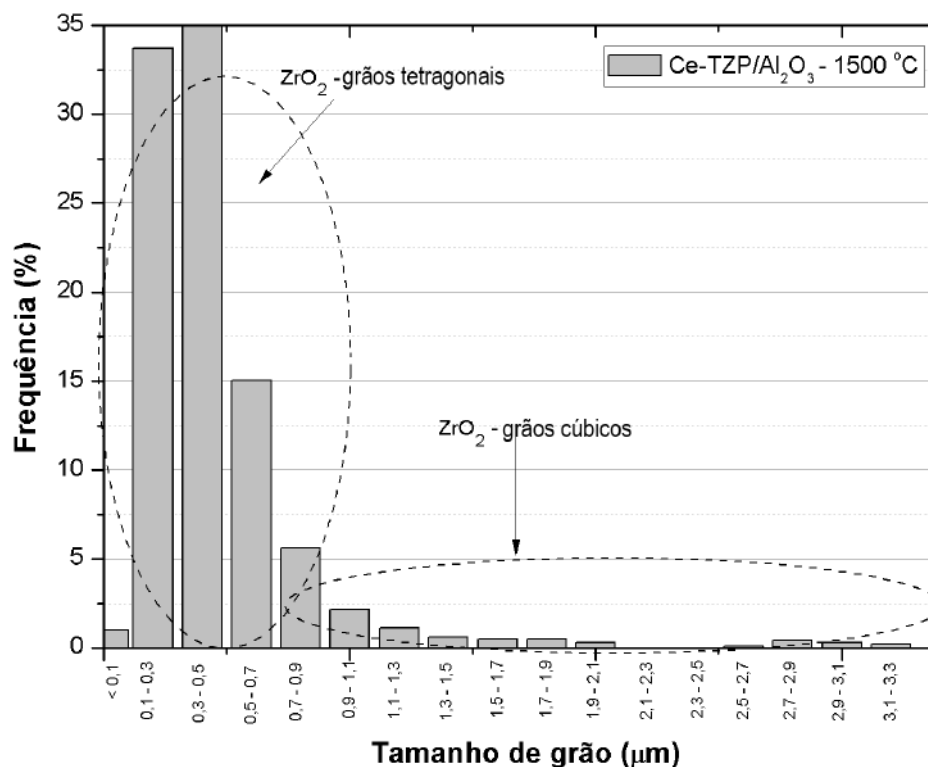


Figura 4.29 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 sinterizada a 1.500 °C.

Levando em consideração que o crescimento de grão aumenta em função da quantidade de Y_2O_3 (99, 100), é aceitável que os corpos de prova dopados com 5 e 10% de Y_2O_3 apresentem um tamanho médio de grão maior que as sem aditivo e dopadas com 1%. Allemann et al.(100) e Matsui et al.(99) mediram um tamanho de grão 30 vezes maior para c - ZrO_2 em relação a t - ZrO_2 . Logo, esse comportamento pode ser relacionado à difusidade da ítria nos contornos de grão e a variação entre os coeficientes de crescimento de grão, tendendo a proporcionar um aumento de grãos referente à fase rica em Y_2O_3 (99, 101, 102).

Na pesquisa de Alves et al.(72) os autores observaram que conforme aumentavam a temperatura de sinterização dos compósitos com maior aditivção (Y_2O_3) houve um aumento significativo no tamanho médio de grão $0,62\mu\text{m}$ (1.475 °C) para $2,32\mu\text{m}$ (1.600 °C). Allemann et al.(100) estudaram o crescimento dos grãos de fase c - ZrO_2 conforme o teor de Y_2O_3 do pó inicial, onde obtiveram ambas as fases cúbica e tetragonal com tamanho de grão da ordem de 0,5 a $4,0\mu\text{m}$.

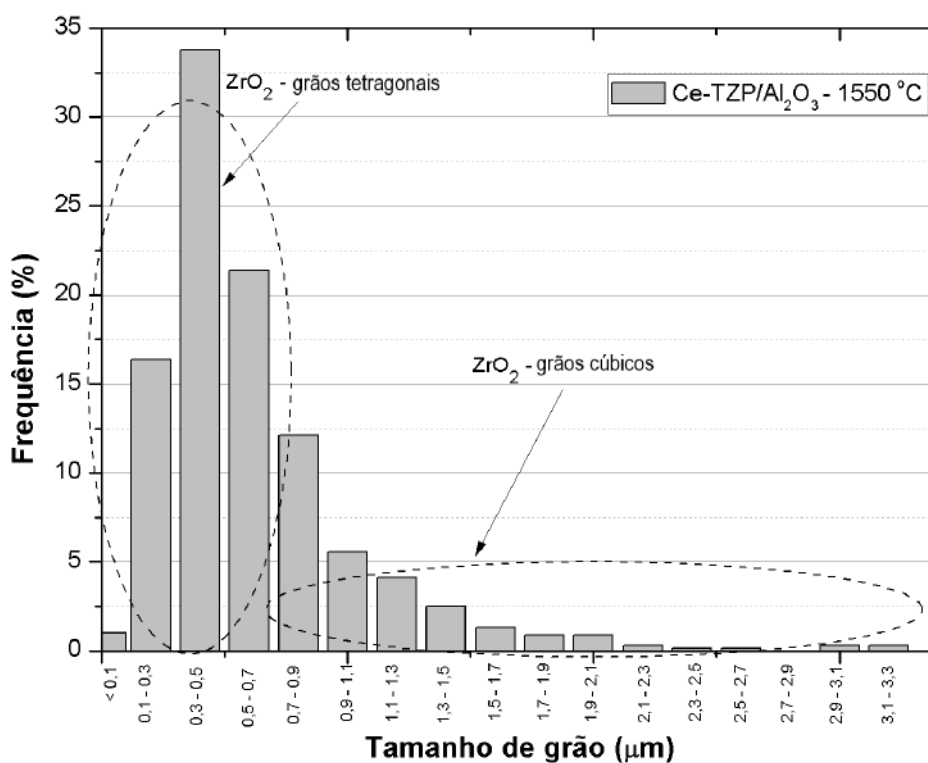


Figura 4.30 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostras de Ce - TZP/Al₂O₃ sinterizada a 1.550 °C.

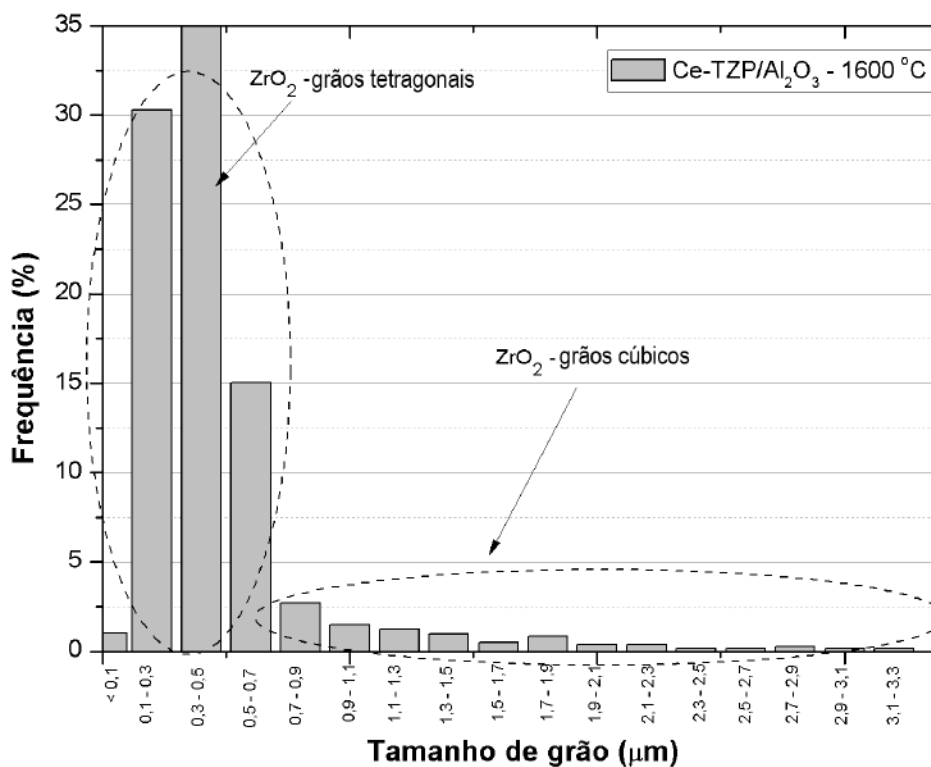


Figura 4.31 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostras de Ce - TZP/Al₂O₃ sinterizada a 1.600 °C.

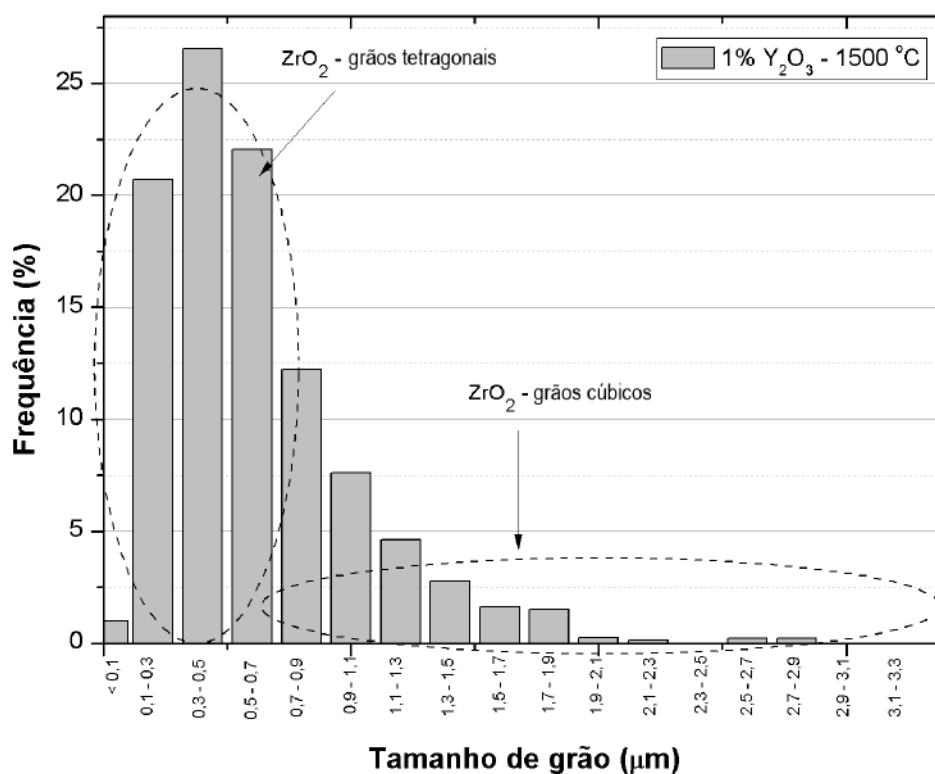


Figura 4.32 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ + 1%Y₂O₃ sinterizada a 1.500 °C.

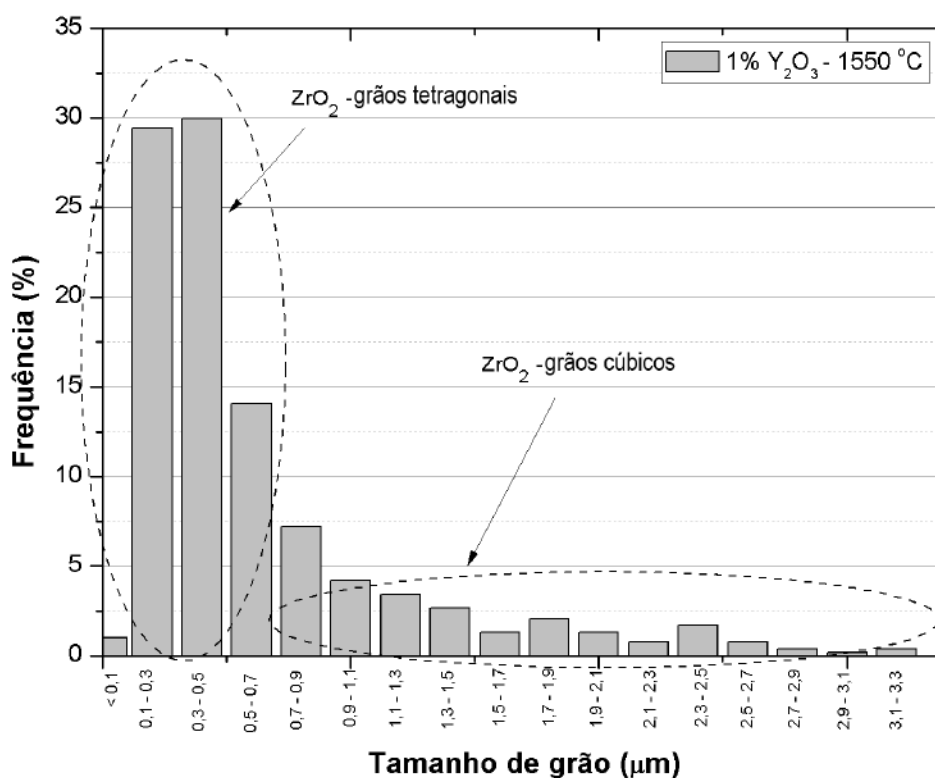


Figura 4.33 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ + 1%Y₂O₃ sinterizada a 1.550 °C.

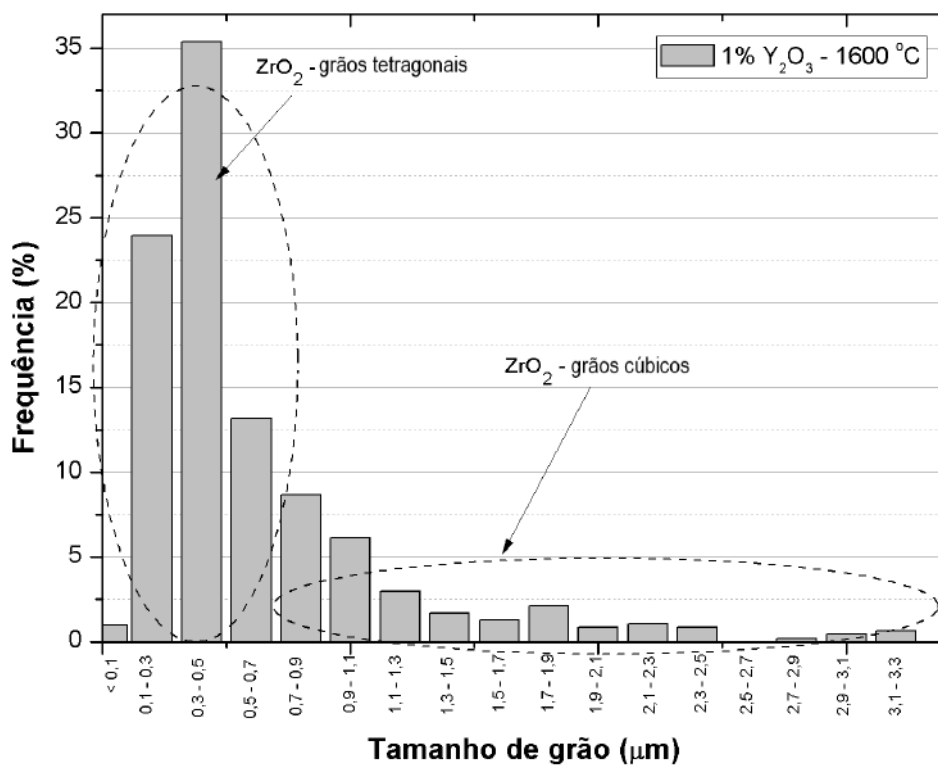


Figura 4.34 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 1% Y_2O_3 sinterizada a 1.600 °C.

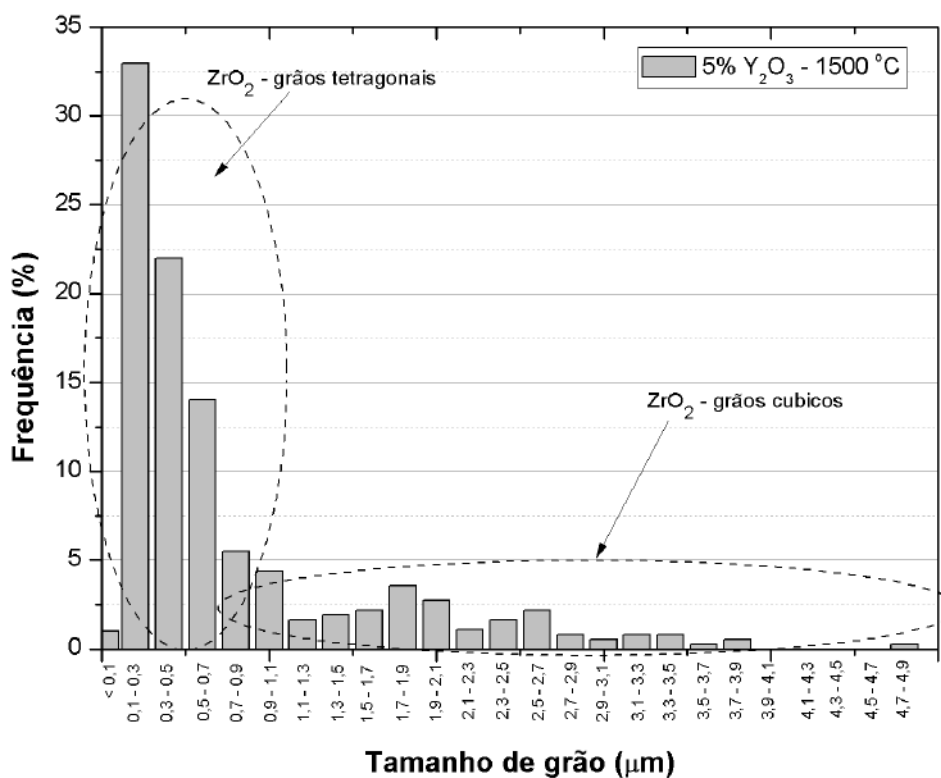


Figura 4.35 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 5% Y_2O_3 sinterizada a 1.500 °C.

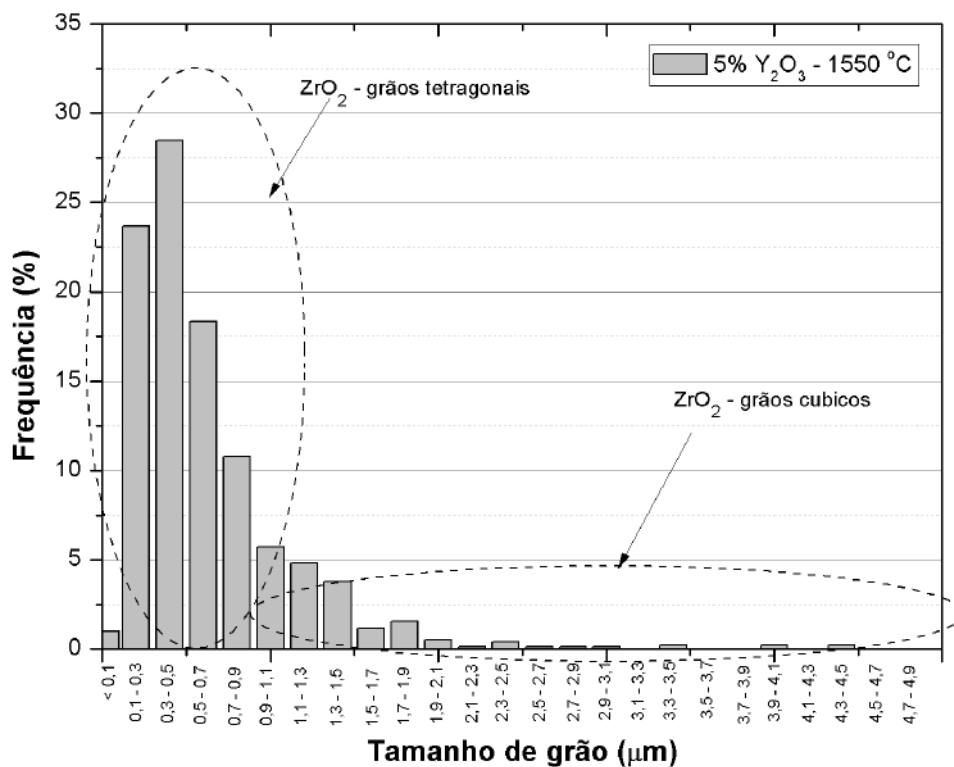


Figura 4.36 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ + 5%Y₂O₃ sinterizada a 1.550 °C.

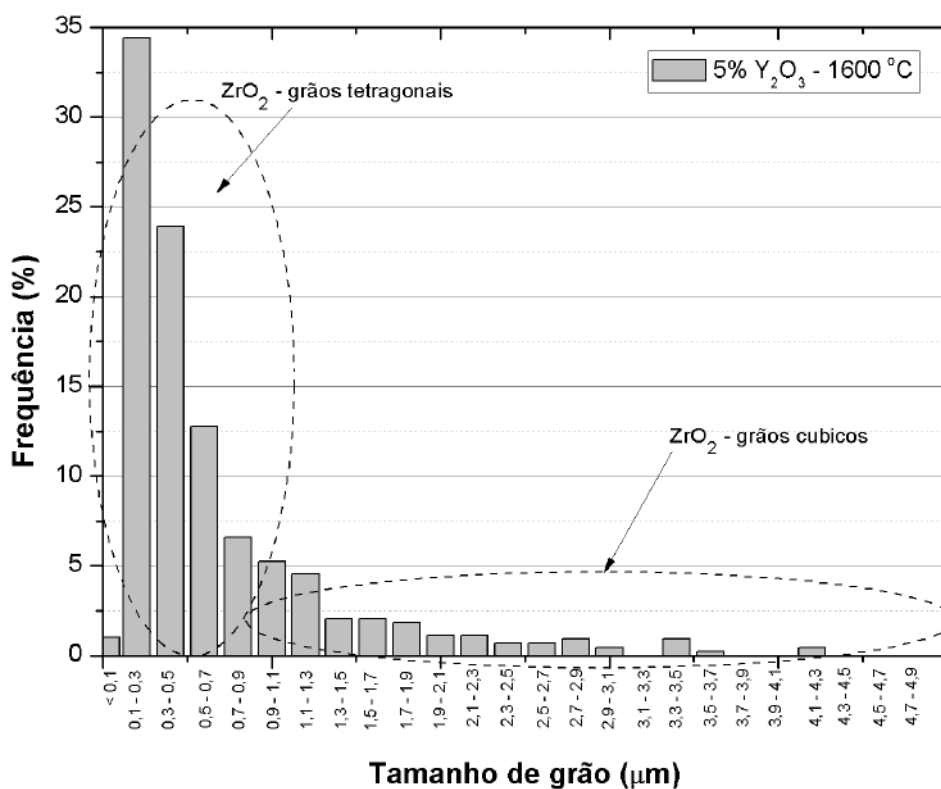


Figura 4.37 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ + 5%Y₂O₃ sinterizada a 1.600 °C.

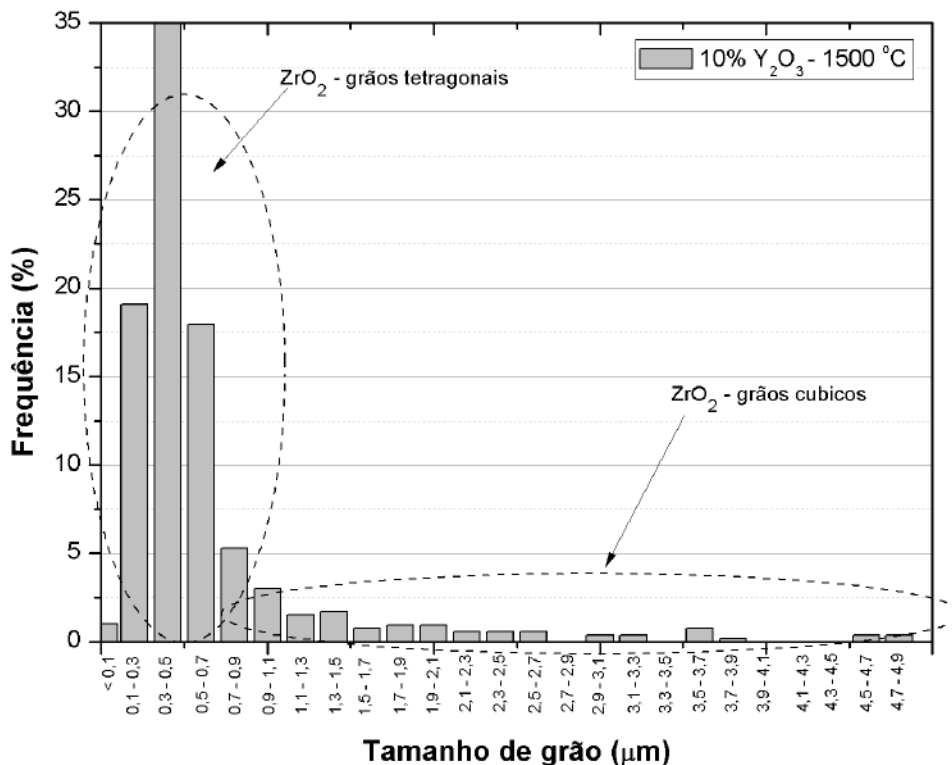


Figura 4.38 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ + 10%Y₂O₃ sinterizada a 1.500 °C.

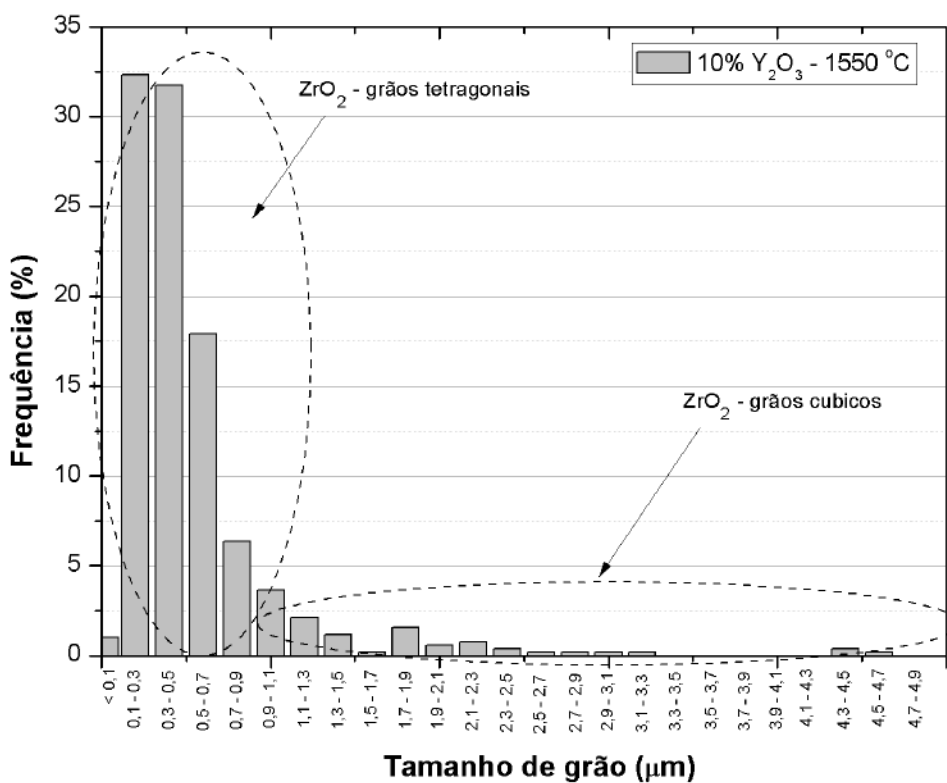


Figura 4.39 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ + 10%Y₂O₃ sinterizada a 1.550 °C.

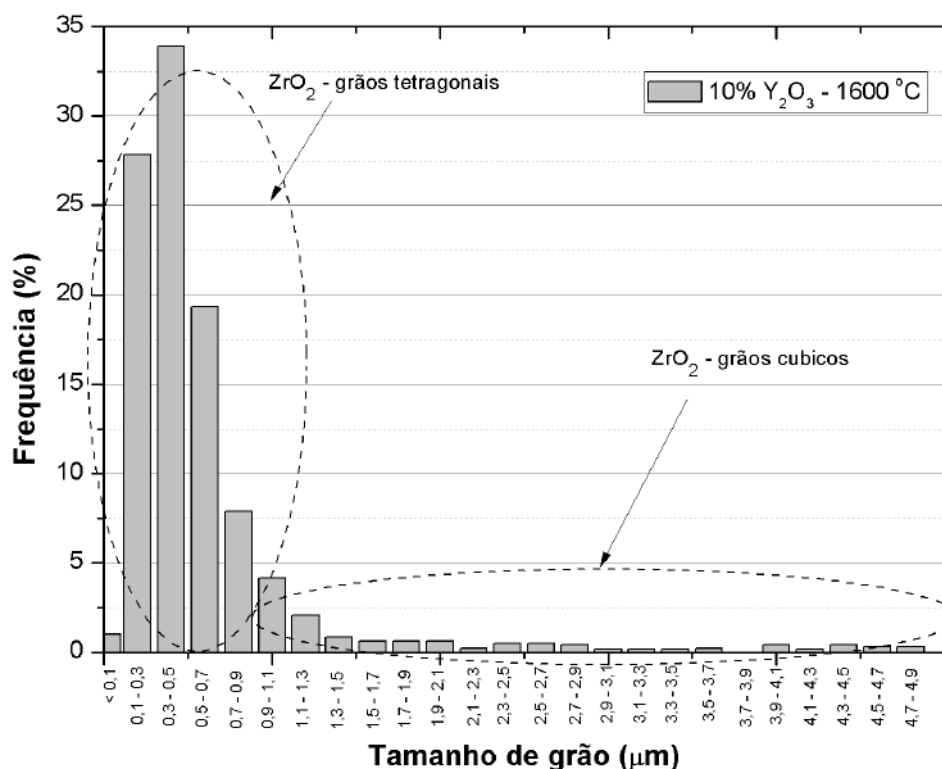


Figura 4.40 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 10% Y_2O_3 sinterizada a 1.600 °C.

4.2.4 Densidade e porosidade

De acordo com a literatura, os resultados de densidade influenciam a dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura dos materiais. Dessa forma, amostras cerâmicas com maior densidade relativa geralmente apresentam melhores propriedades mecânicas. Os poros permitem a difusão da umidade para as camadas mais profundas do material, onde atuam como concentradores de tensão (42, 103, 104). Logo, obter uma boa densificação é fundamental para garantir boas propriedades ao material sinterizado.

Os resultados de densidade dos corpos de prova sinterizadas foram obtidos através do princípio de Arquimedes e são exibidos na figura 4.41 e na tabela C.3 são apresentadas as densidades calculadas pelo ensaio de Arquimedes.

Os corpos de prova dessa pesquisa, aditivados com 1 e 10% de Y_2O_3 apresentaram melhores resultados de densificação, por volta de 96%, no entanto os com 0 e 5% exibiram valores baixos de densificação, aproximadamente 88% e 70%, esses valores estão relacionados as densidades teóricas das misturas dos pós de partida (tabela 3.4).

Inokoshi et al.(105) estudaram amostras de zircônia comercial contendo alumina, com temperaturas de sinterização de 1.450, 1.550 e 1.650 °C com tempos de patamares de 1, 2 e 4 horas, observaram que a densidade relativa diminui em função da temperatura de sinterização. Os autores utilizaram como justificativa o fenômeno descrito por Lange(106),

onde foi relacionada a densificação com o crescimento de grão ou até mesmo pelo aumento da fase cúbica e monoclinica de menor densidade devido a transformação de fase.

As densidades encontradas são semelhantes aos resultados da pesquisa de Naga et al.(67) que utilizou um compósito de Alumina/YAG/Ceria, obtendo valores entre 86 e 98%. Os resultados também podem ser comparados aos da pesquisa de Naga et al.(107) onde foi estudado um compósito de ZrO_2/Al_2O_3 dopado com $Y_2O_3-CeO_2$, com resultados que ficaram entre 2,8 e 5 g/cm³. Além disso, os valores de densidade são comparáveis aos apresentados na tabela 2.5, onde foram estudados compósitos com matriz de zircônia. Ambos os autores utilizaram parâmetros de sinterização iguais ao dessa pesquisa.

Com o objetivo de verificar as variações na densidade, os dados obtidos pelo princípio de Arquimedes foram aplicados na análise de variância ANOVA e teste de Tukey (tabelas 4.5 e 4.6). De acordo com o teste de Tukey foi possível comparar as médias de densificação dos materiais e constatar que os grupos G0, G1 e G10 possuem similaridade estatística, além de confirmar que o grupo G5 apresenta menor densificação.

Na figura 4.42 é mostrada a porosidade aparente (Pa) em função da temperatura de sinterização das amostras aditivadas com 0, 1, 5 e 10% de Y_2O_3 . Observa-se que as amostras 0% a 1.500 °C (7,60%) apresentaram maior porosidade aparente média diferentemente das outras temperaturas, enquanto nas com 1% não obtiveram grandes variações na porosidade aparente média em relação às diferentes temperaturas de sinterização. Nas amostras com 10% as que apresentaram maior porosidade foram as sinterizadas a 1.550 °C, com média igual a 5,63%. As amostras com 5% de Y_2O_3 foram as que obtiveram os menores valores de porosidade aparente. A análise de variância (tabelas C.4 e C.5) constatou que todos os grupos apresentaram semelhança estatística.

Tabela 4.5 – ANOVA para densificação do material sinterizado.

Causas de variação	GL	SQ	QM	Valor F
Tratamentos	3	2.556,7	5,4750	24,58
Resíduo	20	693,4	0,2638	
Total	23	3.250,1		

Tabela 4.6 – Teste de Tukey para densificação do material sinterizado.

Diferença das médias		Comparação das médias
G0 – G1	7,22	A - A
G0 – G5	-18,37	A - B
G0 – G10	6,48	A - A
G1 – G5	-25,59	A - B
G1 – G10	-0,73	A - A
G5 – G10	24,88	B - A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes

Médias: G0 = 88,49±5,20 / G1 = 95,71±2,27 / G5 = 70,12±10,19 / G10 = 94,97±1,66

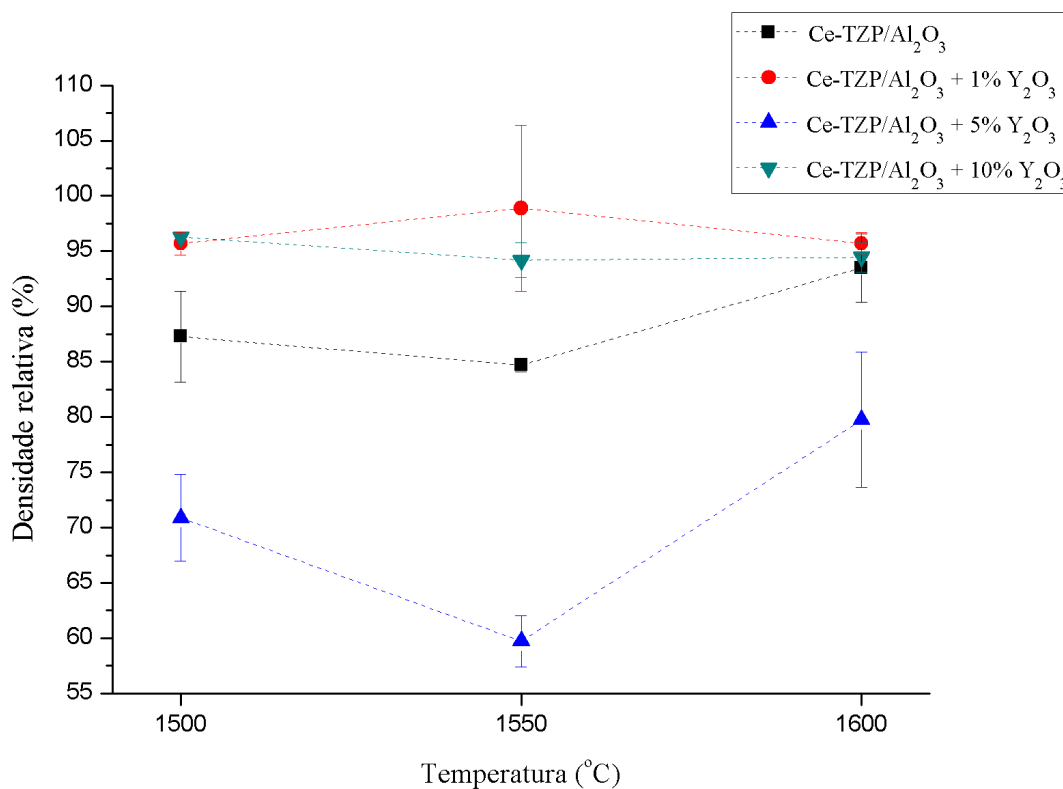


Figura 4.41 – Densidade relativa das amostras sinterizadas.

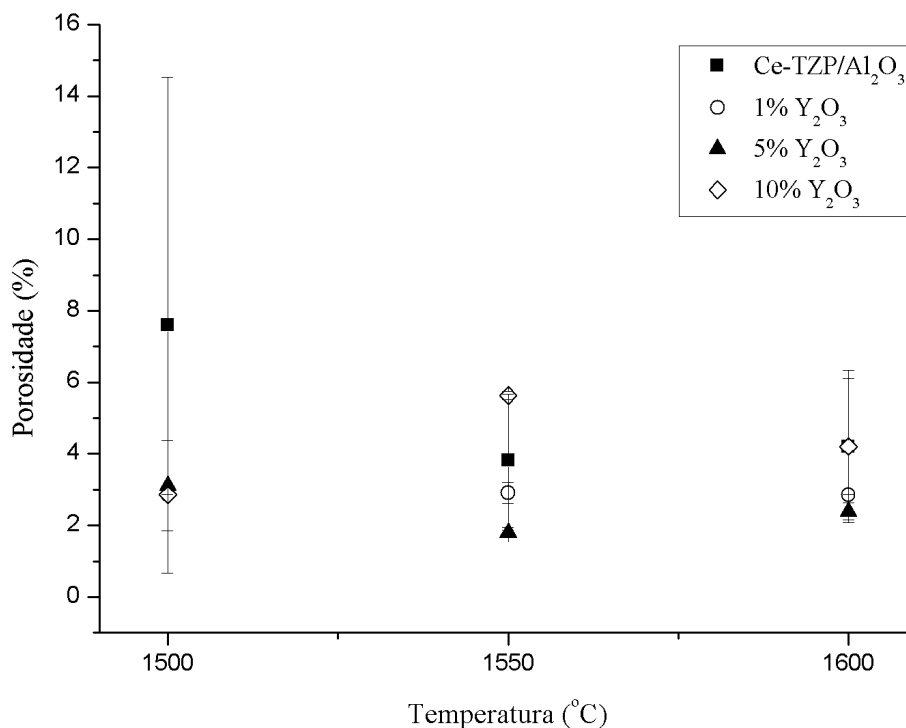


Figura 4.42 – Dados de porosidade das amostras sinterizadas.

4.2.5 Retração e perda de massa

Na tabela C.6 são mostrados os valores percentuais de retração de espessura, diâmetro, volumétrica e perda de massa. As figuras 4.43 a 4.45 apresentam a variação de retração e perda de massa em diferentes temperaturas das amostras aditivadas com 0, 1, 5, e 10% de Y₂O₃.

A retração de espessura das amostras de Ce-TZP/AL₂O₃ ficou entre 16 e 18,6% e as com 1% de Y₂O₃ se mantiveram entre 12,8 e 17%. Nas amostras com 5 e 10% a retração de espessura se manteve quase linear, entre 18 e 19%, independente das temperaturas de sinterização. A análise de variância e o teste de Tukey revelaram que apenas os grupos contendo 5 e 10% de dopante possuem similaridade estatística.

A retração de diâmetro dos corpos de prova, sinterizados nas três condições foi semelhante, uma vez que os valores se mantiveram entre 18 e 19% em todos os grupos. Na análise de variância e teste de Tukey apresentada nas tabelas C.9 e C.10 foi constatado que todas as amostras possuem retração de diâmetro estatisticamente iguais.

Logo, esses índices de retração podem estar associados ao processo inicial da sinterização onde ocorre o rearranjo das partículas, eliminando os poros presentes no corpo de prova, levando a uma boa densificação.

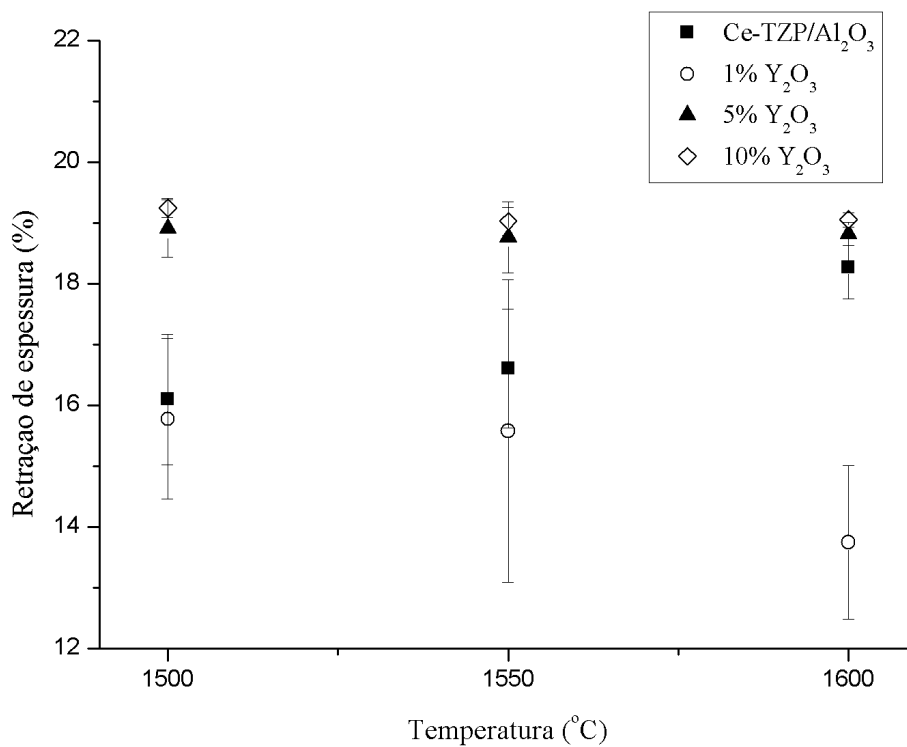


Figura 4.43 – Retração de espessura das amostras sinterizadas.

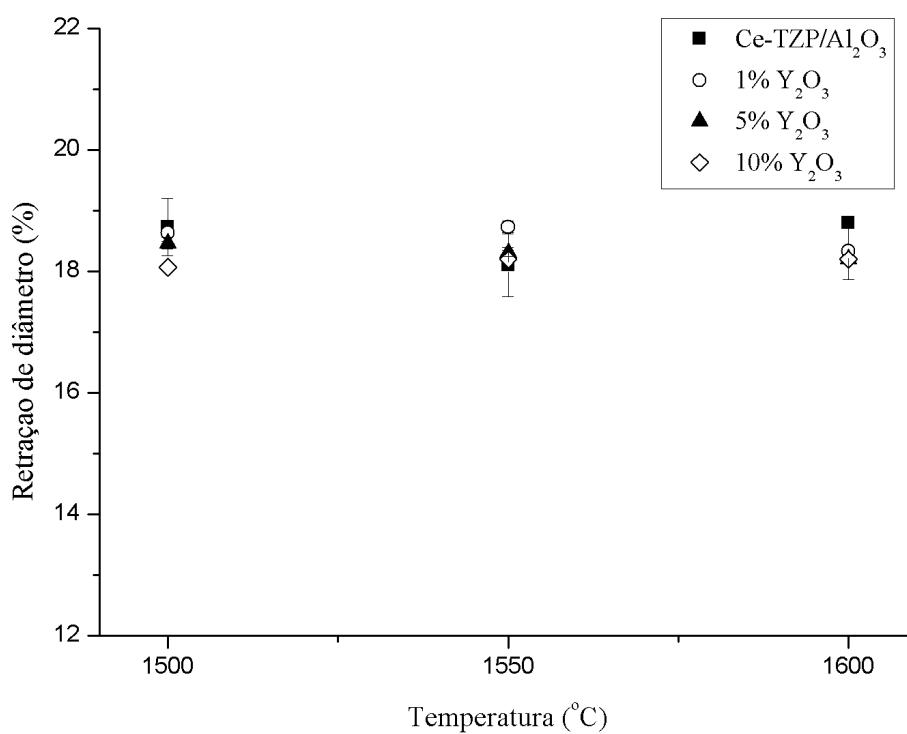


Figura 4.44 – Retração de diâmetro das amostras sinterizadas.

Os valores de retração linear encontrados são semelhantes aos observados na literatura nas amostras sinterizadas à 1.500 e 1.600 °C (tabela 2.6). Campos e Alves(39) estudaram um compósito de Al_2O_3 e ZrO_2 dopada com CeO_2 e obtiveram resultados entre 17 e 19% e para os corpos de prova compostos apenas de ZrO_2 e CeO_2 entre 14 e 22%. Os resultados também são comparáveis com Moraes et al.(64) que estudou um compósito de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e obteve valores em torno de 17 e 25%.

Todas as amostras obtiveram uma perda de massa similar, que ficou entre 4 e 6%. Portanto, como foi utilizada uma quantidade de 4% em peso de ligante que tem volatilização a 500 °C, os valores de perda de massa se devem a evaporação do ligante durante a sinterização. A análise estatística (tabelas C.11 e C.12) confirmou que existe similaridade estatística entre os grupos G0 - G1 e G5 - G10.

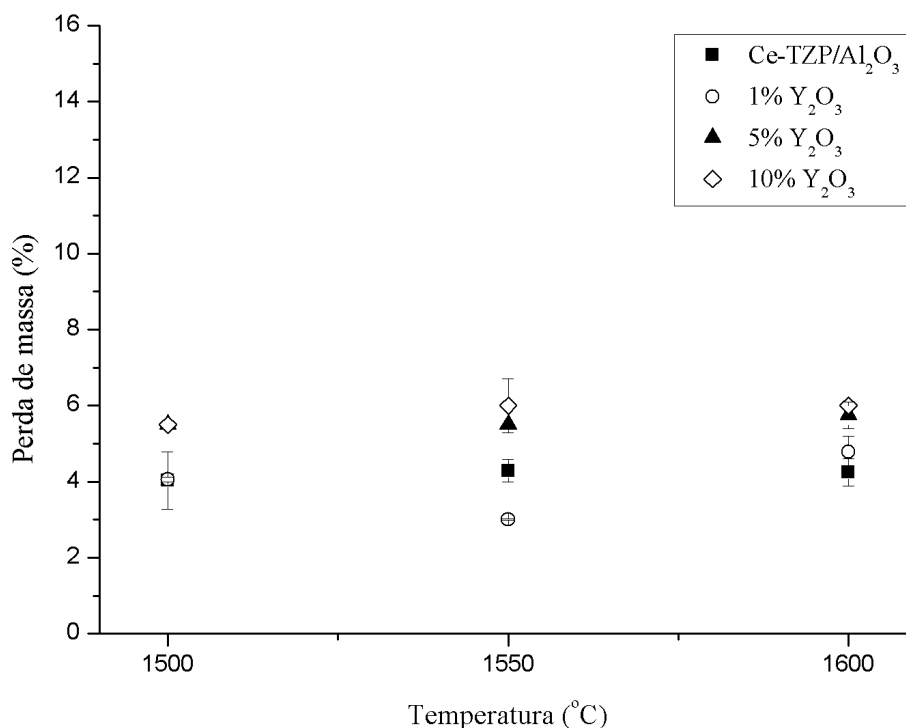


Figura 4.45 – Perda de massa das amostras sinterizadas.

4.2.6 Caracterizações das propriedades mecânicas

4.2.6.1 Dureza

Nas figuras 4.46 e 4.47 e no apêndice D são apresentados os valores de dureza obtidos de cada composição e temperatura, com aplicação das cargas de 0,5 kgf por 15 s e 10 kgf por 99 s. As durezas encontradas provavelmente estão relacionados a densificação

das amostras, a configuração cristalográfica e microestrutural dos compósitos, após a sinterização, assim como a porosidade aparente que variou entre 2 e 8%.

Os valores médios de dureza Vickers, para carga de 10 kgf, foram da ordem de $11,95 \pm 0,079$ GPa (Ce-TZP/ Al_2O_3), $12,21 \pm 0,089$ GPa (1% Y_2O_3), $11,48 \pm 0,21$ GPa (5% Y_2O_3) e $10,74 \pm 0,50$ GPa (10% Y_2O_3). O teste de Tukey para a carga de 10 kgf confirmou que apenas os grupos G0 e G1 possuem similaridade estatística.

No entanto, levando em consideração o efeito do tamanho de indentação, os valores médios de dureza para carga de 0,5 kgf se mantiveram na faixa de $12,75 \pm 0,37$ GPa (Ce-TZP/ Al_2O_3), $12,96 \pm 0,35$ GPa (1% Y_2O_3), $13,11 \pm 0,85$ GPa (5% Y_2O_3) e $12,75 \pm 0,73$ GPa (10% Y_2O_3). O teste de Tukey confirmou que todos os grupos são estatisticamente parecidos, já que com uma carga baixa os resultados não obtiveram grandes variações.

Ambos resultados ficaram próximos ao relatado pelo fabricante (tabela 3.3). Os dados encontrados para o compósito estudado foram próximos aos encontrados por Cutler et al.(68) ($11,5 \pm 0,9$), Nawa et al.(14) ($8,5 \pm 0,2$ / $11,0 \pm 0,3$) e Maleki et al.(16) ($7,83 \pm 0,13$ / $11,0 \pm 0,2$), onde foram estudados compósitos de Ce-TZP com 15 a 30% de Al_2O_3 . Os resultados também são comparáveis com a tabela 2.7.

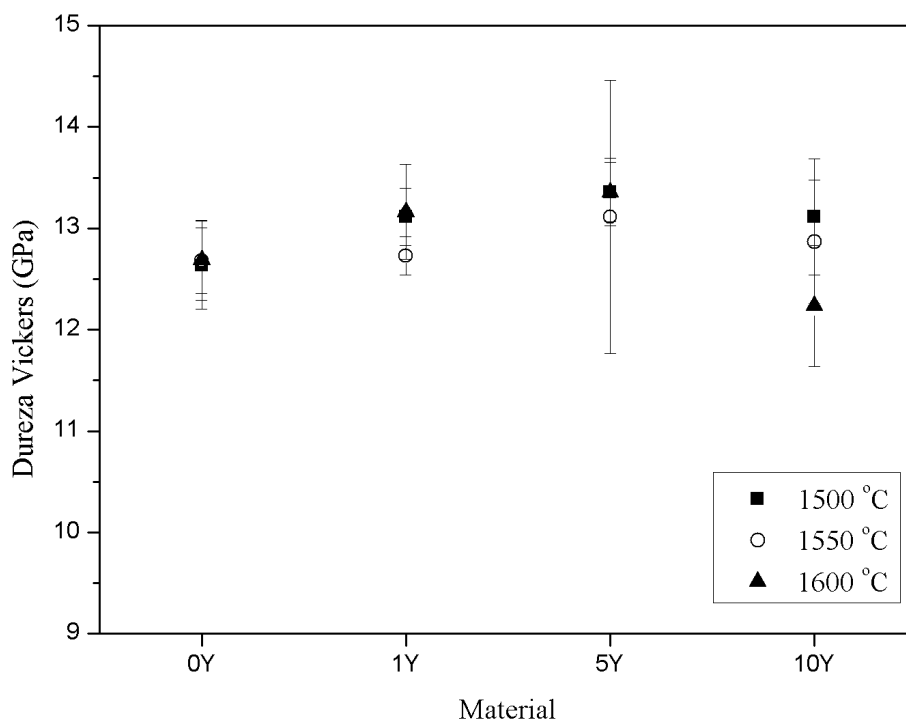


Figura 4.46 – Dureza por microindentação Vickers com 0,5 kgf.

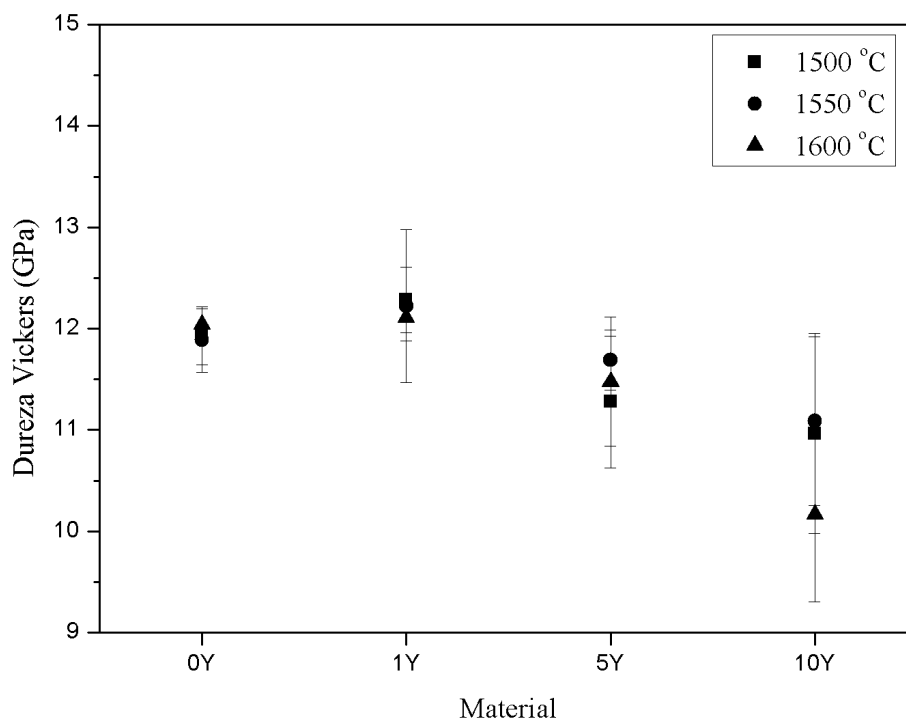


Figura 4.47 – Dureza por microindentação Vickers com 10 kgf.

4.2.6.2 Tenacidade à fratura

Na figura 4.48 e na tabela D.7 são mostrados os valores de tenacidade à fratura das amostras sinterizadas. Como foi observado, nas análises de difração de raios X, a utilização do Y_2O_3 induziu a formação de ZrO_2 (c) além da formação da fase ZrO_2 (t) pela estabilização com CeO_2 o que manteve a quantidade de Al_2O_3 inalterada. Essa configuração microestrutural aliada a densificação (tabela C.3) permitiu a obtenção de elevados valores de tenacidade à fratura da ordem de $11,03 \pm 1,46 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (Ce-TZP/ Al_2O_3), $10,57 \pm 1,44 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (1% Y_2O_3), $7,77 \pm 0,25 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (5% Y_2O_3) e $5,60 \pm 0,20 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (10% Y_2O_3), os dados encontrados são compatíveis com a literatura (tabela 2.7). Tendo em vista a microestrutura dos compósitos, é possível observar nas figuras 4.47 e 4.48 que conforme aumenta-se a quantidade de dopante (Y_2O_3) ocorre uma diminuição gradual da dureza e tenacidade à fratura.

Visto que, a zircônia tetragonal possui maior competência de tenacificação do que zircônia cúbica em virtude do menor tamanho de grão. Esse mecanismo é conhecido como tenacificação por transformação de fase $t \rightarrow m$ e quando ocorre a expansão cria zonas de compressão com o aumento de volume de 3 a 5% ao redor da trinca dificultando sua propagação, além disso, a expansão volumétrica forma microtrincas ao redor dos grãos dissipando a energia da trinca inicial (5, 11, 108).

Esse mecanismo se torna mais relevante quando utiliza-se CeO_2 ao contrário do Y_2O_3 , pois a zona de blindagem na ponta trinca é maior, impedindo a propagação da mesma, ajudando o material a obter um travamento na ponta da trinca e conseqüentemente uma elevada tenacidade à fratura (5, 109, 110, 111). Além do mecanismo de tenacificação por transformação de fase $t \rightarrow m$, outro mecanismo que deve ser considerado é o de deflexão de trincas devido a existência de grãos de Al_2O_3 nas junções triplas dos grãos de zircônia (112), como foi possível observar nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, que atuam como mecanismo secundário e espontâneo da tenacificação do material, já que a trinca percorre os contornos de grão.

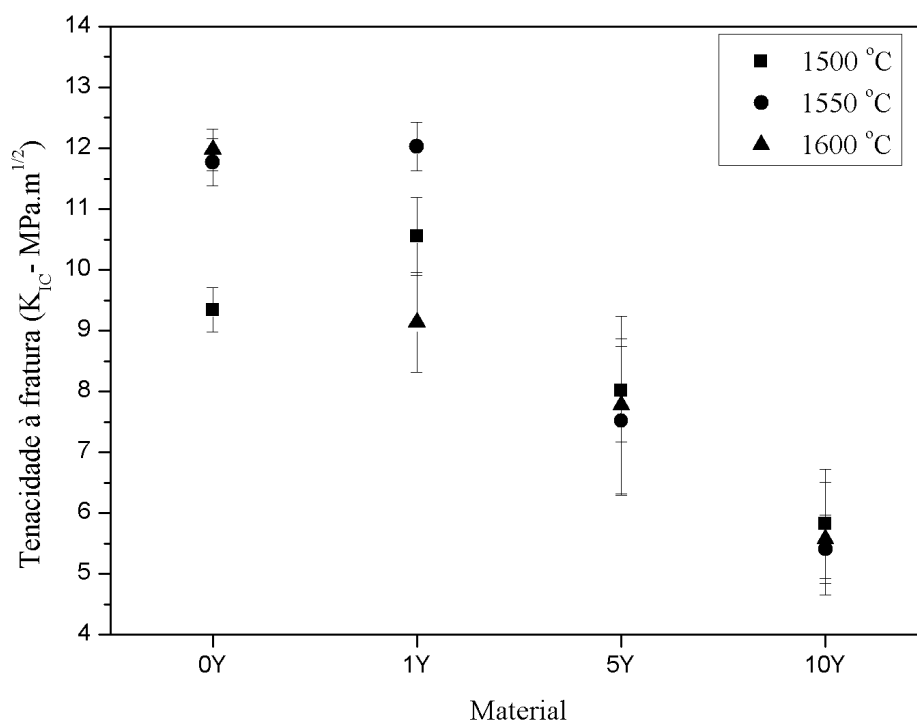


Figura 4.48 – Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas.

5 CONCLUSÃO

O estudo em questão teve por objetivo investigar a influência do percentual de Y_2O_3 (1, 5 e 10%) na sinterização do pó comercial de Ce-TZP/ Al_2O_3 . Levando em consideração as propriedades físicas (Princípio de Arquimedes), mecânicas (dureza Vickers e tenacidade à fratura) e microestruturais (DRX e MEV).

As análises realizadas nos pós de partida foram satisfatórias e apresentaram valores coerentes com aquelas dos fabricantes.

Conforme observado pela análise de difração de raio X e Rietveld, foram encontradas as fases ZrO_2 (t), ZrO_2 (c) e Al_2O_3 em todos os compósitos e para os de Ce-TZP/ Al_2O_3 e dopados com 1% foram identificadas pequenas quantidades de ZrO_2 (m). De acordo com a literatura, a fase formada pela reação dos óxidos de ZrO_2 (m) e Y_2O_3 era esperada, levando em consideração que o pó de partida apresenta-se majoritariamente na fase ZrO_2 (m).

Os espectros de Raman mostraram que, com o aumento da quantidade de Y_2O_3 , ocorreu um deslocamento na banda onde foi identificada a fase ZrO_2 (c) além de um achatamento para as amostras que receberam 10% Y_2O_3 .

As amostras de Ce-TZP/ Al_2O_3 obtiveram densidades percentuais entre 83% e 96,5%. Aquelas dopadas com 5% Y_2O_3 tiveram os valores mais baixos de densificação, da ordem de 70%. Por outro lado, as que continham 1 e 10% em peso de Y_2O_3 atingiram valores de densidade acima de 92%.

Os dados de retração linear demonstraram comportamento semelhante, variando entre 12 e 20% para espessura e 18 e 19% para diâmetro, independentemente da temperatura de sinterização e/ou quantidade de dopante.

Os valores de perda de massa mostraram-se similares para todos os compósitos entre 4 e 6%. Ressaltando que foi utilizada uma quantidade de 4% de ligante, que possui fácil volatilização e evaporam a menos de 500 °C.

Os compósitos apresentaram microestruturas heterogêneas com uma matriz de zircônia, além de grãos de alumina dispersos uniformemente. Esses resultados corroboram com as fases cristalinas identificadas na análise de DRX.

A adição de Y_2O_3 na matriz do compósito de Ce-TZP/ Al_2O_3 causou, durante a sinterização, a formação de grãos de ZrO_2 (c), implicando na tenacidade à fratura dos compósitos dopados com 5 e 10%, no entanto, o compósito que foi dopado apenas com 1% obteve elevada tenacidade assim como o que não recebeu aditivo. Porém a adição de Y_2O_3 não afetou a dureza, que se manteve entre 10 e 12 GPa.

A análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey foram essenciais para a averiguação estatística dos resultados com uma significância de 95% precisão.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaio de flexão biaxial, utilizando prensagem isostática além da uniaxial, tendo em vista que as amostras produzidas nesta pesquisa para esse ensaio possuíam espessura fina tornando-as frágeis e quebradiças na remoção da matriz, agregado a dificuldade de prensagem do pó devido as quantidades de óxidos presentes na composição
- Fazer ensaio de degradação hidrotérmica para avaliar o comportamento mecânico
- Verificar as propriedades elétricas dos compósitos em função do teor de zircônia na fase cúbica
- Analisar as amostras utilizando EBSD no microscópio eletrônico de varredura para determinação das fases presentes nas amostras
- Realizar análise de fluorescência de raios X para determinar a composição do pó como recebido e das amostras sinterizadas
- Caracterizar os pós nanométricos e as amostras por MET
- Alterar método de processamento dos pós: não utilizar ligante e realizar mistura a seco

REFERÊNCIAS

- 1 LUO, D.; WANG, Y.; WANG, F.; CHENG, H.; ZHANG, B.; ZHU, Y. The influence of metal cover plates on ballistic performance of silicon carbide subjected to large-scale tungsten projectile. *Materials & Design*, Elsevier BV, v. 191, p. 108659, jun. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108659>>.
- 2 POPA, I.-D.; DOBRIȚA, F. Considerations on dop (depth of penetration) test for evaluation of ceramics materials used in ballistic protection. *ACTA Universitatis Cibi-niensis*, Walter de Gruyter GmbH, v. 69, n. 1, p. 162–166, dez. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/aucts-2017-0021>>.
- 3 ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A zircônia na odontologia restauradora. *Revista Brasileira de Odontologia*, p. 49–53, 2011.
- 4 LUGHI, V.; SERGO, V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials*, Elsevier BV, v. 26, n. 8, p. 807–820, ago. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.04.006>>.
- 5 BASU, B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. *International Materials Reviews*, Informa UK Limited, v. 50, n. 4, p. 239–256, ago. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/174328005x41113>>.
- 6 CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; VIRKAR, A. V.; CLARKE, D. R. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 92, n. 9, p. 1901–1920, set. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>>.
- 7 SATO, T.; SHIMADA, M. Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. *Journal of Materials Science*, Springer Science and Business Media LLC, v. 20, n. 11, p. 3988–3992, nov. 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf00552389>>.
- 8 SATO, T.; OHTAKI, S.; FUKUSHIMA, T.; ENDO, T.; SHIMADA, M. Mechanical properties and thermal stability of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals with diffused ceria in the surface. *MRS Proceedings*, Springer Science and Business Media LLC, v. 78, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/proc-78-147>>.
- 9 TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and vickers hardness of CeO₂-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (ce-TZP). *Journal of Materials Science*, Springer Science and Business Media LLC, v. 20, n. 4, p. 1178–1184, abr. 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf01026311>>.
- 10 TSUKUMA, K. Mechanical properties and thermal stability of ceo/sub 2/ containing tetragonal zirconia polycrystals. *Am. Ceram. Soc. Bull.; (United States)*. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/6648126>>.
- 11 STEVENS, R. *An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics*. New York: Twickenham Magnesium Electrum, 1986.

- 12 LANGE, F. F. Structural ceramics: A question of fabrication reliability. *Journal of Materials for Energy Systems*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 2, p. 107–113, set. 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf02833420>>.
- 13 ASADIRAD, M.; YOOZBASHIZADEH, H. Synthesis and characterization of ce-TZP/al₂O₃ nanocomposites prepared via aqueous combustion. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 514, p. 150–156, fev. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.029>>.
- 14 NAWA, M.; NAKAMOTO, S.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Tough and strong ce-TZP/alumina nanocomposites doped with titania. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 24, n. 7, p. 497–506, set. 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(97\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(97)00048-5)>.
- 15 MARRO, F.; MESTRA, A.; ANGLADA, M. Contact damage in a ce-TZP/al₂O₃ nanocomposite. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier BV, v. 31, n. 13, p. 2189–2197, nov. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.022>>.
- 16 MALEKI, M.; SHEIKH-AL-ESLAMIAN, S. M.; HASANI, E.; GHASEMI, A. Comparative study on the microstructure and mechanical behavior of monolithic ceramic and laminated composite of high strength 3y-TZP and high fracture toughness 12ce-TZP. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 776, p. 166–171, mar. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.255>>.
- 17 CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2018.
- 18 RASHAD, M.; BAIIOUMY, H. Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier BV, v. 195, n. 1-3, p. 178–185, jan. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.04.135>>.
- 19 MENDES, P. F. C. *Efeito da adição de Fe₂O₃ nas propriedades da zircônia estabilizada com Ítria*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, 2015.
- 20 HAN, Y.; ZHU, J. Surface science studies on the zirconia-based model catalysts. *Topics in Catalysis*, Springer Science and Business Media LLC, v. 56, n. 15-17, p. 1525–1541, jul. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11244-013-0156-5>>.
- 21 HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 83, n. 3, p. 461–487, dez. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>>.
- 22 MUÑOZ, M.; GALLEGO, S.; BELTRÁN, J.; CERDÁ, J. Adhesion at metal-ZrO₂ interfaces. *Surface Science Reports*, Elsevier BV, v. 61, n. 7, p. 303–344, set. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2006.03.002>>.
- 23 SANTOS, M. L. M. d. *Caracterização Estrutural e Eletrônica da Zircônia Pura e com Defeitos e Impurezas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo - Instituto de Física - Dpto. de Física dos Materiais e Mecânica, 2011.

- 24 TEUFER, G. The crystal structure of tetragonal ZrO₂. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 15, n. 11, p. 1187–1187, nov. 1962. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s0365110x62003114>>.
- 25 KISI, E. H.; HOWARD, C. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications, Ltd., v. 153-154, p. 1–36, fev. 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.153-154.1>>.
- 26 YASHIMA, M.; OHTAKE, K.; KAKIHANA, M.; ARASHI, H.; YOSHIMURA, M. Determination of tetragonal-cubic phase boundary of BY raman scattering. Elsevier BV, v. 57, n. 1, p. 17–24, jan. 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00085-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00085-2)>.
- 27 SMITH, D. K.; NEWKIRK, W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂) and its relation to the polymorphism of ZrO₂. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 18, n. 6, p. 983–991, jun. 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s0365110x65002402>>.
- 28 BELO, Y. D.; SONZA, Q. N.; BORBA, M.; BONA, A. D. Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica. *Cerâmica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 59, n. 352, p. 633–639, dez. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0366-69132013000400021>>.
- 29 NONO, D. A.; SILVA, E. F. da; NONO, M. do Carmo de A.; NETO, F. P.; MINEIRO, S. L. Comparative analysis of fracture toughness obtained by different techniques in alumina matrix - dispersed TZP zirconia composites. *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications, Ltd., v. 869, p. 46–51, ago. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.869.46>>.
- 30 EVANS, A. G.; HEUER, A. H. REVIEW-transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 63, n. 5-6, p. 241–248, maio 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10712.x>>.
- 31 GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic steel? *Nature*, v. 258, p. 703–704, 1975.
- 32 SILVA, M. V. d.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. *Cerâmica*, scielo, v. 60, p. 323 – 331, 09 2014. ISSN 0366-6913. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000300003&nrm=iso>.
- 33 GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; RINGER, S. P.; SWAIN, M. V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. part II. zirconia-based dental ceramics. *Dental Materials*, Elsevier BV, v. 20, n. 5, p. 449–456, jun. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dental.2003.05.002>>.
- 34 YILMAZ, H.; AYDIN, C.; GUL, B. E. Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Elsevier BV, v. 98, n. 2, p. 120–128, ago. 2007. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0022-3913\(07\)60045-6](https://doi.org/10.1016/s0022-3913(07)60045-6)>.

- 35 ADACHI, G. ya; IMANAKA, N. The binary rare earth oxides. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 98, n. 4, p. 1479–1514, jun. 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr940055h>>.
- 36 KILBOURN, B. T. *Cerium: A Guide to Its Role in Chemical Technology*. [S.l.]: Molycorp, 1992.
- 37 MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. *Química Nova*, FapUNIFESP (SciELO), v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000800035>>.
- 38 FERREIRA, R. *Síntese e Caracterização de Cerâmicas á base de Céria Duplamente Dopada*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, 2011.
- 39 CAMPOS, H. G.; ALVES, A. K. Efeito da adição de zircônia estabilizada com céria nas propriedades mecânicas de compósitos à base de alumina. *Estudos Tecnológicos em Engenharia*, UNISINOS - Universidade do Vale do Rio Dos Sinos, v. 11, n. 2, mar. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.4013/ete.2015.112.06>>.
- 40 ATTAOUI, H. E.; SAÂDAOUI, M.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G. Static and cyclic crack propagation in ce-TZP ceramics with different amounts of transformation toughening. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier BV, v. 27, n. 2-3, p. 483–486, jan. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.108>>.
- 41 ZHANG, F.; CHEN, C.-H.; HANSON, J. C.; ROBINSON, R. D.; HERMAN, I. P.; CHAN, S.-W. Phases in ceria-zirconia binary oxide (1-x)CeO₂-xZrO₂ nanoparticles: The effect of particle size. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 89, n. 3, p. 1028–1036, mar. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00788.x>>.
- 42 LIN, J.-D.; DUH, J.-G. Fracture toughness and hardness of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier BV, v. 78, n. 1, p. 253–261, fev. 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(02\)00327-9](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(02)00327-9)>.
- 43 AGUILA, F. C. D. *Procesado, sinterización, estabilidad y propiedades de materiales cerámicos de circona tetragonal en los sistemas ZrO₂-TiO₂-CeO₂ y ZrO₂-TiO₂-Y₂O₃*. Dissertação (Mestrado) — Universidad complutense de Madrid, 1998.
- 44 SHIRAI, T.; WATANABE, H.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders. *Ceramics Research Lab*, v. 9, p. 23–31, 01 2009.
- 45 PEELLEN, J. *Alumina : sintering and optical properties*. Technische Hogeschool Eindhoven, 1977. Disponível em: <[https://research.tue.nl/en/publications/alumina--sintering-and-optical-properties\(c1a11197-80be-46d8-85e3-9865a9b878ca\).html](https://research.tue.nl/en/publications/alumina--sintering-and-optical-properties(c1a11197-80be-46d8-85e3-9865a9b878ca).html)>.
- 46 AZA, A. D.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; SCHEHL, M.; TORRECILLAS, R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials*, Elsevier BV, v. 23, n. 3, p. 937–945, fev. 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00206-x](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00206-x)>.

- 47 NAGLIERI, V.; PALMERO, P.; MONTANARO, L.; CHEVALIER, J. Elaboration of alumina-zirconia composites: Role of the zirconia content on the microstructure and mechanical properties. *Materials*, MDPI AG, v. 6, n. 5, p. 2090–2102, maio 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma6052090>>.
- 48 BARTOLOMÉ, J. F.; PECHARROMÁN, C.; MOYA, J. S.; MARTÍN, A.; PASTOR, J. Y.; LLORCA, J. Percolative mechanism of sliding wear in alumina/zirconia composites. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier BV, v. 26, n. 13, p. 2619–2625, jan. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.05.008>>.
- 49 MAJI, A.; CHOUBEY, G. Microstructure and mechanical properties of alumina toughened zirconia (ATZ). *Materials Today: Proceedings*, Elsevier BV, v. 5, n. 2, p. 7457–7465, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.417>>.
- 50 CHRASKA, T.; NEUFUSSA, K.; DUBSKYA, J.; CTIBORA, P.; ROHAN, P. Fabrication of bulk nanocrystalline alumina-zirconia materials. *Ceramics International*, v. 34, n. 5, p. 1229–1236, 2008.
- 51 SANTOS, K. L. *Comportamento balístico de componente cerâmico à base de alumina $Al_2O_3 - Nb_2O_5 - Lif$ em blindagem multicamada*. 118 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, 2016.
- 52 REED, J. S. Principles of ceramics processing. Wiley New York, 1995.
- 53 ALBARO, J. L. A. Considerações técnicas e sua aplicação industrial parte ii: A compactação. *Cerâmica Industrial*, v. 5, p. 14–20, 2000.
- 54 RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. *Ceramics Science and Technology, Volume 3: Synthesis and Processing*. [S.l.: s.n.], 2011. ISBN 978-3-527-31157-6.
- 55 ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial parte v: descrição da etapa de prensagem. *Cerâmica Industrial*, v. 6, p. 26–32, 2001.
- 56 BARSOUM, M. W. *Fundamentals of ceramics*. New York, USA: Ed.Taylor & Francis, 2003.
- 57 SILVA, A. G. P. da; JÚNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 44, n. 290, p. 225–232, dez. 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0366-69131998000600004>>.
- 58 GOUVÊA, D. Influência das energias de superfície e interfaces de densificação durante a sinterização - um modelo geométrico. *Cerâmica*, p. 81–88, 2004.
- 59 BOCH, P.; NIÉPICE, J. C. *Ceramic Materials*. 1. ed. [S.l.]: Hermes Science Publication, 2001.
- 60 SHAW, N. J. Densification and a coarsening during solid state sintering of ceramic: A review of the models – i – densification pow. *Met. Int.*, p. 16–21, 1989.
- 61 RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2. ed. Rio de Janeiro: Taylor Print on Dema, 2003.

- 62 DA SILVA, A. G. P.; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida: uma análise crítica de sua aplicação. *Cerâmica*, Scielo, v. 44, p. 171 – 176, 10 1998. ISSN 0366-6913.
- 63 GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, v. 44, n. 1, p. 1–39, Jan 2009. ISSN 1573-4803.
- 64 MORAES, M. C. C. de Sá e Benevides de; ELIAS, C. N.; FILHO, J. D.; OLIVEIRA, L. G. de. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. *Materials Research*, FapUNIFESP (SciELO), v. 7, n. 4, p. 643–649, dez. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s1516-14392004000400021>>.
- 65 SILVA, K. L. *Obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia para aplicação como biomaterial*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- 66 CASELLAS, D.; NAGL, M.; LLANES, L.; ANGLADA, M. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier BV, v. 143-144, p. 148–152, dez. 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0924-0136\(03\)00396-0](https://doi.org/10.1016/s0924-0136(03)00396-0)>.
- 67 NAGA, S.; HASSAN, A.; EL-MAGHRABY, H.; AWAAD, M. Characterization of physico- mechanical properties of alumina/YAG/ceria composites. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 45, n. 2, p. 1634–1640, fev. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.040>>.
- 68 CUTLER, R. A.; MAYHEW, R. J.; PRETTYMAN, K. M.; VIRKAR, A. V. High-toughness ce-TZP/al₂o₃ ceramics with improved hardness and strength. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 74, n. 1, p. 179–186, jan. 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07315.x>>.
- 69 TSAI, J.-F.; CHON, U.; RAMACHANDRAN, N.; SHETTY, D. K. Transformation plasticity and toughening in CeO₂-partially-stabilized zirconia-alumina (ce-TZP/al₂o₃) composites doped with MnO. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 75, n. 5, p. 1229–1238, maio 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05562.x>>.
- 70 TAKANO, T.; TASAKA, A.; YOSHINARI, M.; SAKURAI, K. Fatigue strength of ce-TZP/al₂o₃ nanocomposite with different surfaces. *Journal of Dental Research*, SAGE Publications, v. 91, n. 8, p. 800–804, jun. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/0022034512452277>>.
- 71 ZHANG, Y.; SHU, Y.; LI, W.; JIANG, S.; CAO, W.; WU, Z.; WANG, K. Effect of MgO doping on properties of low zirconium content ce-TZP/al₂o₃ as a joint replacement material. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 43, n. 2, p. 2807–2814, fev. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.122>>.
- 72 ALVES, M. F. R. P.; RIBEIRO, S.; SUZUKI, P. A.; STRECKER, K.; SANTOS, C. dos. Effect of fe₂o₃ addition and sintering temperature on mechanical properties and translucence of zirconia dental ceramics with different y₂o₃ content. *Materials Research*, FapUNIFESP (SciELO), v. 24, n. 2, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2020-0402>>.

- 73 PALMEIRA, A. A.; CANGANI, M. P.; JR, D. R.; STRECKER, K.; SANTOS, C. dos. Influence of sintering parameters on the microstructure and mechanical properties of nanosized 3 γ -TZP ceramics. *Cerâmica*, FapUNIFESP (SciELO), v. 67, n. 381, p. 14–22, mar. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0366-69132021673812908>>.
- 74 ELIAS, C.; SANTOS, H. dos; GARBOSSA, M.; SANTOS, C. dos. Mechanical properties of zirconia γ -tzt core veneered for dentistry applications. Göller Verlag, n. 04, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.4416/JCST2017-00032>>.
- 75 FREITAS, B. X. de; ALVES, M. F. R. P.; SANTOS, C.; RAMOS, A. S.; RAMOS, E. C. T.; STRECKER, K. Mechanical properties of biocompatible γ -TZP/al₂O₃ composites obtained from mechanically alloyed powders. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Springer Science and Business Media LLC, v. 42, n. 7, jun. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40430-020-02431-1>>.
- 76 DAGUANO, J.; SANTOS, C.; SOUZA, R.; BALESTRA, R.; STRECKER, K.; ELIAS, C. Properties of ZrO₂-al₂O₃ composite as a function of isothermal holding time. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Elsevier BV, v. 25, n. 5-6, p. 374–379, set. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.12.005>>.
- 77 SANTOS, C.; KOIZUMI, M.; DAGUANO, J.; SANTOS, F.; ELIAS, C.; RAMOS, A. Properties of γ -TZP/al₂O₃ ceramic nanocomposites obtained by high-energy ball milling. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier BV, v. 502, n. 1-2, p. 6–12, fev. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.10.051>>.
- 78 SANTOS, C.; TEIXEIRA, L.; DAGUANO, J.; ROGERO, S.; STRECKER, K.; ELIAS, C. Mechanical properties and cytotoxicity of 3 γ -TZP bioceramics reinforced with al₂O₃ particles. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 35, n. 2, p. 709–718, mar. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.004>>.
- 79 ASTM. *ASTM C1327-15*: Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. [S.l.], 2019. 10 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/c1327-15r19>>.
- 80 ASTM. *ASTM C1326-13*: Standard test method for Knoop indentation hardness of advanced ceramics. [S.l.], 2018. 10 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/c1326-13r18>>.
- 81 LIANG, K.; ORANGE, G.; FANTOZZI, G. Evaluation by indentation of fracture toughness of ceramic materials. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 25, n. 1, p. 207–214, 1990.
- 82 WANG, J.; GONG, J.; GUAN, Z. Variation in the indentation toughness of silicon nitride. *Materials Letters*, Elsevier BV, v. 57, n. 3, p. 643–646, dez. 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(02\)00846-7](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(02)00846-7)>.
- 83 NASTIC, A.; MERATI, A.; BIELAWSKI, M.; BOLDUC, M.; FAKOLUJO, O.; NGANBE, M. Instrumented and vickers indentation for the characterization of stiffness, hardness and toughness of zirconia toughened al₂O₃ and sic armor. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 31, n. 8, p. 773–783, 2015.
- 84 EVANS, A. G.; CHARLES, E. A. Fracture toughness determinations by indentation. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 59, n. 7-8, p. 371–372, jul. 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>>.

- 85 ANSTIS, G.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.; MARSHALL, D. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 64, n. 9, p. 533–538, set. 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>>.
- 86 NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. Evaluation of kic of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters*, v. 1, n. 1, p. 13–16, 1982. Cited By 1428. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-34250228814&doi=10.1007%2fBF00724706&partnerID=40&md5=b6e277780b8903f2ee7b7fce77c444e2>>.
- 87 NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced palmqvist crack in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 5, p. 221–223, maio 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf00725625>>.
- 88 GROUP, C. A. Acessado em: 18/02/2021. Disponível em: <<http://www.cilas.com>>.
- 89 ABNT. *NBR 16661*: Materiais refratários densos conformados - determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro, 2017. 5 p.
- 90 ALVES, M. F.; ABREU, L. G.; KLIPPEL, G. G.; SANTOS, C.; STRECKER, K. Mechanical properties and translucency of a multi-layered zirconia with color gradient for dental applications. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 47, n. 1, p. 301–309, jan. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.134>>.
- 91 SOUZA, A. M. *Análise de Variância ANOVA*.
- 92 RIBEIRO, M. J.; VENTURA, J. M.; LABRINCHA, J. A. A atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 5, p. 34–40, 2001.
- 93 LI, L.; BIEST, O. V. D.; WANG, P.; VLEUGELS, J.; CHEN, W.; HUANG, S. Estimation of the phase diagram for the ZrO₂-y₂o₃-CeO₂ system. Elsevier BV, v. 21, n. 16, p. 2903–2910, dez. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(01\)00218-7](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(01)00218-7)>.
- 94 HEMBERGER, Y.; WICHTNER, N.; BERTHOLD, C.; NICKEL, K. G. Quantification of yttria in stabilized zirconia by raman spectroscopy. Wiley, v. 13, n. 1, p. 116–124, jul. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/ijac.12434>>.
- 95 WANG, J.; STEVENS, R. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. *Journal of Materials Science*, Springer Science and Business Media LLC, v. 24, n. 10, p. 3421–3440, out. 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf02385721>>.
- 96 SHAHMIRI, R.; STANDARD, O. C.; HART, J. N.; SORRELL, C. C. Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Elsevier BV, v. 119, n. 1, p. 36–46, jan. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2017.07.009>>.
- 97 ZHANG, Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dental Materials*, Elsevier BV, v. 30, n. 10, p. 1195–1203, out. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.08.375>>.

- 98 BASU, B.; VLEUGELS, J.; BIEST, O. V. D. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier BV, v. 366, n. 2, p. 338–347, fev. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.063>>.
- 99 MATSUI, K.; YAMAKAWA, T.; UEHARA, M.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Mechanism of alumina-enhanced sintering of fine zirconia powder: Influence of alumina concentration on the initial stage sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley, v. 91, n. 6, p. 1888–1897, jun. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02350.x>>.
- 100 ALLEMANN, J.; MICHEL, B.; MÄRKI, H.-B.; GAUCKLER, L.; MOSER, E. Grain growth of differently doped zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier BV, v. 15, n. 10, p. 951–958, jan. 1995. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00073-4](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00073-4)>.
- 101 MATSUI, K.; YOSHIDA, H.; IKUHARA, Y. Phase-transformation and grain-growth kinetics in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with a small amount of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier BV, v. 30, n. 7, p. 1679–1690, maio 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.007>>.
- 102 MATSUI, K.; YOSHIDA, H.; IKUHARA, Y. Review: microstructure-development mechanism during sintering in polycrystalline zirconia. *International Materials Reviews*, Informa UK Limited, v. 63, n. 6, p. 375–406, nov. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1402424>>.
- 103 HEIJMAN, M.; BENES, N.; ELSHOF, J. ten; VERWEIJ, H. Quantitative analysis of the microstructural homogeneity of zirconia-toughened alumina composites. *Materials Research Bulletin*, v. 37, n. 1, p. 141–149, 2002.
- 104 CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*, Elsevier BV, v. 27, n. 4, p. 535–543, fev. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.034>>.
- 105 INOKOSHI, M.; ZHANG, F.; MUNCK, J. D.; MINAKUCHI, S.; NAERT, I.; VLEUGELS, J.; MEERBEEK, B. V.; VANMEENSEL, K. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. *Dental Materials*, Elsevier BV, v. 30, n. 6, p. 669–678, jun. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.03.005>>.
- 106 LANGE, F. Densification of powder compacts: An unfinished story. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier BV, v. 28, n. 7, p. 1509–1516, jan. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.016>>.
- 107 NAGA, S.; ABDELBARY, E.; AWAAD, M.; EL-SHAER, Y.; ABD-ELWAHAB, H. Effect of the preparation route on the mechanical properties of yttria–ceria doped tetragonal zirconia/alumina composites. *Ceramics International*, Elsevier BV, v. 39, n. 2, p. 1835–1840, mar. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.031>>.
- 108 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. *Materials Science Engineering A*, v. 271, n. 1-2, p. 401–406, 1999.

- 109 GARVIE, R. C.; GOSS, M. F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals. Springer Science and Business Media LLC, v. 21, n. 4, p. 1253–1257, abr. 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf00553259>>.
- 110 ROSE, L.; SWAIN, M. Transformation zone shape in ceriapartially-stabilized zirconia. Elsevier BV, v. 36, n. 4, p. 955–962, abr. 1988. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90150-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90150-2)>.
- 111 RAUCHS, G.; FETT, T.; MUNZ, D.; OBERACKER, R. Tetragonal-to-monoclinic phase transformation in CeO₂-stabilised zirconia under uniaxial loading. Elsevier BV, v. 21, n. 12, p. 2229–2241, out. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(00\)00258-2](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(00)00258-2)>.
- 112 HABLITZEL, M.; GARCIA, D.; HOTZA, D. Interfaces fracas em compósitos de matriz cerâmica de alumina/alumina. FapUNIFESP (SciELO), v. 16, n. 3, p. 788–794, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s1517-70762011000300006>>.

APÊNDICE A – TAMANHO DE PARTÍCULA

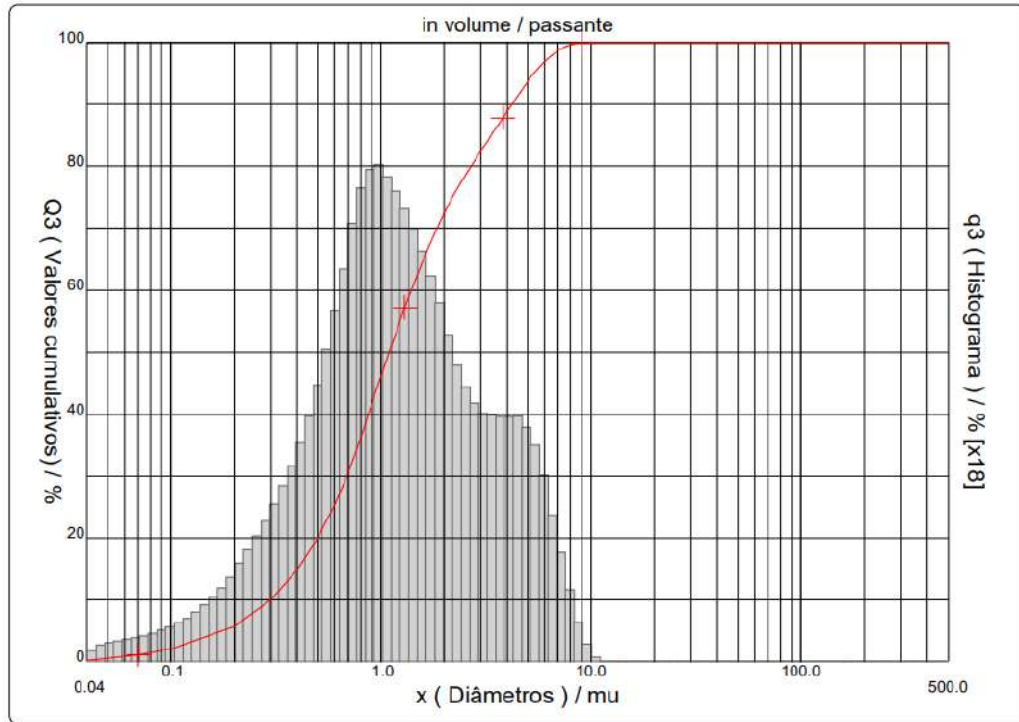


Figura A.1 – Tamanho de partícula Ce - TZP/Al₂O₃

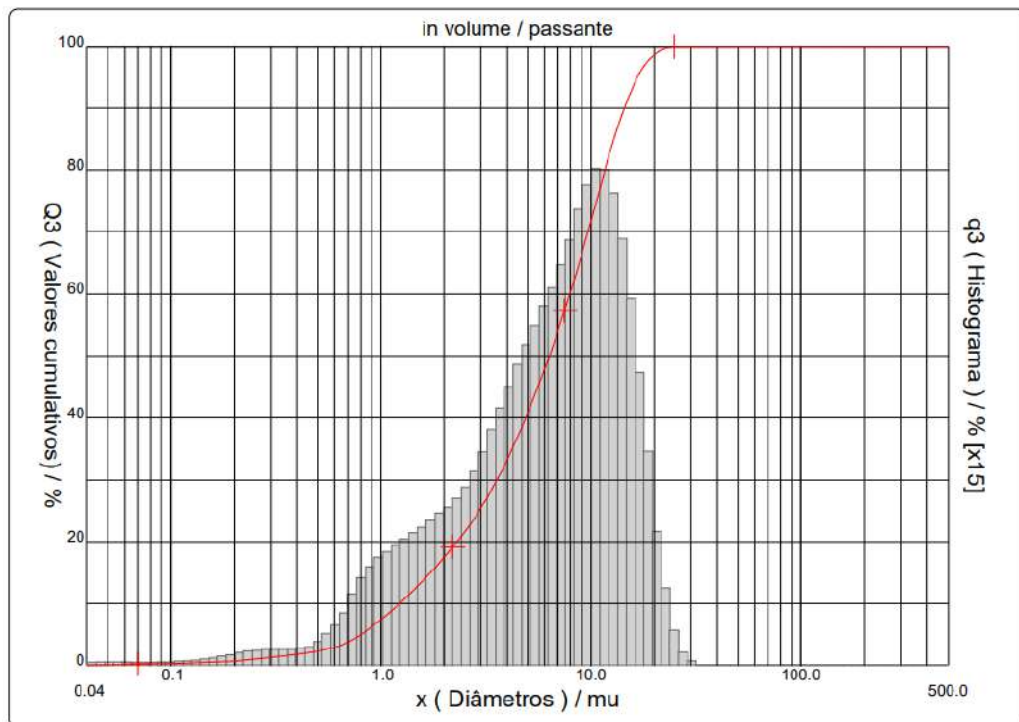


Figura A.2 – Tamanho de partícula Y₂O₃

APÊNDICE B – ANÁLISE DE TAMANHO DE GRÃO

Tabela B.1 – Tamanho médio dos grãos

1500 °C		
Material	Al₂O₃	ZrO₂
0%	0,49±0,15	0,46±0,38
1%	0,52±0,16	0,61±0,38
5%	0,45±0,16	0,78±0,82
10%	0,56±0,18	0,61±0,65
1550 °C		
Material	Al₂O₃	ZrO₂
0%	0,52±0,17	0,62±0,43
1%	0,42±0,13	0,64±0,59
5%	0,44±0,14	0,59±0,41
10%	0,51±0,15	0,57±0,67
1600 °C		
Material	Al₂O₃	ZrO₂
0%	0,51±0,14	0,46±0,37
1%	0,47±0,16	0,64±0,59
5%	0,48±0,15	0,67±0,68
10%	0,54±0,18	0,56±0,59

Dados expressos em μm

Tabela B.2 – Frequência dos tamanhos de grão da alumina

1500 °C				
Tamanho	0%	1%	5%	10%
0,1 - 0,2	1,82	3,03	8,54	3,96
0,2 - 0,3	8,18	4,55	14,63	13,86
0,3 - 0,4	18,18	16,67	12,19	20,79
0,4 - 0,5	23,64	18,18	21,95	25,74
0,5 - 0,6	20,00	22,73	25,61	17,82
0,6 - 0,7	18,18	18,93	7,32	14,85
0,7 - 0,8	10,00	15,91	9,76	2,97
1550 °C				
Tamanho	0%	1%	5%	10%
0,1 - 0,2	4,17	4,00	2,11	2,00
0,2 - 0,3	3,13	12,00	14,73	5,00
0,3 - 0,4	19,79	27,00	20,00	20,00
0,4 - 0,5	21,88	30,00	30,53	25,00
0,5 - 0,6	13,54	15,00	13,68	17,00
0,6 - 0,7	14,58	10,00	14,74	17,00
0,7 - 0,8	22,92	2,00	4,21	14,00
1600 °C				
Tamanho	0%	1%	5%	10%
0,1 - 0,2	1,11	2,72	1,00	0
0,2 - 0,3	2,22	14,55	10,00	5,38
0,3 - 0,4	21,11	19,09	23,00	24,73
0,4 - 0,5	23,33	23,64	22,00	16,13
0,5 - 0,6	21,11	19,09	24,00	20,43
0,6 - 0,7	17,78	9,09	12,00	9,67
0,7 - 0,8	13,33	11,81	8,00	23,65

Dados expressos em %

Tabela B.3 – Frequência dos tamanhos de grão da zircônia

1500 °C				
Tamanho	0%	1%	5%	10%
0,1 - 0,3	33,71	20,69	32,96	19,09
0,3 - 0,5	39,43	26,55	21,98	44,61
0,5 - 0,7	15,02	22,07	14,01	17,96
0,7 - 0,9	5,62	12,22	5,49	5,29
0,9 - 1,1	2,15	7,61	4,39	3,02
1,1 - 1,3	1,12	4,61	1,65	1,51
1,3 - 1,5	0,61	2,74	1,92	1,70
1,5 - 1,7	0,51	1,62	2,19	0,75
1,7 - 1,9	0,51	1,49	3,57	0,95
1,9 - 2,1	0,31	0,25	2,74	0,95
2,1 - 2,3	0	0,12	1,09	0,57
2,3 - 2,5	0	0	1,65	0,56
2,5 - 2,7	0,10	0	2,19	0,57
2,7 - 2,9	0,40	0	0,82	0
2,9 - 3,1	0,31	0	0,54	0,37
3,1 - 3,3	0,20	0	0,82	0,37
3,3 - 3,5	0	0	0,82	0
3,5 - 3,7	0	0	0,27	0,75
3,7 - 3,9	0	0	0,55	0,18
3,9 - 4,1	0	0	0	0
4,1 - 4,3	0	0	0	0
4,3 - 4,5	0	0	0	0
4,5 - 4,7	0	0	0	0,37
4,7 - 4,9	0	0	0,27	0,37

Dados expressos em %

Tabela B.4 – Frequência dos tamanhos de grão da zircônia

1550 °C				
Tamanho	0%	1%	5%	10%
0,1 - 0,3	16,37	29,41	23,67	32,31
0,3 - 0,5	33,77	29,98	28,48	31,73
0,5 - 0,7	21,34	14,04	18,34	17,88
0,7 - 0,9	12,13	7,21	10,79	6,34
0,9 - 1,1	5,56	4,17	5,72	3,65
1,1 - 1,3	4,09	3,41	4,81	2,11
1,3 - 1,5	2,48	2,65	3,77	1,15
1,5 - 1,7	1,31	1,32	1,17	0,19
1,7 - 1,9	0,88	2,08	1,56	1,54
1,9 - 2,1	0,88	1,32	0,52	0,57
2,1 - 2,3	0,29	0,76	0,13	0,76
2,3 - 2,5	0,14	1,71	0,39	0,38
2,5 - 2,7	0,14	0,75	0,13	0,19
2,7 - 2,9	0	0,38	0,13	0,19
2,9 - 3,1	0,29	0,18	0,13	0,19
3,1 - 3,3	0,29	0,57	0	0,19
3,3 - 3,5	0	0	0,13	0
3,5 - 3,7	0	0	0	0
3,7 - 3,9	0	0	0	0
3,9 - 4,1	0	0	0	0
4,1 - 4,3	0	0	0	0
4,3 - 4,5	0	0	0,14	0,38
4,5 - 4,7	0	0	0	0,19
4,7 - 4,9	0	0	0	0

Dados expressos em %

Tabela B.5 – Frequência dos tamanhos de grão da zircônia

1600 °C				
Tamanho	0%	1%	5%	10%
0,1 - 0,3	30,29	23,94	34,39	27,85
0,3 - 0,5	45,44	35,38	23,91	33,88
0,5 - 0,7	15,02	13,14	12,75	19,33
0,7 - 0,9	2,71	8,68	6,61	7,90
0,9 - 1,1	1,48	6,14	5,24	4,15
1,1 - 1,3	1,23	2,97	4,55	2,08
1,3 - 1,5	0,98	1,69	2,05	0,83
1,5 - 1,7	0,49	1,27	2,05	0,62
1,7 - 1,9	0,86	2,12	1,82	0,62
1,9 - 2,1	0,37	0,85	1,14	0,62
2,1 - 2,3	0,37	1,06	1,14	0,21
2,3 - 2,5	0,12	0,85	0,68	0
2,5 - 2,7	0,12	0	0,68	0
2,7 - 2,9	0,25	0,21	0,91	0,42
2,9 - 3,1	0,12	0,42	0,45	0
3,1 - 3,3	0,12	1,27	0	0
3,3 - 3,5	0	0	0,91	0
3,5 - 3,7	0	0	0,23	0,21
3,7 - 3,9	0	0	0	0
3,9 - 4,1	0	0	0	0,42
4,1 - 4,3	0	0	0,46	0
4,3 - 4,5	0	0	0	0,42
4,5 - 4,7	0	0	0	0,21
4,7 - 4,9	0	0	0	0,21

Dados expressos em %

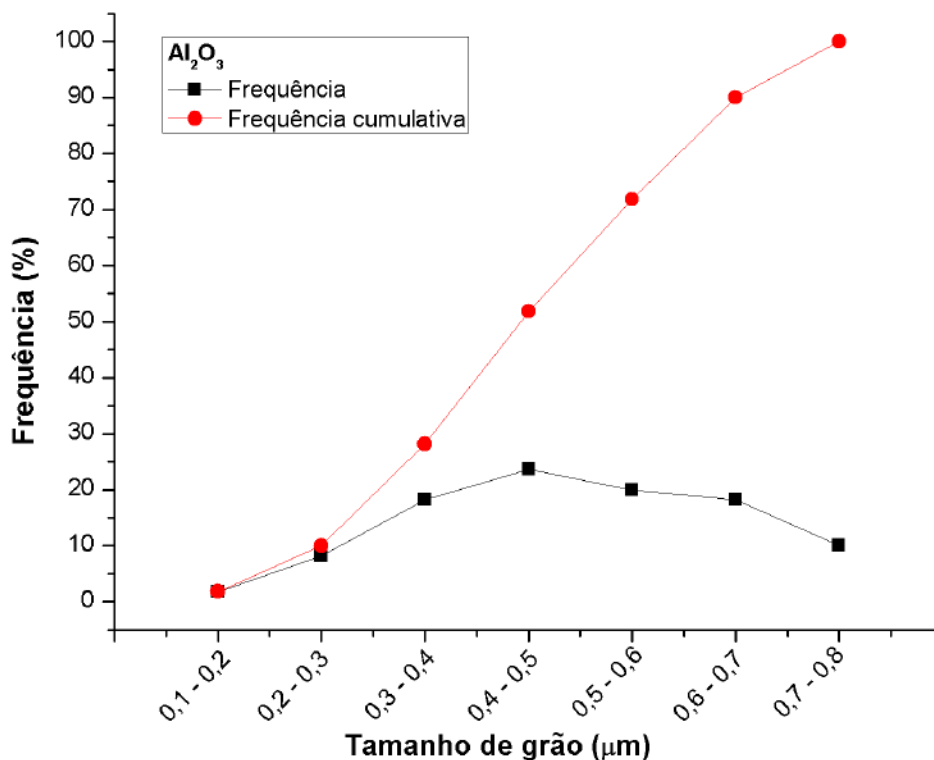


Figura B.1 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 sinterizada a 1500 °C.

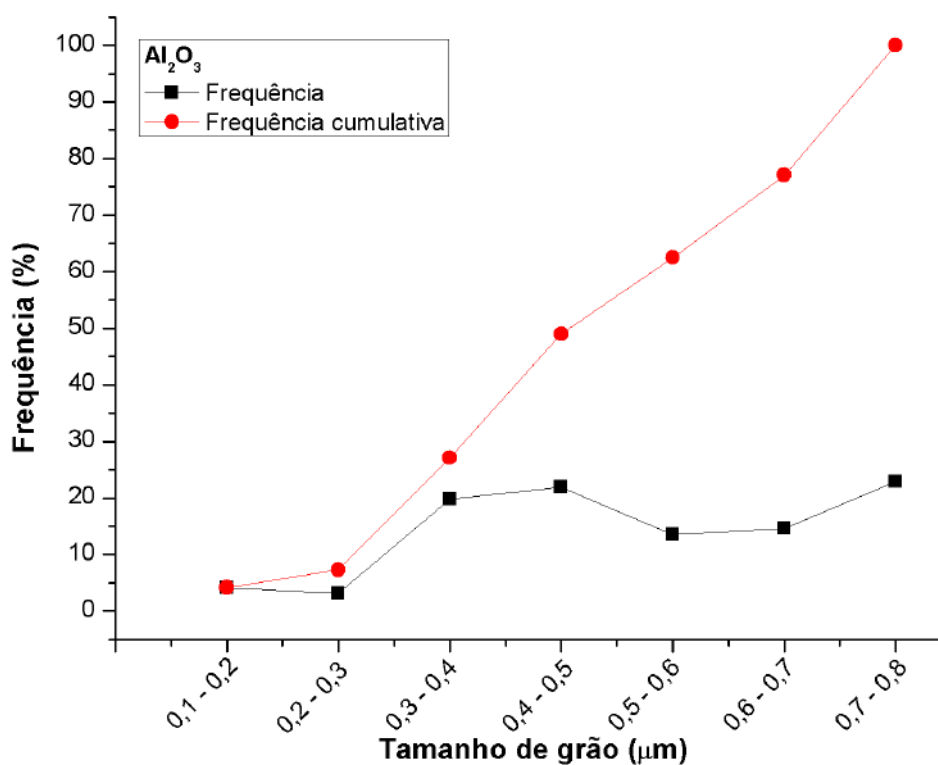


Figura B.2 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 sinterizada a 1550 °C.

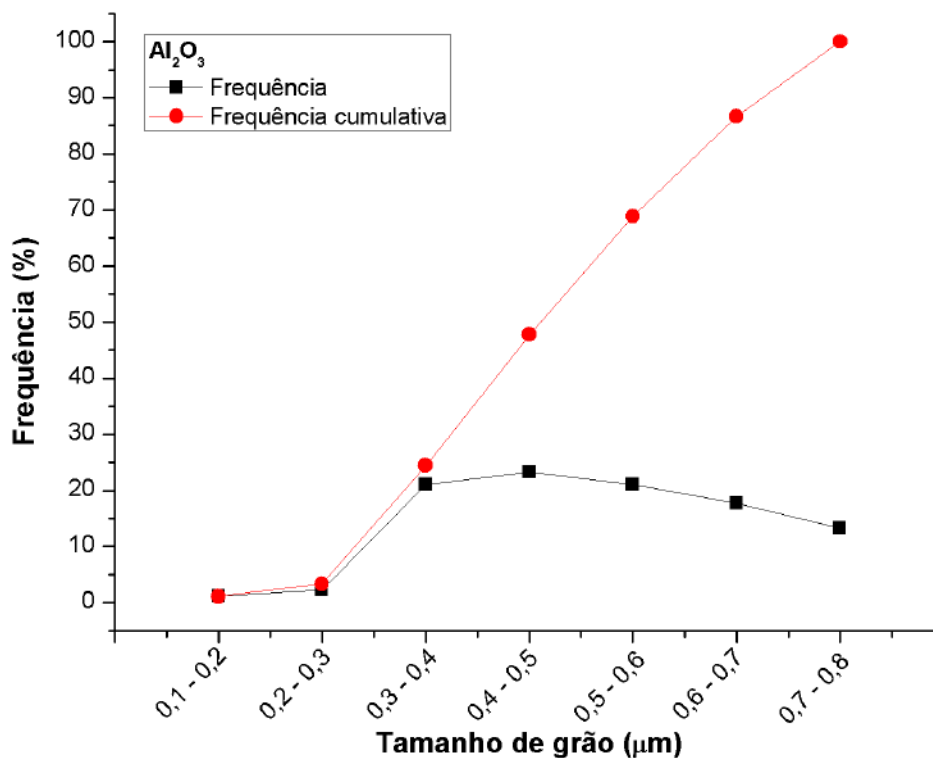


Figura B.3 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 sinterizada a 1600 °C.

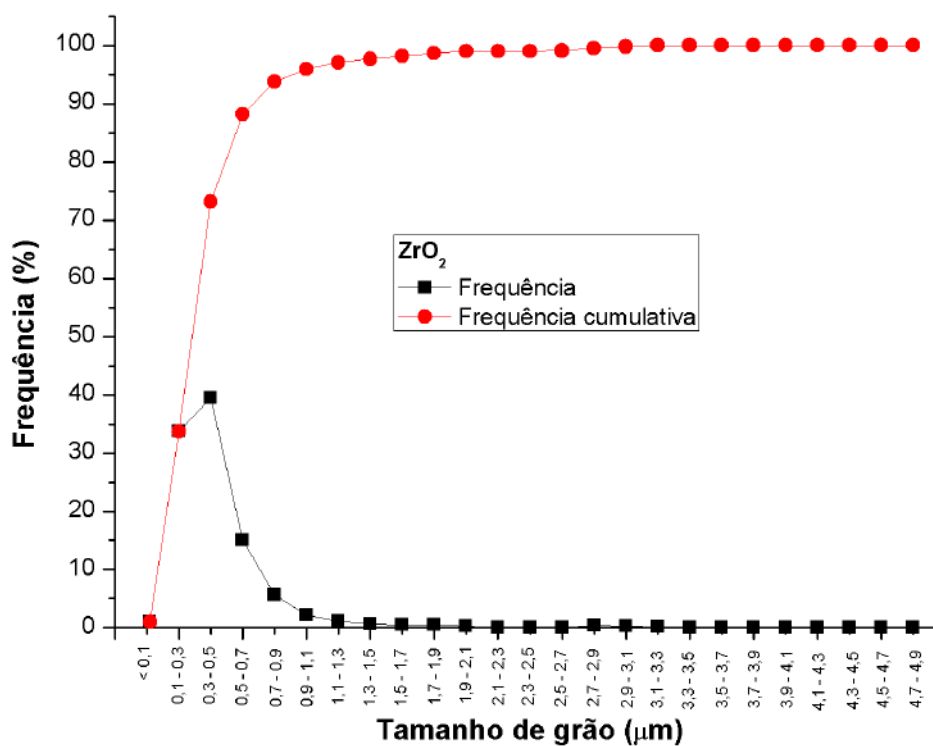


Figura B.4 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 sinterizada a 1500 °C.

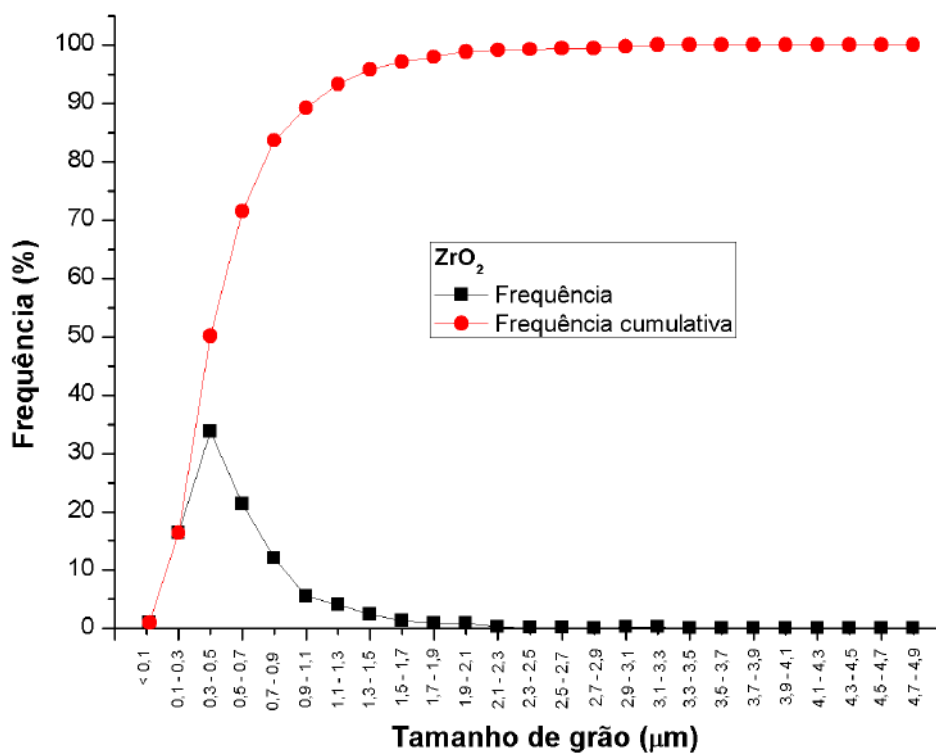


Figura B.5 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ sinterizada a 1550 °C.

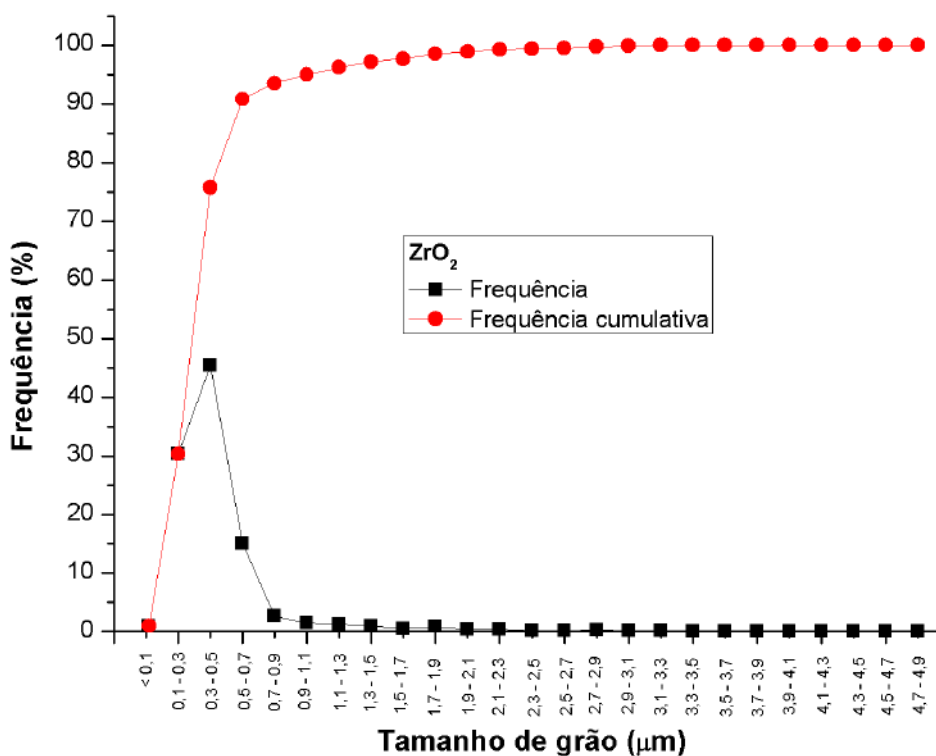


Figura B.6 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ sinterizada a 1600 °C.

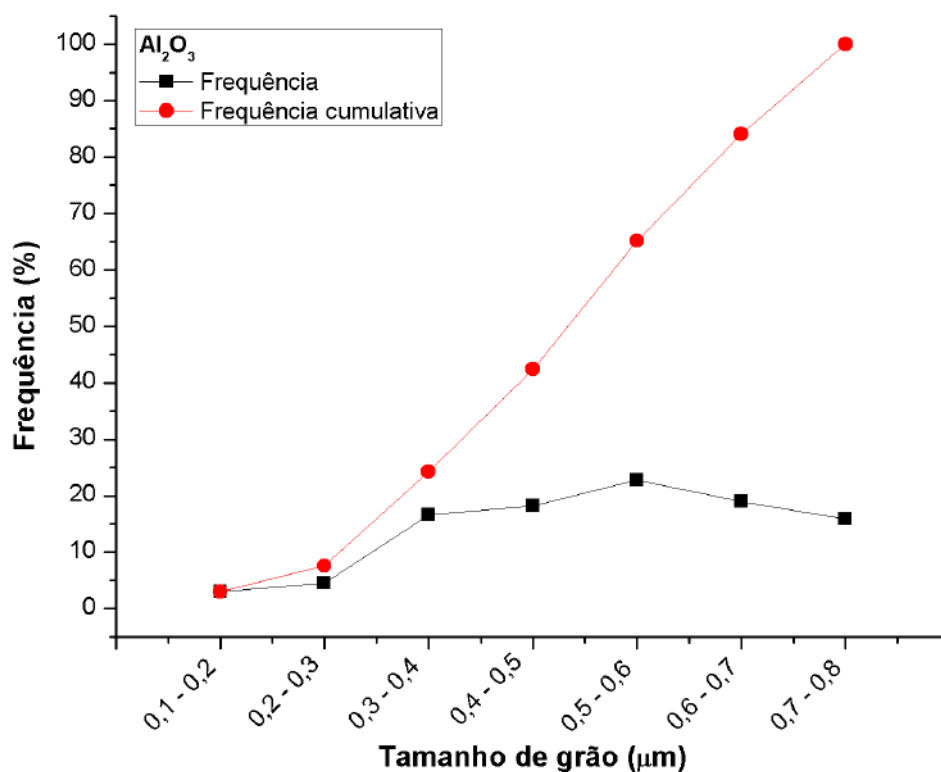


Figura B.7 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 1% Y_2O_3 sinterizada a 1500 °C.

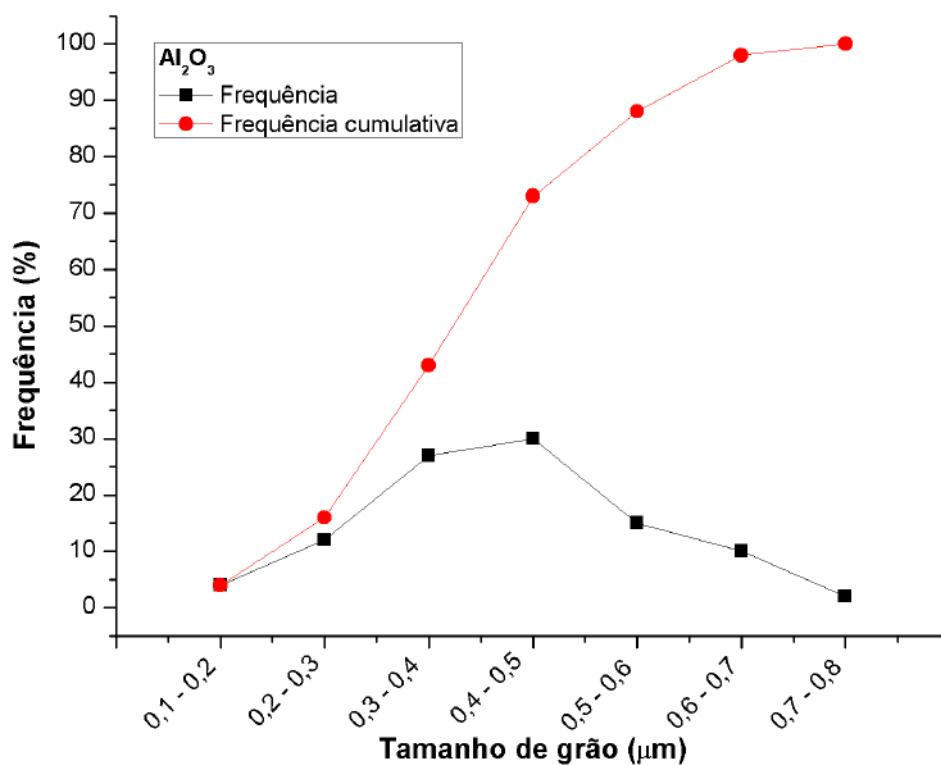


Figura B.8 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 1% Y_2O_3 sinterizada a 1500 °C.

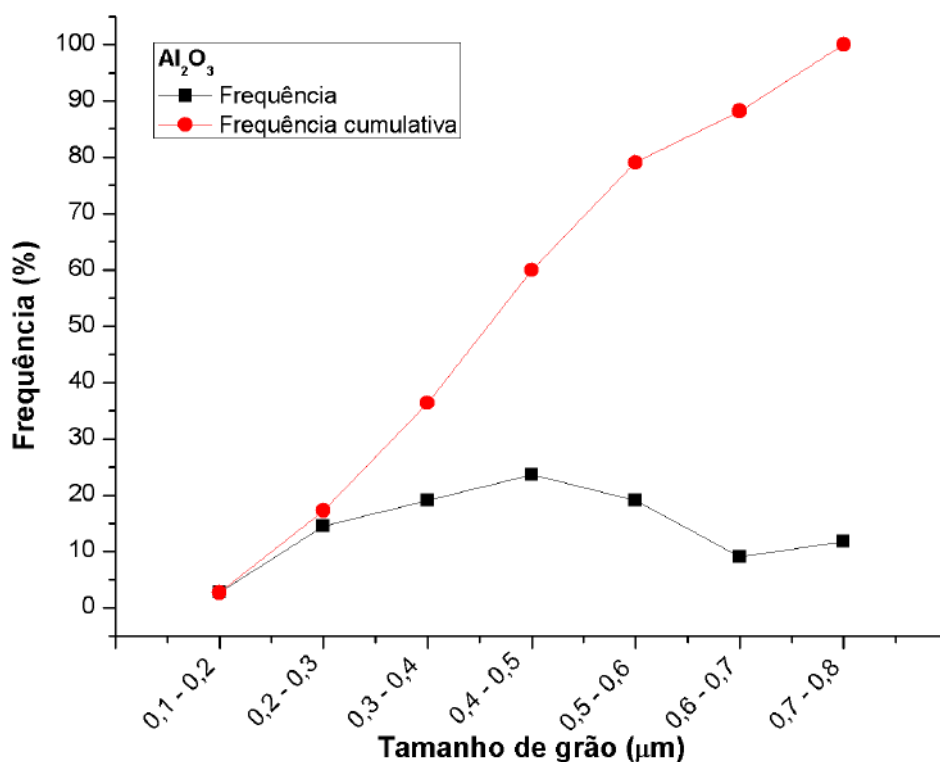


Figura B.9 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 1% Y_2O_3 sinterizada a 1600 °C.

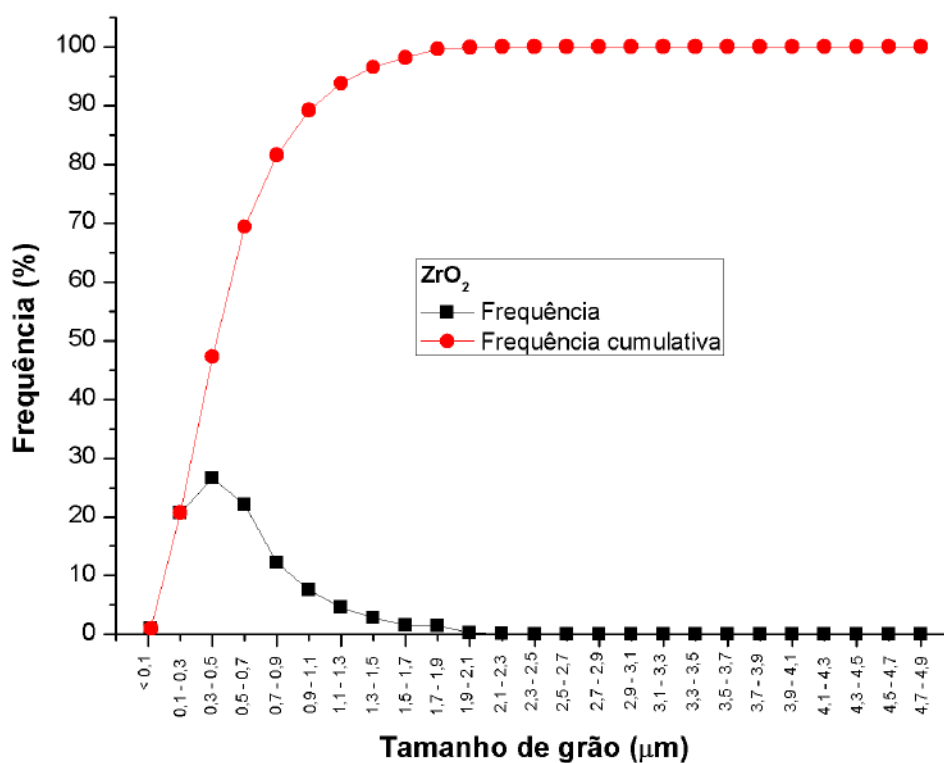


Figura B.10 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 1% Y_2O_3 sinterizada a 1500 °C.

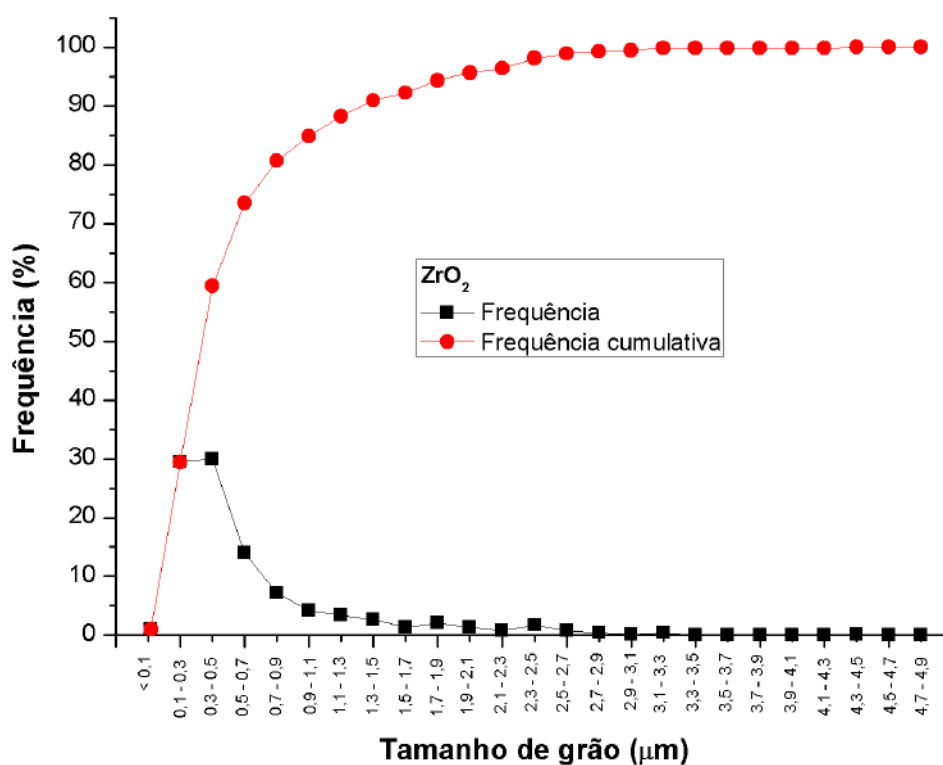


Figura B.11 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 1% Y_2O_3 sinterizada a 1550 °C.

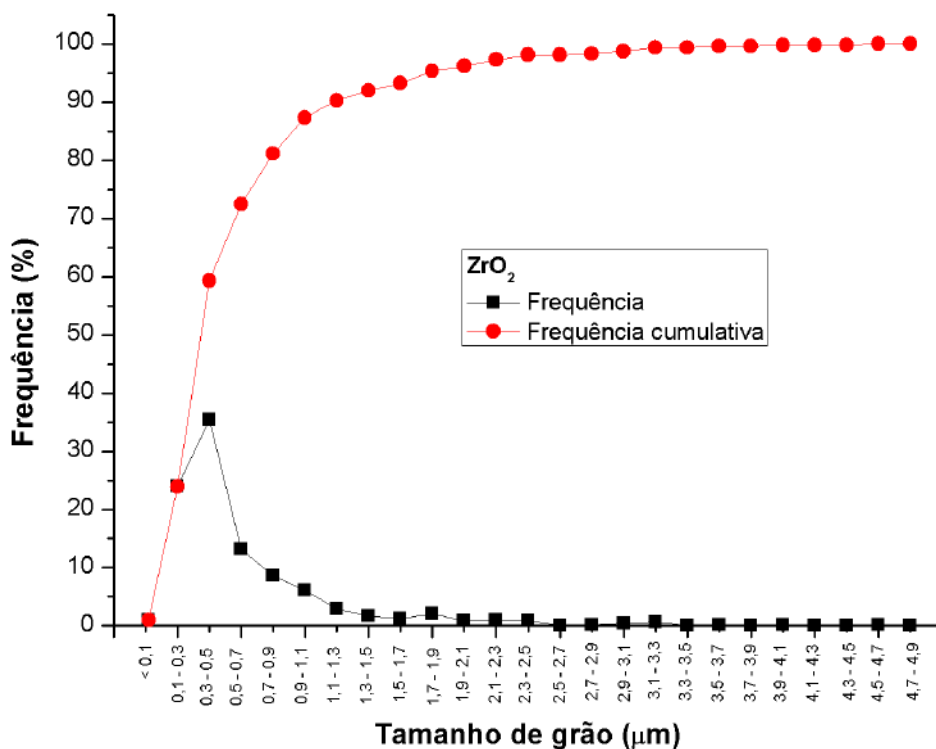


Figura B.12 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 1% Y_2O_3 sinterizada a 1600 °C.

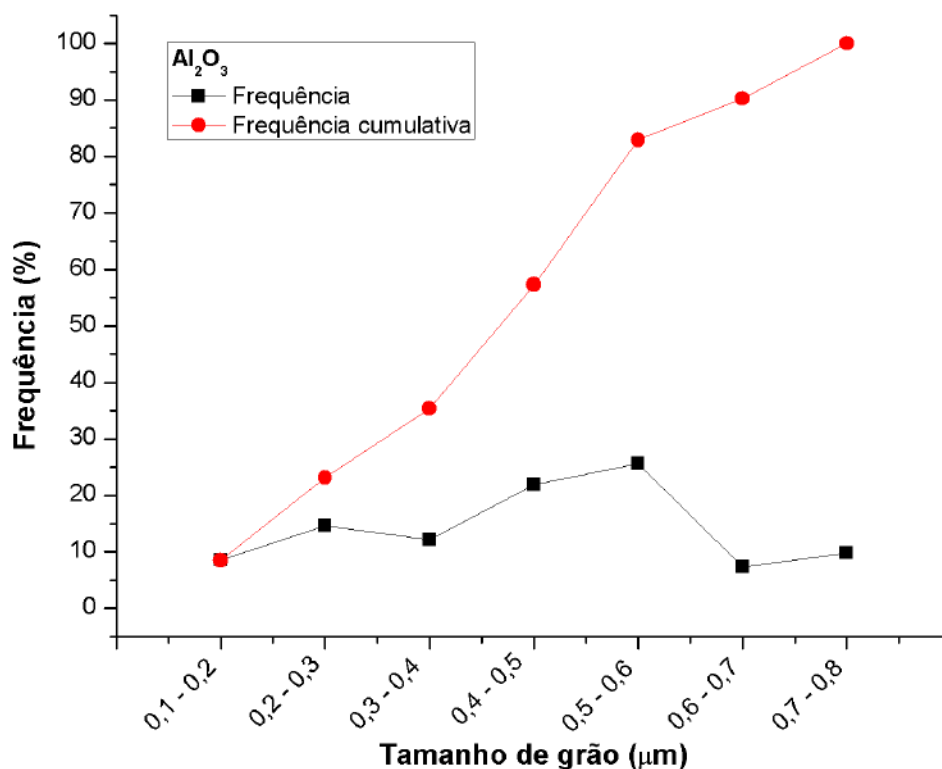


Figura B.13 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 5% Y_2O_3 sinterizada a 1500 °C.

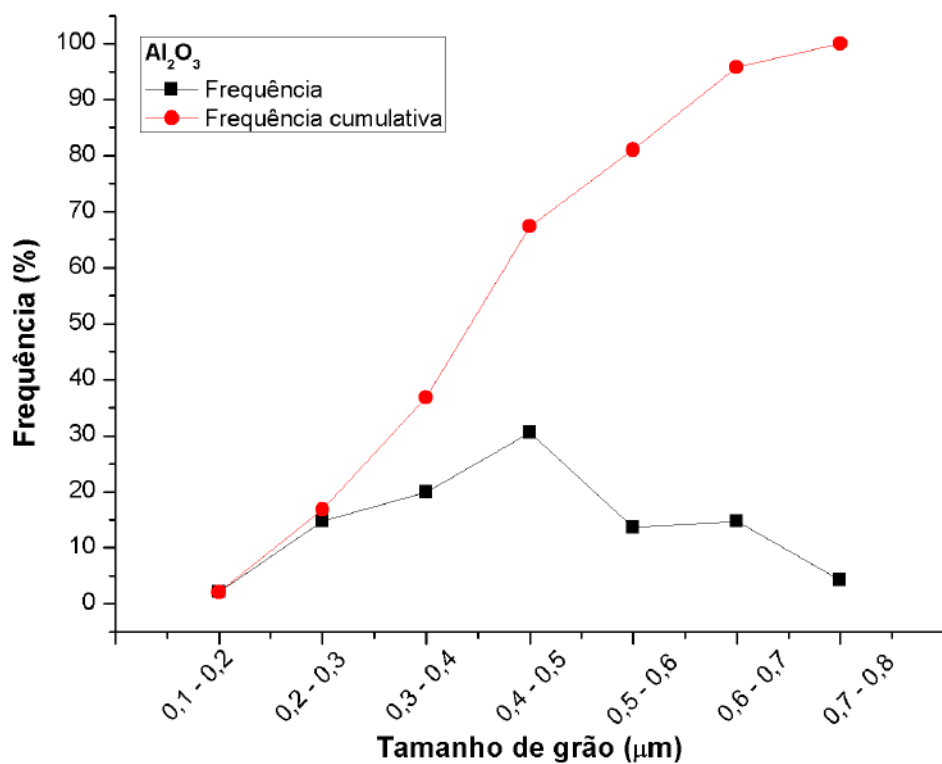


Figura B.14 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 5% Y_2O_3 sinterizada a 1550 °C.

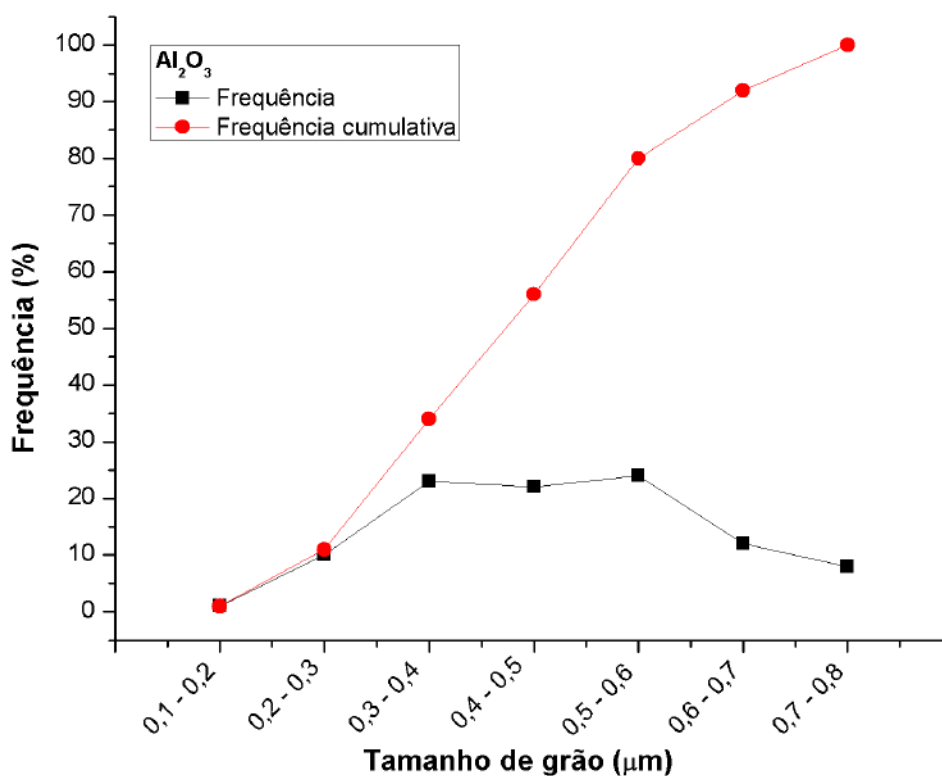


Figura B.15 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 5% Y_2O_3 sinterizada a 1600 °C.

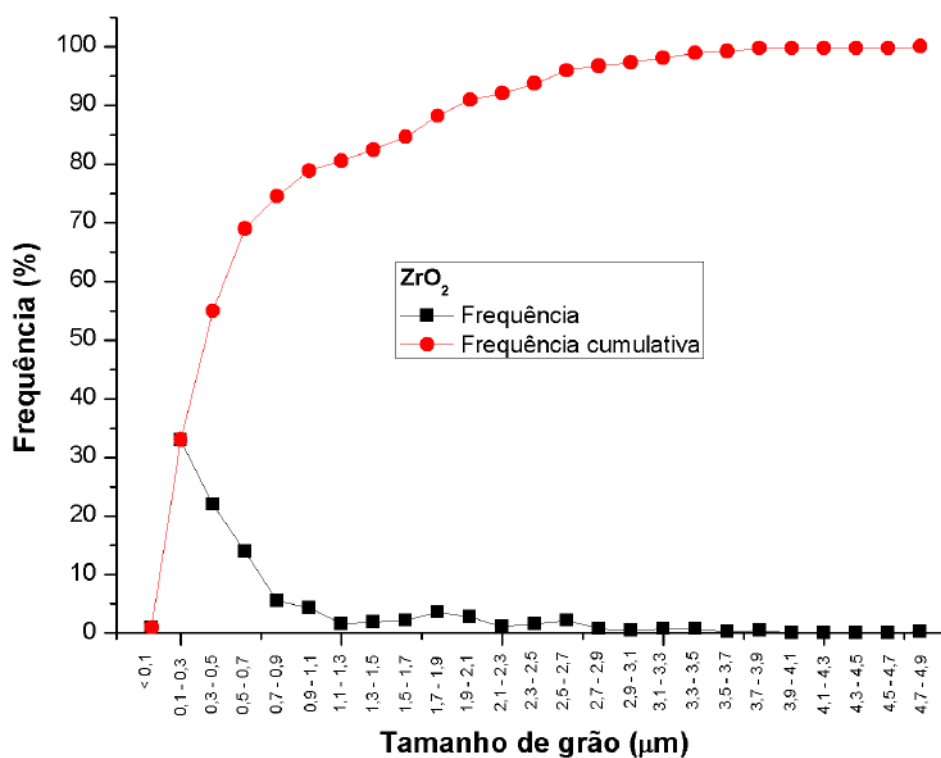


Figura B.16 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ Al_2O_3 + 5% Y_2O_3 sinterizada a 1500 °C.

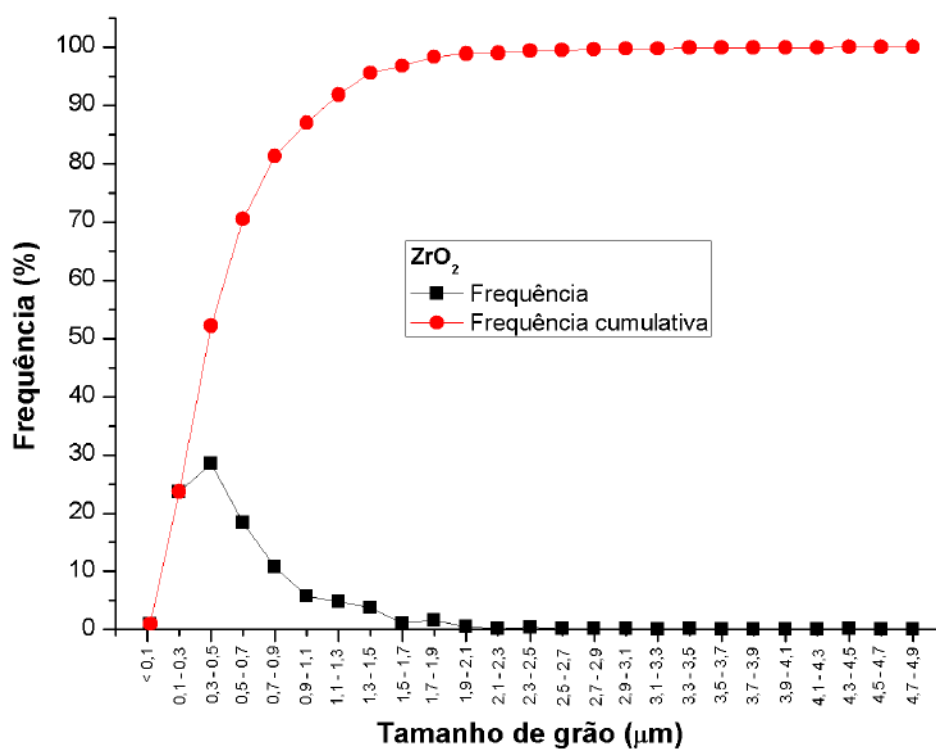


Figura B.17 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizada a 1550 °C.

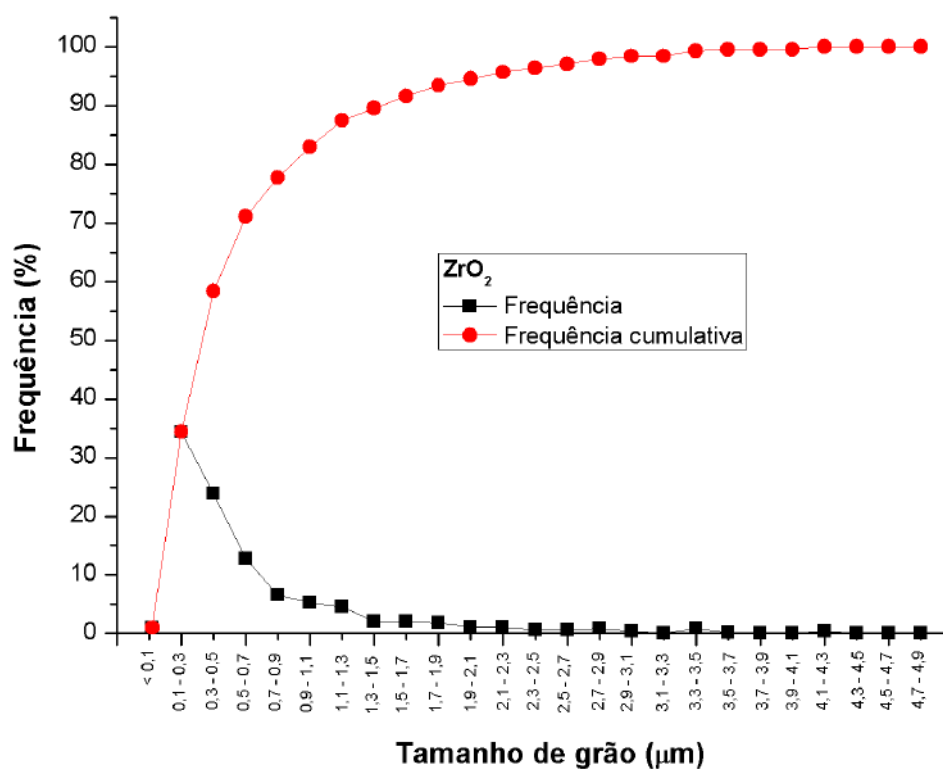


Figura B.18 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%\text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizada a 1600 °C.

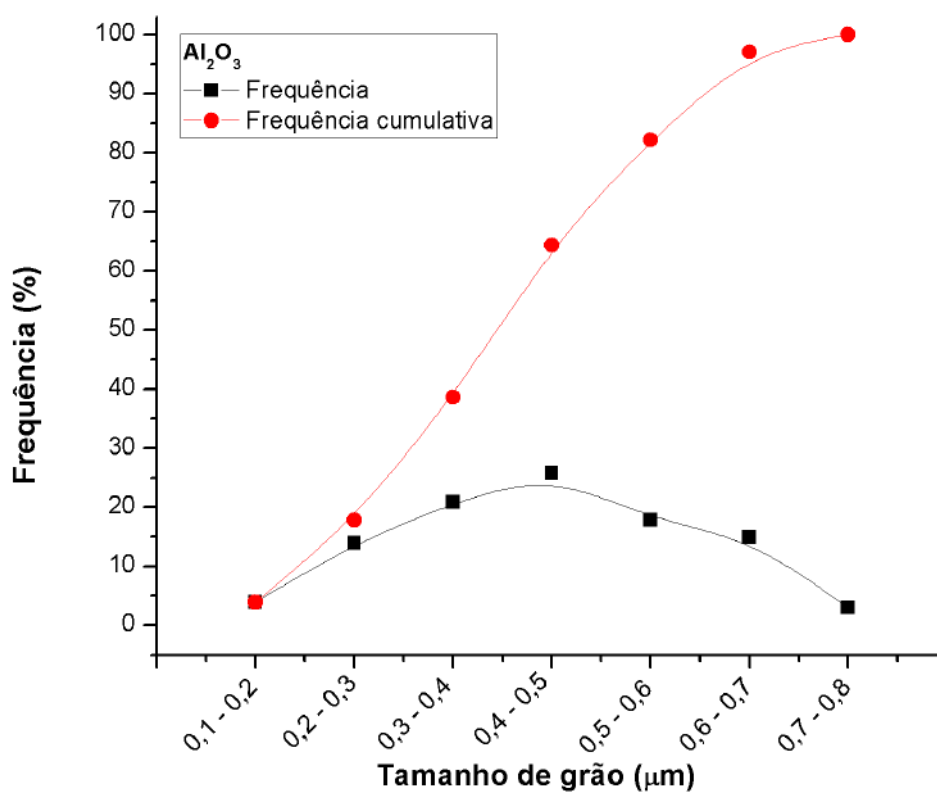


Figura B.19 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%\text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizada a 1500 °C.

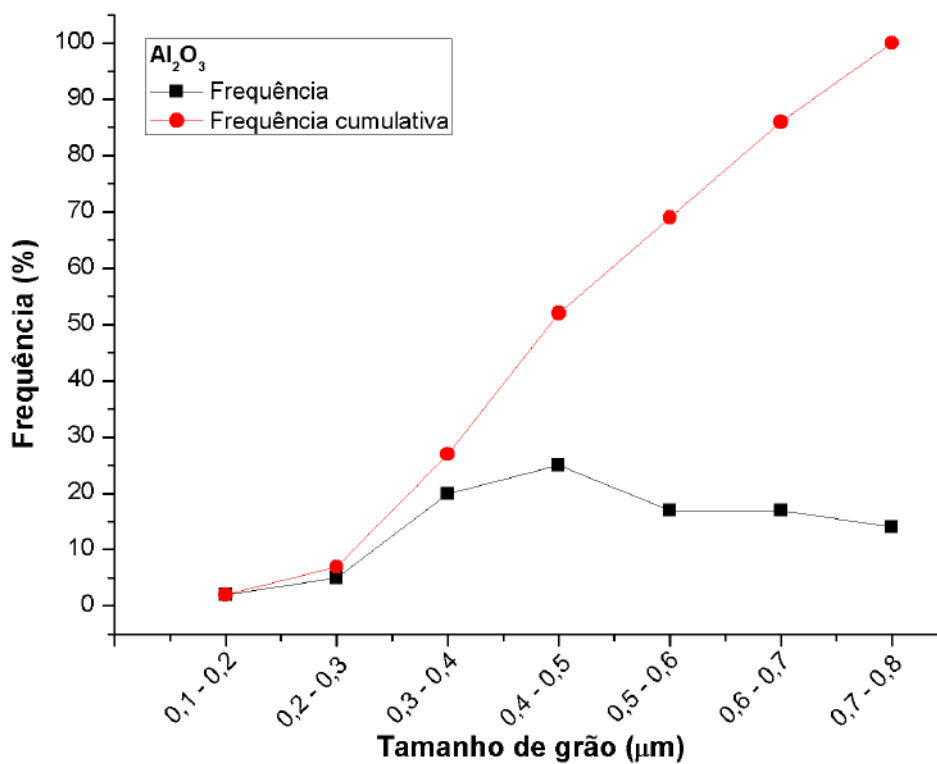


Figura B.20 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%\text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizada a 1550 °C.

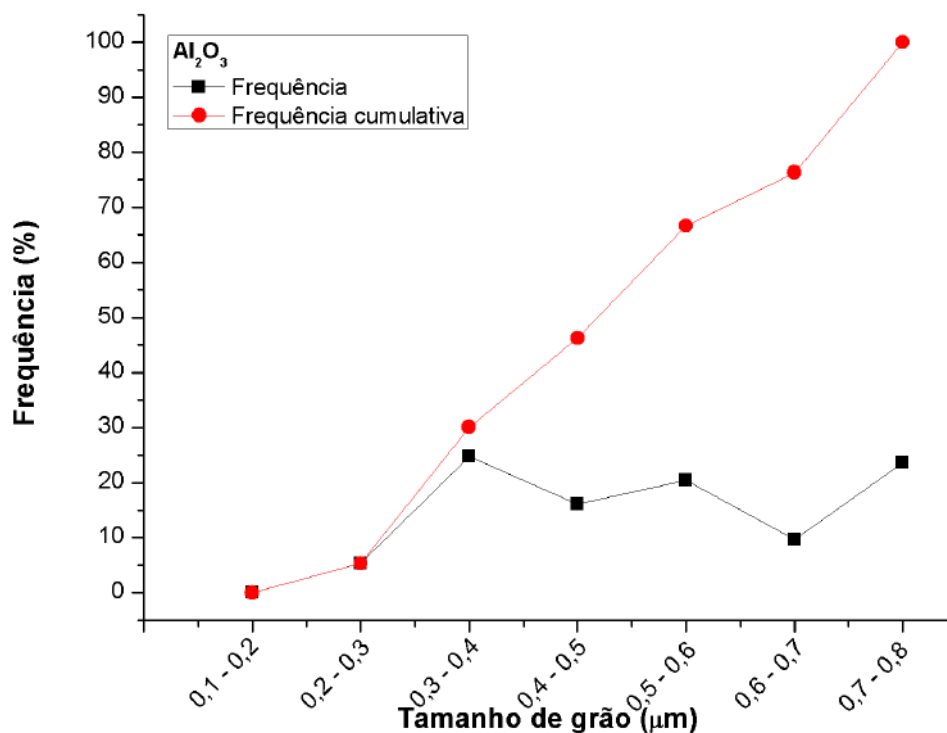


Figura B.21 – Distribuição de tamanho dos grãos de alumina da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ + 10%Y₂O₃ sinterizada a 1600 °C.

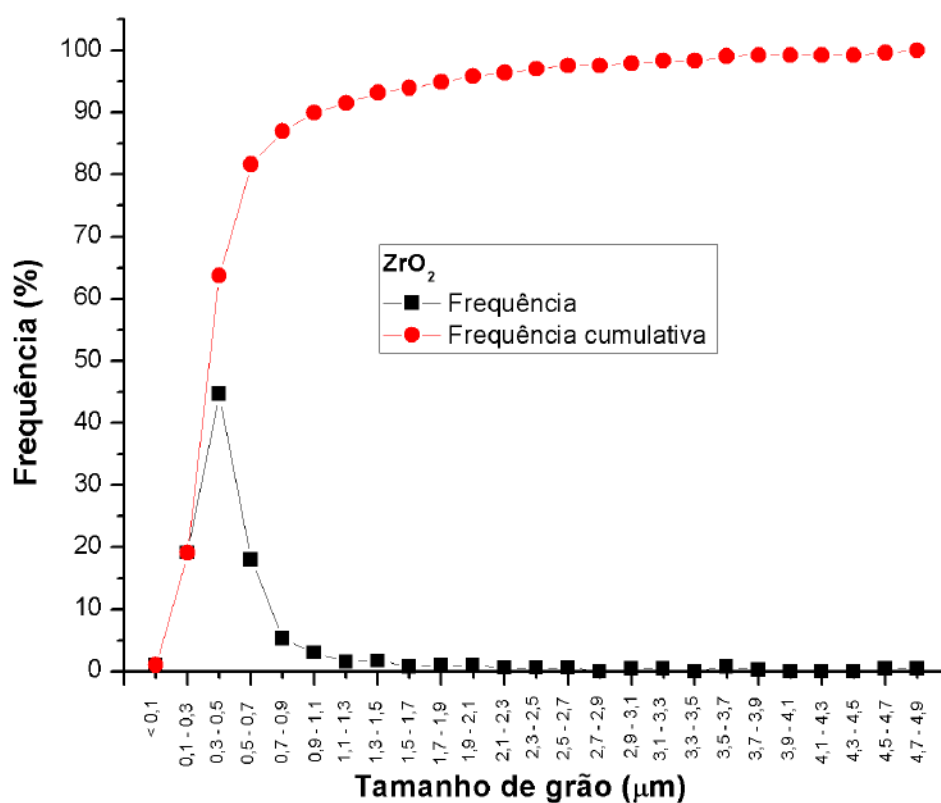


Figura B.22 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/Al₂O₃ + 10%Y₂O₃ sinterizada a 1500 °C.

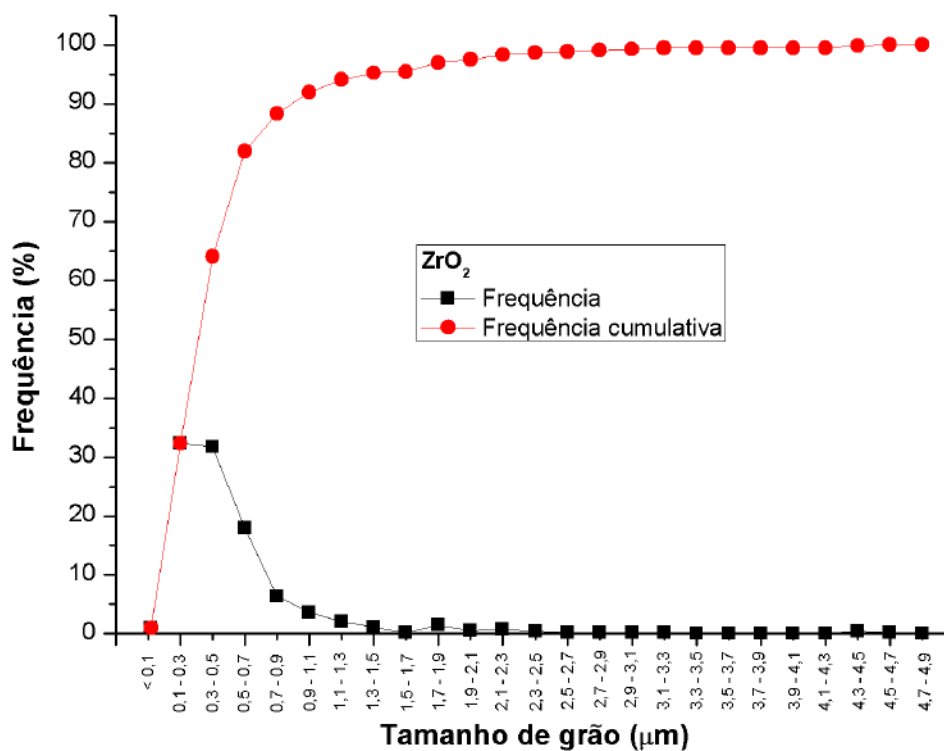


Figura B.23 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce - TZP/ $Al_2O_3 + 10\%Y_2O_3$ sinterizada a 1550 °C.

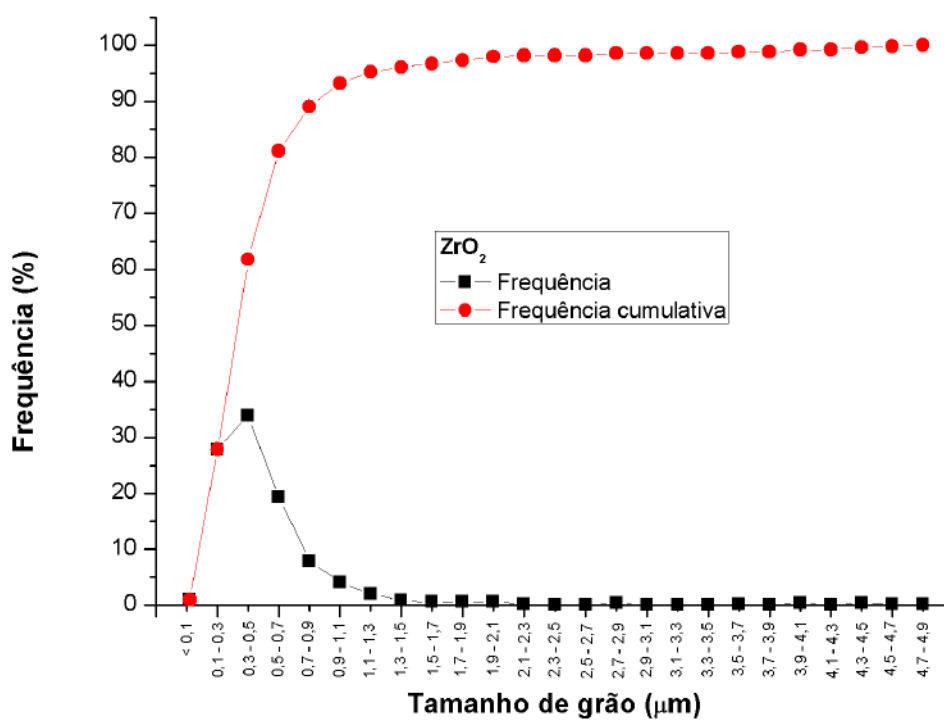


Figura B.24 – Distribuição de tamanho dos grãos de zircônia da amostra de Ce-TZP/ $Al_2O_3 + 10\%Y_2O_3$ sinterizada a 1600 °C.

APÊNDICE C – PROPRIEDADES FÍSICAS

Tabela C.1 – Propriedades físicas dos corpos verdes (peso, espessura, volume e densidade).

Grupo 0%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Peso (g)	1,97	2,00	1,96	2,00	2,00	2,00
Espessura (mm)	3,56	3,65	3,58	3,7	3,65	3,63
Volume (mm³)	630	646	634	655	646	643
Densidade (%)	55,33	54,79	54,75	54,05	54,79	55,09

Grupo 1%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Peso (g)	1,99	1,95	1,99	2,00	1,97	2,00
Espessura (mm)	3,57	3,53	3,69	3,69	3,5	3,62
Volume (mm³)	632	625	653	653	620	641
Densidade (%)	55,81	55,31	53,99	54,27	56,36	55,32

Grupo 5%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Peso (g)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Espessura (mm)	3,69	3,66	3,65	3,65	3,64	3,64
Volume (mm³)	653	648	646	646	644	644
Densidade (%)	54,54	54,99	55,14	55,14	55,29	55,29

Grupo 10%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Peso (g)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Espessura (mm)	3,71	3,72	3,71	3,70	3,71	3,69
Volume (mm³)	657	658	657	655	657	653
Densidade (%)	54,59	54,45	54,59	54,74	54,59	54,89

*Diâmetro da matriz = 15 mm² / Área da matriz = 177 mm²

Tabela C.2 – Propriedades físicas dos corpos sinterizados (massa, espessura, diâmetro, área, volume e densidade).

Grupo 0%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Peso (g)	1,88	1,93	1,88	1,91	1,91	1,92
Espessura (mm)	2,96	3,09	3,01	3,06	2,97	2,98
Diâmetro (mm)	12,24	12,14	12,23	12,34	12,17	12,19
Área (mm²)	117,61	115,69	117,41	119,54	116,54	116,65
Volume (mm³)	348	357	353	366	345	348
Densidade (%)	95,58	95,55	94,15	92,41	97,89	97,76

Grupo 1%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Peso (g)	2,67	2,66	2,67	2,64	2,67	2,69
Espessura (mm)	3,04	2,94	3,18	3,05	3,05	3,09
Diâmetro (mm)	12,19	12,22	12,18	12,2	12,2	12,3
Área (mm²)	116,65	117,22	116,46	116,84	116,84	118,76
Volume (mm³)	355	345	370	356	356	367
Densidade (%)	95,45	96,15	92,36	96,47	92,99	92,24

Grupo 5%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Peso (g)	1,89	1,89	1,89	1,89	1,89	1,88
Espessura (mm)	2,98	2,98	2,98	2,95	2,95	2,96
Diâmetro (mm)	12,22	12,24	12,25	12,26	12,27	12,27
Área (mm²)	117,22	117,61	117,80	117,99	118,18	118,18
Volume (mm³)	349	350	351	348	349	350
Densidade (%)	96,37	96,06	95,90	96,72	96,56	95,72

Grupo 10%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Peso (g)	1,89	1,89	1,89	1,87	1,88	1,88
Espessura (mm)	2,98	2,98	2,98	2,95	2,95	2,96
Diâmetro (mm)	12,22	12,24	12,25	12,26	12,27	12,27
Área (mm²)	118,57	118,57	118,57	117,80	118,18	118,18
Volume (mm³)	356	356	357	352	355	353
Densidade (%)	95,24	95,24	94,92	95,17	95,05	95,37

Tabela C.3 – Densidade e porosidade aparente (ensaio de arquimedes).

Grupo 0%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
dma (g/cm³)	4,70	5,19	4,82	4,75	5,11	5,46
ρ_g (g/cm³)	5,40	5,40	5,32	5,22	5,53	5,52
Densificação (%)	83,19	91,84	85,32	84,07	90,41	96,59
Porosidade aparente (%)	12,50	2,70	5,13	2,50	2,70	5,71
Grupo 1%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
dma (g/cm³)	5,46	5,34	5,22	6,06	5,34	5,46
ρ_g (g/cm³)	5,39	5,43	5,21	5,44	5,25	5,20
Densificação (%)	96,71	94,68	92,44	99,0	94,68	96,71
Porosidade aparente (%)	2,86	2,86	2,70	3,13	2,86	2,86
Grupo 5%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
dma (g/cm³)	4,20	3,76	3,48	3,22	4,82	4,13
ρ_g (g/cm³)	5,41	5,39	5,38	5,43	5,42	5,37
Densificação (%)	74,81	66,97	62,01	57,43	85,86	73,62
Porosidade aparente (%)	2,22	4,00	1,85	1,72	2,56	2,22
Grupo 10%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
dma (g/cm³)	5,37	5,37	5,34	5,17	5,34	5,19
ρ_g (g/cm³)	5,31	5,31	5,30	5,31	5,30	5,32
Densificação (%)	96,28	96,28	95,77	92,61	95,77	93,11
Porosidade aparente (%)	2,86	2,86	5,71	5,56	2,86	5,56

Tabela C.4 – ANOVA para porosidade aparente.

Causas de variação	GL	SQ	QM	Valor F
Tratamentos	3	64,13	21,376	18,74
Resíduo	20	22,82	1,141	
Total	23	86,95		

Tabela C.5 – Teste de Tukey para porosidade aparente.

Diferença das médias		Comparação das médias
G0 – G1	-2,33	A - A
G0 – G5	-2,78	A - A
G0 – G10	-0,98	A - A
G1 – G5	-0,45	A - A
G1 – G10	1,36	A - A
G5 – G10	1,80	A - A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes
 Médias: G0 = 5,21±3,83 / G1 = 2,88±0,14 / G5 = 2,43±0,83 / G10 = 4,23±1,51

Tabela C.6 – Retração e perda de massa.

Grupo 0%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Retração de Espessura (%)	16,85	15,34	15,92	17,30	18,63	17,91
Retração de Diâmetro (%)	18,40	19,07	18,47	17,73	18,87	18,73
Retração volumétrica (%)	44,75	44,67	44,23	44,15	46,55	45,90
Perda de Massa (%)	4,57	3,50	4,08	4,50	4,50	4,00
Grupo 1%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Retração de Espessura (%)	14,85	16,71	13,82	17,34	12,86	14,64
Retração de Diâmetro (%)	18,73	18,53	18,80	18,67	18,67	18,00
Retração volumétrica (%)	43,88	44,84	43,30	45,44	42,48	42,73
Perda de Massa (%)	4,02	4,10	3,02	3,00	5,08	4,50
Grupo 5%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Retração da Espessura (%)	19,24	18,58	18,36	19,18	18,96	18,68
Retração de Diâmetro (%)	18,53	18,40	18,33	18,27	18,20	18,20
Retração volumétrica (%)	46,52	45,90	45,66	46,12	45,89	45,70
Perda de Massa (%)	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	6,00
Grupo 10%						
Amostra	I	II	III	IV	V	VI
Temperatura (°C)	1500	1500	1550	1550	1600	1600
Retração de Espessura (%)	19,14	19,35	18,87	19,19	19,14	18,97
Retração de Diâmetro (%)	18,07	18,07	18,07	18,33	18,20	18,20
Retração volumétrica (%)	45,83	45,98	45,65	46,22	46,01	45,90
Perda de Massa (%)	5,50	5,50	5,50	6,50	6,00	6,00

Tabela C.7 – ANOVA para retração de espessura.

Causas de variação	GL	SQ	QM	Valor F
Tratamentos	3	64,13	21,376	18,74
Resíduo	20	22,82	1,141	
Total	23	86,95		

Tabela C.8 – Teste de Tukey para retração de espessura.

Diferença das médias	Comparação das médias	
G0 – G1	-1,955	B - C
G0 – G5	1,840	B - A
G0 – G10	2,118	B - A
G1 – G5	3,795	C - A
G1 – G10	4,072	C - A
G5 – G10	0,278	A - A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes

Médias: G0 = 16,99±1,23 / G1 = 15,04±1,71 / G5 = 18,83±0,35 / G10 = 19,11±0,17

Tabela C.9 – ANOVA para retração de diâmetro.

Causas de variação	GL	SQ	QM	Valor F
Tratamentos	3	0,6865	0,22883	2,75
Resíduo	20	1,6644	0,08322	
Total	23	2,3509		

Tabela C.10 – Teste de Tukey para retração de diâmetro.

Diferença das médias	Comparação das médias	
G0 – G1	0,022	A - A
G0 – G5	-0,222	A - A
G0 – G10	-0,389	A - A
G1 – G5	-0,244	A - A
G1 – G10	-0,411	A - A
G5 – G10	-0,167	A - A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes

Médias: G0 = 18,54±0,47 / G1 = 18,57±0,29 / G5 = 18,32±0,12 / G10 = 18,16±0,11

Tabela C.11 – ANOVA para perda de massa.

Causas de variação	GL	SQ	QM	Valor F
Tratamentos	3	16,425	5,4750	20,75
Resíduo	20	5,277	0,2638	
Total	23	21,701		

Tabela C.12 – Teste de Tukey para perda de massa.

Diferença das médias	Comparação das médias	
G0 – G1	-0,239	B - B
G0 – G5	1,392	B - A
G0 – G10	1,642	B - A
G1 – G5	1,631	B - A
G1 – G10	1,881	B - A
G5 – G10	0,250	A - A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes
 Médias: G0 = 4,19±0,42 / G1 = 3,95±0,82 / G5 = 5,58±0,21 / G10 = 5,83±0,41

Tabela C.13 – ANOVA para retração volumétrica.

Causas de variação	GL	SQ	QM	Valor F
Tratamentos	3	19,00	6,3344	10,29
Resíduo	20	12,31	0,6154	
Total	23	31,31		

Tabela C.14 – Teste de Tukey para retração volumétrica.

Diferença das médias	Comparação das médias	
G0 – G1	-1,263	A - B
G0 – G5	0,925	A - A
G0 – G10	0,890	A - A
G1 – G5	2,188	B - A
G1 – G10	2,153	B - A
G5 – G10	-0,035	A - A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes
 Médias: G0 = 45,04±0,97 / G1 = 43,78±1,18 / G5 = 45,97±0,32 / G10 = 45,93±0,19

APÊNDICE D – PROPRIEDADES MECÂNICAS

Tabela D.1 – Dados de dureza Vickers

Grupo	Indentação	1500°C	1550°C	1600°C
		HV10		
G0	I	11,64	11,64	12,26
	II	11,77	11,77	11,92
	III	12,37	12,25	12,06
	IV	11,97	11,91	11,93
	V	11,84	11,92	11,87
G1	I	12,59	11,77	12,17
	II	12,67	11,80	11,86
	III	12,15	13,09	12,41
	IV	11,99	12,84	12,01
	V	12,02	11,5	12,03
G5	I	11,72	11,76	11,52
	II	11,55	11,94	10,59
	III	11,94	11,36	11,74
	IV	10,56	11,96	12,07
	V	10,60	11,32	11,55
G10	I	10,24	11,45	10,56
	II	12,25	10,13	9,35
	III	9,80	11,67	9,57
	IV	11,58	11,65	11,18
	V	10,95	10,05	10,30

Dados expressos em GPa.

Tabela D.2 – ANOVA para dureza.

Causas de variação	GL	SQ	QM	Valor F
Tratamentos	3	15,35	5,1180	14,76
Resíduo	44	15,25	0,3467	
Total	47	30,61		

Tabela D.3 – Teste de Tukey para dureza.

Diferença das médias		Comparação das médias
G0 – G1	0,259	A - A
G0 – G5	-0,504	A - B
G0 – G10	-1,224	A - C
G1 – G5	-0,763	A - B
G1 – G10	-1,483	A - C
G5 – G10	-0,719	B - C

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes

Médias: G0 = 11,95±0,24 / G1 = 12,21±0,40 / G5 = 11,45±0,56 / G10 = 10,73±0,93

Tabela D.4 – Dados de dureza Vickers com carga de 10 kgf

Grupo	Indentação	1500°C	1550°C	1600°C
		HV0,5		
M0	I	13,22	13,42	13,72
	II	13,22	13,62	12,56
	III	13,72	12,93	12,65
	IV	12,30	13,42	13,52
	V	12,84	12,93	13,03
	VI	12,93	13,12	13,12
	VII	13,42	12,93	13,03
	VIII	12,75	12,84	12,84
	IX	12,84	12,84	12,84
	X	12,93	12,56	12,47
M1	I	13,93	12,84	13,32
	II	12,93	13,22	12,75
	III	13,42	13,03	12,84
	IV	13,42	12,93	13,82
	V	12,93	12,93	13,42
	VI	13,32	13,03	12,39
	VII	13,42	12,75	13,52
	VIII	13,32	13,03	13,62
	IX	13,52	13,42	13,82
	X	13,22	12,93	13,42
M5	I	13,62	13,22	13,93
	II	13,62	13,82	13,62
	III	13,32	13,03	13,32
	IV	14,03	13,52	13,82
	V	13,72	932	13,72
	VI	13,12	13,42	13,32
	VII	14,25	13,42	13,93
	VIII	13,93	11,96	13,22
	IX	13,42	14,03	13,12
	X	13,52	13,32	13,62
M10	I	14,03	13,32	12,21
	II	13,72	12,65	12,65
	III	12,84	13,82	12,75
	IV	13,32	13,12	10,94
	V	12,84	13,12	13,22
	VI	12,39	14,58	12,13
	VII	14,03	12,93	12,56
	VIII	13,42	13,12	12,39
	IX	13,52	14,25	12,84
	X	12,56	13,03	12,21

Dados expressos em GPa.

Tabela D.5 – ANOVA para dureza Vickers com carga 0,5 kgf

Causas de variação	GL	SQ	QM	Valor F
Tratamentos	3	28371	9457	2,38
Resíduo	116	461191	3976	
Total	119	489562		

Tabela D.6 – Teste de Tukey para dureza com carga de 0,5 kgf

Diferença das médias		Comparação das médias
G0 – G1	21,5	A - A
G0 – G5	37,4	A - A
G0 – G10	1,6	A - A
G1 – G5	15,9	A - A
G1 – G10	-19,8	A - A
G5 – G10	-35,7	A - A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes

Médias: G0 = 13,00±0,38 / G1 = 13,21±0,36 / G5 = 13,37±0,87 / G10 = 13,01±0,74

Tabela D.7 – Dados de tenacidade à fratura

Grupo	Indentação	1500°C	1550°C	1600°C
		HV10		
G0	I	9,48	11,42	12,19
	II	9,87	11,70	12,30
	III	8,97	12,18	11,55
	IV	9,37	12,30	11,86
	V	9,03	11,02	11,63
G1	I	11,46	11,68	8,79
	II	9,77	11,94	10,36
	III	10,40	12,46	8,65
	IV	10,26	11,05	8,74
	V	10,87	12,5	9,10
G5	I	9,04	6,126	6,16
	II	8,62	8,05	9,59
	III	8,07	8,38	8,17
	IV	6,97	7,01	7,19
	V	7,39	8,35	7,21
G10	I	4,71	5,78	6,70
	II	5,43	5,67	5,90
	III	7,02	4,76	5,16
	IV	6,38	4,65	4,56
	V	5,55	6,54	5,01

Tabela D.8 – ANOVA para tenacidade à fratura.

Causas de variação	GL	SQ	QM	Valor F
Tratamentos	3	213,10	71,033	53,88
Resíduo	44	58,01	1,318	
Total	47	271,11		

Tabela D.9 – Teste de Tukey para tenacidade à fratura.

Diferença das médias	Comparação das médias	
G0 – G1	-0,377	A - A
G0 – G5	-3,014	A - B
G0 – G10	-5,191	A - C
G1 – G5	-2,637	A - B
G1 – G10	-4,814	A - C
G5 – G10	-2,177	B - C

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes

Médias: G0 = 10,83±1,35 / G1 = 10,45±1,29 / G5 = 7,81±1,08 / G10 = 5,64±0,78