



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-15150-TDI/1282

**ESTUDO COMPARATIVO DE COMPÓSITOS ALUMINA-
ZIRCÔNIA TETRAGONAL E DE CERÂMICAS DE ALUMINA
ADITIVADA COM NIÓBIA PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS**

João Marcos Kruszynski de Assis

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Francisco Piorino Neto e Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 26 de fevereiro de 2007.

INPE
São José dos Campos
2008

Publicado por:

esta página é responsabilidade do SID

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**Solicita-se intercâmbio
We ask for exchange**

Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-15150-TDI/1282

**ESTUDO COMPARATIVO DE COMPÓSITOS ALUMINA-
ZIRCÔNIA TETRAGONAL E DE CERÂMICAS DE ALUMINA
ADITIVADA COM NIÓBIA PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS**

João Marcos Kruszynski de Assis

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Francisco Piorino Neto e Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 26 de fevereiro de 2007.

INPE
São José dos Campos
2008

620.1

Assis, J. M. K.

Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais / João Marcos Kruszynski de Assis. - São José dos Campos: INPE, 2007.

113 p. ; (INPE-15150-TDI/1282)

1. Óxidos de alumínio. 2. Zircônia estabilizada com ítria.
3. Óxidos de zircônio. 4. Óxidos de nióbio.
5. Propriedades mecânicas. I. Título.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. José Vitor Cândido de Souza



Presidente / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Francisco Piorino Neto



Orientador(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



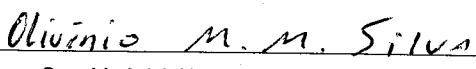
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo



Convidado(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dr. Olivério Moreira de Macedo Silva



Convidado(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP



Aluno (a): João Marcos Kruszynski de Assis

São José dos Campos, 26 de Fevereiro de 2007

"A sabedoria não nos é dada. É preciso descobri-la por nós mesmos, depois de uma viagem que ninguém nos pode poupar ou fazer por nós".

MARCEL PROUST

A minha esposa,
RENATA
E a meus pais,
BENEDITO E HELENA

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde, disposição e tranquilidade para terminar este trabalho.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE e ao Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial – CTA, pela oportunidade de estudos e pela utilização de suas instalações.

Ao Dr. Francisco Piorino Neto e a Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono pela confiança, amizade, orientação e conhecimentos passados para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo pela amizade, paciência, incentivo e pelo auxílio nos momentos difíceis.

A Dra. Neidenei Gomes Ferreira e ao Dr. Eduardo Abramof, aos quais agradeço muito a contribuição na minha formação, sempre confiando no meu trabalho e me indicando o caminho a seguir.

Ao Dr. José Vitor Candido de Souza, que, apesar de todas as dificuldades, sempre esteve à disposição para ajudar, a discutir o trabalho e a me orientar.

Ao Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva pelo incentivo dado à realização deste estudo durante sua administração frente à Divisão de Materiais (AMR) do CTA/IAE.

Ao chefe da Divisão de Materiais (AMR) do CTA/IAE, Pedro Paulo de Campos e ao chefe da Subdivisão de Estudos da AMR, Mario Lima de Alencastro Graça.

Aos funcionários da Divisão de Materiais, em especial aos técnicos: Dimas Fortunato Pereira, pelas análises de Densidade; Ronaldo Rodrigues da Cunha, pelas análises de Difração de Raios-X, João Bernardes de Oliveira, pela orientação na preparação dos

corpos de prova cerâmicos; João Batista Rodrigues e Claudemir Patuci, pelo polimento e ensaios de Dureza e Tenacidade à Fratura; Fábio Rogério Moraes, pelos ensaios de flexão a 4 pontos; Dario Yamagishi, José Carlos Troni, Antonio Cléber de Oliveira, Edevaldo Faria Diniz, Vicente Ferreira Pinto, Jorge Lourenço e José Luis de Oliveira, pelo auxílio nos trabalhos realizados; ao sargento Jefferson Rodrigues Tavares pelas fotos; ao suboficial Rogério Duque Gonçalves, pelas análises de MEV. Também aos amigos Nicélio José Lourenço, Christian F. Von Dollinger, Rosa Maria da Rocha, Daniel Soares de Almeida, Olivério Moreira de Macedo Silva, Tetunori Kajita, Clara Leal Nogueira, Janaína Pardi Moreira, pelos conselhos e pelo incentivo ao trabalho.

As Bibliotecárias da Divisão de Materiais (AMR), Roberta Marcia Marson e Luciana de Sousa Baptista, pelo apoio na procura de referências bibliográficas, pela paciência e amizade.

Aos funcionários e alunos do LAS/INPE, pela colaboração e amizade, em especial à Maria Lúcia Brison e João Paulo Barros Machado, pelas análises de Microscopia, Sérgio Luiz Mineiro, Rogério, Ana Cláudia C. Oliveira, Cláudia Renata Borges Miranda, Viviane Ribeiro de Siqueira e Divani Barbosa Gavinier, pelo apoio e incentivo. Aos doutores Paulo Henrique O. Rappl, Antonio F. Belotto, Antonio Yukio Ueta, Chen Ying Na e César Boschetti, pelas orientações. À Alessandra Ribeiro de Siqueira e a Louine Anairan Sacio e Silva, pela dedicação na secretaria de pós-graduação.

A UNESP de Presidente Prudente, na pessoa do Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre do LACCeF – Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais, pelos ensaios de Dilatometria.

Ao IPEN/USP, na pessoa do Prof. Dr. José Roberto Martinelli, pelas análises de Distribuição e Tamanho de Partículas.

À Renata César Pasqualetto de Assis, minha esposa, pelo amor, dedicação, pelo carinho, sempre ao meu lado me incentivando tanto nos momentos bons como nos momentos de dificuldades e dúvidas.

A meus pais, Benedito Baracho de Assis e Helena Kruszynski de Assis, por sempre acreditarem e me incentivarem nos meus estudos.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos da adição de partículas de Zircônia na estrutura de uma composição de Alumina – Nióbia em estudo pelo Projeto Marimba, assim como analisar a respectiva influência nas propriedades mecânicas do material para que possa ser utilizado em aplicações estruturais. Foram utilizados quatro tipos de Zircônia: Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP) nanométrica e estabilizada com Ítria; Zircônia monoclinica nanométrica; Zircônia monoclinica submicrométrica (SC15); e Zircônia monoclinica micrométrica (SC30). Nas composições onde foram utilizadas estruturas monoclinicas nanométricas, as Zircônias foram calcinadas por 3 h na temperatura de 1300 °C com 15 % ou 20 % em massa de Nióbia para fins de estabilização na fase tetragonal. Estas Zircônias foram adicionadas em porcentagens diferentes nas cerâmicas de Alumina e sinterizadas via fase vítrea, em duas temperaturas escolhidas: - 1250 °C: quatro composições com adição de 18 % em massa de Zircônia, sendo uma com Zircônia TZP e três com Zircônia monoclinica nanométrica; - 1450 °C: seis composições com adições de 7 e 14 % em massa de Zircônia, sendo duas com Zircônia TZP, duas com Zircônia monoclinica SC15 e duas com Zircônia monoclinica SC30. Foram feitas análises de distribuição e tamanho de partículas e microscopia eletrônica de varredura das misturas dos pós. As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas quanto à massa específica, retração térmica linear, difração de raios X para determinação das fases cristalinas presentes, microscopia eletrônica de varredura para estudo da morfologia das superfícies, microdureza superficial, tenacidade à fratura, ensaios de flexão em quatro pontos e análise estatística de Weibull. Apesar da análise das curvas de dilatação térmica linear apontar para uma sinterização em 1250°C, os resultados indicam que esta temperatura não foi adequada, devido à alta porosidade das cerâmicas sinterizadas. As cerâmicas sinterizadas em 1450°C, com adição de zircônia monoclinica (SC15 e SC30) mostraram uma diminuição das propriedades mecânicas. Já as cerâmicas compostas de alumina – zircônia TZP apresentaram uma resistência mecânica comparável à de alumina – nióbia, e embora com valores baixos de tenacidade à fratura, apresentou valores altos para o módulo de Weibull e para a dureza, mostrando um bom potencial para aplicação como material estrutural em especial blindagem balística.

A COMPARATIVE STUDY BETWEEN ALUMINA – TETRAGONAL ZIRCONIA COMPOSITES AND ALUMINA – NIOBIA CERAMICS FOR STRUCTURAL APPLICATIONS

ABSTRACT

The main goal of this work is to study the effects of the Zirconia particles addition on the structure of a composition of Alumina – Niobia that has been studied at the Marimba's Project in CTA. This study also investigated the respective influence on the mechanical properties of such material looking for applications as structural material. Four types of Zirconia were used: 1-nanometric Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP) and stabilized with Yttria; 2- nanometric monoclinic Zirconia; 3- submicrometric monoclinic Zirconia (SC15); and 4- micrometric monoclinic Zirconia (SC30). Niobia with 15 % and 20 % in weight, were used to stabilize this monoclinic Zirconia as a tetragonal phase. After, they were added in different percentages to Alumina and sintering with vitreous phase, in two chosen temperatures: 1250 °C: four compositions with addition of 18 % in weight of nanometric Monoclinic Zirconia or TZP Zirconia. 1450 °C: six compositions with addition of 7 and 14 % in weight of Zirconia. Particles size and distribution analysis were performed on powders and a Scanning Electron Microscopy were applied to study of the surface and powders morphology. X-rays diffraction were used to investigate the present phases. To structural characterization micro hardness, fracture toughness and four point bend strength were measured. During this investigation Dilatometric analysis were made on compositions produced with Nanometric monoclinic zirconia showing that at 1250 °C the sintering rate was higher. Even with this high rate sintering the results indicated that this route and temperature were not enough to promote a good densification mainly due to the grain growth and a probable formation of different phases to be studied. The compositions with monoclinic Zirconia addition (SC15 and SC30) showed lower mechanical properties. Only Alumina – Zirconia TZP composites sintering at 1450 °C, has the same flexural strength when compared to Alumina – Niobia and despite its low fracture toughness, its high Weibull modulus and hardness shows a great potential to be used as structural material, in special in ballistic applications.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

CAPÍTULO 1	29
INTRODUÇÃO	29
CAPÍTULO 2	33
CERÂMICAS DE ALUMINA, ZIRCÔNIA E COMPÓSITOS CERÂMICOS DE ALUMINA-ZIRCÔNIA	33
2.1 Cerâmicas de alumina	33
2.1.1 Estrutura	34
2.1.2 Influência dos aditivos na sinterização da alumina	36
2.1.2.1 Óxido de magnésio	37
2.1.2.2 Talco	38
2.1.2.3 Óxido de nióbio (nióbia)	39
2.2 Cerâmicas de zircônia	40
2.3 Compósitos cerâmicos de alumina-zircônia (ZTA)	43
CAPÍTULO 3	49
MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Matérias-primas	49
3.2 Procedimento experimental	50
3.2.1 Preparação das composições	50
3.2.1.1 Prensagem uniaxial	53
3.2.1.2 Prensagem isostática	54
3.2.1.3 Sinterização	54
3.2.1.4 Sinterização por prensagem a quente	54
3.3 Caracterização dos pós e das cerâmicas	56
3.3.1 Distribuição de tamanhos de partícula (DTP)	56
3.3.2 Dilatação linear	57
3.3.3 Difração de raios X	57
3.3.4 Massa específica	57
3.3.5 Retração linear	58
3.3.6 Ensaio de dureza	59
3.3.7 Ensaio de flexão à temperatura ambiente	59
3.3.8 Estatística de Weibull	60
3.3.9 Tenacidade à fratura	62
3.3.10 Análise morfológica	62
CAPÍTULO 4	65

RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1 Caracterização	65
4.1.1 Distribuição de tamanho de partículas (DTP)	65
4.1.2 Microscopia dos pós	69
4.1.3 Dilatação linear	71
4.1.4 Difração de raios X	75
4.1.5 Massa específica, porosidade e retração linear	81
4.1.6 Propriedades mecânicas	87
4.1.6.1 Dureza	87
4.1.6.2 Tenacidade à fratura	89
4.1.6.3 Tensão de ruptura e estatística de Weibull	91
4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	93
CAPÍTULO 5	103
CONCLUSÕES	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE FIGURAS

2.1 - Estrutura cristalina da α - Al_2O_3 ^[18]	34
2.2 - Representação esquemática do avanço de uma trinca em uma cerâmica contendo zircônia e a conseqüente transformação $t \rightarrow m$ de grãos na sua microestrutura ^[53]	41
2.3 - Efeito da presença de microtrincas ao redor de uma partícula de zircônia ^[53]	43
2.4 - Diagrama de equilíbrio de fases no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ^[60,61]	45
3.1 - Fluxograma da preparação da cerâmica de alumina - nióbia.....	50
3.2 - Fluxograma da preparação dos compósitos de alumina – zircônia com adição de 7 e 14 % em massa de zircônia.....	51
3.3 - Fluxograma da preparação dos compósitos de alumina – zircônia com adição de 18 % em massa de zircônia.....	52
3.4 - Fluxograma da preparação dos pós de zircônia monoclinica misturadas com nióbia.....	52
3.5 - Fluxograma da etapa de preparação e prensagem dos pós de alumina – zircônia.....	53
3.6 - Fluxograma da etapa de sinterização e análises dos compósitos cerâmicos.....	56
3.7 - Dilatômetro Linseis L75 pertencente ao LaCCeF – FCT/UNESP.....	57
4.1 - DTP do pó de alumina micrométrica.....	65
4.2 - DTP do pó da Y-TZP.....	66
4.3 - DTP do pó da ZrO_2 15Nb8.....	66
4.4 - Análise da Composição ZrO_2 15Nb16.....	67
4.5 - Análise da Composição ZrO_2 20Nb8.....	67
4.6 - Fotomicrografia do pó da composição ALUM + 7 Y-TZP mostrando a formação de agregados e aglomerados.....	69
4.7 - Fotomicrografia do pó da composição de ALUM + 7 ZrO_2 SC15 mostrando a formação de agregados e aglomerados.....	70
4.8 - Fotomicrografia do pó da composição ALUM + 7 ZrO_2 SC30 mostrando a formação de agregados e aglomerados.....	70
4.9 - Curva da $\Delta L/L_0$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO_2 15Nb8.....	71
4.10 - Curva da $d(\Delta L/L_0)/dT$ (taxa de retração) em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO_2 15Nb8.....	72
4.11 - Curva da $\Delta L/L_0$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO_2 15Nb16.....	72
4.12 - Curva da $d(\Delta L/L_0)/dT$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO_2 15Nb16.....	73
4.13 - Curva da $\Delta L/L_0$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO_2 20Nb8.....	73
4.14 - Curva da $d(\Delta L/L_0)/dT$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO_2 20Nb8.....	74
4.15 - Difratogramas das zircônias utilizadas.....	76
4.16 - Difratogramas da alumina, nióbia, dos aditivos e da alumina-nióbia.....	77

4.17 - Difractogramas dos compósitos cerâmicos de ALUM + 7 %p de zircônia, misturados por 1 h e sinterizados em 1450 °C por 1 h.	78
4.18 - Difractogramas dos compósitos cerâmicos de ALUM + 14 %p de zircônia, misturados por 1 h e sinterizados em 1450 °C por 1 h.	79
4.19 - Fotomicrografia das superfícies de fratura dos compósitos cerâmicos ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb ₈ , mostrando as diferenças das microestruturas dos compósitos obtidos em diferentes temperaturas de sinterização: a) sinterizada em 1250 °C; b) sinterizada em dilatômetro até 1450 °C.	85
4.20 - Fotomicrografia das superfícies de fratura da composição de ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb ₈ mostrando a porosidade e os tamanhos de grãos das amostras sinterizadas: a) em 1450 °C; b) por prensagem a quente.	87
4.21 - Indentações nas cerâmicas: a) ALUM + 14 Y-TZP, por microscopia óptica; b) ALUM por MEV.	90
4.22 - Fotomicrografia da cerâmica de ALUM, onde podem ser observados os tamanhos de grãos de alumina micro e submicrométricos: a) superfície polida submetida ao choque térmico ao ar. b) superfície de fratura submetida ao ataque termoquímico e choque térmico em água.	94
4.23 - Fotomicrografia da superfície de fratura do compósito cerâmico de ALUM + 7 ZrO ₂ SC15 sinterizado em 1450 °C. As setas indicam os diferentes tamanhos de grãos.	95
4.24 - Fotomicrografia das superfícies de fratura das amostras de ALUM + Y-TZP sinterizados em 1450 °C mostrando as diferentes porosidades e tamanhos de grão; a) 7 %p e b) 14 %p.	96
4.25 - Fotomicrografia da superfície de fratura da amostra de ALUM + 14 Y-TZP sinterizado em 1450 °C mostrando a porosidade do compósito. As setas indicam um grão com poro intragranular.	97
4.26 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras de ALUM + ZrO ₂ SC15 sinterizado em 1450 °C, mostrando a porosidade e o tamanho dos grãos; a) 7 %p e b) 14 %p.	97
4.27 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras de ALUM + ZrO ₂ SC30 sinterizado em 1450 °C, mostrando a porosidade e os tamanhos de grão; a) 7 %p e b) 14 %p.	98
4.28 - Fotomicrografia de uma superfície polida da amostra de ALUM + 14 Y-TZP atacado termoquimicamente. As setas mostram o microtrincamento formado no compósito ao lado de um agregado.	99
4.29 - Fotomicrografia da superfície polida da amostra de ALUM + ZrO ₂ SC15, atacado termoquimicamente, mostrando o microtrincamento formado no compósito: a) 7 %p e b) 14 %p.	100
4.30 - Fotomicrografias da superfície de fratura das amostras: a) ALUM + 18 Y-TZP e b) ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb ₈ mostrando a porosidade do material.	100
4.31 - Fotomicrografia da superfície de fratura das amostras: a) ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb ₁₆ e b) ALUM + 18 ZrO ₂ 20Nb ₈ mostrando a porosidade do material.	101

LISTA DE TABELAS

2.1 - Valores de alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos ^[18,23-27]	35
3.1 - Composições de alumina e ZTA preparadas e suas respectivas temperaturas e tempos de sinterização	55
4.1 - Tamanhos de partículas dos pós utilizados e preparados neste trabalho.....	68
4.2 - Resultados dos ensaios de Dilatação Linear	75
4.3 - Massa Específica (ρ), Porosidade e Retração Linear	82
4.4 - Resultados obtidos nos ensaios de Dilatação Linear dos compósitos de alumina – zircônia.....	84
4.5 - Resultados obtidos na Prensagem a Quente e nas sinterizações em diferentes temperaturas da composição de ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb8.....	86
4.6 - Propriedades mecânicas das composições de ALUM + Y-TZP, ALUM + ZrO ₂ SC15 e ALUM + ZrO ₂ SC30. sinterizadas em 1450 °C.	88
4.7 - Propriedades mecânicas obtidas dos compósitos de ALUM – 18 %p ZrO ₂ e sinterizadas em 1250 °C.....	93

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ALUM	- Cerâmica de alumina – nióbia
ALUM + 14 ZrO ₂ SC15	- Cerâmica de alumina com adição de 14 % em massa de ZrO ₂ monoclinica SC15
ALUM + 14 ZrO ₂ SC30	- Cerâmica de alumina com adição de 14 % em massa de ZrO ₂ monoclinica SC30
ALUM + 14 Y-TZP	- Cerâmica de alumina com adição de 14 % em massa de ZrO ₂ Tetragonal Policristalina estabilizada com ítria
ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb16	- Cerâmica de alumina com adição de 18 % em massa de ZrO ₂ monoclinica calcinada com nióbia
ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb8	- Cerâmica de alumina com adição de 18 % em massa de ZrO ₂ monoclinica calcinada com nióbia
ALUM + 18 ZrO ₂ 20Nb8	- Cerâmica de alumina com adição de 18 % em massa de ZrO ₂ monoclinica calcinada com nióbia
ALUM + 18 Y-TZP	- Cerâmica de alumina com adição de 18 % em massa de ZrO ₂ Tetragonal Policristalina estabilizada com ítria
ALUM + 7 ZrO ₂ SC15	- Cerâmica de alumina com adição de 7 % em massa de ZrO ₂ monoclinica SC15
ALUM + 7 ZrO ₂ SC30	- Cerâmica de alumina com adição de 7 % em massa de ZrO ₂ monoclinica SC30
ALUM + 7 Y-TZP	- Cerâmica de alumina com adição de 7 % em massa de ZrO ₂ Tetragonal Policristalina estabilizada com ítria
ALUM + ZrO ₂	- Compósito de alumina - zircônia
CBMM	- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CDP	- Corpo de Prova
DTP	- Distribuição de tamanhos de partículas
MARIMBA	- Projeto Materiais Resistentes ao Impacto Balístico

MEL	- Magnesium Elektron Ltd.
m-ZrO ₂	- Zircônia monoclinica
ZrO ₂ 15Nb16	- Zircônia monoclinica nanoparticulada misturada por 16 h com 15 % em massa de nióbia e calcinada a 1300 °C por 3 h
ZrO ₂ 15Nb8	- Zircônia monoclinica nanoparticulada misturada por 8 h com 15 % em massa de nióbia e calcinada a 1300 °C por 3 h
ZrO ₂ 20Nb8	- Zircônia monoclinica nanoparticulada misturada por 8 h com 20 % em massa de nióbia e calcinada a 1300 °C por 3 h
ZrO ₂ SC15	- Zircônia monoclinica submicrométrica
ZrO ₂ SC30	- Zircônia monoclinica micrométrica
PSZ	- Zircônia parcialmente estabilizada
SC15	- Zircônia monoclinica submicrométrica
SC30	- Zircônia monoclinica micrométrica
SUCERA	- Pesquisa e Desenvolvimento em Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas
t→m	- Transformação martensítica da fase tetragonal da zircônia para a fase monoclinica
TZP	- Zircônia Tetragonal Policristalina
t-ZrO ₂	- Zircônia tetragonal
Y-TZP	- Zircônia tetragonal policristalina nanoparticulada estabilizada com ítria
ZTA	- Compósito de alumina – zircônia tetragonal (zirconia toughened alumina)

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%mol$	- Porcentagem molar
$\%p$	- Porcentagem em massa ou em peso
σ	- Tensão de Ruptura
v	- Volume ensaiado do material
v_0	- Volume padrão
γ	- energia de fratura por unidade de área
ΔL	- Variação do comprimento inicial
AA	- Absorção de Água
a_c	- Tamanho da trinca ou do defeito crítico
c	- Metade do tamanho do defeito crítico
d	- Densidade
$d(\Delta L/L_0)/dt$	- Taxa de Retração
DTP	- Distribuição de tamanhos de partículas
E	- Módulo de Elasticidade
e	- Espessura do corpo de prova
Fa	- Carga aplicada
H_v	- Dureza Vickers
K_{IC}	- Tenacidade à Fratura
L	- Largura do corpo de prova
L_0	- Comprimento do corpo de prova antes da sinterização

L_1	- Vão maior
L_2	- Vão menor
L_s	- Comprimento do corpo de prova após a sinterização
m	- Módulo de Weibull
P	- Probabilidade
Pa	- Porosidade
P_i	- Peso imerso em água das amostras sinterizadas
P_s	- Peso seco das amostras sinterizadas
R	- Retração Linear
R_M	- Retração linear máxima após o ensaio
T_{IR}	- Temperatura de início de retração
T_{MR}	- Máxima temperatura de retração
T_{TR}	- Temperatura de maior taxa de retração
Y	- constante que depende da geometria do carregamento, da forma e posição do defeito
σ_0	- Parâmetro de ajuste
$\sigma_{50\%}$	- Tensão onde 50 % das amostras fraturariam
σ_u	- Tensão abaixo da qual a probabilidade de fratura é zero
ρ	- Massa específica
ρ_R	- Massa específica relativa (%)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são compostos formados por elementos metálicos e não-metálicos, caracterizados por ligações atômicas fortes de caráter iônico e/ou covalente, que conferem ao material propriedades como estabilidade química, alto ponto de fusão, alta resistência à abrasão e boas propriedades mecânicas. Como consequência desta alta energia de ligação entre os átomos, os materiais apresentam um comportamento mecânico de caráter frágil ^[1].

A alumina é um dos cerâmicos mais utilizados como material estrutural. Entre suas propriedades estão o módulo de elasticidade elevado, refratariedade alta, dureza alta, condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos, resistência ao ataque químico alta, alta resistência em altas e baixas temperaturas e rigidez dielétrica alta ^[2]. Entretanto, algumas propriedades, tais como tenacidade à fratura baixa, microestruturas grosseiras e resistência à flexão baixa, limitam sua gama de aplicações estruturais.

Por isto, tem sido muito estudado os compósitos cerâmicos com matriz de alumina reforçada com outros materiais cerâmicos que possuam propriedades mecânicas que compensem a baixa tenacidade à fratura da alumina.

Na Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA), no Projeto Materiais Resistentes ao Impacto Balístico – Projeto MARIMBA, foi desenvolvida uma cerâmica de alumina (com adição de nióbia) sinterizada via fase vítrea com propriedades mecânicas muito boas para aplicação em blindagem balística ^[3-5]. Neste material a fase vítrea é resultante da incorporação à alumina de 5,55 % (em massa) de uma mistura de magnésia (22,53 %), talco (21,14 %) e nióbia (56,33 %), na etapa da mistura dos pós. Um dos objetivos da mistura de aditivos de sinterização no pó de alumina é o de diminuir a temperatura de sinterização destas cerâmicas, próxima de 1600 °C. Com a utilização

desta composição de magnésia, nióbia e talco, a temperatura de sinterização foi diminuída para 1450 °C.

Os compósitos alumina-zircônia têm sido investigados e desenvolvidos com o objetivo de aumentar a tenacidade à fratura de cerâmicas à base de alumina ^[6-13]. Este aumento de tenacidade ocorre principalmente por dois mecanismos de reforçamento: i) por transformação induzida por tensão e ii) por microtrincas.

De acordo com dados da literatura, a adição de partículas de zircônia tetragonal na estrutura da alumina também promove uma diminuição no tamanho dos grãos formados, o que também resulta num aumento da tenacidade à fratura do material. Esse efeito da diminuição do tamanho dos grãos ocorre em sistemas envolvendo a presença de uma segunda fase (neste caso a ZrO₂) dispersa em uma matriz (alumina) ^[8,9].

Dentre os materiais pesquisados para uso em blindagem, as cerâmicas vêm demonstrando ter grande potencial de aplicação. Uma grande parte das investigações está relacionada à necessidade crescente de cerâmicas com altos valores de tensão de ruptura (acima de 250 MPa) e de altos valores de tenacidade à fratura (entre 5 e 8 MPa.m^{1/2}).

Durante o impacto balístico em um alvo, a carga aplicada varia de compressão para tração e cisalhamento ^[4]. Nenhum material conhecido possui uma resistência máxima para essa combinação de cargas. A solução é produzir uma blindagem composta que combine e explore as propriedades benéficas dos dois materiais.

Algumas cerâmicas permitem combinar a dureza alta com a massa específica baixa, oferecendo a possibilidade de reduzir o peso por unidade de área requerida para um dado nível de proteção. A blindagem cerâmica apresenta um potencial de utilização como um revestimento rígido capaz de reduzir a massa e a velocidade do projétil, transformando-o em pequenos fragmentos que são absorvidos pela camada flexível da base que suporta a cerâmica. Para que isso ocorra, é necessário que o material cerâmico apresente resistência à deformação alta, isto é, alto módulo de elasticidade combinado com dureza elevada ^[3].

Os objetivos deste trabalho são:

- estudar os efeitos da adição de partículas de zircônia na estrutura do compósito cerâmico de alumina – nióbia com sinterização via fase líquida,
- analisar a influência desta adição nas propriedades mecânicas destes compósitos cerâmicos (tensão de ruptura, microdureza superficial, tenacidade à fratura), visando a sua utilização em aplicações estruturais, entre elas, em blindagem balística e
- comparar os resultados obtidos com aqueles obtidos, por outros autores, para cerâmicas de alumina sinterizadas via fase vítrea, investigados no Projeto Marimba do AMR/IAE/CTA.

Os resultados dos ensaios de propriedades mecânicas mostraram que os compósitos de alumina-zircônia com adição de zircônia tetragonal policristalina foram as que obtiveram valores de dureza e de tensão de ruptura proporcionais ou até superiores aos valores obtidos pela cerâmica de alumina, porém com baixa tenacidade à fratura. No entanto, o aumento do módulo de Weibull pela adição da TZP, credencia estes compósitos a serem analisados pelo ensaio balístico.

CAPÍTULO 2

CERÂMICAS DE ALUMINA, ZIRCÔNIA E COMPÓSITOS CERÂMICOS DE ALUMINA-ZIRCÔNIA

2.1 Cerâmicas de alumina

A primeira utilização comercial da alumina data de 1907, quando uma patente descrevia a produção de alta alumina como material cerâmico ^[14]. No entanto, a produção em grande escala somente foi iniciada no final da década 1920 e começo de 1930 ^[15]. Seu primeiro uso prático foi para a produção de equipamentos de laboratório, seguido por aplicações nos campos da eletrônica e da engenharia mecânica depois da 2ª Guerra Mundial. O aumento da utilização de cerâmicas de alta alumina está fortemente relacionado com o avanço da tecnologia de fornos de temperatura alta, o que contribuiu para um aumento na qualidade de produtos sinterizados, principalmente no que diz respeito à pureza e à densidade do material.

Duas características tornam este óxido um dos mais utilizados no mundo ^[2]:

- a disponibilidade futura, pois as estimativas das reservas ocidentais garantem o seu fornecimento para vários anos; e
- propriedades, como a refratariedade, dureza, resistência ao ataque químico alta, resistência em temperaturas altas e baixas, rigidez dielétrica altas e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos.

A ocorrência do óxido de alumina alfa, ou coríndon, na natureza é pequena. Geralmente está presente na forma de grãos ou de massas uniformes, ou ainda, como cristais com cores variáveis. Apresenta dureza 9 (escala mohs), brilho de adamantino a vítreo. Este óxido é obtido artificialmente a partir de hidróxidos de alumínio, contidos em minérios, pelo uso do processo Bayer ^[16,17]. O óxido pode ainda ocorrer como gema dando origem à safira e ao rubi.

2.1.1 Estrutura

A alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (Figura 2.1), com os íons de alumínio ocupando os interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio equidistantes. As camadas A e B contém íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio.

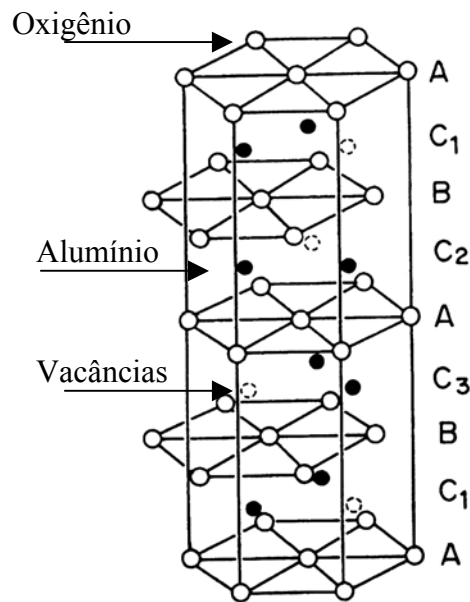


FIGURA 2.1 - Estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [18].

A alumina possui dois planos de deslizamentos: basal e prismática, que podem ocorrer em temperaturas próximas a 1000°C . A alumina alfa possui notáveis propriedades mecânicas em comparação com outros óxidos cerâmicos. Somente os óxidos de zircônio e de tório são comparáveis na resistência compressiva [19].

Algumas propriedades como a alta dureza, resistência ao desgaste, resistência ao ataque químico, resistência à corrosão ao ar e estabilidade termodinâmica, e o fato de manter a resistência em temperaturas altas coloca a alumina como um típico representante da classe das cerâmicas estruturais. Mas a alumina possui limitações como todo material

empregado na engenharia. A alumina é um material que apresenta uma fragilidade grande, tenacidade à fratura baixa (Tabela 2.1) e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. Seu módulo de elasticidade é afetado pelo aumento da temperatura acima de 1000°C, onde ocorrem solicitações inelásticas e prováveis deslizamentos de planos cristalinos ^[20]. A presença de poros também são responsáveis por uma grande variação na elasticidade do material, sendo que um aumento de 5 % na porosidade reduz o módulo de Young em aproximadamente 20 % ^[21,22].

TABELA 2.1 - Valores de alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos ^[18,23-27].

Composto	ρ (g/cm ³)	Ponto de Fusão (°C)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	Tenacidade à Fratura K _{1C} (MPa.m ^{1/2})
Al ₂ O ₃	3,96	2054	370	7,8	3-5
ZrO ₂	5,68 (m) / 6,1 (t)	2680	250	10	9 (t)
SiC	3,1	2830	420	4,7	4,6
MgO	3,6	2850	210	3,6	3
Mulita	3,2	1850	140	5,3	3 – 4

m – monoclinica; t – tetragonal

Griffith ^[28] desenvolveu o conceito de fragilidade dos materiais e postulou que um corpo frágil contém pequenas falhas que agem como concentradores de tensão, quando uma tensão externa é aplicada. A resistência mecânica das cerâmicas pode ser controlada por duas variáveis: energia de fratura e tamanho de falha.

A energia de fratura é afetada pela microestrutura da alumina, através do tamanho e das formas dos poros, dos tamanhos de grãos e pela presença de uma segunda fase, assim como pela temperatura. Um aumento na quantidade de poros e a presença de grãos grandes resultam em uma redução na energia de fratura da cerâmica ^[29-32]. Para que

ocorra um aumento na tenacidade à fratura e na tensão de ruptura da alumina em temperaturas baixas é desejável que a sua estrutura contenha grãos com tamanhos pequenos ^[18,33].

A dureza da alumina é uma das mais altas dos materiais cerâmicos conhecidos. Os fatores que influenciam a dureza são a temperatura de sinterização, a composição e o tamanho de grãos. A adição de 10 a 20 % Cr₂O₃ (em mol) à alumina ^[34-37] promove um aumento máximo da dureza entre 10 e 20 %, seguido de um subsequente decréscimo. No entanto a adição de 2 % (em mol) de MgO.TiO₂ resulta num decréscimo de 8% na dureza em relação à alumina pura. Através de estudos da influência do tamanho de grãos na dureza da alumina ^[38], foi observado que para grãos com tamanhos de 2 a 5 µm, a dureza é constante, mas com o aumento do tamanho dos grãos ocorre um decréscimo neste valor.

Os fatores que influenciam a resistência ao impacto em cerâmicas de óxidos policristalinos são as microtensões internas, a porosidade e a corrosão por tensão em ambientes úmidos. Já na resistência ao choque térmico, as tensões térmicas são prejudiciais durante o resfriamento rápido devido às diferentes mudanças de volume na estrutura destes materiais.

2.1.2 Influência dos aditivos na sinterização da alumina

Os aditivos tem sido utilizados para exercer uma influência benéfica na cinética de sinterização da alumina, pois são capazes de inibir o crescimento dos grãos e de promover uma maior densificação.

Os óxidos, como o MnO, NiO, ZnO, CoO, SnO₂ e TiO₂ ^[39-42], foram utilizados com sucesso, promovendo uma velocidade maior de sinterização e aumento na densificação (que influencia diretamente na densidade final da alumina).

Os aditivos são usados para conferir propriedades específicas ao corpo sinterizado. Dentre os objetivos da utilização de aditivos de sinterização na alumina, destacam-se^[19]:

- inibição do crescimento de grãos;
- aceleração do crescimento de grãos;
- aumento da taxa de sinterização;
- redução da temperatura de sinterização;
- alteração na porosidade;
- mudanças nas propriedades físicas e químicas e
- remoção de impurezas.

2.1.2.1 Óxido de magnésio

O aditivo mais utilizado na sinterização da alumina é o óxido de magnésio (magnésia - MgO). As adições de pequenas quantidades deste óxido minimizam o crescimento dos grãos, e as cerâmicas à base de alumina alcançam valores de massa específica próximos ao teórico. Isto é importante para a obtenção de uma microestrutura com grãos pequenos e com porosidade baixa, pois estas características afetam diretamente muitas propriedades físicas e mecânicas como a resistência à ruptura, a dureza, a tenacidade à fratura e a condutividade elétrica.

Existe uma forte evidência indicando que o crescimento dos grãos na alumina pode ser minimizado devido ao mecanismo de formação de solução sólida entre os componentes presentes no sistema. O MgO possui uma solubilidade muito limitada na alumina ^[43]. Quando a quantidade de MgO excede o limite de solubilidade ocorre a formação do composto químico MgAl₂O₄ (aluminato de magnésio), que não é solúvel na alumina, mas dissolve até 50 % (em mol) na alumina formando uma solução sólida em 1700 °C. Esse composto é encontrado como precipitado nos contornos de grão até 5 % (em mol) quando resfriado em 800 °C. As medições mais precisas mostram que a solubilidade do

MgO na alumina é de 1400 ppm (para 1 g de Al_2O_3 e 1,4 mg de MgO solúvel) em 1830 °C e de 300 ppm (1 g Al_2O_3 /0,3 mg MgO) em 1630 °C [44].

A massa específica obtida para a alumina sinterizada com adição de MgO [45] foi obtida justamente quando a quantidade de MgO adicionada atingiu 300 ppm em 1630 °C, evidenciando que a velocidade de densificação para a eliminação do crescimento dos grãos é controlada pela concentração do soluto.

Os possíveis mecanismos atuantes devido à presença do MgO na alumina seriam [46]:

- fixação dos contornos de grãos pela segunda fase, inibindo a ruptura desses contornos, e o conseqüente aprisionamento dos poros;
- segregação de impurezas do soluto nos contornos de grãos, que inibe o crescimento anormal dos grãos por efeito de arraste de soluto;
- fixação dos poros nos contornos de grãos, através da mudança na forma dos poros e
- aumento na taxa de densificação em relação à taxa de crescimento de grãos, através da mudança no defeito da estrutura devido ao MgO (modelo de formação de solução sólida).

2.1.2.2 Talco

O talco é um argilomineral de composição $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ (óxido de magnésio e óxido de silício) e com dureza 1 na escala Mohs. Isolado ou em combinação com outros compostos químicos o talco é utilizado como aditivo de sinterização da alumina, pois promove uma diminuição substancial na temperatura de sinterização. A adição de talco e de óxido de titânio na alumina de alta reatividade química resultou em boa resistência mecânica em corpos de prova sinterizados na temperaturas de 1300 °C [47].

O talco é ainda um agente ligante promissor e atua como plastificante no processamento das cerâmicas de alta alumina, apresentando-se como alternativa à utilização de compostos orgânicos adicionados com a mesma finalidade. Quando adicionado isoladamente à alumina, um efeito significativo é observado com quantidades entre 1 % e 5 % em massa ^[47].

2.1.2.3 Óxido de nióbio (nióbia)

O óxido de nióbio (nióbia - Nb_2O_5) é utilizado num grande número de aplicações. É utilizado como aditivos em silicatos, fosfatos e boratos, pois aumentam o índice de refração, a resistência química e a resistência à devitrificação destes vidros. Este aditivo aumenta também a absorção de raios ultravioletas próximos do espectro visível, o que torna os vidros levemente amarelos. A nióbia também é utilizada na produção de sistemas de lentes compactas para câmeras, fotocopiadoras e aplicações oftalmológicas. Nos materiais cerâmicos dielétricos, o Nb_2O_5 é utilizado como aditivo para o controle do tamanho de grãos e a modificação do coeficiente de temperatura da constante dielétrica para capacitores de multicamada, tendo um uso anual de aproximadamente 45 toneladas ^[48].

A nióbia é utilizada como um efetivo aditivo de sinterização da alumina quando em adições entre 0,1 e 6,0 %, pois fornece taxa de retração e densidade altas, e boas propriedades mecânicas em temperaturas abaixo da temperatura de sinterização da alumina ^[48-50]. No entanto para o controle do crescimento de grãos e para a melhoria das propriedades mecânicas da alumina, seu uso requer a utilização na forma de pentóxido de nióbio hidratado com pequenas quantidades de outros aditivos como o MgO e o SiO_2 , calcinados em temperaturas entre 1000 e 1100 °C ^[49].

A condutividade térmica da alumina também é afetada pela adição de nióbia. Com adições entre 1 e 2 %, ocorre uma leve queda no valor da condutividade térmica acompanhada de um pequeno decréscimo na massa específica. Entretanto, as adições entre 3 e 6 % resultam num aumento no valor da condutividade térmica ^[50].

A utilização do óxido de silício (sílica - SiO_2) na fase vítrea em conjunto com o MgO e Nb_2O_5 é importante para melhorar o controle do crescimento dos grãos e para assegurar boas propriedades mecânicas, promovendo a formação das fases AlNbO_4 , que acelera a sinterização e reduz a energia de ativação da difusão intergranular do Al^{+3} e do MgNb_2O_6 , que inibem o crescimento dos grãos [49].

2.2 Cerâmicas de zircônia

A zircônia apresenta três formas alotrópicas [51]:

- Monoclínica: Fase estável para todas as temperaturas abaixo de 1170°C ;
- Tetragonal: Fase estável numa faixa de temperatura entre 1170°C a 2370°C (fase cristalina metaestável na temperatura ambiente com o uso de óxidos estabilizantes);
- Cúbica: Fase estável de 2370°C até o ponto de fusão ($2680^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$).

A transformação da fase tetragonal para monoclínica ocorre com uma considerável variação volumétrica (expansão da ordem de 3 a 5 %), podendo provocar grandes variações na estrutura cristalina. Essa transformação é do tipo martensítica, e não ocorre em uma temperatura fixa, mas sim em faixas de temperaturas, e a quantidade de fase transformada muda de acordo com a variação de temperatura, não em função do tempo de tratamento térmico [51].

Os primeiros estudos feitos com cerâmicas de zircônia para o aumento da resistência mecânica (tensão de fratura e dureza) e da tenacidade à fratura foram iniciados em 1975 por Garvie et al [52], onde foram utilizadas a expansão e a tensão de cisalhamento desenvolvida na transformação tetragonal para monoclínica.

Esta transformação, quando induzidas por tensão externa aplicada, pode aumentar os valores dos parâmetros de propriedades mecânicas das cerâmicas via dois mecanismos diferentes [2,10,51,53].

No primeiro mecanismo a transformação da fase tetragonal para a monoclinica ocorre associada ao campo de tensões de uma trinca em propagação, onde grandes tensões de tração são geradas ao redor de uma trinca, principalmente na ponta da trinca (Figura 2.2). Estas tensões relaxam a compressão imposta pela matriz às partículas de zircônia tetragonal e, se elas são suficientemente grandes, a tensão de tração atuando sobre a partícula irá favorecer a transformação para a fase monoclinica. A expansão volumétrica de 3 à 5 % e a deformação cisalhante desenvolvida durante a transformação resultam em uma deformação compressiva na matriz. Como estes fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, uma energia extra é requerida para propagar a trinca através da microestrutura cerâmica, o que se traduz em um aumento da tenacidade à fratura e da tensão de ruptura da cerâmica [6,11].

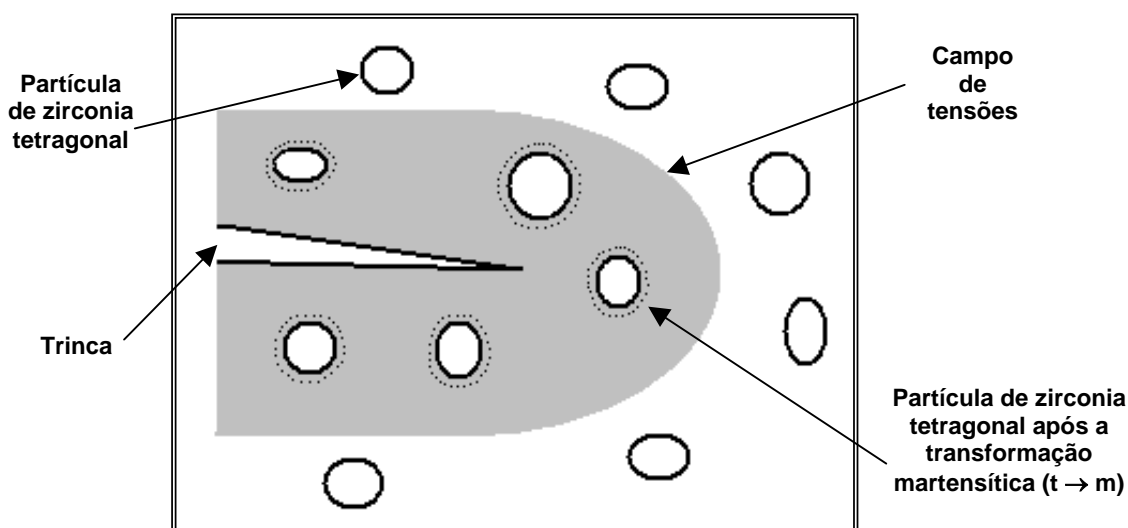


FIGURA 2.2 - Representação esquemática do avanço de uma trinca em uma cerâmica contendo zircônia e a consequente transformação $t \rightarrow m$ de grãos na sua microestrutura [53].

Pela adição de óxidos estabilizantes à zircônia, como Y_2O_3 , CeO_2 , MgO [53], ocorrem modificações na cinética da transformação de fase permitindo que partículas maiores do que as de tamanho crítico (faixa de tamanho dentro da qual as partículas tetragonais podem ser transformadas induzidas por tensão) permaneçam na fase tetragonal, metaestável. Em compósitos de alumina-zircônia tetragonal, verifica-se um aumento

máximo na tenacidade à fratura e da tensão de ruptura da matriz quando as adições de zircônia situam-se em torno de 18 % em massa.

Observa-se uma diminuição do efeito sobre os valores dos parâmetros das propriedades mecânicas para adições em quantidades mais elevadas ^[7].

O outro mecanismo, reforçamento por microtrincas, visa induzir microtrincas, durante a mudança de fases tetragonal → monoclínica, na matriz cerâmica ao redor dos precipitados de zircônia (Figura 2.3). Este microtrincamento ocorre devido ao surgimento de tensões tangenciais na interface matriz-precipitado de zircônia transformada e tem a habilidade de absorver parte da energia associada a uma trinca em propagação, dificultando o avanço da mesma, o que resulta em um aumento da tenacidade da matriz cerâmica ^[12,54].

As condições ótimas do efeito da zircônia por este mecanismo são encontradas quando suas partículas são suficientemente grandes para se transformarem, mas produzindo somente um efeito limitado de microtrincamento.

De forma a obter uma tenacidade à fratura máxima, a fração volumétrica de inclusões de zircônia deve ser otimizada. Isto porque, a tenacidade irá aumentar com a fração volumétrica até atingir-se um máximo, acima da qual as microtrincas geradas pelas partículas de zircônia irão interagir umas com as outras resultando em um decréscimo na resistência mecânica. A fração volumétrica máxima para a ocorrência do aumento da tenacidade, conforme cálculos termodinâmicos feitos por Evans e Faber ^[13], situa-se em torno de 0,3 % em volume.

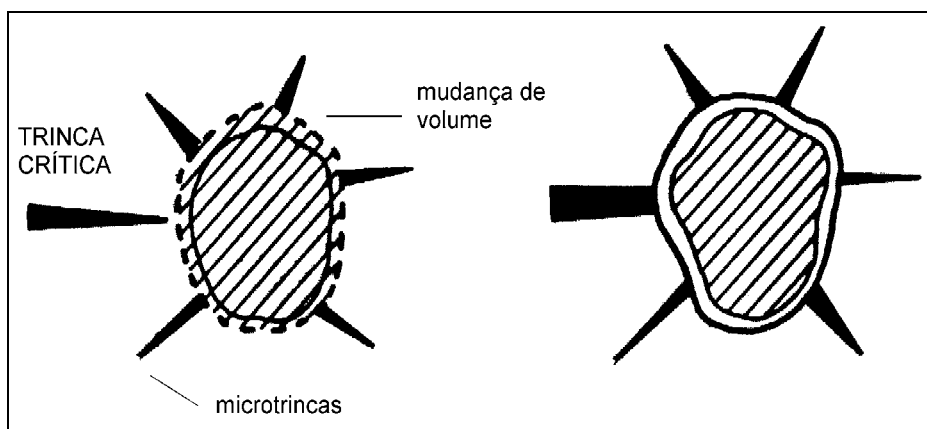


FIGURA 2.3 - Efeito da presença de microtrincas ao redor de uma partícula de zircônia^[53].

2.3 Compósitos cerâmicos de alumina-zircônia (ZTA)

Os compósitos tem sido muito investigados nas últimas décadas, nas áreas de metais, vidros e materiais cerâmicos. Como exemplos de compósitos cerâmicos podem ser citados: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$, $\text{B}_4\text{C}/\text{TiB}_2$ e $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ^[55].

De acordo com a literatura ^[55-57] a incorporação de 5 % em volume de SiC (carbeto de silício) em uma matriz cerâmica de Al_2O_3 , resultou em um aumento considerável (35 a 300 %) na tenacidade à fratura do compósito cerâmico em relação à cerâmica de alumina.

A utilização do compósito cerâmico de alumina – zircônia (ZTA), pela introdução de partículas de zircônia tetragonal policristalina na matriz da cerâmica de alumina, tem sido muito eficiente em aplicações estruturais, devido as suas propriedades mecânicas excelentes, principalmente ao aumento da tenacidade à fratura. Este aumento da resistência mecânica de materiais frágeis é o resultado da expansão do volume da célula unitária cristalina durante a transformação martensítica das partículas de zircônia com a fase cristalina tetragonal para a monoclinica ^[6,10]. Este efeito resulta em um aumento na energia necessária para a fratura da cerâmica, não relacionada à redução de tamanhos de defeitos como tamanho de grãos ou porosidade ^[51-54].

Devido à massa específica baixa nestas cerâmicas, a sua utilização tem sido direcionada para a produção de componentes mecânicos para a indústria aeroespacial como válvulas, orifícios, cilindros, rotores e cones de exaustão de foguetes. Estas aplicações são decorrentes das suas propriedades como a resistência aos desgastes por rolamentos e por deslizamentos, abrasivos e erosivos, por meios oxidantes e corrosivos, à longa durabilidade, à alta estabilidade e resistência à criogenia [58].

O compósito cerâmico de alumina e zircônia tetragonal Policristalina consiste em uma matriz de alumina com partículas dispersas de zirconia tetragonal. A adição de uma segunda fase (zircônia tetragonal) resulta em um aumento da resistência mecânica à flexão, da dureza superficial, da tenacidade à fratura e da resistência mecânica à fadiga^[11,12]. Isto ocorre porque as partículas de alumina estão sujeitas à campos de tensões compressivas devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica e também pelo aumento do volume das partículas de zircônia na sua transformação da fase tetragonal para a monoclinica.

Esta transformação de estrutura cristalina gera microtrincas na matriz de alumina ao redor das partículas de $m\text{-ZrO}_2$ resultantes da transformação $t \rightarrow m$, que dissipam a energia necessária para a propagação da trinca, e, para que ela se propague, é necessário um aumento da energia pela aplicação de uma tensão externa maior resultando em um aumento da tenacidade à fratura do compósito cerâmico^[53,59]. O mecanismo associado a este comportamento é mostrado na Figura 2.3.

A zircônia possui uma baixa solubilidade na alumina. No diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Figura 2.4) pode ser observada uma pequena região de solubilidade da zircônia na alumina em temperaturas altas (aproximadamente 1 %, acima de 1600 °C) formando uma solução sólida, sendo que as demais composições químicas resultam apenas em uma mistura de Al_2O_3 e ZrO_2 ^[60]. Um ponto eutético está localizado em 42,5 % em massa de ZrO_2 em 1910 °C \pm 20 °C^[61].

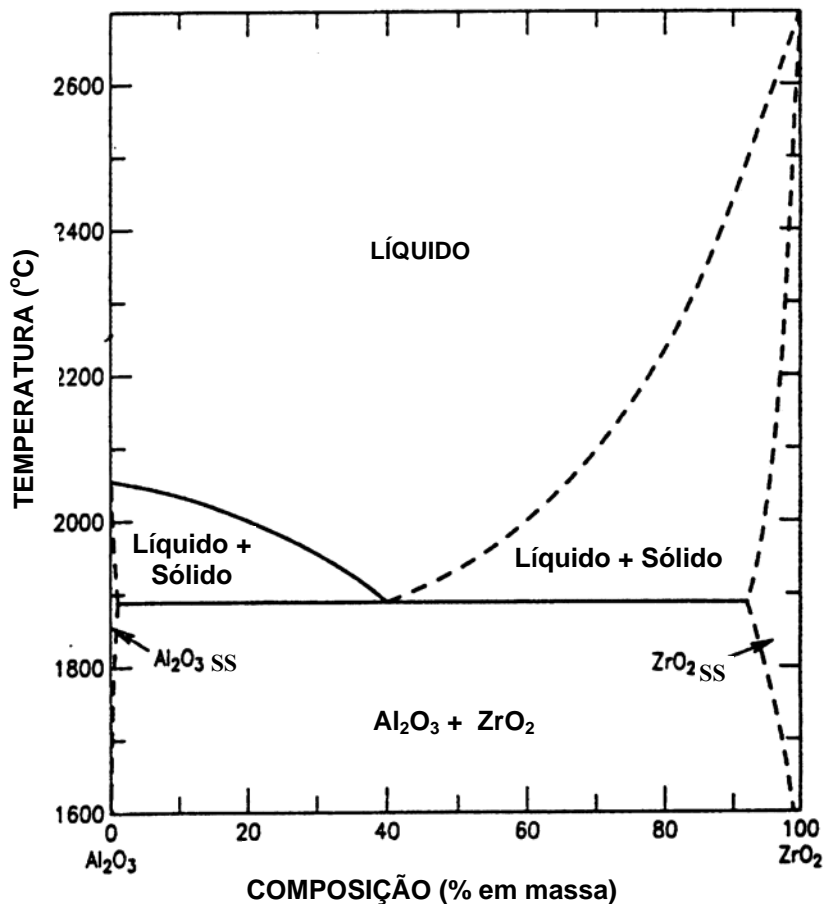


FIGURA 2.4 - Diagrama de equilíbrio de fases no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ [60,61].

Dependendo da quantidade de ítria adicionada ao sistema, a estrutura cristalina da zircônia estabiliza nas formas tetragonal ou cúbica, apresentando dois pontos eutéticos no diagrama de fases ternário ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$). A fase cristalina tetragonal é metaestável, portanto esta "estabilização" não está em equilíbrio termodinâmico. Quando são adicionados 3 % em mol de ítria, a zircônia apresenta estrutura cristalina tetragonal e o ponto eutético está localizado em 41,5 % em massa de ZrO_2 . A adição de 9 % em mol de ítria promove a transformação da zircônia em estrutura cúbica, apresentando um ponto eutético em 39% em massa [62].

Em estudos realizados neste tipo de compósito cerâmico foram mostrados que as cerâmicas solidificadas direcionalmente, no ponto eutético, apresentavam propriedades

mecânicas superiores em relação àquelas com os constituintes individuais. Isto ocorre devido ao alto estado de compressão da microestrutura, o que, na temperatura ambiente, resultava em resistência ao desgaste alta e que diminuía com o aumento da temperatura. Nesta composição eutética a tenacidade à fratura mostrou ser a máxima. No entanto, o aumento de tenacidade à fratura implicou em uma diminuição nos valores dos outros parâmetros de propriedades mecânicas, como a dureza superficial, mostrando que a composição e a microestrutura são fatores que influenciam as propriedades dos materiais ^[58].

O aumento da tenacidade à fratura nos compósitos cerâmicos de alumina-zircônia tem sido relatado como sendo proporcional à quantidade de t-ZrO₂ presente na cerâmica e a existência de uma relação direta entre a tenacidade à fratura e a tensão de ruptura e dureza superficial. Isto contradiz a relação que Clausen ^[63], que relatou um aumento significativo na tenacidade à fratura alcançado por partículas de m-ZrO₂, enquanto que a tensão de fratura mostrou uma diminuição. Outros autores concluíram que o aumento da tenacidade à fratura resultava em um aumento da tensão de ruptura somente quando muitas das partículas de ZrO₂ eram tetragonais e poderiam ser transformadas em monoclinicas ^[64-66].

Outro fator que influencia as propriedades mecânicas destes compósitos cerâmicos é o tamanho do grão de zircônia, que resulta na eficiência da transformação t → m e no desenvolvimento de microtrincas ^[67,68]. As propriedades finais de um material dependem do tamanho, da estrutura atômica e da composição química de seus componentes. Por isso, os materiais nanoestruturados exibem novas propriedades, devido a um ou mais efeitos relacionados à sua dimensão nanométrica de sua estrutura ^[69]. Estes efeitos foram comprovados por Niihara ^[55] que observou uma melhora significativa nas propriedades mecânicas como a resistência à ruptura, tenacidade à fratura, resistência ao choque térmico e ao desgaste.

Compósitos cerâmicos de Al₂O₃ – ZrO₂ (TZP) nanoestruturados foram estudados por Rao et al ^[70], que utilizaram alumina com 99,99 % de pureza e ZrO₂ estabilizada com óxido de ítrio. A zircônia tetragonal policristalina foi obtida pela co-precipitação de

hidróxidos de zircônio e de ítrio a partir do oxiclreto de zircônio e cloreto de ítrio (99 % de pureza) e hidróxido de amônio. As amostras foram sinterizadas em 1350, 1400, 1425, 1450, 1475 e 1500 °C por duas horas. Os valores de tensão de ruptura deste compósito foram obtidos pelo teste de flexão em 3 pontos. Os melhores resultados foram obtidos para as cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 1425 °C e de 1475 °C. Comparando as tensões de ruptura de amostra de cerâmica de alumina pura e dos compósitos alumina - zircônia (TZP), obteve-se um aumento de aproximadamente 43 %. Observou também que com a adição de zircônia, ocorreu um aumento na tenacidade à fratura de aproximadamente 49 %.

Um fator a ser estudado nos compósitos de ZTA é a utilização dos aditivos de sinterização utilizados nas cerâmicas de alumina, principalmente a nióbia e a magnésia.

Em estudos realizados em cerâmicas de zircônia, a nióbia tem sido relatado como agente responsável pela baixa densificação destas cerâmicas e também como agente desestabilizante da estrutura tetragonal da Y-TZP. Um contínuo decréscimo na densidade destas cerâmicas foi observada com o aumento da quantidade de nióbia na composição até a adição de 5 % em massa ^[71].

Na estabilização da estrutura tetragonal da zircônia, o papel das vacâncias de oxigênio tem sido relatadas como fundamental, pois a estabilidade da Y-TZP aumenta com uma maior concentração das vacâncias de oxigênio. Como a nióbia possui um raio iônico menor que a do zircônio, sua adição promove a formação de uma solução sólida com a Y-TZP, eliminando as vacâncias de oxigênio e permitindo a transformação da fase tetragonal para monoclinica ^[71,72].

A magnésia também tem um papel importante na sinterização dos compósitos de ZTA, pois além de ser utilizado como um aditivo capaz de aumentar a densificação das cerâmicas de alumina, também pode ser utilizado como agente estabilizante da estrutura tetragonal da zircônia. No entanto, quando a quantidade de magnésia adicionada no compósito de ZTA excede o seu limite de solubilidade na alumina, este composto pode exercer outra função na sinterização deste compósito ^[73].

A primeira função da magnésia está relacionada com a formação de solução sólida com a alumina, aumentando sua densificação e diminuindo o tamanho de grão. Entretanto quando está em excesso, ela começa a reagir com a alumina e formar o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$), um composto insolúvel em alumina que aparece como precipitado nos contornos de grão. Quando a magnésia reage estequiometricamente com a alumina e ainda assim existir um excesso deste composto, ela começa a formar solução sólida com a zircônia, estabilizando-a na estrutura cúbica, dependendo da temperatura de sinterização e da quantidade de zircônia e magnésia disponível para reação ^[73].

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

Nesta investigação foram utilizadas a alumina A1000SG, da Alcoa Chemicals dos Estados Unidos da América, com tamanho médio de partículas de 0,45 μm , zircônia tetragonal policristalina nanoparticulada com tamanho médio de partículas entre 20 e 30 nm e zircônia monoclinica nanoparticulada composta por partículas aglomeradas com tamanho médio de 1,45 μm , da Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Dev. Co. Ltd da China, e dois tipos de zircônias, da Magnesium Elektron Ltd. do Reino Unido (SC15 com tamanho médio de partículas de 0,7 μm e SC30 com tamanho médio de partículas de 12 μm). Também foi utilizada uma.

Foi utilizado uma mistura de três tipos de materiais para atuar como aditivo de sinterização:

- Óxido de nióbio (Nb_2O_5) ou nióbia, fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM);
- Óxido de magnésio (MgO) ou magnésia, fornecida pela Merck Produtos Químicos; e
- Talco ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), fornecido pelo laboratório da Drogasil.

A composição utilizada dos aditivos é a seguinte:

- 22,53 % de magnésia;
- 21,14 % de talco e
- 56,33 % de nióbia.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Preparação das composições

Foram produzidas cerâmicas de alumina utilizando a mistura de aditivos de sinterização, de acordo com os procedimentos relatados pelos pesquisadores do Projeto Marimba (AMR/IAE/CTA) [5].

- ✓ Composição da cerâmica de alumina (ALUM):
 - 94,30 % em massa de alumina;
 - 5,55 % em massa da mistura de aditivos de sinterização;
 - 0,15 % em massa de CMC (carboximetilcelulose).

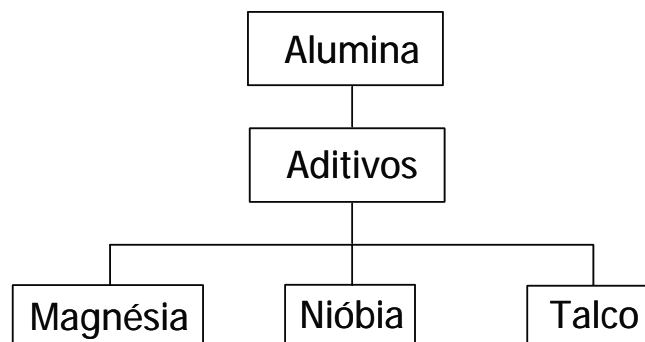


FIGURA 3.1 - Fluxograma da preparação da cerâmica de alumina - nióbia

- ✓ Composições dos compósitos cerâmicos de alumina-zircônia, com quantidades diferentes de zircônia:
 - Alumina (ALUM) com 7 e 14 % em massa de zircônia:
 - Y-TZP nanoestruturada (ALUM + 7 Y-TZP; ALUM + 14Y-TZP);

- ZrO₂ SC15 (ALUM + 7 ZrO₂ SC15; ALUM + 14 ZrO₂ SC15);
- ZrO₂ SC30 (ALUM + 7 ZrO₂ SC30; ALUM + 14 ZrO₂ SC30).

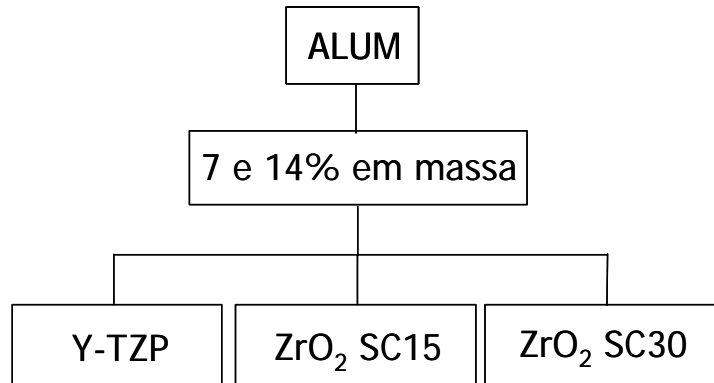


FIGURA 3.2 - Fluxograma da preparação dos compósitos de alumina – zircônia com adição de 7 e 14 % em massa de zircônia

- Alumina (ALUM) com 18 % em massa de zircônia:
 - Y-TZP nanoestruturada (ALUM + 18 Y-TZP);
 - m-ZrO₂ nanoestruturada, com adição de 15 % em massa de nióbia e tempo de moagem / mistura de 8 h, calcinada a 1300 °C por 3 h (ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb8);
 - m-ZrO₂ nanoestruturada, com adição de 15 % em massa de nióbia e tempo de moagem / mistura de 16 h, calcinada a 1300 °C por 3 h (ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb16);
 - m-ZrO₂ nanoestruturada, com adição de 20 % em massa de nióbia e tempo de moagem / mistura de 8 h, calcinada a 1300 °C por 3 h (ALUM + 18 ZrO₂ 20Nb8).

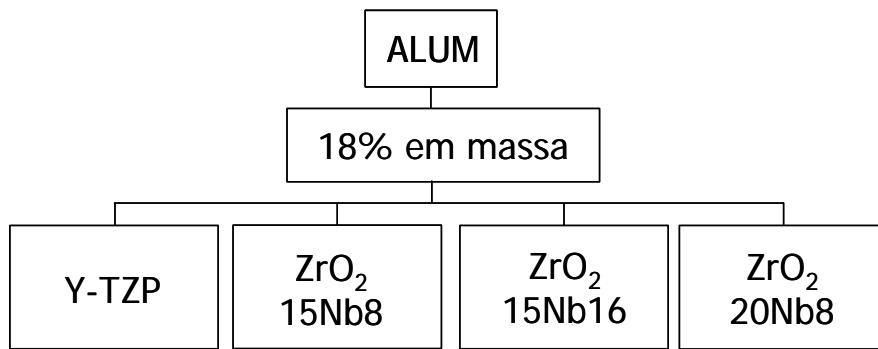


FIGURA 3.3 - Fluxograma da preparação dos compósitos de alumina – zircônia com adição de 18 % em massa de zircônia.

Primeiramente, foi adicionado ao pó de zircônia monoclinica nanoparticulado, as quantidades de 15 e 20 % em massa de nióbia com tempo de moagem em moinho planetário de 8 h e 16 h. As misturas dos pós foram calcinadas em 1300 °C por 3 h, para estabilização da fase tetragonal.

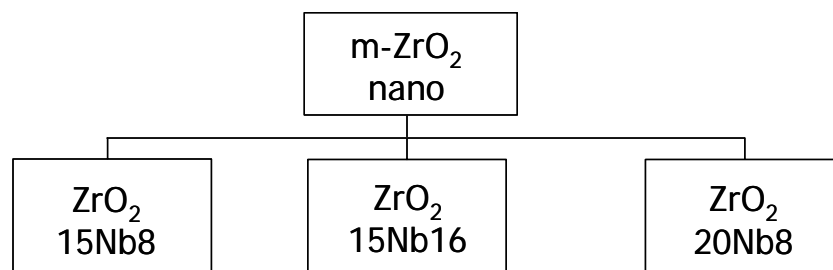


FIGURA 3.4 - Fluxograma da preparação dos pós de zircônia monoclinica misturadas com nióbia

A alumina, a zircônia e os aditivos foram pesados e colocados para homogeneização com água deionizada, carboximetilcelulose (CMC) e Disperlan (dispersante), em moinho planetário por 1 h. Após esta etapa, o material foi transferido para um béquer e colocado numa estufa em 120 °C para secagem. O material então foi transferido para um almofariz para a desagregação do pó, e então peneirado. Para melhorar a

conformação dos corpos de prova e assim aumentar a resistência mecânica ao manuseio, adicionou-se 4 % em massa de solução de álcool polivinílico, conferindo uma maior fluidez ao pó. Novamente as misturas dos pós foram desagregadas e peneiradas, resultando num pó com melhor escoabilidade. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma do procedimento experimental utilizado para a preparação das cerâmicas e as análises de caracterização efetuadas.

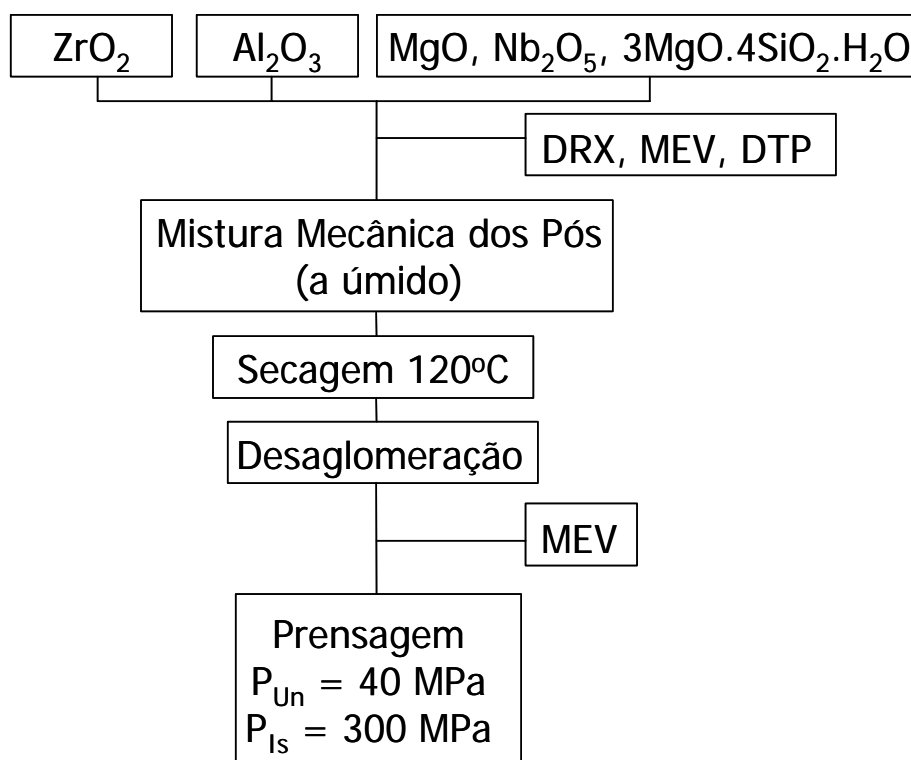


FIGURA 3.5 - Fluxograma da etapa de preparação e prensagem dos pós de alumina – zircônia

3.2.1.1 Prensagem uniaxial

Após a homogeneização, desagregação e peneiramento das misturas dos pós (alumina, zircônia e aditivos de sinterização) foi feita a prensagem uniaxial dos corpos de prova no formato de barras, com seção transversal retangular, sob pressão de 40 MPa. Para este procedimento foi utilizada uma máquina de ensaio, da marca Marconi, modelo MA 0981-C, localizada na Divisão de Materiais (AMR/IAE/CTA) utilizando moldes

metálicos. O molde foi lubrificado em cada duas prensagens com estearina para reduzir o atrito do pó com as paredes da matriz e facilitar a retirada do corpo de prova.

3.2.1.2 Prensagem isostática

Após a prensagem uniaxial, os corpos de prova foram encapsulados em moldes flexíveis de látex, onde foi feito vácuo. O conjunto foi preso ao punção da prensa com o auxílio de um imã, aplicando-se em seguida uma pressão de 300 MPa. Foi utilizada uma prensa isostática tipo KIP 100E da Paul Weber localizada na AMR/IAE/CTA.

3.2.1.3 Sinterização

Para a sinterização, os corpos de prova de alumina (ALUM) e dos compósitos foram colocados num cadinho envoltos por pó de alumina e sinterizados em um forno EDG10PS F-1700°C – V, no AMR/IAE/CTA. As amostras com 7 e 14 % em massa de zircônia foram sinterizadas em 1450 °C por 1 h. As amostras com 18 % em massa de zircônia foram sinterizados em 1250 °C por 3 h, todos com patamar de 1 min em 300 °C e 15 min em 1100 °C. A taxa de aquecimento durante a sinterização (5 °C/min) não foi a mesma utilizada nos ensaios dilatação linear (10 °C/min) devido ao forno não atingir altas temperatura com a taxa de aquecimento utilizada neste ensaio.

3.2.1.4 Sinterização por prensagem a quente

A prensagem a quente é um método indicado para cerâmicas e compósitos cerâmicos quando é difícil se obter altas densidades por sinterizações à pressão atmosférica, diminuindo a temperatura e o tempo de sinterização com consequente diminuição do tamanho dos grãos, pela ação de uma alta taxa de aquecimento e uma alta pressão externa.

A Prensagem Uniaxial a Quente (HP) é realizada em fornos de alta temperatura, podendo atingir 2000 °C com pressões de até 50 MPa. Os componentes dos fornos são normalmente produzidos de grafite, algumas vezes cobertos com nitreto de boro, e a prensagem pode ser feita no vácuo ou na presença de uma atmosfera inerte para prevenir a oxidação dos componentes de grafite e dos componentes não óxidos dos compósitos. A limitação deste método ocorre na geometria das amostras a serem prensadas; normalmente os CDP's devem ser cilíndricos ou em forma de discos, com diâmetros de até 20 cm. [74]

Neste trabalho foi utilizado uma máquina de prensagem a quente da Thermal Technology Inc. modelo HP 20-3060-20, localizado na AMR- IAE, com capacidade de prensagem a temperaturas de 2000°C e pressões de 40 MPa. Foram utilizadas pastilhas prensadas uniaxialmente a frio e prensadas a quente em 1250 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. e pressão de 30 MPa, utilizando Argônio como gás inerte.

Na Tabela 3.1 é mostrado um resumo das sinterizações efetuadas neste trabalho.

TABELA 3.1 - Composições de alumina e ZTA preparadas e suas respectivas temperaturas e tempos de sinterização

Composições	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (h)
ALUM	1450	1
ALUM + 7 e 14 Y-TZP	1450	1
ALUM + 7 e 14 m-ZrO ₂ SC15; ALUM + 7 e 14 m-ZrO ₂ SC30	1450	1
ALUM + 18Y-TZP Nano	1250	3
ALUM + 18 m-ZrO ₂ 15Nb8 e 15Nb16	1250	3
ALUM + 18 m-ZrO ₂ 20Nb8	1250	3
ALUM + 18 m-ZrO ₂ 15Nb8	1250	0,5
ALUM + 18 m-ZrO ₂ 15Nb8	1250, 1300, 1400, 1450	3

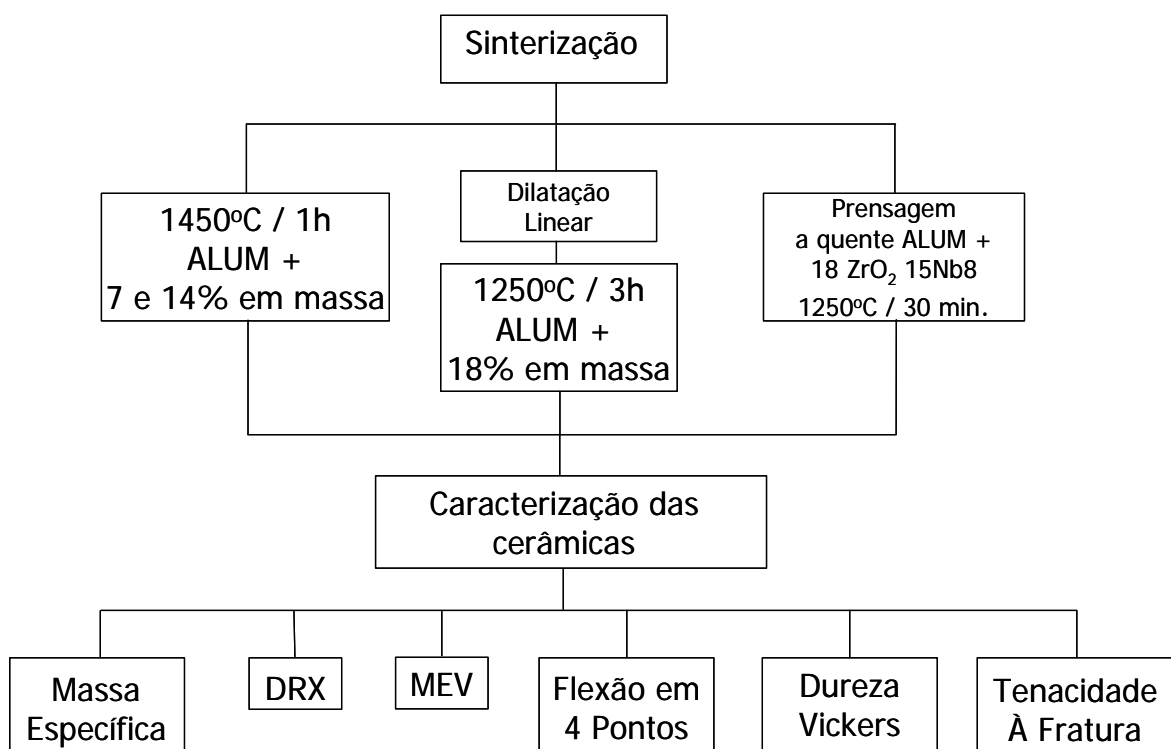


FIGURA 3.6 - Fluxograma da etapa de sinterização e análises dos compósitos cerâmicos

3.3 Caracterização dos pós e das cerâmicas

3.3.1 Distribuição de tamanhos de partícula (DTP)

Os ensaios para a determinação da distribuição dos tamanhos de partículas foram realizadas no CCTM – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN/USP, utilizando o sistema de medição por laser, com o equipamento da marca CILAS modelo 1064 Líquido. Para estes ensaios foi utilizado o modelo de Fraunhofer para partículas com faixa de tamanho de partículas entre 40 nm e 500 µm.

3.3.2 Dilatação linear

Os ensaios de dilatométrica foram realizados no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF da Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT/UNESP de Presidente Prudente.

As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 25 até 1450°C com uma taxa constante de aquecimento de 10°C/min (em atmosfera de ar estático), em um dilatômetro da marca Linseis, modelo L75, como mostrado na Figura 3.2.



FIGURA 3.7 - Dilatômetro Linseis L75 pertencente ao LaCCeF – FCT/UNESP

3.3.3 Difração de raios X

Foram feitas análises por difração de raios X para a determinação das fases cristalinas presentes nas diferentes composições. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Philips, modelo PW1830/60 localizado na AMR/IAE/CTA.

3.3.4 Massa específica

A determinação da massa específica dos compósitos cerâmicos foi efetuada com metodologia baseada no princípio de Arquimedes, sendo a massa específica dada pela Equação 3.1:

$$\rho = \left[\frac{(\rho_{H_2O} x P_s) - (\rho_{ar} x P_i)}{P_s - P_i} \right] \quad (3.1)$$

onde:

ρ = massa específica (g/cm³);

ρ_{H_2O} = massa específica da água (g/cm³);

ρ_{ar} = massa específica do ar (g/cm³);

P_s = Peso seco das amostras sinterizadas (g); e

P_i = Peso imerso em água das amostras sinterizadas (g).

A massa específica teórica foi calculada seguindo a Equação 3.2 da regra da mistura:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\%m_1}{\rho_1} + \frac{\%m_2}{\rho_2} \quad (3.2)$$

onde %m₁ e ρ_1 é a porcentagem em massa e a massa específica do componente 1 e %m₂ e ρ_2 é a porcentagem em massa e a massa específica do componente 2.

3.3.5 Retração linear

A retração linear é a relação entre a medida do comprimento do corpo de prova antes e depois da sinterização, dada por (Equação 3.3):

$$R = \left[\frac{L_0 - L_s}{L_0} \right] \cdot 100 \quad (3.3)$$

onde,

R = retração linear (%)

L_0 = comprimento do corpo de prova antes da sinterização (mm);

L_s = comprimento do corpo de prova após a sinterização (mm);

3.3.6 Ensaio de dureza

Os ensaios de dureza foram realizados na escala de microdureza Vickers. Foi utilizado um equipamento da marca Future Tech Digital Microhardness Tester FM, modelo 7 (AMR/IAE/CTA). Foram feitas indentações com uma carga de 500 gf, utilizando-se um penetrador piramidal de diamante.

3.3.7 Ensaio de flexão à temperatura ambiente

Para os ensaios de flexão, a configuração utilizada foi a de quatro pontos, pois permite expor um maior volume do material ao momento fletor máximo.

As superfícies dos corpos de prova devem ser planas e paralelas. A velocidade ideal de aplicação da carga é 0,5 mm/min e, para avaliação estatística, é sugerido um mínimo de dez corpos de prova. A relação de vão utilizada foi 27/9.

A tensão de ruptura é calculada pela seguinte relação (Equação 3.4):

$$\sigma = \frac{3F(L_1 - L_2)}{2e^2 L} \quad (3.4)$$

onde,

σ = tensão de ruptura;

F = carga aplicada;

e = espessura do corpo de prova (mm);

$L_1 = \text{vão maior (27 mm)}$;

$L_2 = \text{vão menor (9 mm)}$;

$L = \text{largura do corpo de prova (mm)}$

Neste ensaio foi utilizado uma máquina universal de ensaios, da marca Instron, modelo 4301, com capacidade de 500 kgf (AMR/IAE/CTA). Os ensaios de flexão foram realizados em 30 corpos de prova de cada composição, com um total de 330 amostras.

3.3.8 Estatística de Weibull

Em razão da fragilidade inerente dos materiais cerâmicos, eles se tornam susceptíveis à falhas, em uma faixa relativamente ampla de tensões, como consequência da probabilidade de se encontrar no volume ensaiado, o defeito com tamanho crítico. Como os defeitos são distribuídos aleatoriamente nestes materiais, fica evidente o aspecto estatístico desse problema, pelo espalhamento dos valores de resistência mecânica (superior aos erros experimentais) obtidos para corpos de prova de um mesmo lote de material cerâmico [75].

Esta distribuição probabilística dos defeitos e a dificuldade de detectá-los e quantificá-los por métodos não destrutivos, como normalmente é feito nos materiais metálicos, levou à necessidade da utilização de tratamento estatísticos para caracterizar a resistência mecânica de maneira bem confiável [75].

Entre diversos tratamentos estatísticos aplicáveis aos materiais cerâmicos, a estatística de Weibull tem se mostrado bastante adequada [76,77].

Weibull obteve a seguinte expressão para a probabilidade de fratura acumulativa (Equação 3.5):

$$P = 1 - e^{-\left[\left(\frac{-v}{v_0}\right) \cdot \left\{\frac{(\sigma - \sigma_u)}{\sigma_0}\right\}\right]^m} \quad (3.5)$$

onde:

P = probabilidade da fratura

v = volume ensaiado do material

v_0 = volume padrão

m = módulo de Weibull

σ = tensão de ruptura do material

σ_0 = parâmetro de ajuste

σ_u = tensão abaixo da qual a probabilidade de fratura é zero

Para uma amostragem a volume constante, tem-se (Equação 3.6):

$$P = 1 - e^{-\left[\frac{(\sigma - \sigma_u)}{\sigma_0}\right]^m} \quad (3.6)$$

As constantes m , σ_0 e σ_u são conhecidas como parâmetros de Weibull. A determinação destes parâmetros é feita considerando primeiramente $\sigma_u = 0$ e depois modificando a expressão de forma a transformá-la na equação de uma reta segundo um sistema de eixos $\ln[\ln(1/(1-P))] \times \ln \sigma$ (Equação 3.7):

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)\right] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (3.7)$$

Através da utilização da regressão linear é possível determinar os valores dos parâmetros m e σ_0 .

Neste trabalho, para as análises da estatística de Weibull foram testados 30 corpos de prova de cada composição. Os dados obtidos foram utilizados para os cálculos estatísticos e para a obtenção dos valores de m e $\sigma_{50\%}$, que é a tensão onde 50% das amostras fraturariam.

3.3.9 Tenacidade à fratura

Os ensaios de tenacidade à fratura foram realizados em um microdurômetro da marca Wilson Tukon Microhardness Tester, modelo MO (AMR/IAE/CTA). Foram feitas indentações com uma carga de 2500 gf, e através de microscopia ótica ou eletrônica, foram medidos os tamanhos das trincas.

O cálculo de tenacidade à fratura foi feito através da Equação 3.8:

$$K_{IC} = 0,07626 \left(\frac{F_a}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (3.8)$$

K_{IC} = Tenacidade à fratura do material (MPa.m^{1/2});

F_a = Carga aplicada (N);

c = metade do tamanho do defeito crítico (μm).

Esta equação foi escolhida para este trabalho por estar baseada no sistema radial / mediano, utilizado para indentações com cargas baixas.

3.3.10 Análise morfológica

A compreensão dos processos que levam à fratura frágil é um dos problemas mais importantes na pesquisa dos materiais cerâmicos, porque esclarece os fatores que limitam a sua resistência mecânica. Existe uma correlação muito íntima entre o comportamento mecânico de uma cerâmica e a sua microestrutura, uma vez que, qualquer irregularidade na microestrutura atua como um concentrador de tensões (um defeito), aumentando o risco de fratura, como previsto por Griffith ^[28].

As análises morfológicas dos corpos de prova foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca LEO, modelo 435 VPI, localizado na Divisão de Materiais (AMR/IAE/CTA) e em um MEV, da marca JEOL, modelo JSM – 5310, localizado no Laboratório Associado de Sensores (LAS/INPE). Para a revelação dos contornos de grão nas microestruturas das cerâmicas, foram utilizadas duas técnicas:

- ataque térmico

- ataque termoquímico

O ataque térmico foi realizado num forno da marca Combustol, modelo Feat – 1600 °C (AMR/IAE/CTA). Os corpos de prova foram submetidos ao tratamento térmico em uma temperatura de 1300 °C por 5 min.

O ataque termoquímico foi realizado utilizando uma mistura de 50 % de NaOH e 50 % de KOH (em massa) fundida em 500 °C, por 8 min.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização

4.1.1 Distribuição de tamanhos de partículas (DTP)

Foram analisadas as composições de alumina, de zircônia TZP estabilizada com Ítria e as composições de zircônia aditivada com nióbia calcinadas em 1300 °C por 3 h. As partículas dos pós foram dispersas em água utilizando o pirofosfato de sódio, como agente dispersante, com o auxílio de um ultra-som. Nas Figuras 4.1 a 4.5 são mostradas as curvas de distribuição de tamanhos de partículas para os pós em estudo.

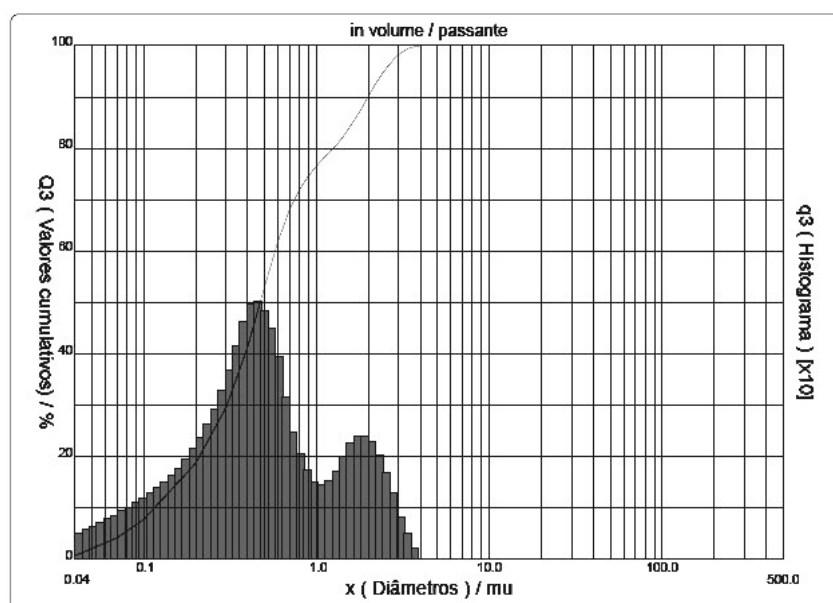


FIGURA 4.1 - DTP do pó de alumina micrométrica

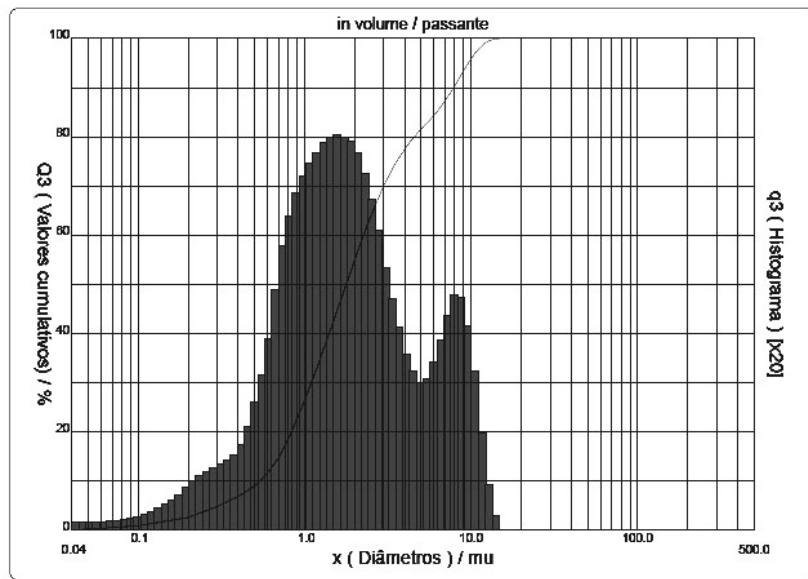


FIGURA 4.2 - DTP do pó da Y-TZP

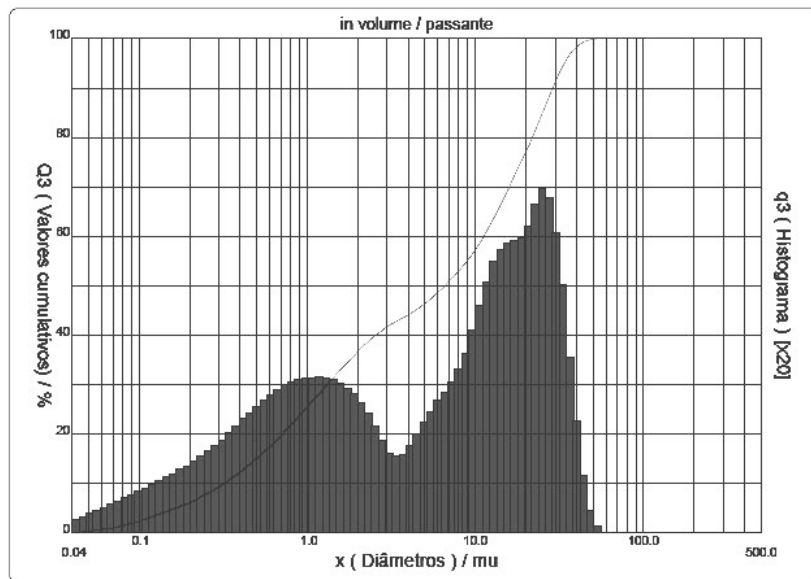


FIGURA 4.3 - DTP do pó da ZrO₂ 15Nb8

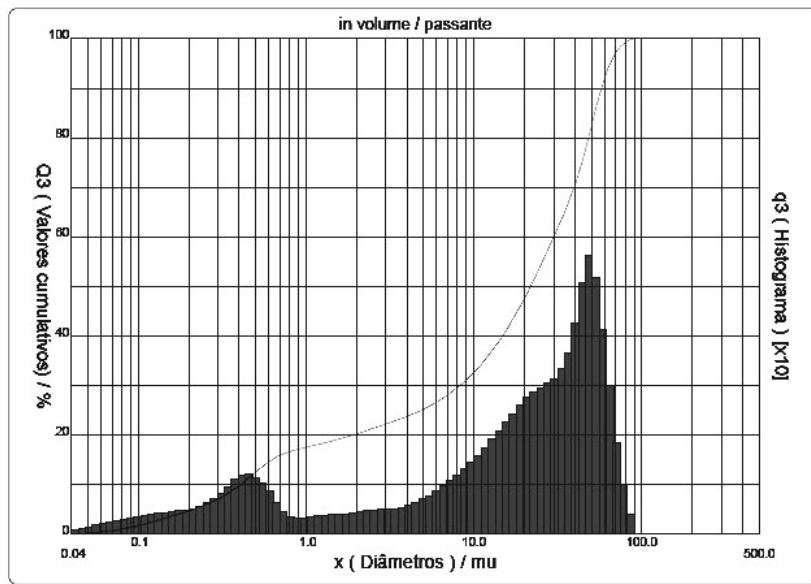


FIGURA 4.4 - Análise da Composição ZrO₂ 15Nb16

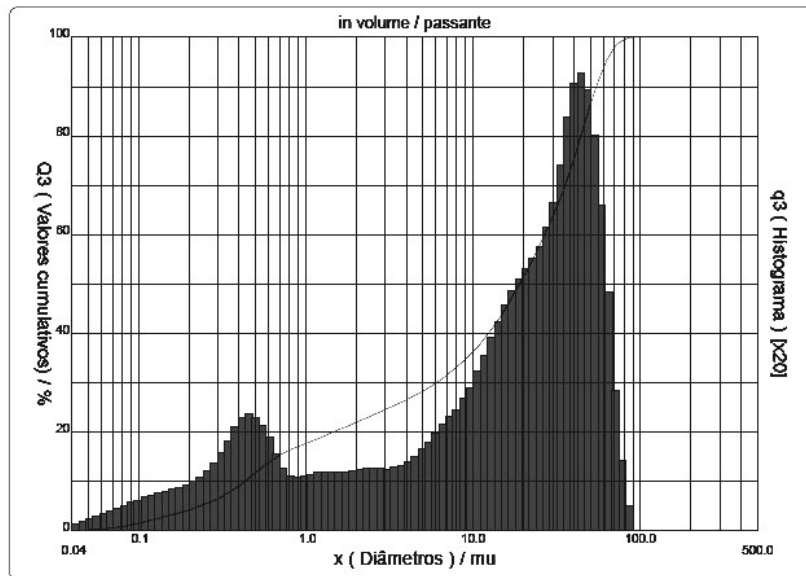


FIGURA 4.5 - Análise da Composição ZrO₂ 20Nb8

Observando-se os gráficos das Figuras 4.1 a 4.5 e os valores médios de tamanho de partículas mostrados na Tabela 4.1, pode-se notar que os pós apresentaram valores altos de diâmetros médios. Os valores obtidos para os diâmetros são diferentes daqueles

fornechos pelos fabricantes (alumina com tamanho médio de partículas de 0,45 μm , zircônia monoclnica nanométrica com tamanho médio de partículas aglomeradas de 1,45 μm e a zircônia TZP estabilizada com ítria com tamanho médio de partículas entre 20 e 30 nm).

A amostra de pó que apresentou a melhor distribuição, entre todas as que foram analisadas, foi a composição de ZrO_2 15Nb8, calcinada em 1300 $^\circ\text{C}$ e com tempo de moagem de 8 h (Figura 4.3). Neste gráfico pode ser observado uma maior quantidade de partículas com tamanhos próximos de 1 μm , entretanto com variação de tamanhos desde 40 nm a 4 μm . Com o aumento do tempo de moagem (Figuras 4.4 e 4.5), pode-se notar a diminuição da quantidade de partículas com tamanhos próximos a 1 μm e um aumento considerável no diâmetro médio (Figura 4.5).

TABELA 4.1 - Tamanhos de partículas dos pós utilizados e preparados neste trabalho.

Composição	Diâmetro em 10% (μm)	Diâmetro em 50% (μm)	Diâmetro em 90% (μm)	Diâmetro Médio (μm)
Alumina micro	0,11	0,47	1,99	0,76
Y-TZP	0,53	1,78	7,87	2,92
ZrO_2 15Nb8	0,32	6,59	28,90	10,95
ZrO_2 15Nb16	0,41	21,72	57,53	25,93
ZrO_2 20Nb8	0,43	18,94	54,50	23,60

Os gráficos das Figuras 4.4 e 4.5 mostram um comportamento semelhante para as amostras com composições de 20 % em massa de nióbia e 8 h de moagem e 15 % em massa de nióbia com 16 h de moagem. Este resultado demonstra que o tempo de moagem maior não foi eficiente para a eliminação dos aglomerados e que tanto o

aumento no tempo de moagem como o aumento da quantidade de nióbia adicionada reflete no aumento do tamanho médio das partículas dos pós.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5 mostram que os pós de zircônia nanoparticulada com adições de nióbia passam a ser predominantemente microparticulada após o tratamento térmico de calcinação em 1300 °C.

4.1.2 Microscopia dos pós

As observações dos pós por MEV mostraram que todos os pós estudados apresentaram aglomerados, em alguns casos agregados de partículas. A presença de agregado dificulta o empacotamento das partículas do pó durante a etapa de compactação e conseqüentemente na densificação por sinterização.

Nas Figuras 4.6 a 4.8 são mostradas as imagens obtidas por MEV para os pós estudados nesta investigação.

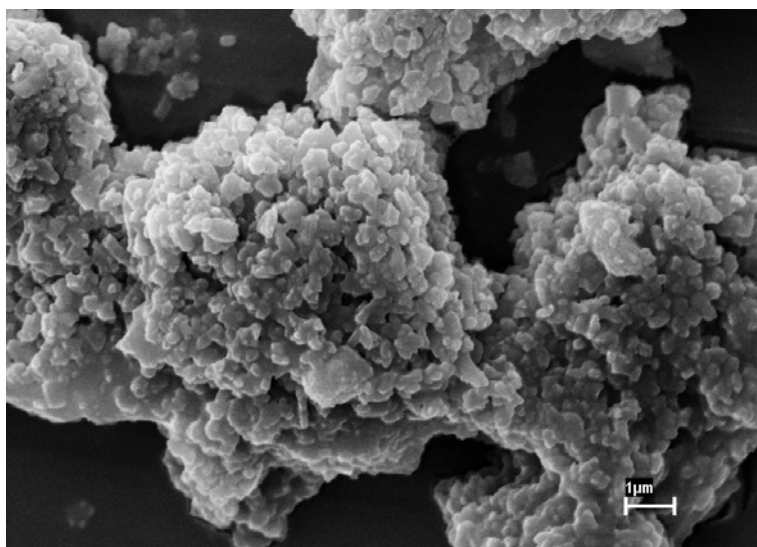


FIGURA 4.6 - Fotomicrografia do pó da composição ALUM + 7 Y-TZP mostrando a formação de agregados e aglomerados.

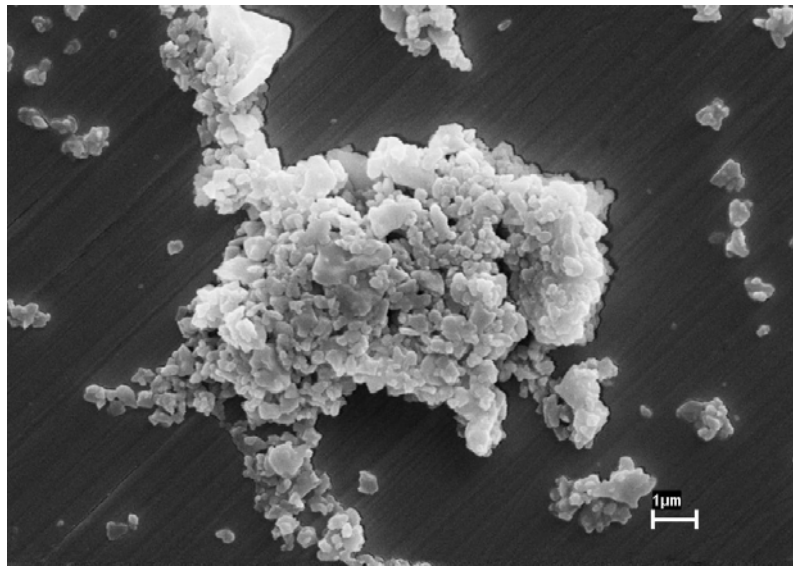


FIGURA 4.7 - Fotomicrografia do pó da composição de ALUM + 7 ZrO₂ SC15 mostrando a formação de agregados e aglomerados.

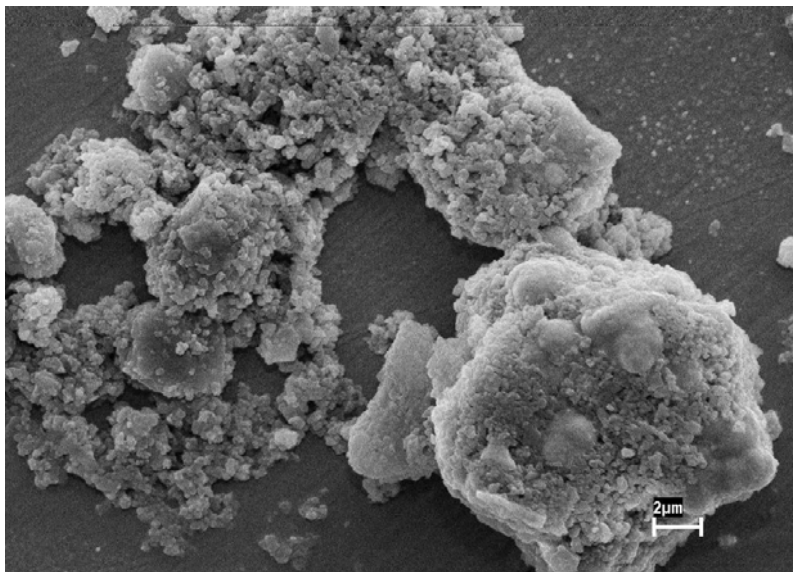


FIGURA 4.8 - Fotomicrografia do pó da composição ALUM + 7 ZrO₂ SC30 mostrando a formação de agregados e aglomerados.

4.1.3 Dilatação linear

Os ensaios de dilatométrica foram realizados nas amostras compostas por alumina - zircônia preparadas com o pó de zircônia monoclinica nanoparticulada, calcinadas em 1300 °C com 15 % e 20 % em massa de nióbia. Dois corpos de prova (CDP's) foram compactados na forma cilíndrica (com 5 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento) para este ensaio. As amostras com a composição de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria não puderam ser avaliadas por dilatométrica devido a quantidade de fase líquida que poderia danificar o porta amostra no equipamento, inviabilizando o ensaio de dilatométrica destes CDP's.

Nas Figuras 4.9 a 4.14 são mostradas as curvas contidas para as cerâmicas em estudo.

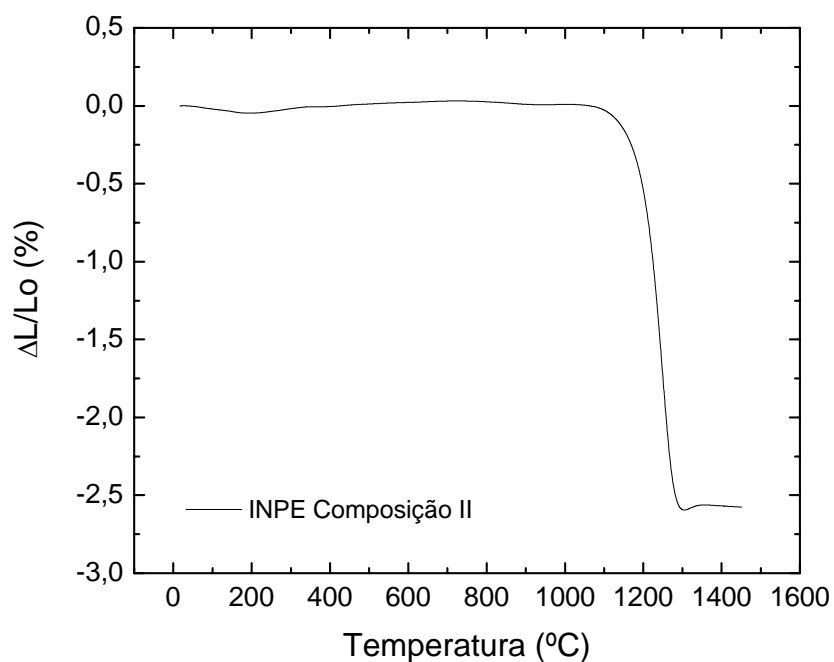


FIGURA 4.9 - Curva da $\Delta L/L_0$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb8.

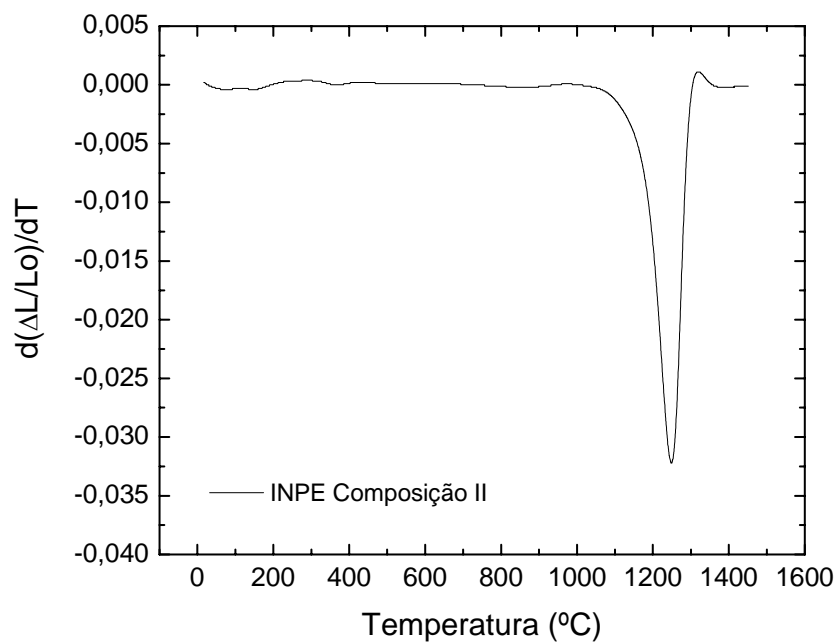


FIGURA 4.10 - Curva da $d(\Delta L/L_0)/dT$ (taxa de retração) em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb8.

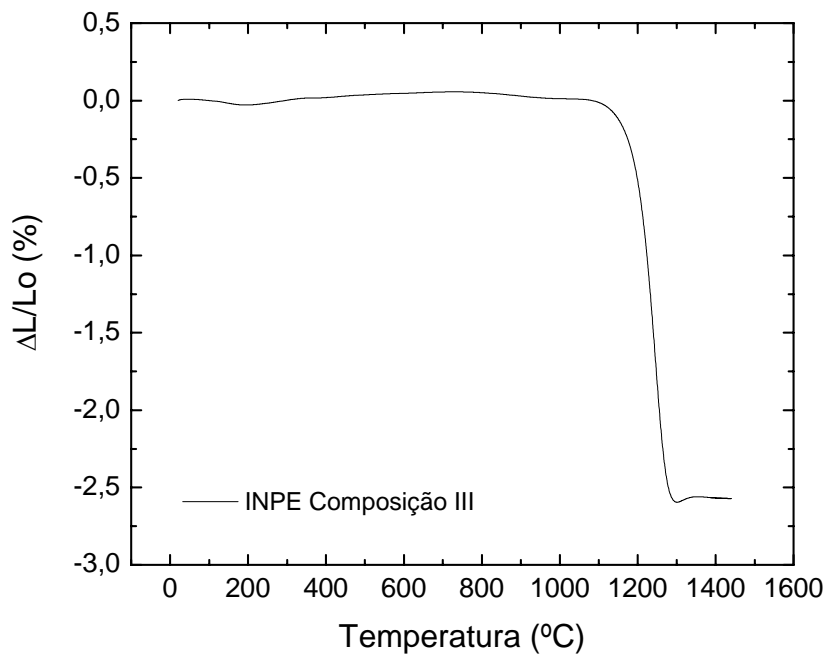


FIGURA 4.11 - Curva da $\Delta L/L_0$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb16.

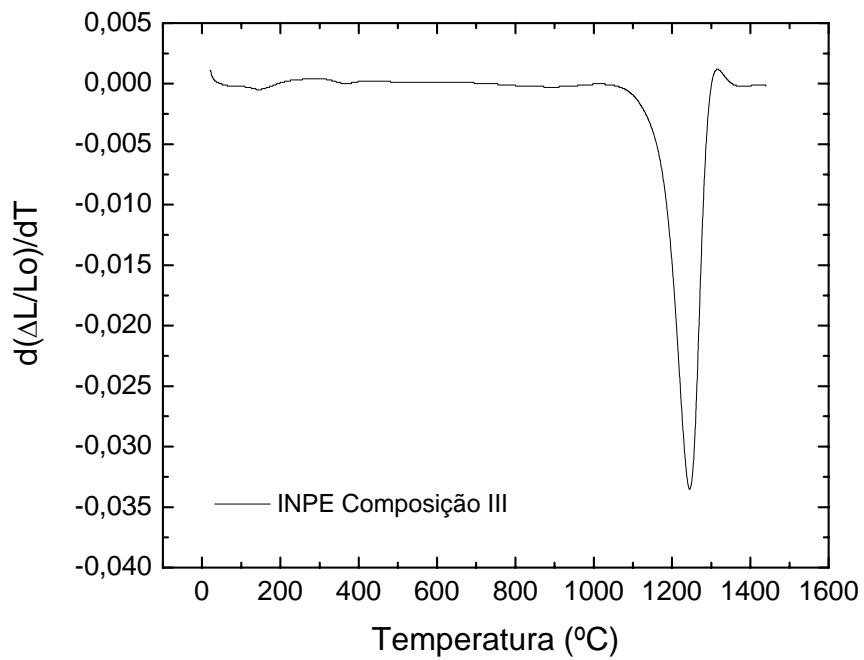


FIGURA 4.12 - Curva da $d(\Delta L/L_0)/dT$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb16.

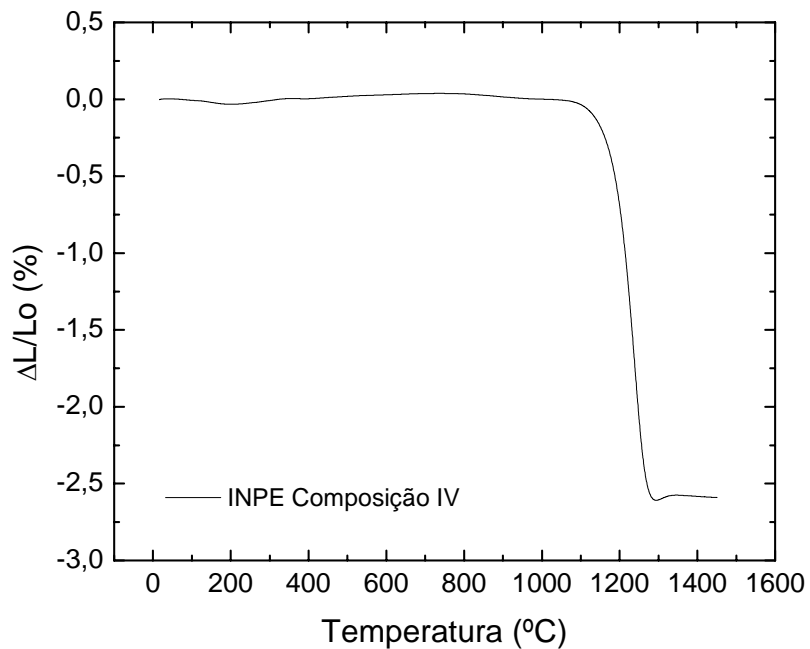


FIGURA 4.13 - Curva da $\Delta L/L_0$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO₂ 20Nb8.

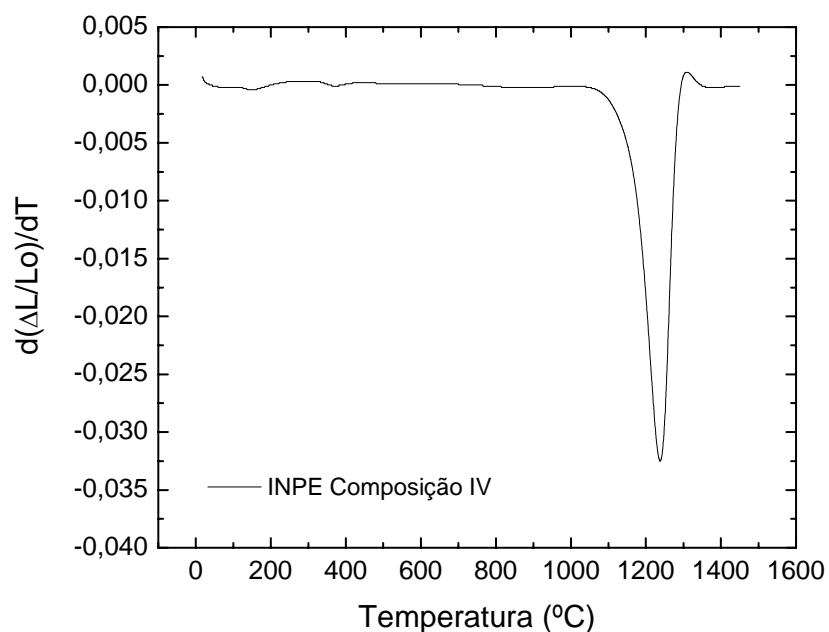


FIGURA 4.14 - Curva da $d(\Delta L/L_0)/dT$ em função da temperatura da composição de ALUM + 18 ZrO₂ 20Nb8.

As Figuras mostram a variação do comprimento das amostras já citadas durante a sinterização em função da temperatura, numa faixa entre 20 e 1450 °C, com taxa constante de aquecimento 10 °C/minuto. Pode-se notar a similaridade do comportamento das curvas de sinterização das três composições analisadas durante o ensaio de dilatação linear.

Todas as temperaturas obtidas neste ensaio, na Tabela 4.2 (de maior taxa de retração, de início de retração e máxima temperatura de retração) estão bem próximas, ou seja, o acréscimo da nióbia na zircônia tem pouca influência nas temperaturas de sinterização.

Como foram obtidas temperaturas de maior taxa de retração próximas (1248 °C, 1243 °C e 1237 °C), determinou-se que a temperatura de sinterização para todas as composições seria a de 1250 °C.

TABELA 4.2 - Resultados dos ensaios de dilatação linear

Composição	R _M (%)	T _{TR} (°C)	T _{IR} (°C)	T _{MR} (°C)
ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb8	16,46	1248	1089	1300
ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb16	15,87	1243	1100	1296
ALUM + 18 ZrO ₂ 20Nb8	15,61	1237	1090	1289

R_M – Retração Linear Máxima após o ensaio; T_{TR} – Temperatura da Maior Taxa de Retração; T_{IR} – Temperatura de Início da Retração; T_{MR} – Máxima Temperatura de Retração.

4.1.4 Difração de raios X

A Figura 4.15 apresenta os difratogramas dos pós de zircônia que foram utilizados neste trabalho. Pode-se observar que o pó de zircônia estabilizada com ítria possui duas fases cristalinas: uma fase tetragonal em quantidade majoritária e uma pequena quantidade da fase da zircônia monoclinica.

O pó de zircônia nanoestruturado monoclinico (primário) apresentou a fase monoclinica como a única fase cristalina presente. Os pós preparados a partir desta zircônia com 15 % e 20 % em massa de nióbia e calcinados em 1300 °C (8 h e 16 h de moagem) apresentaram uma fase cristalina que foi identificada como sendo o composto químico zirconato de nióbio de estrutura ortorrômbica (Nb₂Zr_{x-2}O_{2x+1}). A diferença entre as duas amostras de zircônia com porcentagens diferentes de nióbia está na intensidade do pico próximo de $2\theta = 30^\circ$ e na composição do zirconato de nióbio. Nas amostras com 15 % em massa de nióbia foi detectado o composto químico cristalino Nb₂Zr₆O₁₇ e com 20 % em massa de nióbia foi detectado o composto químico cristalino Nb_{0,20}Zr_{0,80}O_{2,10}, sendo ambos de estrutura ortorrômbica. Este difratograma demonstra que não foi possível

obter a estabilização na estrutura tetragonal da zircônia com os parâmetros utilizados, mas a formação dos compostos de zirconato de nióbio.

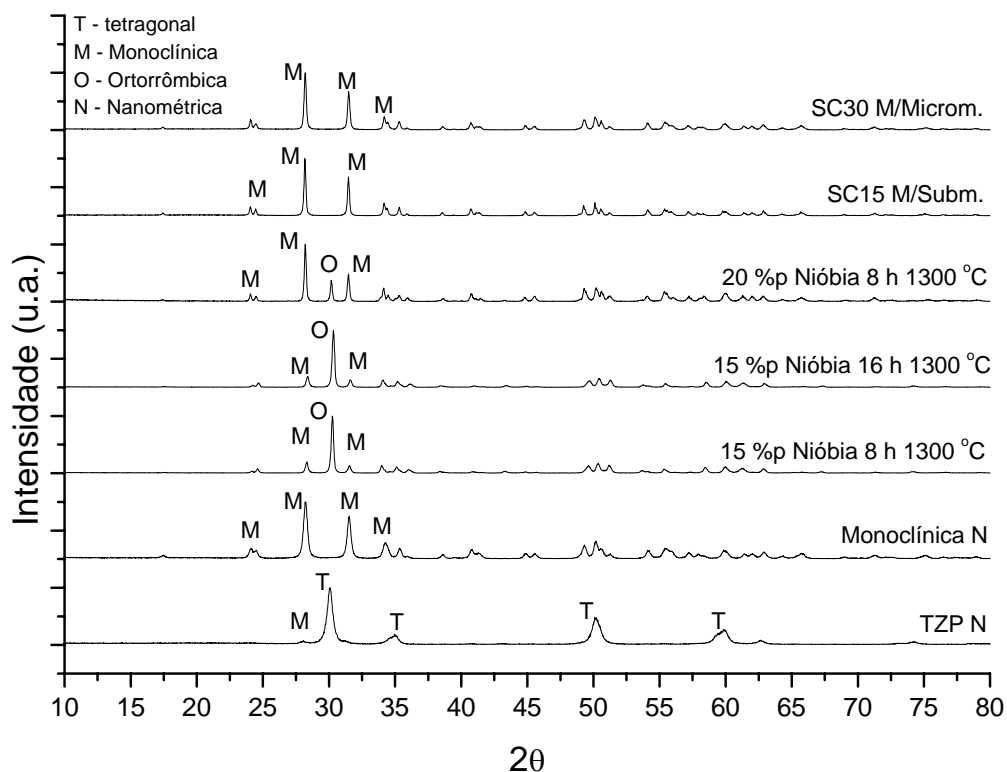


FIGURA 4.15 - Difratoformas das zircônias utilizadas

Nos pós de ZrO_2 SC15 e SC30 constatou-se que eram pós não estabilizados, pois apresentaram somente picos de estrutura monoclinica.

Na Figura 4.16 pode-se observar os difratogramas dos pós de alumina, de nióbia, dos aditivos e da alumina – nióbia. O pó de alumina demonstrou ter uma só fase cristalina (romboédrica), não mostrando nenhum tipo de contaminante dentro da faixa de resolução do equipamento utilizado.

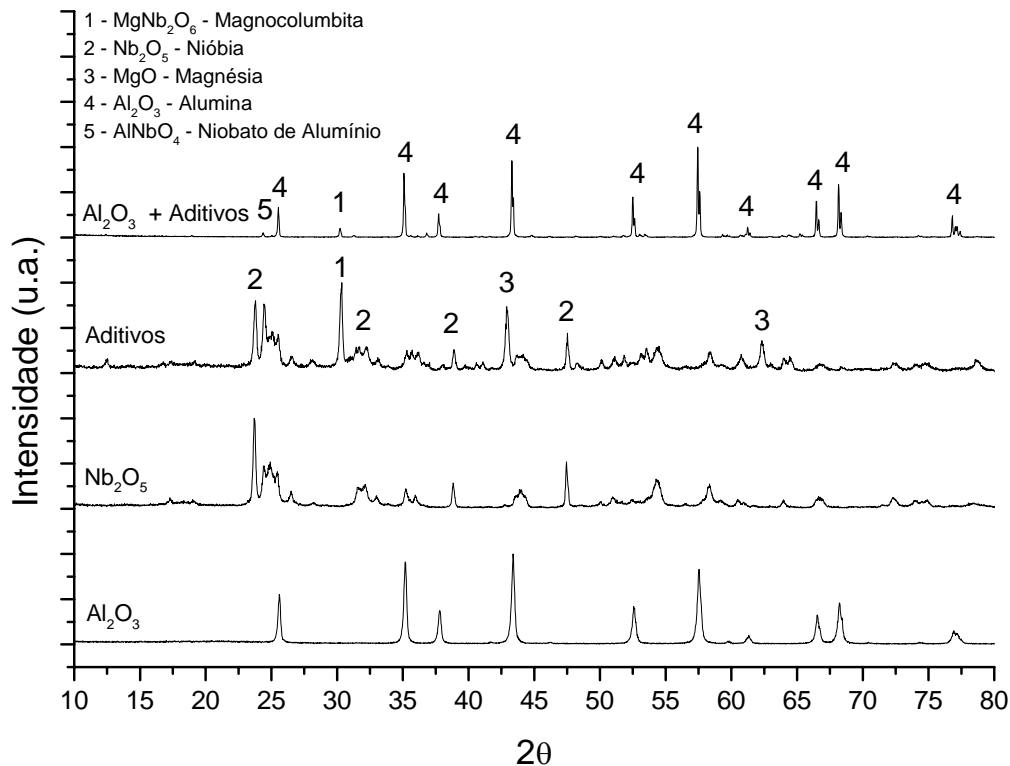


FIGURA 4.16 - Difratomogramas da alumina, nióbia, dos aditivos e da alumina-nióbia

O pó de nióbia apresentou duas fases cristalinas: Nb_2O_5 e $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$, ambos de estrutura monoclinica.

Com a adição dos aditivos na alumina, observou-se a formação de outras fases cristalinas como a magnocolumbita (MgNb_2O_4) e o niobato de alumínio (AlNbO_4), que são os compostos químicos responsáveis pela inibição do crescimento do grão de alumina (e que foi detectada no difratograma feito após a calcinação do pó dos aditivos em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h), e pela aceleração da sinterização respectivamente^[49].

Nos difratogramas de raios X das cerâmicas de alumina – zircônia sinterizados em $1450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h (Figuras 4.17 e 4.18) observou-se a formação de várias fases cristalinas, tanto na composição de 7 % quanto na composição de 14 % em massa de zircônia.

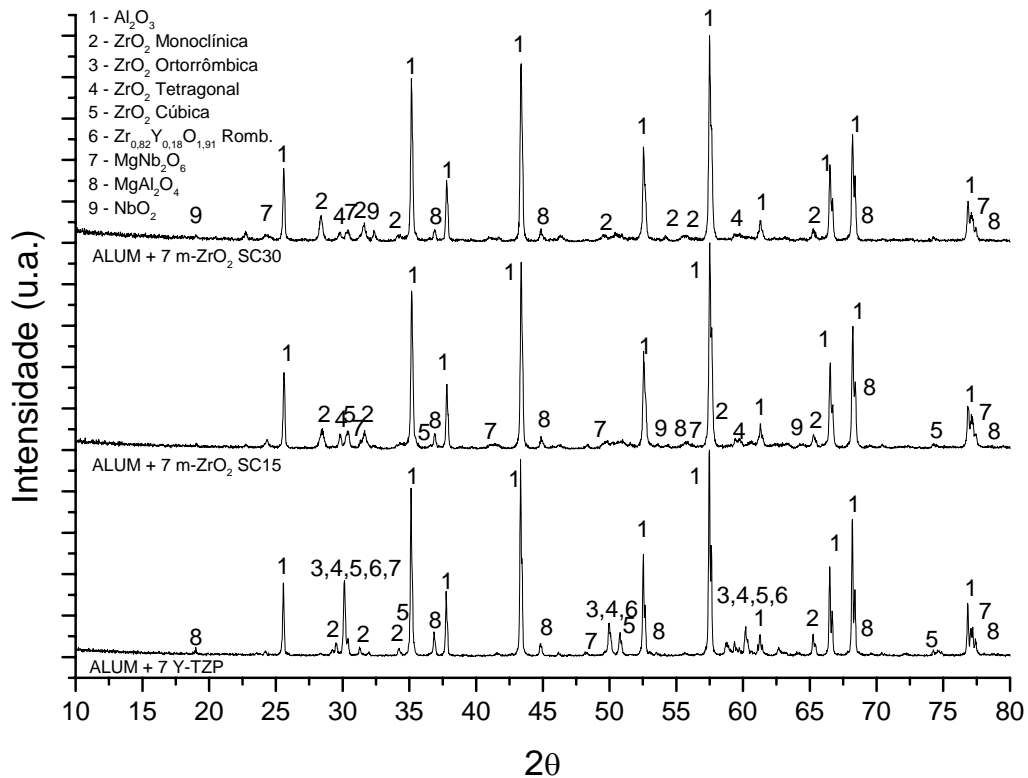


FIGURA 4.17 - Difratogramas dos compósitos cerâmicos de ALUM + 7 %p de zircônia, misturados por 1 h e sinterizados em 1450 °C por 1 h.

Notou-se que na adição de zircônia, seja ela tetragonal ou monoclinica, ocorreu a reação da alumina com a magnésia formando o composto $MgAl_2O_4$ (aluminato de magnésio), composto que se forma quando a quantidade de MgO excede o limite de solubilidade [43], indicando que na adição da zircônia como uma segunda fase, o limite de solubilidade do MgO na rede da alumina diminui.

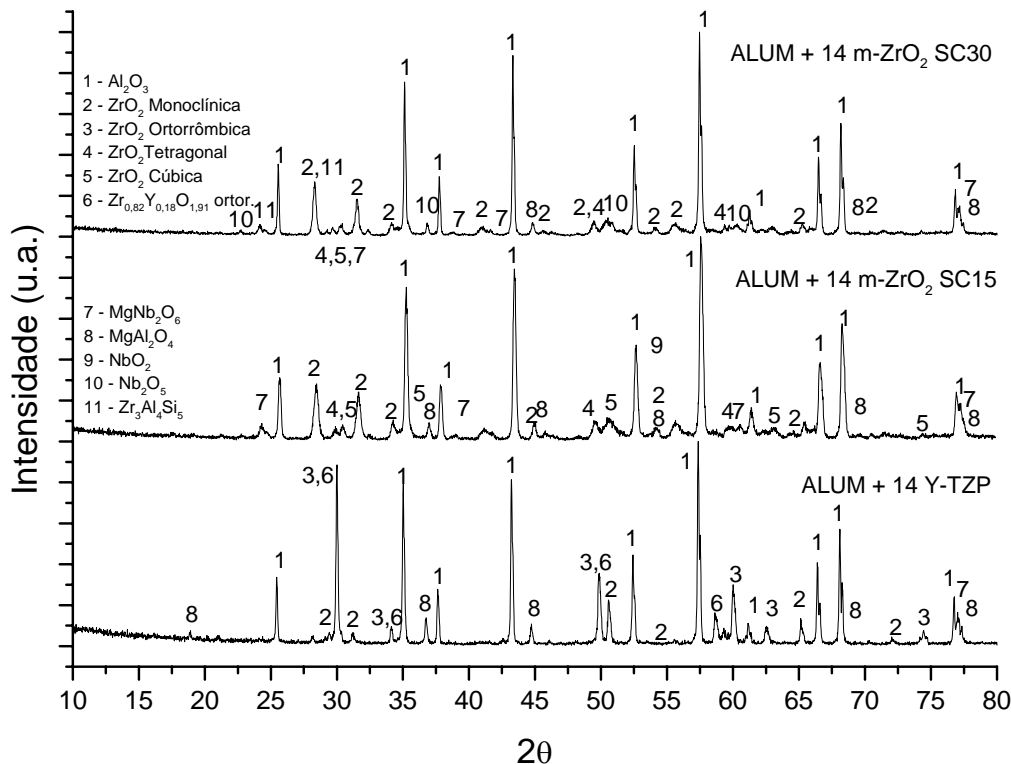


FIGURA 4.18 - Difratomogramas dos compósitos cerâmicos de ALUM + 14 %p de zircônia, misturados por 1 h e sinterizados em 1450 °C por 1 h.

A formação do aluminato de magnésio acredita-se ocorrer por reação química do MgO com a Al_2O_3 em altas temperaturas, pois elas são termodinamicamente favoráveis por causa da alta energia livre de formação deste composto ($\Delta G = -523 \text{ kcal/mol}$) [73].

Também observou-se o aparecimento de duas fases cristalinas identificadas como a nióbia (Nb_2O_5), o NbO_2 e o Nb_2O_5 , nos compósitos cerâmicos com 7 % e 14 % em massa de zircônia monoclinica SC15 e SC30. Nas composições preparadas com zircônia TZP estabilizada com ítria não foi observada a formação destes compostos, o que pode indicar que a nióbia pode ter formado uma solução sólida com a zircônia tetragonal e desestabilizado esta estrutura, transformando-a em monoclinica [71].

A formação de fases de zircônia também foi um diferencial entre as amostras. Em geral, é difícil identificar com segurança as presenças das fases cristalinas cúbica, tetragonal e ortorrômbica, devido aos parâmetros de rede possuírem valores muito próximos e os picos de difração de raios X terem uma pequena diferença nos valores de 2θ , geralmente resultando em uma sobreposição dos picos. No entanto pode-se observar que:

- Nos compósitos cerâmicos de ALUM + 7 ou 14 ZrO₂ SC30, além da fase monoclinica, pode ter ocorrido a formação da zircônia tetragonal;
- Nas compósitos cerâmicos de ALUM + 7 ou 14 ZrO₂ SC15, além da fase monoclinica, pode ter ocorrido a formação de zircônia tetragonal e da zircônia cúbica;
- No compósito cerâmico de ALUM + 7 Y-TZP ocorreu a formação da fase monoclinica, da tetragonal, e pode ter ocorrido a formação das fases ortorrômbica, cúbica e de um composto químico com ítria (Zr_{0,82}Y_{0,18}O_{1,91}). No compósito cerâmico de ALUM + 14 Y-TZP ocorreu a formação da fase monoclinica e pode ter sido formado a fase ortorrômbica e o composto químico (Zr_{0,82}Y_{0,18}O_{1,91}).

O aparecimento da fase cristalina ortorrômbica, segundo a literatura ^[59], ocorre somente quando o sistema está em condições de alta pressão. Experimentos têm mostrado que a zircônia monoclinica se transforma, na temperatura ambiente, para uma forma metaestável com estrutura ortorrômbica. Esta transformação é muito rápida e tem característica martensítica ^[78]. A fase ortorrômbica foi detectada nas duas amostras onde a zircônia utilizada foi a TZP estabilizada com ítria.

Observou-se também o aparecimento de fase cristalina da zircônia cúbica em algumas amostras. Esta fase pode ser o resultado da diminuição do limite de solubilidade do MgO na rede da alumina, quando adicionado à zircônia como segunda fase. Se após a formação do aluminato de magnésio ainda ocorrer um excesso de MgO que não reage com a alumina, este excesso pode se solubilizar na rede cristalina da zircônia e estabilizá-la na forma cúbica. Este fato foi evidenciado pelo autor quando utilizou uma

grande quantidade de MgO adicionada à zircônia e foi formado durante a sinterização^[73].

4.1.5 Massa específica, porosidade e retração linear

A Tabela 4.3 mostra os valores de massa específica teórica, real e relativa; de porosidade e de retração linear para todas as amostras em estudo neste trabalho. Os valores de densidade teórica, com exceção da composição da alumina – nióbia onde foram utilizados os valores de densidade teórica da alumina, foram calculados pela regra da mistura.

A alumina – nióbia apresentou um alto valor de densidade relativa, com baixa porosidade e um alto grau de retração linear.

Analisando-se os valores de densidade relativa, observou-se que na temperatura de 1450 °C ocorreu uma melhor densificação, retração e porosidade dos CDP's de alumina - zircônia em comparação com as sinterizadas na temperatura de 1250 °C.

Fatores como a diminuição da solubilidade do MgO na rede da alumina, assim como o aparecimento de excesso de NbO₂ e Nb₂O₅ podem ter influenciado negativamente na densificação dos CDP's sinterizados na temperatura de 1250 °C.

De forma geral, a adição de nióbia em composições de zircônia é um fator a ser estudado devido a sua contribuição negativa na densificação do material. Estudos revelam que em composições de zircônia com pequenas adições de nióbia, um contínuo decréscimo na densidade foi observada com o aumento da quantidade de Nb₂O₅ na composição até a quantidade de 5 % em massa^[71].

TABELA 4.3 - Massa Específica (ρ), Porosidade e Retração Linear

Composição	ρ^* (g/cm ³)	ρ Real (g/cm ³)	ρ Relativa (%)	Porosidade (%)	Retração Linear (%)
ALUM +					
1450°C – 1h sinterização					
ALUM	3,96	3,78	95,57	0,24	18,14
7 Y-TZP	4,07	3,71	91,26	0,33	16,92
14 Y-TZP	4,18	3,87	92,55	0,23	16,89
7 ZrO ₂ SC15	4,05	3,82	94,26	0,72	16,67
14 ZrO ₂ SC15	4,14	3,81	91,96	6,35	15,97
7 ZrO ₂ SC30	4,05	3,76	92,80	4,84	15,59
14 ZrO ₂ SC15	4,14	3,80	91,64	6,89	15,45
1250°C – 3h de sinterização					
18 ZrO ₂ 15Nb8	4,20	2,68	63,81	36,18	4,01
18 ZrO ₂ 15Nb16	4,20	2,66	63,34	36,48	4,49
18 Y-TZP	4,24	2,77	65,34	33,22	6,08
18 ZrO ₂ 20Nb8	4,21	2,95	70,16	29,18	5,60

* Obtida pela regra das misturas

A determinação da temperatura de sinterização é um fator importante na obtenção de densidades próximas as densidades teóricas. Alguns autores ^[79,80] chegaram a obter densidades relativas entre 94 % e 98 % nos compósitos de alumina com adições de

zircônia, em temperaturas acima de 1550 °C, sem a utilização de aditivos. Outros autores concluíram que a densidade nestes compósitos aumenta rapidamente quando a temperatura de sinterização varia de 1300 °C a 1400 °C, obtendo um corpo extremamente denso na temperatura de 1425 °C^[70].

Para comprovar este efeito da diminuição da densificação da matriz, Wang e Raj^[81] estudaram a energia de ativação dos mecanismos de difusão dos compósitos alumina – zircônia, pois presumiram que a energia de ativação da sinterização é igual a energia de ativação do mecanismo de difusão (a taxa de sinterização é proporcional ao coeficiente de difusão).

Para uma composição entre 5 e 95 % em volume de zircônia, a energia de ativação necessária para que ocorra os mecanismos de difusão é de 700 ± 100 KJ/mol. Quando sinterizamos zircônia pura, a energia de ativação necessária é de 615 ± 80 KJ/mol e quando sinterizamos alumina pura a energia de ativação necessária é de 440 ± 45 KJ/mol. Observa-se através destes valores que é necessário uma energia muito maior para que ocorra o mecanismo de difusão na rede da alumina quando a zircônia atua como segunda fase, e a consequência da não obtenção deste valor de energia de ativação é a depreciação da densificação da matriz de alumina, apesar da segunda fase inibir o crescimento do grão.

A Tabela 4.4 apresenta os dados obtidos na sinterização em dilatômetro até a temperatura de 1450 °C que podem ser comparados com os dados obtidos na sinterização em 1250 °C mostrados na Tabela 4.3.

Os CDP's sinterizados em dilatômetro apresentaram densidades relativas bem acima dos valores apresentados pelos sinterizados em 1250 °C. Os valores de densidade, taxa de retração e porosidade ficaram bem próximas dos valores obtidos na sinterização em 1450 °C.

As diferenças entre a sinterização em dilatômetro e a sinterização em 1250 °C estão na taxa de aquecimento e nos patamares utilizados. Na dilatometria foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1450 °C, sem a utilização de

patamar. Na sinterização feita em 1250 °C foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C/min com um patamar de 15 min em 1100 °C.

TABELA 4.4 - Resultados obtidos nos ensaios de Dilatação Linear dos compósitos de alumina – zircônia.

Composição	ρ Teórica (g/cm³)	ρ Real (g/cm³)	ρ Relativa (%)	Porosidade (%)	Retração Linear (%)
ALUM +					
18 ZrO₂ 15Nb8	4,20	3,85	91,91	1,79	16,46
18 ZrO₂ 15Nb16	4,20	3,87	92,15	1,67	15,87
18 ZrO₂ 20Nb8	4,21	3,79	90,14	0,84	15,61

ρ – Massa específica

A comparação entre estes valores mostra que a sinterização é mais efetiva na temperatura de 1450 °C, sem patamar e com taxa de aquecimento igual a taxa utilizada na dilatometria. Isto impediria o crescimento excessivo dos grãos e a formação de alta porosidade durante a etapa de aquecimento do forno devido a menor taxa de aquecimento.

Pode-se observar a diferença das microestruturas das duas composições nas Figuras 4.19-a e 4.19-b. A composição sinterizada em 1250 °C apresenta uma estrutura com baixo grau de sinterização e, conseqüentemente, uma baixa densificação e alta porosidade.

Nesta temperatura, obteve-se uma alta taxa de retração (Tabela 4.4) que não foi suficiente para uma alta densificação, pois não se atingiu a energia necessária para a ação de outros mecanismos de sinterização.

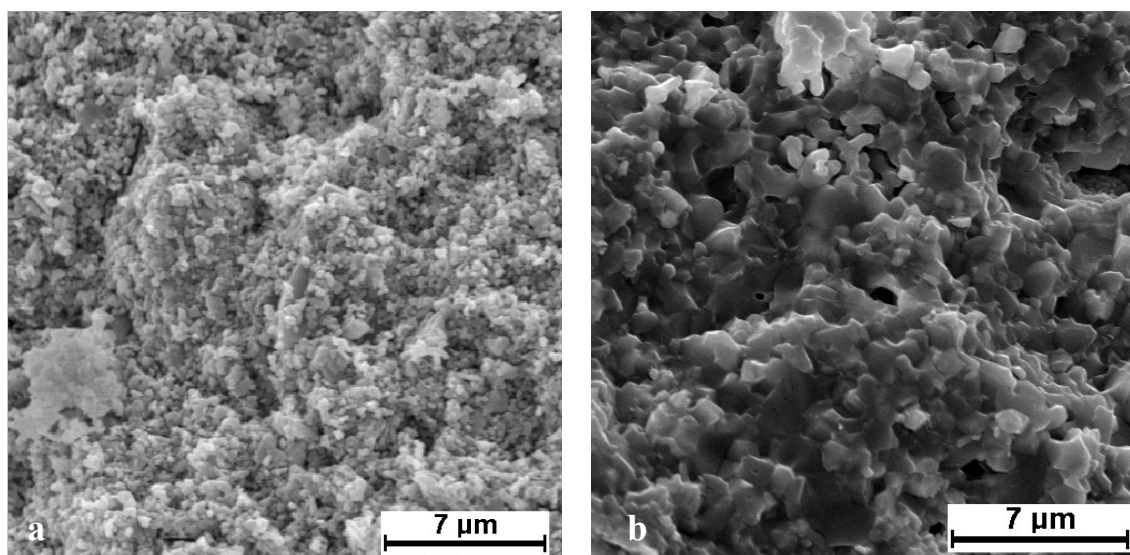


FIGURA 4.19 - Fotomicrografia das superfícies de fratura dos compósitos cerâmicos ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb8, mostrando as diferenças das microestruturas dos compósitos obtidos em diferentes temperaturas de sinterização: a) sinterizada em 1250 °C; b) sinterizada em dilatômetro até 1450 °C.

Para uma melhor compreensão do efeito que a taxa de aquecimento e a temperatura de sinterização tem sobre o crescimento dos grãos dos compósitos sinterizados na temperatura de 1250 °C, dois tipos de experimentos foram realizados. O primeiro experimento realizado consistiu na prensagem a quente de pastilhas de uma das composições na temperatura de 1250 °C por 30 min, com pressão de 30 MPa e taxa de aquecimento de 20 °C/min. O segundo experimento consistiu na prensagem uniaxial e isostática de pastilhas desta mesma composição e conseqüente sinterização nas temperaturas de 1250 °C, 1300 °C, 1400 °C e 1450 °C, com a introdução dos CDP's no

forno somente no momento em que atingisse uma das temperaturas determinadas, evitando assim a influência que uma baixa taxa de aquecimento poderia ter no crescimento dos grãos.

A Tabela 4.5 mostra os valores obtidos em cada experimento realizado. Pode-se observar o efeito da taxa de aquecimento e da temperatura tem sobre a densidade dos CDP's sinterizados nas composições prensadas a quente e na sinterizada ao ar na temperatura de 1450 °C por 3 h. Na comparação com a mesma composição sinterizada ao ar por 3 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min (Tabela 4.3) pode-se observar que a temperatura na qual ocorre uma maior taxa de retração (1250 °C conforme dilatometria) não é suficiente para se obter compósitos de alumina – zircônia em presença de fase vítrea com alta densificação. Nas Figuras 4.20-a e 4.20-b pode-se observar nas microestruturas destas duas composições a porosidade e o tamanho dos grãos dos CDP's.

TABELA 4.5 - Resultados obtidos na Prensagem a Quente e nas sinterizações em diferentes temperaturas da composição de ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb8.

Composição	Temperatura / Pressão / Tempo	Porosidade %	ρ (g/cm³)	ρ_R (%)
PQ 1	1250°C/ 30 MPa / 30 min.	0,18	4,15	98,79
PQ 2	1250°C/ 30 MPa / 30 min	0,53	4,11	97,78
CDP 1	1250°C / ar / 3h	34,64	2,67	63,57
CDP 2	1300°C / ar / 3h	31,54	2,79	66,40
CDP 3	1400°C / ar / 3h	6,41	3,64	86,69
CDP 4	1450°C / ar / 3h	0,81	3,85	91,69

ρ_R – massa específica relativa.

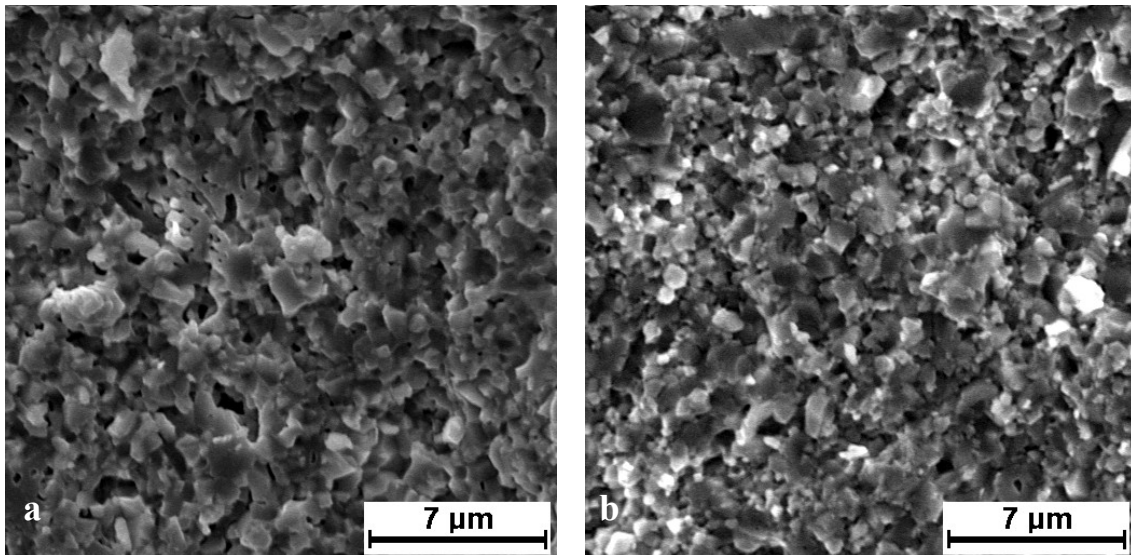


FIGURA 4.20 - Fotomicrografia das superfícies de fratura da composição de ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb8 mostrando a porosidade e os tamanhos de grãos das amostras sinterizadas: a) em 1450 °C; b) por prensagem a quente.

4.1.6 Propriedades mecânicas

4.1.6.1 Dureza

Para o ensaio de microdureza superficial e tenacidade à fratura, os CDPs foram embutidos em baquelite, seguido de polimento em uma politriz automática. Foram feitas cinco indentações com carga de 500 gf para as determinações dos valores de dureza e de 2,5 Kgf para as determinações dos valores de tenacidade à fratura. Os tamanhos das trincas foram medidos por microscopia óptica e os valores de tenacidade à fratura calculados pela Equação 3.8.

Os valores de microdureza obtidos mostraram estar influenciados pela massa específica e pela porosidade da cerâmica sinterizada. Na comparação das Tabelas 4.3 e 4.6 pode-se

observar que a cerâmica de ALUM + 14 Y-TZP apresentou uma porosidade menor (e, conseqüentemente uma densificação maior) do que os valores apresentados pela cerâmica de ALUM e pelo compósito cerâmico ALUM + 7 Y-TZP, resultando num aumento de aproximadamente 6,5% na dureza superficial.

TABELA 4.6 - Propriedades mecânicas das composições de ALUM + Y-TZP, ALUM + ZrO₂ SC15 e ALUM + ZrO₂ SC30. sinterizadas em 1450 °C.

	Alumina	ALUM + Y-TZP		ALUM + ZrO ₂ SC15		ALUM + ZrO ₂ SC30	
		7 %p	14 %p	7 %p	14 %p	7 %p	14 %p
H_v (MPa)	13,7	13,5	14,6	10,7	10,2	12	9,6
D_{Hv} (MPa)	± 0,25	± 0,62	± 0,52	± 0,21	± 0,20	± 0,07	± 0,12
K_{IC} (MPa.m^{1/2})	4,34	2,29	2,50	2,66	2,52	1,37	3,19
σ (MPa)	197	185	186	145	78	131	73
D_σ (MPa)	± 33,62	± 28,91	± 20,11	± 16,06	± 9,24	± 26,34	± 5,96
σ_{50%} (MPa)	197	188	188	147	78	135	73
m	8	9	13	10	16	24	13

(H_v) Microdureza Vickers, (K_{IC}) Tenacidade à Fratura, (σ) Tensão de Ruptura, (D) Desvio Padrão, (σ_{50%}) Sigma de Ruptura 50% e (m) módulo de Weibull

A dureza mostra também uma correlação com as diferentes fases de zircônia presentes nos compósitos (Figuras 4.17 e 4.18). O maior valor de dureza, segundo McColm^[78], é encontrada na fase cúbica, seguida pela fase tetragonal e pela fase monoclinica.

Os compósitos de ALUM + Y-TZP apresentaram uma desestruturação da fase tetragonal (como mostrado pelos difratogramas) com conseqüente transformação para outras fases de zircônia. Esta desestruturação não possibilitou o surgimento da forte compressão que os grãos tetragonais de zircônia exercem sobre a matriz e que possibilitariam o aumento da dureza do compósito.

Os compósitos de ALUM + ZrO₂ SC15 e SC30 também apresentaram valores de microdureza de acordo com a porosidade, massa específica e fases de zircônia.

4.1.6.2 Tenacidade à fratura

Os valores de tenacidade à fratura obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 4.6. Pode-se observar que nenhum dos compósitos de ALUM + ZrO₂ apresentou um aumento na tenacidade à fratura.

A presença de grãos de zircônia na estrutura do compósito cerâmico sinterizado, gerados por partículas agregadas dos pós-precursores, pode agir como uma falha. Isto freqüentemente resulta em regiões na matriz de alumina que elimina o efeito da tenacidade, pois produzem regiões de densidades diferentes da matriz durante a sinterização. A formação de uma região menos densa pode gerar trincas que degradam a resistência mecânica do material, enfatizando a necessidade de uma distribuição homogênea da segunda fase (zircônia) na matriz (alumina) ^[82].

De acordo com Becher ^[64], a preparação deste compósito pelo método sol-gel, permitiu eliminar os agregados durante a etapa de obtenção dos pós, resultando num aumento da tenacidade à fratura e da resistência mecânica, sugerindo que a presença destas formações interferem nas propriedades mecânicas do material.

O que influencia o aumento da tenacidade à fratura nos compósitos de alumina-zircônia tetragonal é principalmente a fração volumétrica de zircônia tetragonal e o tamanho dos grãos na microestrutura da cerâmica. Estes dois fatores influem na capacidade de transformação da zircônia tetragonal em monoclinica, durante a ação de uma tensão

externa aplicada. Este comportamento pode ser afetado pela presença de poros (forma e tamanho destes) na microestrutura deste tipo de compósito cerâmico. Para se estudar a tenacidade à fratura real destas cerâmicas (relacionada apenas às características intrínsecas do material) é necessário a eliminação dos poros, que é uma tarefa muito difícil.

Nas Figuras 4.21-a e 4.21-b pode-se observar as indentações e suas respectivas microtrincas em superfícies de cerâmicas desenvolvidas neste trabalho.

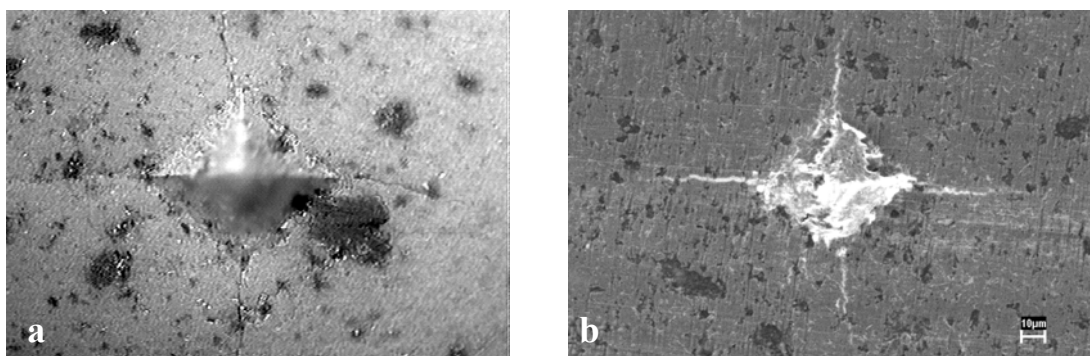


FIGURA 4.21 - Indentações nas cerâmicas: a) ALUM + 14 Y-TZP, por microscopia óptica; b) ALUM por MEV.

As transformações de fases cristalinas (para as estruturas cúbica e ortorrômbica) ocorridas na zircônia (como segunda fase nos compósitos cerâmicos) durante a sinterização e o resfriamento (identificadas por difração de raios X) podem ter influenciado os valores de tenacidade à fratura destas cerâmicas. Estas fases cristalinas não permitem a atuação dos mesmos mecanismos de aumento da tenacidade à fratura relacionados às fases tetragonais [66]. Apesar da pouca quantidade de referência na literatura, alguns autores relatam que esta fase cristalina ocorre quando as partículas monoclinicas estão sob pressão alta e sofrem uma transformação martensítica para a fase ortorrômbica.

Estas estruturas cristalinas, ortorrômbica e cúbica, foram identificadas nos difratogramas de quase todas as cerâmicas estudadas neste trabalho. No compósito de ALUM + 14 Y-TZP, além do aparecimento da estrutura cúbica e/ou da ortorrômbica, não houve a detecção do pico da estrutura tetragonal. Este resultado indica que, nesta cerâmica, o aumento da tenacidade à fratura não está associado à transformação de fases tetragonal para monoclinica da zircônia.

Observa-se uma não estabilização da estrutura cristalina tetragonal da zircônia nestas cerâmicas. Algumas pesquisas ^[71,72] têm demonstrado que a presença de vacâncias de oxigênio, abaixo de certa concentração, influencia a estabilidade da zircônia tetragonal na Y-TZP. Concentrações altas de vacâncias de oxigênio influenciam o aumento da estabilidade da zircônia tetragonal e, conseqüentemente, uma maior quantidade desta zircônia na cerâmica final. O papel da nióbia como agente desestabilizante da estrutura tetragonal da zircônia (estabilizada com ítria) é explicado em razão do nióbio possuir um raio iônico menor que o do zircônio ($Nb^{+5} = 0,74 \text{ \AA}$, $Zr^{+4} = 0,84 \text{ \AA}$). Isto promove a formação de uma solução sólida com a Y-TZP, eliminando as vacâncias de oxigênio originalmente existentes, permitindo a ocorrência de uma transformação da fase tetragonal para a monoclinica, resultante de uma tensão residual anisotrópica.

Nas cerâmicas sinterizadas em 1250 °C não foi possível obter dados valores de dureza e de tenacidade à fratura devido principalmente a porosidade alta, o que dificultou a visualização das indentações feitas, característica de valores de massa específica relativa baixa.

4.1.6.3 Tensão de ruptura e estatística de Weibull

Pode-se observar na Tabela 4.6 os valores de tensão de ruptura dos compósitos de ALUM + ZrO₂. Os compósitos de ALUM + Y-TZP obtiveram tensões de ruptura comparáveis à tensão de ruptura obtida pela cerâmica de ALUM, considerando os desvios padrão. O aumento da resistência mecânica não foi possibilitado provavelmente devido à desestabilização da estrutura tetragonal da zircônia pela ação da nióbia.

O efeito da porosidade também pode ser observado. Nos compósitos de ALUM + 14 ZrO₂ SC15 e SC30 apresentaram maior porosidade comparado com os compósitos de ALUM + 7 ZrO₂, ocorrendo uma diminuição considerável na resistência mecânica.

Observa-se também na Tabela 4.6, o módulo de Weibull (m) que representa o espalhamento das tensões de fratura obtidas durante os ensaios de flexão das cerâmicas estudadas neste trabalho.

Pode-se observar o aumento do módulo de Weibull (diminuição do espalhamento das tensões) quando se compara a cerâmica de ALUM em relação aos compósitos de ALUM + Y-TZP (7 e 14 %p), demonstrando serem materiais mais confiáveis para aplicações estruturais.

Os compósitos de ALUM + 14 %p ZrO₂ apresentaram um espalhamento baixo das tensões de ruptura em comparação com o compósito ALUM + 7 %p ZrO₂, com exceção do compósito de ALUM + ZrO₂ SC30. No entanto este espalhamento baixo de valores nos compósitos de ALUM + 14 ZrO₂ SC15 e SC30 não reflete em um alto valor de tensão de ruptura e sim a existência de uma mesma população de defeitos críticos encontrados numa faixa de tensões baixas e com desvios padrão baixos.

Nas cerâmicas sinterizadas em 1250 °C os valores de tensão de fratura diminuíram, conforme pode-se observar na Tabela 4.7, devido à baixa densificação dos CDPs, comprometendo as propriedades mecânicas.

Nas cerâmicas obtidas por prensagem a quente obteve-se valores altos de dureza na escala Vickers (1500 MPa) e baixos de tenacidade à fratura (1,76 MPa.m^{1/2}). Os resultados obtidos a partir do CDPs produzidos pelo uso deste processo sugerem um estudo mais aprofundado para a obtenção da fase tetragonal da zircônia e conseqüente melhora da tenacidade à fratura deste compósito cerâmico.

TABELA 4.7 - Propriedades mecânicas obtidas dos compósitos de ALUM – 18 %p ZrO₂ e sinterizadas em 1250 °C.

Parâmetros de Propriedades Mecânicas	ALUM + 18 Y-TZP	ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb8	ALUM + 18 ZrO ₂ 15Nb16	ALUM + 18 ZrO ₂ 20Nb8
σ (MPa)	53,24	37,78	43,14	50,507
D_{σ} (MPa)	9,48	6,11	7,53	6,90
$\sigma_{50\%}$ (MPa)	52,90	38,31	43,68	51,19
m	5,94	6,72	9,19	8,05

(σ) Tensão de ruptura, (D) desvio padrão, ($\sigma_{50\%}$) sigma de ruptura 50 % e (m) módulo de Weibull.

4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas análises das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura em todas as cerâmicas estudadas neste trabalho, em superfícies polidas ou de superfícies de fratura. Nas superfícies polidas foram realizados ataques térmicos (na temperatura de 1300 °C por 5 min com resfriamento ao ar até a temperatura ambiente) ou termoquímico (50 % NaOH + 50 % KOH por 8 min em 500 °C com resfriamento rápido em água a temperatura ambiente) para revelar os contornos de grãos.

Na cerâmica de ALUM sinterizada via fase vítrea (composta por magnésia, nióbia e talco) (Figuras 4.22-a e 4.22-b) pode ser observado que a estrutura é formada por grãos microestruturados com tamanhos da ordem de 5 μm e por grãos submicroestruturados com tamanhos que variam de 0,3 a 0,5 μm (300 a 500 nm). As regiões escuras entre os grãos são espaços vazios, demonstrando que uma grande parte dos grãos não tem contatos físicos, o que influencia nas propriedades mecânicas da cerâmica. Pode-se observar também grãos mais claros que foram identificados por análises por EDX como

regiões contendo nióbio. Uma variação similar no tamanho dos grãos também foi encontrada nos compósitos cerâmicos de alumina – zircônia (Figuras 4.23-a e 4.23-b).

Também se pode observar uma variação nos tamanhos dos poros na cerâmica de alumina sinterizada via fase vítrea (Figura 4.22). No entanto, os poros maiores presentes nesta estrutura foram provavelmente formados por arrancamento ocorrido durante o polimento da superfície para realização de ensaios de microdureza e de tenacidade à fratura.

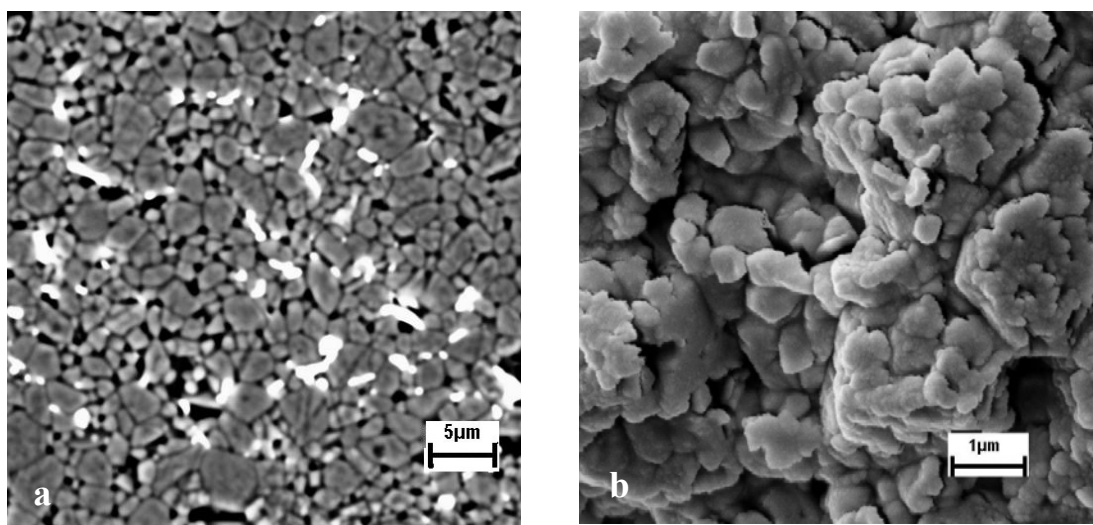


FIGURA 4.22 - Fotomicrografia da cerâmica de ALUM, onde podem ser observados os tamanhos de grãos de alumina micro e submicrométricos: a) superfície polida submetida ao choque térmico ao ar. b) superfície de fratura submetida ao ataque termoquímico e choque térmico em água.

O surgimento de grãos grandes ocorre pelo coalescimento dos grãos pequenos ou então podem ser formados por agregados que não foram destruídos durante a etapa de processamento dos pós. O aumento dos grãos nas cerâmicas de alumina contribuem para a diminuição dos valores dos parâmetros de suas propriedades mecânicas.

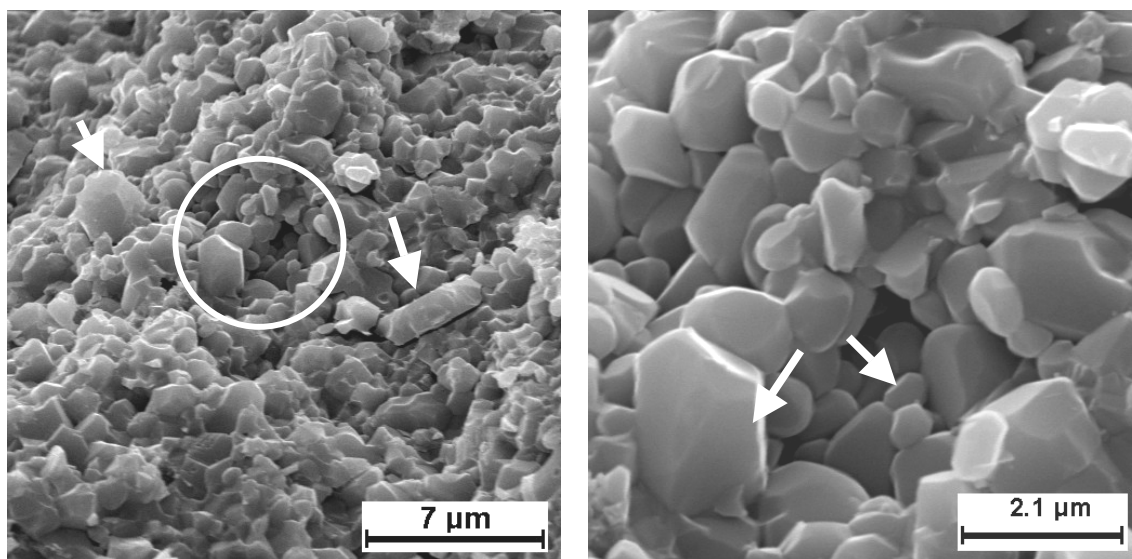


FIGURA 4.23 - Fotomicrografia da superfície de fratura do composto cerâmico de ALUM + 7 ZrO₂ SC15 sinterizado em 1450 °C. As setas indicam os diferentes tamanhos de grãos.

Também pode-se observar que a estrutura dos compostos cerâmico mostrados nas Figuras 4.24 e 4.25 apresentaram porosidade baixa. Isto ocorre principalmente no composto de ALUM + 14 Y-TZP. A porosidade apresentada é formada por poros não conectados (nos contornos de grão) e em alguns casos de poros intragranulares, devido ao avanço rápido do contorno de grão e o aprisionamento de gases que se formam durante a sinterização e que não conseguem se difundir para o contorno de grão. Porém com 92 % de densidade relativa, os poros ainda deveriam ser conectados, o que reforça a importância de se calcular a densidade teórica levando em consideração todas as fases cristalinas da zircônia presentes, obtendo na realidade uma densidade relativa mais alta.

Na Figura 4.25 também pode-se observar o efeito gerado pelo "arrancamento" de grãos durante a fratura do material. A microestrutura da Figura 4.25-a apresenta uma superfície com alto grau de rugosidade que pode ser interpretado como porosidade. No entanto, na Figura 4.25-b, com um maior aumento, verifica-se que a cerâmica está bem densificada e apresenta poucos poros (intergranulares e intragranulares). A quantidade menor de poros aliada ao tamanho menor dos grãos justifica os melhores resultados de

microdureza e tensão de ruptura deste compósito cerâmico (ALUM + 14 Y-TZP) em relação ao compósito com ALUM + 7 Y-TZP.

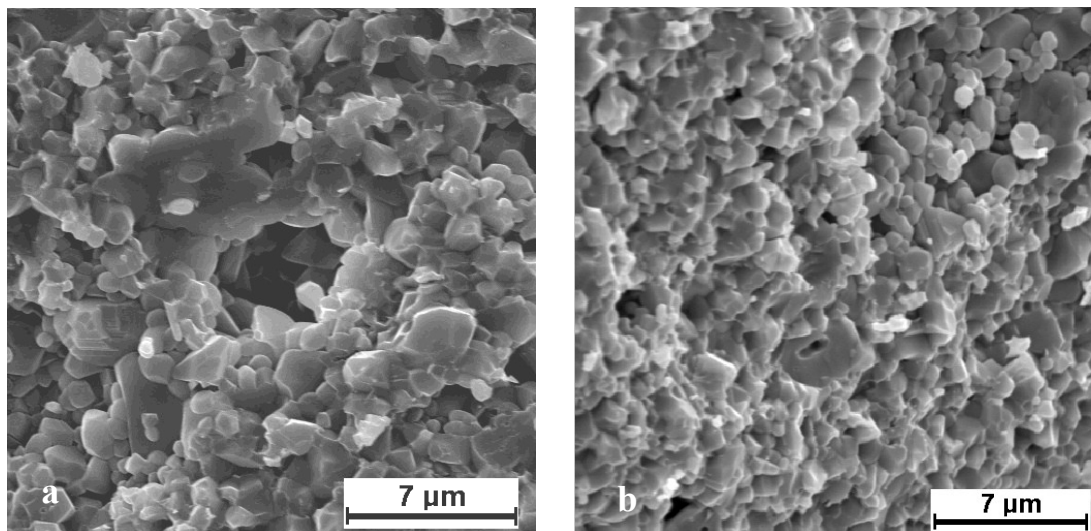


FIGURA 4.24 - Fotomicrografia das superfícies de fratura das amostras de ALUM + Y-TZP sinterizados em 1450 °C mostrando as diferentes porosidades e tamanhos de grão; a) 7 %p e b) 14 %p.

Comparando os dois compósitos cerâmicos preparados com quantidades diferentes de Y-TZP (zircônia tetragonal policristalina dopada com ítria), observa-se uma diminuição no tamanho de grãos na estrutura com o aumento da quantidade de Y-TZP adicionada para atuar como segunda fase na matriz de alumina. Este resultado mostra que a zircônia atua como um inibidor do crescimento de grãos no compósito cerâmico.

Nos compósitos cerâmicos onde foram utilizados pós de zircônia monoclinica (SC15 e SC30, Figuras 4.26 e 4.27 respectivamente), apesar das diferentes quantidades de zircônia adicionadas, os tamanhos de grão se mostram similares, apresentando grãos pequenos com tamanhos na escala submicrométrica (entre 0,1 a 0,9 µm) e grãos maiores entre de 2 µm e 5 µm.

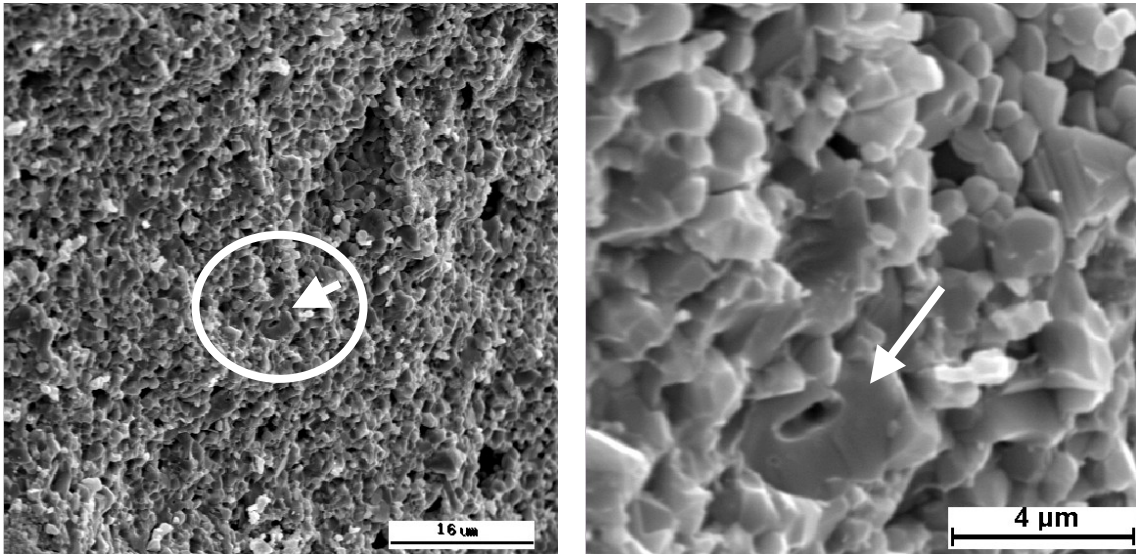


FIGURA 4.25 - Fotomicrografia da superfície de fratura da amostra de ALUM + 14 Y-TZP sinterizado em 1450 °C mostrando a porosidade do compósito. As setas indicam um grão com poro intragranular.

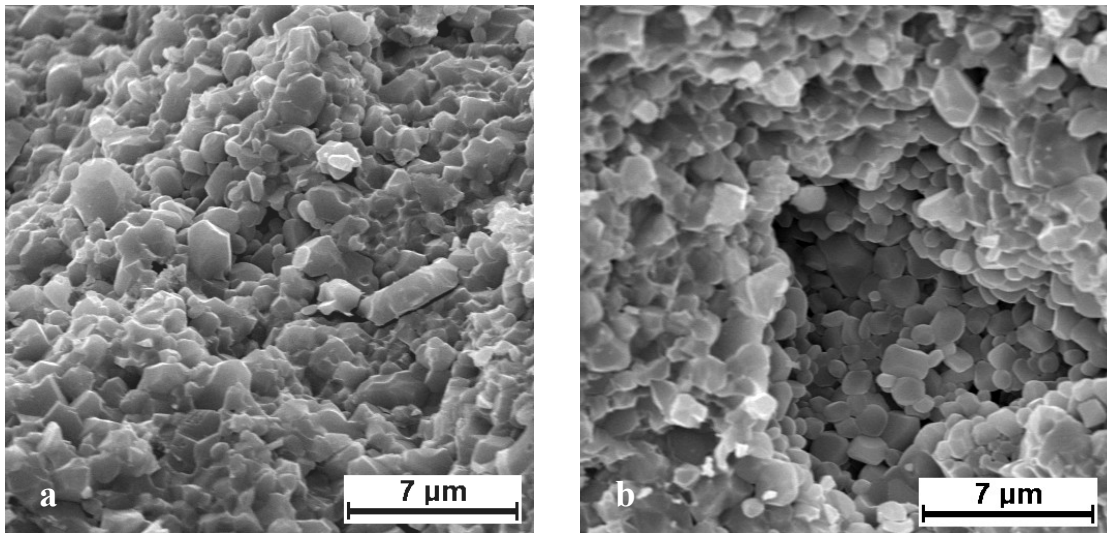


FIGURA 4.26 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras de ALUM + ZrO₂ SC15 sinterizado em 1450 °C, mostrando a porosidade e o tamanho dos grãos; a) 7 %p e b) 14 %p.

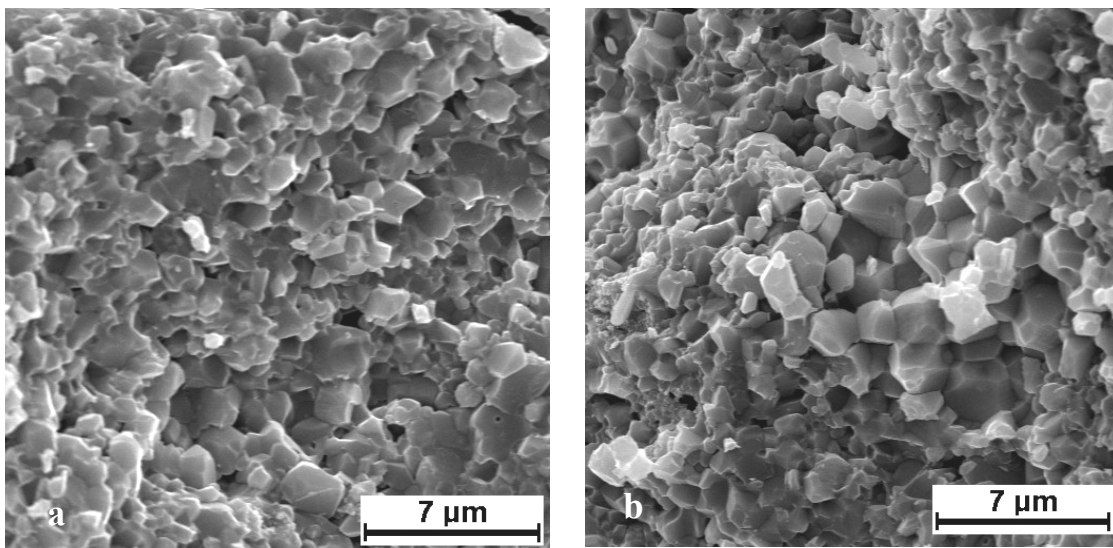


FIGURA 4.27 - Fotomicrografias das superfícies de fratura das amostras de ALUM + ZrO₂ SC30 sinterizado em 1450 °C, mostrando a porosidade e os tamanhos de grão; a) 7 %p e b) 14 %p.

O efeito da presença de agregados também foi observada em algumas imagens obtidas por MEV (Figuras 4.28 e 4.29). Estes agregados podem retrair de maneira diferente do restante da matriz, durante o resfriamento, e causar falhas (trincas) na microestrutura, diminuindo a resistência mecânica do material.

As setas indicam o aglomerado e uma trinca ao seu lado, que pode ter sido gerada pelas diferentes contrações dos materiais.

Pode-se observar também uma distribuição não uniforme de partículas de tonalidade mais clara, indicando que estes grãos podem ser da zircônia. A microestrutura mostra a presença da fase vítrea envolvendo a maioria dos grãos e a presença de poucos microporos.

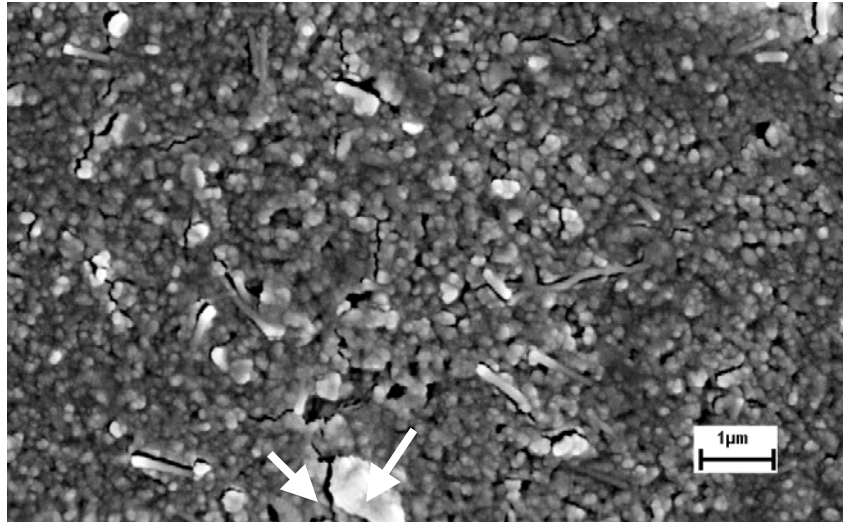


FIGURA 4.28 - Fotomicrografia de uma superfície polida da amostra de ALUM + 14 Y-TZP atacado termoquimicamente. As setas mostram o microtrincamento formado no composto ao lado de um agregado.

Nota-se algumas microtrincas na cerâmica, provavelmente decorrentes do choque térmico submetido ao CDP após o ataque termoquímico. Toda trinca gerada está localizada próxima ou ao lado dos grãos mais claros, evidenciando o efeito das retrações térmicas diferentes entre os grãos de zircônia e a matriz de alumina densificada por sinterização via fase vítrea. Este microtrincamento aparece em todos os compósitos cerâmicos sinterizadas em 1450 °C.

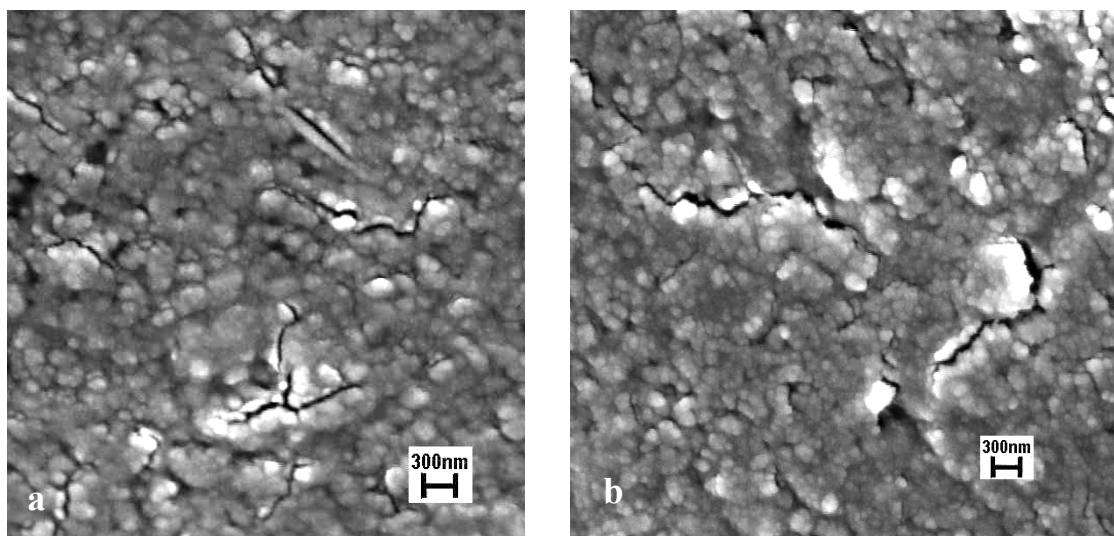


FIGURA 4.29 - Fotomicrografia da superfície polida da amostra de ALUM + ZrO₂ SC15, atacado termoquimicamente, mostrando o microtrincamento formado no compósito: a) 7 %p e b) 14 %p.

Nos compósitos cerâmicos sinterizados na temperatura de 1250 °C, a densificação baixa é evidente nas imagens de microscopia, devido à temperatura e à taxa de aquecimento baixas utilizadas durante a sinterização destes materiais (Figuras 4.30 e 4.31).

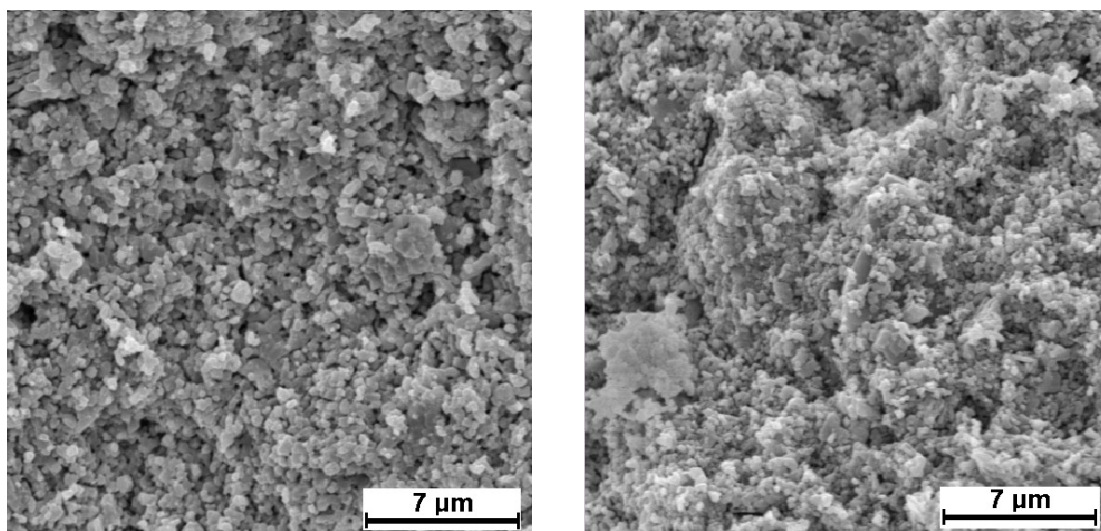


FIGURA 4.30 - Fotomicrografias da superfície de fratura das amostras: a) ALUM + 18 Y-TZP e b) ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb8 mostrando a porosidade do material.

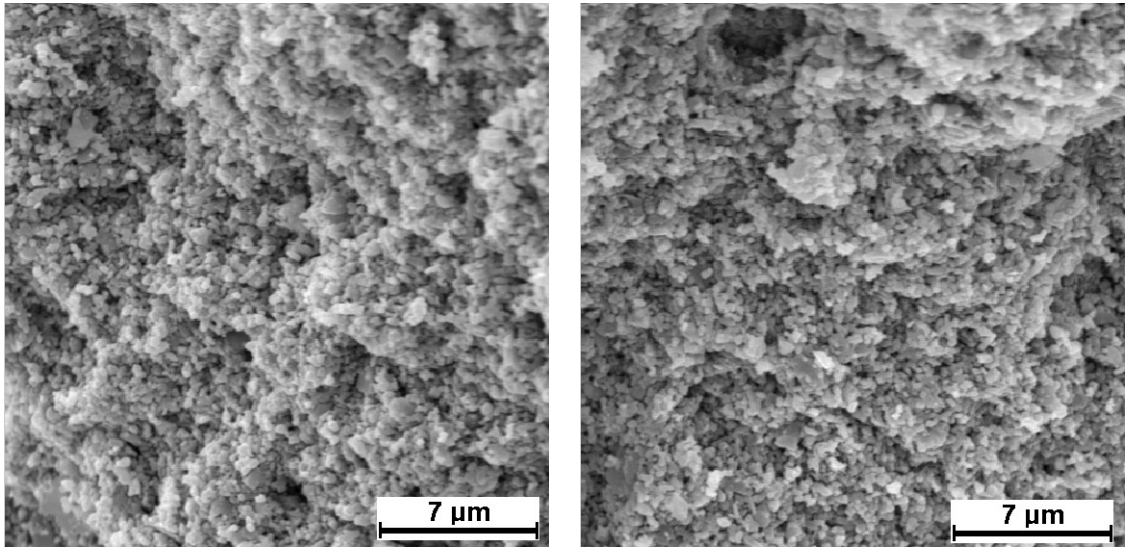


FIGURA 4.31 - Fotomicrografia da superfície de fratura das amostras: a) ALUM + 18 ZrO₂ 15Nb16 e b) ALUM + 18 ZrO₂ 20Nb8 mostrando a porosidade do material.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

- O compósito cerâmico de alumina – zircônia (ALUM + 14 Y-TZP) apresentou valores de dureza e módulo de Weibull superiores aos valores da cerâmica de alumina-nióbia, com o mesmo nível de tensão de ruptura, credenciando este material ao ensaio balístico, mesmo com o baixo valor de tenacidade à fratura encontrado pela técnica de microdureza.
- Necessidade da otimização do processamento dos pós, para evitar a formação de agregados, principalmente quando são utilizados pós nanométricos;
- A adição de 15 % e 20 % em massa de nióbia em zircônia monoclinica, calcinadas em 1300 °C por 3 h, não resultou na estabilização da fase tetragonal, mas na reação da nióbia com a zircônia com formação de um composto químico com estrutura cristalina ortorrômbica;
- A melhor temperatura de sinterização ao ar foi determinada em 1450 °C, pois os CDPs apresentaram uma maior retração devido a ação dos mecanismos de sinterização e, por isso, corpos mais densos do que na temperatura de 1250 °C;
- Os aditivos utilizados como formadores de fase vítrea neste trabalho (nióbia, magnésia e talco) não foram eficazes na promoção da densificação dos corpos, pois a adição de zircônia como segunda fase, limitou a solubilidade destes compostos na alumina e formou composto químico com a zircônia, reduzindo a quantidade de fase vítrea para a sinterização via fase líquida com conseqüente decréscimo na massa específica;
- Os componentes químicos formadores da fase vítrea, no compósito cerâmico alumina - zircônia dopada com ítria (Y-TZP) atuaram como desestabilizantes da

estrutura cristalina tetragonal da zircônia, transformando parte desta em monoclínica no resfriamento;

- Como os componentes da fase vítrea e a nióbia tiveram uma influência marcante na zircônia presente nestes compósitos cerâmicos, não foi possível relacionar o efeito do tamanho de grãos às propriedades mecânicas destes materiais.
- O excesso de poros inibiu os mecanismos de aumento das propriedades mecânicas, principalmente nos compósitos onde foram utilizados zircônia monoclínica;
- A prensagem a quente mostrou ser um método eficaz para a obtenção de uma boa densificação e consequente aumento da dureza (propriedade importante dos materiais utilizados em blindagem balística), superior a dureza obtida da cerâmica de alumina – nióbia. Entretanto, um estudo mais aprofundado deve ser realizado para que se otimize as condições de obtenção das frações volumétricas ideais de zircônia tetragonal, para que se possa aumentar também tensão de ruptura e a tenacidade à fratura deste tipo de compósito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHIANG, Y-M; (Ed.); BIRNIE D.P. (Ed.); KINGERY, W.D. (Ed.). **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1997.
- [2] MELO, F. C. L. **Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina**. 1989. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 1989.
- [3] GONÇALVES, D. P. **Análise e investigação de impactos em blindagem composta cerâmica/metal**. 2000. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e Aeronáutica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, 2000.
- [4] XAVIER, C.; COSTA, C. R. C. Study on mechanical behavior of alumina plates under ballistic impact. In: CERAMIC BRAZILIAN CONGRESS, 28., 1984. Contagem, MG. **Anais...** Contagem: ABC, 1984. p. 161-168.
- [5] SILVA, P. H. F.; MELO F. C. L. **Composição de alumina aplicada em blindagem balística**. São José dos Campos: CTA/IAE – Divisão de Materiais, 2005. 20 p. (Série, PR-008-AMR-03).
- [6] TOMASZEWSKI, H. Effect of sintering atmosphere on termomechanical properties of $Al_2O_3 - ZrO_2$ ceramics. **Ceramics International**, v. 15, n. 3, p. 141-146, 1986.
- [7] HORI, S. Strenght toughness relations in sintered and isostatically hot-pressed ZrO_2 toughened Al_2O_3 . **Journal of American Ceramic Society**, v. 69, n. 3, p. 169-172, 1986.
- [8] CASELLAS, D. et al. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, p. 148-152, 2003.

- [9] CASELLAS, D., et al. Fracture toughness of zirconia – alumina composites. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 17, n. 1, p. 11-20, 1999.
- [10] ROCHA, J. C.; TEIXEIRA, A. L. M.; DUAILIBI, J. Aumento da tenacidade da alumina com adições de zircônia pelo mecanismo de microtrincamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO CERÂMICA, 35., Belo Horizonte, 1991. **Anais...** Belo Horizonte: ABC, 1991. p. 497-506.
- [11] RUHLE, M.; CLAUSEN, N.; HEVER, A. H. Transformation and microcrack toughening as complementary process in ZrO₂ toughened Al₂O₃. **Journal of American Ceramic Society**, v. 69, n. 3, p. 195-197, 1986.
- [12] EVANS, A. G.; FABER, K. T. Toughening of ceramics by circumferential microcracking. **Journal of American Ceramic Society**, v. 64, n. 7, p. 394-398, 1981.
- [13] EVANS, A. G.; FABER, K. T. Crack-growth resistance of microcracking brittle materials. **Journal of American Ceramic Society**, v. 67, n. 4, p. 255-260, 1984.
- [14] DÖBNER, E.; HÜBNER, H. **Alumina**: processing, properties and applications. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 329 p.
- [15] DAWIHL, W. Untersuchungen im gebiet hoher und höchster temperaturen. **Ton-industrie-Z**, v.58, p. 3-25, 1934.
- [16] SANTOS, P. S. **Tecnologia das argilas**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. v.2.
- [17] FLOCK, W.M. Bayer: processed aluminas. In: ONODA JR., G.Y.; HENCH, L. L. **Ceramic processing before firing**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1978. p. 85-100.
- [18] CHAWLA, K.K. Ceramic matrix materials. In:_____. **Ceramic matrix composites**. London: Chapman & Hall, 1993. p. 32-33.
- [19] GITZEN, W.H. **Alumina as a ceramic material**. American Ceramic Society, Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1970. 253 p.

- [20] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd. New York. John Wiley and Sons, 1976. 1032 p.
- [21] COBLE, R. L.; KINGERY, W. D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 39, n. 11, p. 377-385, 1956.
- [22] KNUDSEN, F. P. Effect of porosity on young modulus of alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 45, n. 2, p. 94-95, 1962.
- [23] MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. **Alumina, 99.9%, Al₂O₃**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=BA1A>>. Acesso em: 28 abr. 2006.
- [24] MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. **Zirconium oxide ceramic zirconia, tetragonal, Y2O3 stabilized**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=C5MT39>>. Acesso em: 28 abr. 2006.
- [25] MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. **Silicon carbide, sintered alpha**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=BCSC2A>>. Acesso em: 28 abr. 2006.
- [26] MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. **Magnesium Oxide, MgO (Periclase)**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=EINOR0437>>. Acesso em: 28 abr. 2006.
- [27] MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. **Mullite, 3Al₂O₃-2SiO₂**. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=BMULL0>>. Acesso em: 28 abr. 2006.
- [28] GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. **ASM Transactions Quarterly**, v. 61, n. 4, p. 871, 1968.
- [29] EVANS, A. G.; TAPPIN, G. Effects of microstructure on the stress to propagate inherent flaws. **Proceedings of the British Ceramic Society**, n. 20, p. 275-297, 1972.

- [30] SIMPSON, L. A. Effect of microstructure on measurements of fracture energy of Al_2O_3 . **Journal of American Ceramic Society**, v. 56, n. 1, p. 7-11, 1973.
- [31] PABST, R. F. Determination of K_{1C} factors with diamond saw cuts in ceramic materials. In: SYMPOSIUM ON THE FRACTURE MECHANICS OF CERAMICS. 1973. Pennsylvania. **Proceedings...** New York: Plenum Press, 1974, v. 2, p. 555-565.
- [32] CLAUSSEN, N.; PABST, R.; LAHMANN, C. P. Influence of microstructure of Al_2O_3 and ZrO_2 on K_{1C} . **Prob. Brit. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 139-149, 1975.
- [33] CLAUSSEN, N.; MUSSLER, B.; SWAIN, M. V. Grain-size dependence of fracture energy in ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 65, n. 1, p. C14-C16, 1982.
- [34] BRADT, R. C. Cr_2O_3 solid solution hardening of Al_2O_3 . **Journal of American Ceramic Society**, v. 50, n. 1, p. 54-55, 1967.
- [35] BELON, L.; FORESTIER, H.; BIGOT, Y. The hardness of some solid solutions of alumina. In: POPPER, P. (Ed): In: **Special ceramics**. Manchester: The British Ceramic Research Association, 1968. v. 4. p. 203-211.
- [36] GHATE, B. B., et al. Effect of chromia alloying on machining performance of alumina ceramic cutting tools. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 54, n. 2, p. 210- 215, 1975.
- [37] SHINOZAKI, K., et al. Vickers microhardness of solid solutions in the system $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Material Science**, v. 15, n. 5, p. 1314-1316, 1980.
- [38] SKROVANEK, S. D.; BRADT, R. C. Microhardness of a fine-grain-size Al_2O_3 . **Journal of American Ceramic Society**, v. 62, n. 3-4, p. 215-216, 1979.
- [39] KESKI, J. R.; CUTLER, I. B. Effect of manganese oxide on sintering of alumina. **Journal of American Ceramic Society**, v. 48, n. 12, p. 653-654, 1965.
- [40] KESKI, J. R.; CUTLER, I. B. Initial sintering of $\text{Mn}_x\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$. **Journal of American Ceramic Society**, v. 51, n. 8, p. 440-444, 1968.

- [41] WARMAN, M. O.; BUDWORTH, D. W. Criteria for the selection of additives to enable the sintering of alumina to proceed to theoretical density. **Transactions of the British Ceramic Society**, v. 66, n. 6, p. 253-264, 1967.
- [42] HARMER, H.; ROBERTS, E. W.; BROOK, R. J. Rapid sintering of pure and doped α -Al₂O₃. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 78, n. 1, p. 22-25, 1979.
- [43] VIECHNICKI, D.; SCHMID, F.; MCCAULEY, J.W. Liquidus – Solidus determinations in the system MgAl₂O₄ – Al₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, n. 1, p. 47-48, 1974.
- [44] ROY, S. K.; COBLE, R. L. Solubilities of magnesia, titania, and magnesium titanate in aluminum oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 51, n. 1, p. 1-6, 1968.
- [45] PEELEN, J. G. J. Influence of MgO on the evolution of the microstructure of alumina. In: KUCZYNSKI, G. C. (Ed.). **Sintering and catalysis**. New York: Plenum Press, 1975. p. 443-453.
- [46] COBLE, R.L.; BURKE, J.E. Sintering in ceramics. In: BURKE, J. E. **Progress in ceramics science**. Oxford [s.n.], 1963. p. 197-251.
- [47] ROCHA, J.C.; FILHO, J.D. Efeito da adição do talco e da tit nia na sinterabilidade da alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CER MICA. 33, 1989. Serra Negra, SP. **Anais...** São Paulo: ABC, 1989. p. 392-407.
- [48] GUPTA, C.K.; SURI, A.K. **Extractive metallurgy of niobium**. CRC Press, Inc, Florida, 1994.
- [49] DEVEZAS, T., et al. Reducing the firing temperature of alumina ceramics through the addition of niobia. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CERAMIC POWDER PROCESSING SCIENCE, 2., 1988, Berchtesgaden. **Proceedings ...** Berchtesgaden: [s.n.], 1988. p. 3-7.

- [50] SANTOS, W.N.; FILHO, P.I.P.; TAYLOR, R. Effect of addition of niobium oxide on the thermal conductivity of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 18, n. 7, p. 807-811, 1998.
- [51] SUBARAO, E. C. Zirconia: an overview. In: HEUER, A.H. (Ed.); HOBBS, L.W. (Ed.). **Science and technology of Zirconia**. Columbus, OH: The American Ceramic Society, 1981, p. 1-24. (Advances in ceramics, v. 3)
- [52] GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic Steel. **Nature**, v. 258, n. 5537, p. 703-704, 1975.
- [53] NONO, M.C.A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina do sistema CeO₂-ZrO₂ (Ce-TZP)**. 1990. 140f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial, São José dos Campos, SP, 1990.
- [54] YOSHIMURA, M. Phase stability of zirconia. **Ceramic Bulletin**, v. 67, n. 12, p. 1950-1955, 1988.
- [55] NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites. **Journal of the Ceramic Society Japan**, v. 99, n. 10, p. 974-982, 1991.
- [56] STEARN, L. C.; ZHAO, J. H.; HARMER, M. P. Processing and microstructure development in Al₂O₃ – SiC nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 10, n. 6, p. 473 – 477, 1992.
- [57] ZAO, J. H.; STEARNS, L. C.; HARMER, M. P. Mechanical behavior of alumina – silicon carbide nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76 n. 2, p. 503 – 510, 1993.
- [58] MIYOSHI, K.; FARMER, S. C.; SAIYR, A. Wear properties of two-phase Al₂O₃ / ZrO₂ (Y₂O₃) ceramics at temperatures from 296 to 1073 K. **Tribology International**. v. 38, n. 11-12, p. 974–986, 2005.
- [59] EVANS, K. A. The manufacture of alumina and its use in ceramics and related applications. **Key Engineering Materials**, v. 122 – 124, p. 489-526, 1996.

- [60] HART, L. D. (ED.) **Alumina chemicals**: science and technology handbook. Westerville, OH: The American Ceramic Society 1990.
- [61] FISHER, G. R. et al. The eutetic and liquidus in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ system. **Journal of Materials Science**, v. 16, p. 3447–3451, 1981.
- [62] MAZEROLLES, L.; MICHEL, D.; PORTIER, R. Interfaces in oriented $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Y_2O_3) eutectics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 3, p. 252 – 255, 1986.
- [63] CLAUSSEN, N. Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstabilized ZrO_2 dispersed phase. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 1–2, p. 49–51, 1976.
- [64] BECHER, P. F. Transient thermal stress behavior in $\text{ZrO}_2 - \text{toughened Al}_2\text{O}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 1, p. 37–39, 1981.
- [65] LANGE, F. F. Transformation toughening, part 4 fabrication, fracture toughness and strength of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ composites. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 1, p. 247–254, 1982.
- [66] RANJBAR, K.; RAO, B. T.; MOHAN, T. R. R. Effect of zirconia allotropes on fracture toughness of α -alumina. In: SYMPOSIUM ON CERAMIC-MATRIX COMPOSITES. N.P. Bansal. Westervill. Advances in ceramic matrix composites 1993, Cincinnati. **Proceedings...** Westerville, OH: American Ceramic Society, 1993. p. 473 – 484. (Ceramic transactions, v. 38).
- [67] LI, J. F.; WATANABE, R. Fracture toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{particle} - \text{dispersed Y}_2\text{O}_3 - \text{partially stabilised zirconia}$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 4, p. 1079–1082, 1995.
- [68] GREEN, D. J. Critical microstructures for microcracking in $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 12, p. 610–614, 1982.
- [69] GLEITER, H. Nanostructure materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1–29, 2000.

- [70] RAO, P. G., et al. Preparation and mechanical properties of Al₂O₃ – 15 wt.% ZrO₂ composites. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 4, p. 437-447, Feb. 2003.
- [71] YANG, S. et al. Sintering behavior of Y-doped ZrO₂ ceramics: the effect of Al₂O₃ and Nb₂O₅ addition. **Solid State Ionic**, v. 172, n. 1-4, p. 413-416, 2004.
- [72] JIN, X. H. et al. Effects of Nb₂O₅ on the stability of t-ZrO₂ and the mechanical properties of ZTM. **Materials Letters**, v. 52, n. 1-2, p. 10-13, 2002.
- [73] GOSH, S. K.; CHATTERJEE, D. K. Surface modification of zirconia-alumina composite ceramics. In: SYMPOSIUM ON CERAMIC-MATRIX COMPOSITES, 2nd., 1994, Indianapolis. **Proceedings...** Westerville, OH: American Ceramic Society, 1994. p. 937-945. (Ceramic transactions; v. 46).
- [74] WARREN, R.; LUNDBERG, R. Principles of preparation of ceramic composites. In: _____. **Ceramic matrix composites**. Bishopbriggs, Glasgow: Blackie and Son Ltd, c1992. p. 35-63.
- [75] NETO, F. P. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 1990. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 1990.
- [76] WEIBULL, W. The phenomenon of rupture in solids. **Ingeniorsvetenskaps Akademien Handlingar**, v. 153, p. 1-55, 1939.
- [77] LEWIS, D.; OYLER, S. M. An experimental test of weibull scaling theory. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 11-12, p. 507-510, 1976.
- [78] MCCOLM, I. J. **Ceramic hardness**. New York: Plenum Press, 1990. 324 p.
- [79] SARKAR, D., et al. Influence of ZrO₂ on the thermo-mechanical response of nano-ZTA. **Ceramics International**, v. 33, n. 2, p. 255-261, 2005.
- [80] LIU, G. J. et al. Processing and mechanical behavior of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposites. **Material Research Bulletin**, v. 33, n. 2, p. 281-288, 1998.
- [81] WANG, J.; RAJ, R. Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 8, p. 1959-1963, 1991.

[82] RICE, R. Processing of ceramic composite. In: **Advanced ceramic processing and technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990, p. 123-213.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.