

# **Melhoria da resistência mecânica do compósito cerâmico $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ com a adição de 3YSZ e 8YSZ**

**Ana Rita dos Santos Cabral**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Eletromecânica**  
2º ciclo de estudos

Orientador: Professor Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva

**julho de 2021**

**Folha em branco**

# Agradecimentos

A conclusão desta dissertação e a obtenção de grau de mestre só foi possível com o apoio das seguintes pessoas e instituições, a quem apresento os meus sinceros agradecimentos:

Ao Professor Doutor Abílio Silva, a quem estarei eternamente grata, obrigado pela orientação, transmissão de conhecimento, paciência e preocupação durante todo este trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Eletromecânica por ter disponibilizado as instalações, equipamentos e materiais essenciais à realização deste trabalho.

Ao *Centre for Mechanical and Aerospace Science and Technologies* (C-MAST-UBI) pela disponibilização de equipamentos laboratoriais e pelo apoio a serviços externos.

Ao Centro de Ótica (Laboratório de Microscopia Eletrónica) da UBI, especialmente à doutora Ana Paula Gomes, pela disponibilidade, preparação de amostras e imagens de microscopia.

Aos meus pais, pelo apoio e força que sempre me prestaram ao longo da minha vida académica, tal como na elaboração da presente dissertação a qual sem o seu apoio teria sido impossível de realizar.

A todos os meus amigos e colegas que de uma forma direta ou indireta, contribuíram ou auxiliaram na elaboração do presente trabalho. Pela paciência, atenção que prestaram nos momentos mais difíceis.

Por fim, quero demonstrar o meu agradecimento, a todos que de um modo ou outro tornaram possível a realização da presente dissertação.

**Folha em branco**

## Resumo

A utilização de cerâmicas avançadas melhora a resposta dos materiais em condições de serviço extremas, em particular, aumenta a resistência mecânica ao impacto, flexão, desgaste e a resistência a temperaturas elevadas. Na indústria automóvel o seu uso também tem sido crescente, surgindo a sua aplicação em componentes distintos, como rolamentos, chumaceiras, sistemas de travagem, bocais, difusores, motores térmicos e principalmente no revestimento de ligas metálicas.

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, neste trabalho, fabricou-se e caracterizou-se um compósito cerâmico constituído por zirconato de cálcio e óxido de magnésio ( $\text{CaZrO}_3 + \text{MgO}$ ), reforçado com a adição de 5 e 10% de duas zirconias, ambas estabilizadas com ítria (3YSZ e 8YSZ).

Da análise de resultados observa-se a microestrutura dos diferentes materiais é homogénea, as porosidades são muito reduzidas, correspondendo a uma densidade relativa superior a 99%. A melhoria da resistência mecânica foi obtida com a adição do reforço de zirconia estabilizada com ítria, nomeadamente, a resistência à flexão aumentou em 24% para 336,9 MPa, a dureza de Vickers e a tenacidade à fratura aumentaram em 12% atingindo-se uma dureza de 9,3 GPa e uma tenacidade à fratura de 2,6  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

## Palavras-chave

Cerâmica avançada; Zirconato de Cálcio; Óxido de Magnésio; Zirconia estabilizada com ítria; Caracterização mecânica.

**Folha em branco**

# Abstract

Advanced ceramics improves the response of materials in extreme service conditions, in particular, increases the mechanical resistance to impact, compressive, bending, wear and the resistance to high temperatures. In the automotive industry its use has also been growing, appearing its application in different components, such as bearings, journal bearings, braking systems, nozzles, diffusers, thermal engines and mainly in the coating of metallic alloys.

In order to improve the mechanical properties, in this work, a ceramic composite consisting of calcium zirconate and magnesium oxide ( $\text{CaZrO}_3 + \text{MgO}$ ), reinforced with the addition of 5 and 10% of two zirconia, was manufactured and characterized; both zirconia stabilized with yttria (3YSZ and 8YSZ).

The analysis of the results shows that the microstructure of the different materials is homogeneous, the porosities are very low, corresponding to a relative density higher than 99%. The improvement in mechanical strength was obtained with the addition of the yttria-stabilized zirconia reinforcement, namely, the flexural strength increased by 24% to 336,9 MPa, the Vickers hardness and the fracture toughness increased approximately 12% reaching a hardness of 9,3 GPa and a fracture toughness of 2,6  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

# Keywords

Advanced ceramics; Calcium Zirconate; Magnesium oxide; Yttria-stabilized zirconia; Mechanical characterization

**Folha em branco**

# Índice

<b>Agradecimentos</b>	<b>3</b>
<b>Resumo</b>	<b>5</b>
<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>11</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>13</b>
<b>Lista de Acrónimos</b>	<b>15</b>
<b>Capítulo 1. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Enquadramento</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Metodologia adotada</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>1.4 Questões de investigação</b>	<b>3</b>
<b>1.5 Organização da dissertação</b>	<b>4</b>
<b>Capítulo 2. Estado de arte</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Cerâmica tradicional</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Cerâmica avançada</b>	<b>6</b>
<b>2.2.1 Alumina (<math>Al_2O_3</math>)</b>	<b>7</b>
<b>2.2.2 Nitreto de silício (<math>Si_3N_4</math>)</b>	<b>7</b>
<b>2.2.3 Nitreto de boro (BN)</b>	<b>8</b>
<b>2.2.4 Carboneto de silício (SiC)</b>	<b>8</b>
<b>2.2.5 Carboneto de tungstênio (WC)</b>	<b>9</b>
<b>2.2.6 Zirconia (<math>ZrO_2</math>)</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Revestimentos de barreira térmica (TBC's)</b>	<b>10</b>
<b>2.3.1 Mulite</b>	<b>11</b>
<b>2.3.2 <math>CeO_2</math> + YSZ</b>	<b>11</b>
<b>2.3.3 Alumina</b>	<b>11</b>
<b>2.3.4 YSZ (Zirconia estabilizada com <i>Yttria</i>)</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Sistema cerâmico a estudar</b>	<b>12</b>
<b>Capítulo 3. Atividade experimental</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Matérias-primas</b>	<b>15</b>
<b>3.1.1 Descrição das matérias-primas</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Procedimento experimental</b>	<b>16</b>
<b>3.2.1 Fabrico da matéria-prima</b>	<b>16</b>
<b>3.2.2 Moagem</b>	<b>17</b>
<b>3.2.3 Peneiração</b>	<b>18</b>
<b>3.2.4 Tamanho dos pós/partícula</b>	<b>18</b>

<b>3.2.5 Prensagem</b>	<b>19</b>
<b>3.2.6 Sinterização</b>	<b>19</b>
<b>3.3. Propriedades físicas: porosidade e densidade aparente</b>	<b>21</b>
<b>3.4 Propriedades mecânicas:</b>	<b>22</b>
<b>3.4.1- Módulo de elasticidade dinâmico</b>	<b>22</b>
<b>3.4.2- Módulo de rotura</b>	<b>23</b>
<b>3.4.3- Dureza</b>	<b>24</b>
<b>3.5- Análise Microestrutural</b>	<b>27</b>
<b>3.5.1- DRX</b>	<b>27</b>
<b>3.5.2- Microestrutura</b>	<b>27</b>
<b>4.1 Tamanho das partículas</b>	<b>28</b>
<b>4.2 Caracterização física. Densidade aparente e porosidade aparente</b>	<b>30</b>
<b>4.3 Propriedades mecânicas</b>	<b>31</b>
<b>4.3.1- Módulo de elasticidade</b>	<b>31</b>
<b>4.3.2- Módulo de rotura</b>	<b>33</b>
<b>4.3.3 Dureza</b>	<b>34</b>
<b>4.3.4 Tenacidade à fratura</b>	<b>35</b>
<b>4.4 Caracterização microestrutural</b>	<b>37</b>
<b>4.4.1 DRX</b>	<b>37</b>
<b>4.4.2 Microestrutura</b>	<b>38</b>
<b>Capítulo 5. Considerações finais</b>	<b>40</b>
<b>5.1 Conclusões</b>	<b>40</b>
<b>5.2 Propostas de trabalhos futuros</b>	<b>41</b>
<b>Referências bibliográficas</b>	<b>42</b>

# Lista de Figuras

Figura 1- Exemplos de cerâmicas tradicionais "Vista Alegre" [8]	5
Figura 2- Exemplos de componentes em cerâmica de oxida [11]	7
Figura 3- Constituintes de um catalisador [25]	12
Figura 4- Evolução do tamanho das partículas com o tempo de moagem.	18
Figura 5- Ilustração de uma placa cerâmica obtida após o processo de prensagem	19
Figura 6- Exemplo de uma placa pré-sinterizada antes de ser cortada (CZ-M + 5% $3$ YSZ)	20
Figura 7- Barras de cerâmica (CZ-M + 5% $3$ YSZ). A placa pré-sinterizada foi dividida em 7 barras de largura ~4 mm (de acordo com a norma de flexão 3 pontos- ASTM C 1161-02c e uma barra de ~12mm de acordo com a norma do modulo de elasticidade- ASTM C1198-01)	20
Figura 8- Ilustração da amostra CZ-M + 5% $3$ YSZ saturada ( <i>W</i> ) em água após 24 horas	21
Figura 9- Ilustração da realização do ensaio em uma amostra	23
Figura 10- Ilustração de um ensaio de flexão em três pontos	24
Figura 11- Amostra após o polimento preparada para ensaio de dureza	25
Figura 12- Preparação do embutimento das amostras em molde com resina epóxi	25
Figura 13- (A): Marcas aceites (válidas) para ensaio; (B): Marcas a ignorar (não válidas) no ensaio de acordo com a norma ASTM C 1327-03	25
Figura 14- (C): Comprimento da fenda; (D): Comprimento da diagonal	26
Figura 15- Evolução da distribuição do tamanho cumulativo de partícula para a mistura CZ-M	28
Figura 16- Distribuição de partícula para as composições estudadas	29
Figura 17- Evolução da densidade relativa das amostras	31
Figura 18- Evolução do módulo de elasticidade dos materiais estudados	32
Figura 19- Comparação entre a resistência à flexão dos materiais estudados	33
Figura 20- Dureza das amostras	35
Figura 21- Tenacidade à fratura das amostras	36

Figura 22- Comparação entre os difratogramas dos materiais estudados. Como auxílio à análise incorporaram-se também os cartões teóricos e as letras identificadoras dos picos (ângulos) correspondentes às diferentes fases: CZ –  $\text{CaZrO}_3$ , zirconato de cálcio; M –  $\text{MgO}$ , óxido de Magnésio; cZr – zirconia cúbica; tZr – zirconia tetragonal; mZr – zirconia monoclinica; ..... 38

Figura 23- Microestruturas características dos materiais estudados: a) CZ-M, b) CZ-M + 5% 3YSZ, c) CZ-M + 10% 3YSZ, d) CZ-M + 5% 8YSZ, e) CZ-M + 10% 8YSZ. Ampliação de 2000x. Os grãos de cor cinzento escuro são de  $\text{MgO}$ , os grãos de cor cinzento claro são de zirconia e os grãos de cor branca são de zirconia estabilizada com ítria (3YSZ e 8YSZ). ..... 39

Figura 24- Microestruturas características dos materiais estudados: a) CZ-M, b) CZ-M + 5% 3YSZ, c) CZ-M + 10% 3YSZ, d) CZ-M + 5% 8YSZ, e) CZ-M + 10% 8YSZ. Ampliação de 5000x. Os grãos de cor cinzento escuro são de  $\text{MgO}$ , os grãos de cor cinzento claro são de zirconato de cálcio e os grãos de cor branca são de zirconia estabilizada com ítria (3YSZ e 8YSZ). ..... 39

## Lista de Tabelas

Tabela 1- Aplicações de materiais cerâmicos .....	2
Tabela 2- Propriedades da Alumina [12].....	7
Tabela 3- Propriedades de Nitreto de Silício [13] .....	8
Tabela 4- Nitreto de Boro [14].....	8
Tabela 5- Propriedades de Carboneto de silício [13].....	8
Tabela 6- Propriedades de Carboneto de tungstênio [15].....	9
Tabela 7- Propriedades da Zirconia [13] .....	10
Tabela 8- Composição das composições estudadas (% molar).....	15
Tabela 10- Dimensões das partículas para as composições estudadas (d <sub>50</sub> e d <sub>90</sub> ) .....	29
Tabela 11- Propriedades físicas de CZ-M.....	30
Tabela 12- Comparação da evolução do ensaio do módulo de elasticidade .....	32
Tabela 13- Comparação dos valores de resistência mecânica à flexão .....	34
Tabela 14- Valores do ensaio de dureza.....	35
Tabela 15- Comparação dos valores da tenacidade à fratura.....	36

**Folha em branco**

# Lista de Acrónimos

ZrO <sub>2</sub>	Zirconia
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>Ytria</i> , ítria ou óxido de ítrio
CaZrO <sub>3</sub>	Zirconato de cálcio
MgO, M	Óxido de magnésio
CZ-M	Zirconato de cálcio + óxido de magnésio
YSZ	Zirconia estabilizada com ítria
3YSZ	Zirconia estabilizada com 3% mol de ítria
8YSZ	Zirconia estabilizada com 8% mol de ítria
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
SiO <sub>2</sub>	Sílica
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2SiO <sub>2</sub>	Mulite
SiC	Carboneto de silício
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nitreto de silício
AlN	Nitreto de alumínio
BeO	Berilia
WC	Carboneto de tungsténio
CTE	Coefficiente de expansão térmica
BN	Nitreto de boro
CeO <sub>2</sub>	Óxido de cério
CaO	Óxido de cálcio
PSZ	<i>Partially Stabilized Zirconia</i>
TBC's	<i>Thermal Barrier Coatings</i>
ZrSiO <sub>4</sub>	ortossilicato tetragonal de zircónio
LOT	Lote
DRX	Difração de Raio X
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
JCPDS	<i>Joint Committee our Powder Diffraction Standards</i>
cZr	Zirconia cubica
mZr	Zirconia monoclinica
tZr	Zirconia tetragonal

**Folha em branco**

# Lista de Símbolos

$\rho$	densidade [g/cm <sup>3</sup> ]
$k$	condutividade térmica [W/mK]
$\alpha$	coeficiente de expansão térmica (CTE) [ $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]
$E$	módulo de elasticidade [GPa]
$H$	dureza de Vickers [GPa]
$h$	microdureza [GPa]
$m$ (%CaZrO <sub>3</sub> )	massa em % de peso [%]
$M$ (CaZrO <sub>3</sub> )	massa molar de CaZrO <sub>3</sub> [g/mol]
$M$ (CZ – M)	massa molar de CZ-M [g/mol]
$v$ (CaZrO <sub>3</sub> )	volume de CaZrO <sub>3</sub> [cm <sup>3</sup> ]
$\rho$ (CaZrO <sub>3</sub> )	densidade ou massa específica de CaZrO <sub>3</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]
$m$ (CaZrO <sub>3</sub> )	massa de CaZrO <sub>3</sub> [g]
$v$ (CZ – M)	volume de CZ-M [cm <sup>3</sup> ]
$V_{ext}$	volume exterior [mm <sup>3</sup> ]
$W$	massa saturada [g]
$S$	massa suspensa [g]
$P$	porosidade aparente [%]
$w$	massa saturada [g]
$D$	massa seco [g]
$\rho_a$	densidade aparente [g/mm <sup>3</sup> ]
$\rho_{mistura}$	densidade teórica [g/cm <sup>3</sup> ]
$v_1$	fração volúmica compósito 1
$\rho_1$	densidade do compósito 1 [g/cm <sup>3</sup> ]
$v_2$	fração volúmica compósito 2
$\rho_2$	densidade do compósito 2 [g/cm <sup>3</sup> ]
$m$	massa da barra [g]
$b$	largura da barra [mm]
$L_b$	comprimento da barra [mm]
$t$	espessura da barra [mm]
$ff$	frequência fundamental de ressonância da barra [Hz]
$T_1$	fator de correção para uma barra de espessura finita
$S$	tensão de rutura à flexão [MPa]
$P$	força [N]

$L_a$	comprimento entre apoios [mm]
$\varepsilon$	taxa de deformação da viga [%]
$dc$	deformação do centro da barra [mm]
$HV$	dureza de <i>Vickers</i> [HV]
$F$	carga utilizada [N]
$D$	média do comprimento das diagonais [mm]
$K_{Ic}$	tenacidade à fratura [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
$H$	dureza real [GPa]
$F$	carga utilizada [N]
$C$	média do comprimento das fendas [mm]
$d_{50}$	tamanho da partícula mais fino do que 50% [ $\mu\text{m}$ ]
$d_{90}$	tamanho da partícula mais fino do que 90% [ $\mu\text{m}$ ]

# Capítulo 1. Introdução

A definição de uma cerâmica tem diferentes significados dependendo do indivíduo que a está a caracterizar. Um engenheiro tem um conceito de cerâmica diferente de um cientista, tal como um historiador de um fabricante. O conceito de cerâmica está relacionado historicamente com a civilização humana e conseqüentemente, com a arte ou técnica de produção de objetos contendo argila como matéria-prima. Num contexto lato, as propriedades das cerâmicas são [1]:

- Fraca resistência mecânica ao impacto;
- Baixa capacidade de deformação, particularmente ductilidade muito reduzida;
- Baixa dureza (se não for vidrada, esfrela-se);
- Menor resistência à tração do que à compressão.

De igual forma, o conceito de cerâmica segundo a engenharia depende de diversos pontos de vista [2]:

- Física de estado sólido: - são essencialmente a estrutura eletrônica e as propriedades de condução que se subdividem em isoladores, semicondutores e condutores ou até supercondutores;
- Química de estado sólido (química inorgânica): - atribuem particularmente importância à natureza da ligação de forças;
- A ciência dos materiais: - adota uma classificação que distingue materiais orgânicos, materiais inorgânicos metálicos e materiais inorgânicos não-metálicos. Os materiais inorgânicos não metálicos incluem rochas e minerais;
- Engenharia de materiais: - é uma ciência que considera não só a composição química, a estrutura e as propriedades de sólidos, mas também o seu processo de fabrico.

Em suma, todas as definições são úteis, mas não restritas. Dependendo do contexto em estudo é possível adaptar a mais conveniente. Analisando o que nos rodeia, os materiais cerâmicos são adequados a um vasto número de aplicações, permitindo soluções de engenharia que com outros materiais seria sempre limitada.

## 1.1 Enquadramento

A engenharia mecânica é uma indústria que dispõe de um enriquecimento com soluções únicas dependentes dos materiais cerâmicos. Atualmente, as cerâmicas estão subdivididas em dois grupos: cerâmica tradicional e cerâmica avançada. Os materiais cerâmicos designados por cerâmica tradicional são as argilas, os silicatos, o alumínio de silicatos, os caulinos e os feldspatos. Isto é, matérias-primas de baixo grau de pureza e com consolidação mecânica gerada pela fusão do feldspato e conseqüente “molhagem” das areias da composição. Enquanto, na cerâmica avançada o feldspato, ingrediente com a função de ligante, geralmente não existe na composição. Assim, o processo de consolidação de uma cerâmica avançada baseia-se na sinterização a elevadas temperaturas. Deste modo, uma cerâmica avançada para além das propriedades mecânicas, pode

apresentar também propriedades elétricas, óticas e magnéticas promovendo a exploração de tecnologias avançadas.

As cerâmicas avançadas são utilizadas, por exemplo, em materiais de fibra ótica, supercondensadores, piezoelétricos, biomateriais (tecidos duros como os dentes), em componentes de elevada resistência (compressão e desgaste) e de alta temperatura. As propriedades fundamentais das cerâmicas avançadas com aplicações termomecânicas são a elevada resistência a temperaturas muito elevadas, desgaste (atrato mínimo) e estabilidade química, isto é, são inertes e por isso minimizam a corrosão [2].

Relativamente às aplicações em engenharia, para além das aplicações específicas como os sensores e atuadores (electrocerâmicas) a utilização de cerâmicas está muito direcionada em componentes que tenham como requisitos simultaneamente o suporte de força e resistência a temperatura elevada. Por exemplo, no automóvel tem vindo a observar-se a introdução de peças em cerâmica o que provém vantagens económicas como também tecnológicas. As velas de ignição foram uma das primeiras aplicações generalizadas, no entanto, a busca de novas soluções tendo como base materiais mais leves, integrados e com facilidade de serem reciclados, levaram também à introdução generalizada de outros componentes em cerâmica: - sensor de oxigénio, válvulas piezoelétricas, discos de travão, pistões para injeção de combustível, peças para sistemas eletrónicos e também peças em zirconia, mulite e a alumina nos acabamentos internos [3-6]. A tabela 1 ilustra diferentes aplicações e a respetiva função.

*Tabela 1- Aplicações de materiais cerâmicos*

<b>Função</b>	<b>Aplicação</b>
Automóvel	Velas de ignição; Catalisador; Travões
Elétrica	Células de combustível; Óxidos condutores; Supercondensadores
Mecânica / Estrutural	Ferramentas de corte
Magnética	Isoladores de indução; Imanes; Cartões de crédito
Biomédica	Implantes dentários
Ótica	Fibra ótica
Química	Tintas; Endurecimento de borracha
Doméstica	Azulejos; Louças sanitárias
Construção Civil	Tijolo; Telhas

O desempenho do revestimento cerâmico depende da relação dos materiais e das técnicas de aplicação para cada situação. É necessário considerar vários fatores, tais como a utilização de materiais adequados ao tipo de uso, a qualidade, o planeamento e a execução dos serviços de assentamento e a manutenção após a aplicação, para garantir um bom resultado de acordo com a finalidade a que se destina.

No futuro esperam-se novas aplicações para ampliarem o uso de cerâmica na indústria automóvel.

## 1.2 Metodologia adotada

A metodologia adotada centrou-se na análise à bibliografia clássica (livros, artigos científicos de base), para a síntese da introdução teórica, na investigação à bibliografia especializada (livros e artigos científicos recentes) para a compreensão do problema e proposta de resolução.

Os ensaios experimentais têm como base normas internacionais e procedimentos descritos em trabalhos publicados.

A análise de resultados vai recorrer à comparação com os resultados publicados por outros autores e também recorrendo, sempre que possível, a modelos analíticos previamente comprovados.

## 1.3 Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo principal estudar a melhoria da resistência mecânica do compósito cerâmico  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$  com a adição de 3YSZ e 8YSZ.

Para a concretização do objetivo principal é necessário cumprir os seguintes objetivos específicos:

- Conhecer os principais materiais cerâmicos avançados usados na indústria, sua nomenclatura e propriedades.
- Fabricar materiais de zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) e magnésia ( $\text{MgO}$ ) com diferentes teores de 3% mol YSZ e 8% mol YSZ.
- Caracterizar fisicamente, avaliando a densidade aparente, porosidade e absorção de água, mecanicamente, avaliando a resistência mecânica à flexão em 3 pontos, dureza e tenacidade à fratura, e microestruturalmente avaliando as frações das fases, o tamanho de grão, formato de grão, etc.
- Analisar e discutir os resultados obtidos tendo em consideração materiais similares reportados pela literatura.

## 1.4 Questões de investigação

Para a concretização dos objetivos é necessário responder às seguintes questões:

- Quais os materiais cerâmicos mais usados e quais as suas propriedades principais?
- Quais as frações de zirconia estabilizada com 3% mol de ítria e com 8 %mol de ítria a usar para avaliar o seu impacto no reforço da matriz de zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) e magnésia ( $\text{MgO}$ )?
- Quais as metodologias e as normas de ensaios que permitem determinar as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais?
- Quais as diferenças entre os valores experimentais e os valores previstos?
- Quais os trabalhos propostos no seguimento do trabalho realizado?

## **1.5 Organização da dissertação**

No primeiro capítulo faz-se o enquadramento o tema e enuncia-se a sua importância no contexto da indústria atual. Apresentam-se os objetivos e as questões necessárias responder para se alcançar os objetivos.

No capítulo dois faz-se uma análise do estado da arte e o enquadramento teórico, apresentando exemplos de materiais e as suas propriedades.

As matérias-primas usadas e a metodologia experimental são descritas com detalhe no capítulo três, bem como a otimização das condições de obtenção e processamento de materiais cerâmicos. O capítulo quatro apresenta os resultados e a análise dos mesmos, juntamente com a discussão comparativa com outros trabalhos e materiais descritos na literatura.

Por fim, o capítulo cinco faz a síntese das principais conclusões e a proposta de trabalhos a desenvolver no futuro.

## Capítulo 2. Estado de arte

Neste capítulo apresenta-se com detalhe diferentes cerâmicas existentes e as diferentes funções estruturais. Distingue-se a cerâmica tradicional da cerâmica avançada, apresentam-se exemplos de materiais, propriedades e aplicações.

### 2.1 Cerâmica tradicional

A cerâmica tradicional ou cerâmica técnica utiliza como principais matérias-primas a argila, o feldspato e a sílica. A argila é responsável pelas propriedades plásticas (forma), a sílica pela resistência estrutural e o feldspato pela consolidação (ligante). Contudo pode ter recurso de aditivos para o desenvolvimento do processo ou das propriedades desejadas. Posteriormente a uma secagem prolongada para remoção da maior parte da água, o objeto moldado é sujeito a elevada temperatura que lhe fornecem rigidez (consolidação) e resistência mecânica, criando os esmaltes nas camadas superficiais. Conforme as técnicas e os materiais utilizados, as cerâmicas podem ser classificadas como: terracota (argila cozida no forno, sem a qualidade vidrada que por vezes poderá ser pintada), cerâmica vidrada (azulejos), grés (cerâmica vidrada, fabricada em pasta de quartzo, feldspato, argila e areia) e faiança (louça fina que é cozida a elevadas temperaturas, envernizada ou revestida a esmalte, por exemplo “Vista Alegre”) [7].

As argilas, ou alumino-silicatos são a classe das cerâmicas mais comuns da cerâmica tradicional e o seu peso é relevantes num conjunto de produtos necessários em engenharia e no bem-estar do dia-a-dia. A cerâmica técnica também é relacionada com a cerâmica de silicatos em porcelanas para isolamento elétrico ou a porcelanas para resistência a ataques químicos. Além disso, as próteses dentárias (biocerâmicas), os materiais de isolamento em dispositivos que funcionam a altas temperaturas e as folhas de esmalte que protegem as chapas de aço dos frigoríficos e máquinas de lavar.

Na figura 1 estão ilustrados exemplos de cerâmicas tradicionais de uma marca conceituada de faiança portuguesa “Vista Alegre” e de um painel representativo de uma imagem histórica.



Figura 1- Exemplos de cerâmicas tradicionais "Vista Alegre" [8]

## 2.2 Cerâmica avançada

A cerâmica técnica, também chamada de cerâmica avançada, responde a um importante desenvolvimento na tecnologia. Esta é subdividida em duas categorias: cerâmica estrutural que é essencialmente propostas para aplicações de natureza mecânica e térmica, enquanto a cerâmica funcional refere-se essencialmente ao desempenho elétrico, magnético e ótico. As utilizações das cerâmicas estruturais variam de acordo com as suas características:

- Cerâmicas com elevado desempenho mecânico (resistência ao desgaste, erosão, compressão e flexão);
- Cerâmicas utilizadas a altas temperaturas;
- Cerâmicas de alta temperatura e elevado comportamento mecânico.

As cerâmicas desenvolvidas com o objetivo de suporte da alta temperatura com também elevado comportamento mecânico são referidas como “cerâmica estrutural”, mas o termo mais adequado é “cerâmica termomecânica”. Dentro dessa subclasse de cerâmicas estão os refratários (de isolamento térmico e de função termomecânica), como por exemplo a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), mulite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e as cerâmicas de base carbono. Outras subclasses são as cerâmicas usadas em ferramentas, em particular fresas, discos de corte, discos de desbaste e polimento (abrasivos), como por exemplo o carboneto de silício ( $\text{SiC}$ ), nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), e também a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), muitas vezes chamada de “*corundum*”.

As cerâmicas funcionais centram-se na constituição da matéria-prima e caracterizam-se pelas suas [2]:

- Propriedades elétricas: isoladores (muitas vezes), semicondutores (muitas vezes), condutores (menos frequentemente) e supercondutores;
- Propriedades magnéticas: imanes duros (imanes permanentes);
- Propriedades óticas;
- Propriedades químicas: sensores;
- Propriedades “nucleares”: combustíveis;
- Propriedades biológicas: biomateriais e próteses;
- Monocristais para utilizações variadas (para detetores de radiação ionizantes).

A variedade de cerâmicas é vasta e como tal não apresentam características uniformes, mas existem algumas em comum: as ligações iônicas e covalentes proporcionam propriedades de isolamento elétrico e transparência na gama visível, em determinados semicondutores. A condutividade térmica da cerâmica é baixa, pelo facto de os eletrões não participarem na condução por vibração (o diamante, não metal, é o melhor condutor térmico em temperatura ambiente), por exemplo nitreto de alumínio ( $\text{AlN}$ ), berilia ( $\text{BeO}$ ) e carboneto de silício ( $\text{SiC}$ ) têm um melhor comportamento relativamente ao cobre [5].

A dureza e o módulo de elasticidade são elevados. A resistência a reações química no que diz respeito à oxidação: óxidos (estáveis em uma atmosfera), não óxidos (oxidam a temperaturas baixas cuja utilização de elevadas temperaturas requer atmosferas protetoras, neutras ou redutoras (grafites e carbonos são ultra-refratários).

As cerâmicas de base oxida, figura 2, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , ...) são processadas em atmosfera oxidante (ar), logo são mais acessíveis. Exemplos de cerâmicas de base não oxida ( $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ...), o processamento é elaborado em fornos com atmosfera controlada (por exemplo alto vácuo ou argon) [9,10].



Figura 2- Exemplos de componentes em cerâmica de oxida [11]

### 2.2.1 Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

A alumina ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é produzida a partir de rochas de bauxite e é uma cerâmica avançada das mais conhecidas e das mais utilizadas. A sua utilização remete para componentes elétricos (por exemplo velas de ignição) e eletrônicos (substratos de placas de circuitos elétricos) devido à sua elevada resistência elétrica. Por outro lado, é vastamente aplicada em peças mecânicas devido à sua elevada resistência à compressão, corrosão, abrasão e ao desgaste. A tabela 2 mostra algumas propriedades típicas da alumina.

Tabela 2- Propriedades da Alumina [12]

Propriedades	Valor
densidade, $\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	3,96
condutividade térmica, $k$ [ $\text{W}/\text{mK}$ ]	20 - 30
coeficiente de expansão térmica (CTE), $\alpha$ [ $10^{-6} \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]	6,7 - 7,3
modulo de elasticidade, $E$ [ $\text{GPa}$ ]	378
dureza de Vickers, $H$ [ $\text{GPa}$ ]	25

### 2.2.2 Nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) tem a melhor combinação de propriedades mecânicas, elétricas e térmicas de qualquer cerâmica técnica avançada. A sua elevada tenacidade à fratura e resistência mecânica fazem deste material uma ótima escolha para aplicações em componentes de elevada temperatura e sujeitos a desgaste como componentes de motores e rolamentos. A tabela 3 mostra algumas propriedades do nitreto de silício.

Tabela 3- Propriedades de Nitreto de Silício [13]

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
densidade, $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	3,18
condutividade térmica, k [W/mK]	15 - 70
coeficiente de expansão térmica (CTE), $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]	3,0 - 3,5
módulo de elasticidade, E [GPa]	300 - 330
dureza de Vickers, H [GPa]	8 - 19

### 2.2.3 Nitreto de boro (BN)

O nitreto de boro (BN) tem propriedades mecânicas simples, elevada resistência a altas temperaturas (> 2500°C) em atmosferas inertes, mas não pode ser utilizado acima de 500°C em atmosfera oxidante. É usado como isolante de alta temperatura e em aplicações metalúrgicas (em contacto com o ferro e alumínio). Na tabela 4 sumaria-se algumas propriedades do nitreto de boro.

Tabela 4- Nitreto de Boro [14]

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
densidade, $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,3 - 2,55
condutividade térmica, k [W/mK]	17 - 42
coeficiente de expansão térmica (CTE), $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]	3,2 - 9,4
modulo de elasticidade, E [GPa]	362 - 472
dureza, H [GPa]	38,1 - 44,1

### 2.2.4 Carboneto de silício (SiC)

O carboneto de silício (SiC) tem ótima resistência ao desgaste e ao choque térmico, possui boas propriedades mecânicas em particular a altas temperaturas. A resistividade elétrica ronda 10<sup>5</sup>  $\Omega\cdot\text{cm}$ . O carboneto de silício (SiC) é utilizado extensivamente para revestimentos mecânicos pelo facto de possuir uma elevada resistência química e ao desgaste. Tem elevado módulo de elasticidade ( $E > 400\text{GPa}$ ). A tabela 5 mostra algumas propriedades do carboneto de silício.

Tabela 5- Propriedades de Carboneto de silício [13]

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
densidade, $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	3,21
condutividade térmica, k [W/mK]	60 - 270
coeficiente de expansão térmica (CTE), $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]	4,0 - 8,3
modulo de elasticidade, E [GPa]	414
dureza de Vickers, H [GPa]	20 - 30

### 2.2.5 Carboneto de tungstênio (WC)

O carboneto de tungstênio (WC) é um material de dupla fase metal-cerâmica (*cermet*), uma vez que é produzido com elevadas percentagens de cobalto e/ou níquel como segunda fase metálica. As principais aplicações deste material são em ferramentas de corte e de desbaste. O carboneto de tungstênio puro evidencia elevada dureza e resistência ao desgaste quando é utilizado como cerâmica técnica avançada, que é obtido por um processo de prensagem isostática a quente em alta temperatura. As aplicações mais usuais em injetores de corte por jato de água e abrasivos, apesar do seu peso elevado limitar o seu uso em diversas aplicações. Das suas propriedades sobressai uma elevada dureza e elevada resistência ao desgaste. A tabela 6 mostra algumas propriedades típicas do carboneto de tungstênio.

Tabela 6- Propriedades de Carboneto de tungstênio [15]

Propriedades	Valor
densidade, $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	15,2 – 15,9
condutividade térmica, $k$ [W/mK]	28 - 88
coeficiente de expansão térmica (CTE), $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]	4,5 – 7,1
modulo de elasticidade, $E$ [GPa]	600 - 686
dureza de Vickers, $H$ [GPa]	17 - 36

### 2.2.6 Zirconia (ZrO<sub>2</sub>)

A zirconia ou óxido de zircónio (ZrO<sub>2</sub>) é a cerâmica avançada com maior resistência à propagação de fenda (tenacidade à fratura). A sua tenacidade, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas tornam a zirconia ideal para condições de serviço rígidas, por exemplo aplicações biomédicas e de resistência ao desgaste em elevadas temperaturas (2400 °C). Esta cerâmica tem uma boa resistência a produtos químicos e à corrosão. Em jeito de comparação com outras cerâmicas avançadas a zirconia possui [16]:

- Elevada resistência à temperatura ambiente;
- Elevada tenacidade à fratura;
- Elevada densidade;
- Elevada dureza;
- Bom comportamento de fricção (desgaste);
- Baixa condutividade térmica;
- Bom isolamento elétrico;
- Coeficiente de expansão térmica e módulo de *Young* (módulo de elasticidade) idêntico aos metais (aço), o que facilita o seu uso combinado.

Relativamente há estrutura cristalina da zirconia pura, esta possui três estruturas cristalinas estáveis: monoclinica, cubica e tetragonal. Para proporcionar a estabilização cristalina normalmente é zirconia (ZrO<sub>2</sub>) é frequentemente conjugada com óxido de cério (CeO<sub>2</sub>), óxido de magnésio (MgO) e *yttria* (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). As estruturas cristalinas dependem da temperatura e da pressão [17]. A tabela 7 mostra algumas propriedades típicas da zirconia.

O óxido de zircônio apresenta estrutura monoclinica à temperatura ambiente, estável até 1170 °C. A fase tetragonal é estável até 2370 °C, quando se torna cúbica até próximo da temperatura de 2680 °C. A transformação de tetragonal para monoclinica é acompanhada por uma variação de volume (3-5%). Como consequência, não é possível a fabricação de componentes de zirconia pura, devido ao elevado número de fissuras que surgem aquando do arrefecimento que se segue ao processo de sinterização.

Tabela 7- Propriedades da Zirconia [13]

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
densidade, $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	5,5 – 6,1
condutividade térmica, k [W/mK]	1,0 – 3,3
coeficiente de expansão térmica (CTE), $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]	7,5 – 13,5
modulo de elasticidade, E [GPa]	140 – 200
dureza de Vickers, H [GPa]	10 - 15

A adição de óxidos estabilizadores com estrutura cúbica como MgO, CaO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permite a consolidação da estrutura cristalina da zirconia. Por sua vez, evita a ampliação de volume que ocorre na mudança de fase tetragonal para monoclinica, que é um ponto negativo no fabrico de peças de zirconia. No entanto, o aumento de volume da transformação tetragonal para monoclinica pode ser usada como vantagem para aumentar a tenacidade à fratura e a resistência mecânica das cerâmicas. Se uma quantidade insuficiente de óxidos estabilizadores for adicionada então é produzida uma zirconia parcialmente estabilizada (PSZ: *Partially Stabilized Zirconia*) em vez de totalmente estabilizada. A PSZ é normalmente obtida pela mistura de duas ou mais fases [18].

### 2.3 Revestimentos de barreira térmica (TBC's)

Os revestimentos de barreira térmica (TBC's- "*Thermal barrier coatings*") são sistemas de materiais avançados normalmente aplicados a superfícies metálicas, por exemplo turbinas a gás ou componentes de motores de combustão aberta ou fechada que trabalham a elevadas temperaturas. Estes revestimentos, com espessura de 100  $\mu\text{m}$  a 2 mm, são utilizados para isolar componentes de temperaturas elevadas e prolongadas utilizando materiais termicamente isolantes que podem sustentar um gradiente de temperatura elevado entre o substrato de liga metálica de suporte da carga e a superfície de revestimento.

Os requisitos para revestimentos de barreira térmica focam-se em um elevado ponto de fusão, a não existência de transformação de fase entre a temperatura ambiente e a temperatura de funcionamento, baixa condutividade térmica, elevada inercia química, baixa taxa de sinterização para uma microestrutura porosa e boa aderência ao substrato [19,20].

De seguida apresentam-se alguns exemplos de cerâmicas avançadas muitas vezes como revestimentos.

### 2.3.1 Mulite

Mulite é um composto de alumina e sílica ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ ), resistente à corrosão e à oxidação, possui baixa condutividade térmica, boas propriedades mecânicas e baixa densidade [1]. Contudo, durante a sua estrutura cristalina sofre uma contração volúmica a temperaturas acima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  o que pode provocar fissuração e delaminação. Uma boa aplicação da mulite, que é uma boa alternativa à zirconia para gradientes térmicos menos exigentes, é em componentes de motores *diesel*, porque as temperaturas da superfície são relativamente baixas quando comparadas com motores de combustão aberta.

### 2.3.2 $\text{CeO}_2$ + YSZ

Céria ( $\text{CeO}_2$ ) ou óxido de cério possui um elevado coeficiente de expansão térmica e uma condutividade térmica semelhante à YSZ. A adição de céria a um revestimento YSZ pode melhorar o desempenho do TBC na resistência ao choque térmico. Uma desvantagem da adição de óxido de cério inclui a diminuição da dureza e taxa mais acelerada de sinterização do revestimento [1].

### 2.3.3 Alumina

A fase alfa da alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) é a mais estável dos óxidos de alumínio, possui elevada dureza e inércia química, elevada condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica. A alumina é frequentemente utilizada como adição a um revestimento TBC pré-existente (duplo revestimento) [1,12]. O propósito da adição de alumina a um TBC's de YSZ é a melhoria da resistência à oxidação e à corrosão o que provoca um aumento da dureza e a resistência de ligação sem alterações significativas no módulo de elasticidade ou tenacidade.

### 2.3.4 YSZ (Zirconia estabilizada com Ytria)

A zirconia estabilizada com *yttria* (YSZ) é um material utilizado como revestimento de barreira térmica (TBC). A adição de *yttria* evita transformações a baixa temperatura da fase monoclinica para tetragonal da zirconia. A zirconia estabilizada com *yttria* possui um bom desempenho em aplicações como motores *diesel* e turbinas a gás. Apresenta baixa condutividade térmica, coeficiente de expansão térmico elevado e boa resistência ao choque térmico. A instabilidade de fase (monoclinica – tetragonal) limita a temperatura de serviço a  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , pode sofrer erosão devido à reação com o oxigénio [1;21].

A realização da parte experimental da dissertação focou-se na adição de 3% mol de zirconia estabilizada com ítria e 8% de mol de zirconia estabilizada com ítria a uma matriz de zirconato de cálcio de magnésia (CZ-M). A utilização de 3% mol de YSZ (3YSZ) promove a uma temperatura inferior a  $1300^\circ\text{C}$  uma maior resistência ao envelhecimento e uma elevada capacidade de sinterização [22]. Os cristais de 3YSZ são finos o que faz com que exista uma melhoria na resistência e tenacidade à fratura. As principais aplicações são tanto em peças industriais como em produtos de uso diário.

Enquanto, a adição de 8% mol YSZ (8YSZ) os cristais resultantes da sinterização salientam propriedades de elevada condutividade elétrica, mas bom isolamento térmico. Assim, as

principais aplicações centram-se em sensores de oxigénio, células de combustível e em materiais para isolamento térmico [22].

## 2.4 Sistema cerâmico a estudar

As cerâmicas estão presentes em diversas aplicações em engenharia eletromecânica, cada vez são mais utilizadas na melhoria da eficácia e no desempenho de sistemas estruturais e multifuncionais. Como descrito nas secções anteriores, a cerâmica avançada está presente em diversos componentes automobilísticos.

Os componentes de motores têm cada vez mais sido desenvolvidos com o uso de materiais cerâmicos. O que proporciona vantagens como a redução de volume e de peso, dispensa refrigeração pelo facto de as cerâmicas funcionarem a temperaturas acima de 800°C. Além disso, com o aumento da temperatura o motor térmico tem uma melhor eficiência e um melhor aproveitamento de combustível. As aplicações comuns centram-se desde a fabricação de blocos de motores, válvulas, pistões e cilindros [1,23].

O catalisador é um outro exemplo de uma aplicação, tem como principal função converter o monóxido de carbono (libertado pela combustão da gasolina) em dióxido de carbono, os hidrocarbonetos (gasolina não queimada) em dióxido de carbono e água e ainda, os óxidos de nitrogénio (causados pelo calor no motor) em nitrogénio e oxigénio. Os gases nocivos entram no catalisador e são filtrados por um conversor que os transforma em vapor de água e em outros gases não tóxicos [24]. Na constituição do catalisador (figura 3) observa-se um núcleo cerâmico, que poderá também ser metálico, envolvendo uma camada de metais nobre, uma cápsula e uma manta expansiva (isolante térmico).

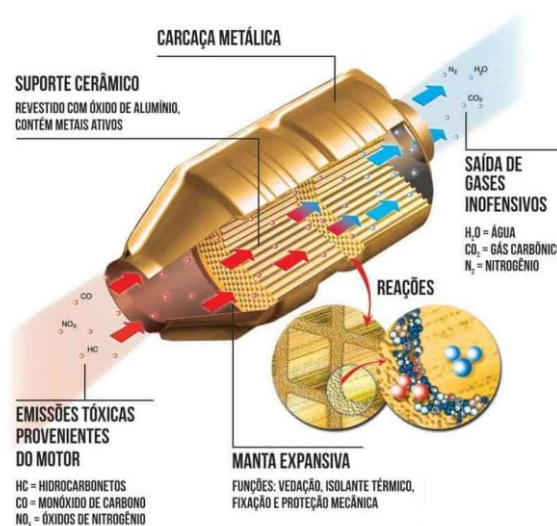


Figura 3- Constituintes de um catalisador [25]

Os travões de cerâmica também são um bom exemplo da aplicação de cerâmicas avançadas. Um disco cerâmico é mais leve que um de metal (aço endurecido, carbonatado, ou reforçado com tungsténio) e a sua durabilidade é mais extensa.

Em suma, a indústria tem vindo a investir no desenvolvimento de soluções cerâmicas avançadas, para a substituição de alguns componentes.

**Folha em branco**

# Capítulo 3. Atividade experimental

Neste capítulo é apresentada a caracterização das matérias-primas, a descrição dos métodos utilizados para o fabrico das amostras e o procedimento adotado nos diferentes ensaios de caracterização.

## 3.1 Matérias-primas

Como foi enunciado no capítulo 1 os objetivos deste trabalho centram-se na realização de cinco compósitos cerâmicos formulados com diferentes percentagens de zirconia estabilizada com cálcio e *yttria* (também referida como ítria ou óxido de ítrio). A primeira composição é a composição padrão constituída por uma mistura equimolar de zirconato de cálcio e óxido de magnésio ( $\text{CaZrO}_3 + \text{MgO}$  ou abreviando CZ-M). A segunda e a terceira composição consistem na composição padrão (CZ-M) juntamente com percentagens diferentes de zirconia estabilizada com *yttria* (5% 3YSZ e 10% 3YSZ). Por fim, a quarta e a quinta amostra contém a mesma matriz cerâmica CZ-M com diferentes percentagens de zirconia estabilizada com *yttria* (5% 8YSZ e 10% 8YSZ). Na tabela 8 é apresentada a notação adotada e a quantidade em percentagem mássica de cada composição.

Tabela 8- Composição das composições estudadas (% molar)

Material	$\text{CaZrO}_3$	MgO	3 mol YSZ	8 mol YSZ
CZ-M	50,0	50,0	-	-
CZ-M + 5% 3YSZ	47,5	47,5	5,0	-
CZ-M + 10%3YSZ	45,0	45,0	10,0	-
CZ-M + 5%8YSZ	47,5	47,5	-	5,0
CZ-M + 10%8YSZ	45,0	45,0	-	10,0

### 3.1.1 Descrição das matérias-primas

A zirconia é obtida de vários minerais como  $\text{ZrSiO}_4$  e  $\text{ZrO}_2$  através de forma natural existindo em três estruturas cristalinas [21]:

- Estrutura cúbica: Estável a elevadas temperaturas ( $> 2370 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e com pontos de fusão compreendidos entre  $2370 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $2680 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Estrutura tetragonal: Estável a temperatura intermédia ( $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ - $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ );
- Estrutura monoclínica: estável a temperaturas mais baixas inferiores ( $< 1170 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e o óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) são adicionados à zirconia com o objetivo de que as fases tetragonal e a fase cúbica sejam estáveis a baixas temperaturas, contribuindo para uma maior estabilidade e que não ocorra a formação de microfissuras nos grãos da microestrutura devido à diferença de tamanhos promovidos pela transformação de fases com a temperatura (por exemplo a expansão térmica na fase tetragonal é de  $\sim 9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto que na fase monoclínica é de  $\sim 6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) [2].

Para a realização da atividade laboratorial foi utilizado zirconato de cálcio com um grau de pureza de 99,2% (Ref.12344 e LOT: U25D020) fornecido pela Alfa Aesar, óxido de magnésio com grau de pureza de 96% (Ref. 44078 e LOT: B02Y033) da Alfa Aesar, zirconia estabilizada com 3 moles de ítria (3YSZ) com o LOT: Z308782P da TOSOH, zirconia estabilizada com 8 moles de ítria (8YSZ) do LOT: Z807724P também fornecido pela TOSOH [26].

## 3.2 Procedimento experimental

A experiência laboratorial centra-se no reforço da composição de zirconato de cálcio e óxido de magnésio (CZ-M) na proporção 1:1 equimolar, posteriormente a esta composição foi adicionado zirconia estabilizada com ítria (3YSZ e 8YSZ) com 5% e 10% de teor molar.

### 3.2.1 Fabrico da matéria-prima

O processo de fabrico de CZ-M, CZ-M-3YSZ e CZ-M-8YSZ adotado foi semelhante para todos os compósitos. A primeira fase do processo de fabrico das misturas consistiu na elaboração dos cálculos necessários para obter as misturas nas relações pretendidas. Considerou-se nesta fase 100g de mistura, em que cada matéria-prima foi pesada em gramas.

O primeiro passo foi considerar a massa molecular (M) de cada constituinte:

$$M (\text{CaZrO}_3) = 179,2 \text{ g/mol}$$

$$M (\text{MgO}) = 40,31 \text{ g/mol}$$

$$M (\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}) = M (\text{CZ-M}) = 219,51 \text{ g/mol}$$

Em seguida, para uma relação equimolar de 1:1 molar e uma massa final de 100g, a relação mássica foi calculada através da equação (1).

$$m (\text{CaZrO}_3) = \frac{m (\% \text{CaZrO}_3) \times M (\text{CaZrO}_3)}{M (\text{CZ} - \text{M})} \quad (1)$$

Onde:

$m (\% \text{CaZrO}_3)$  – massa em % de peso [%]

$M (\text{CaZrO}_3)$  – massa molar de  $\text{CaZrO}_3$  [g/mol]

$M (\text{CZ} - \text{M})$  – massa molar de CZ-M [g/mol]

O resultado obtido foi uma massa  $m (\text{CaZrO}_3) = 81,64 \text{ g}$ , o mesmo foi elaborado para a composição MgO, em que o resultado obtido foi uma massa:  $m (\text{MgO}) = 18,36 \text{ g}$ .

Posteriormente ao cálculo da quantidade em gramas de cada matéria-prima, vem o cálculo da percentagem volúmica através da equação (2) e (3):

$$v(\text{CaZrO}_3) = \frac{m(\text{CaZrO}_3) \times 1 \text{ cm}^3}{\rho(\text{CaZrO}_3)} \quad (2)$$

Onde:

$v(\text{CaZrO}_3)$  – volume de  $\text{CaZrO}_3$  [ $\text{cm}^3$ ]

$m(\text{CaZrO}_3)$  – massa de  $\text{CaZrO}_3$  [g]

$\rho(\text{CaZrO}_3)$  – densidade ou massa específica de  $\text{CaZrO}_3$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$$\%v(\text{CaZrO}_3) = \frac{v(\text{CaZrO}_3)}{v(\text{CZ} - \text{M})} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

$\%v(\text{CaZrO}_3)$  – percentagem volume de  $\text{CaZrO}_3$  [%]

$v(\text{CaZrO}_3)$  – volume de  $\text{CaZrO}_3$  [ $\text{cm}^3$ ]

$v(\text{CZ} - \text{M})$  – volume de CZ-M [ $\text{cm}^3$ ]

O valor obtido para o zirconato de cálcio pela equação (2) foi de  $15,87 \text{ cm}^3$  enquanto pela equação (3) foi de  $71,68 \%$ .

O procedimento anteriormente descrito foi similar para as restantes matérias-primas, obtendo-se os resultados indicados na tabela 9.

Tabela 9- Valores [% mássica] e [% volúmica] das matérias-primas

Material	CaZrO <sub>3</sub>	MgO	3%mol YSZ	8%mol YSZ
CZ-M [% mássica]	81,64	18,36	-	-
CZ-M [% volúmica]	77,50	22,50	-	-
CZ-M 3YSZ 5% [% mássica]	77,55	17,45	5,0	-
CZ-M 3YSZ 5% [% volúmica]	74,61	21,71	3,68	-
CZ-M 3YSZ 10% [% mássica]	73,47	16,53	10,0	-
CZ-M 3YSZ 10% [% volúmica]	71,68	20,85	7,47	-
CZ-M 8YSZ 5% [% mássica]	77,56	17,45	-	5,0
CZ-M 8YSZ 5% [% volúmica]	74,58	21,70	-	3,74
CZ-M 8YSZ 10% [% mássica]	73,48	16,53	-	10,0
CZ-M 8YSZ 10% [% volúmica]	71,58	20,83	-	7,58

### 3.2.2 Moagem

A etapa seguinte focou-se na moagem de cada composto em forma de pó de cada composição, com o objetivo de diminuir o tamanho de partículas. Para tal, as matérias-primas foram pesadas

e colocadas em um vaso de zirconia juntamente com 200g de esferas (o dobro da massa da mistura), para facilitar a homogeneização da composição e a sua moagem, e ainda 100 g de álcool isopropílico por forma a preencher 2/3 do volume total. Este processo foi realizado no moinho gravitacional (*Fritsch Planetary Mono Mill Pulverisette 6*), durante 180 minutos a 500 rpm. Fez-se uma paragem a cada 30 minutos para evitar o aquecimento excessivo e verificar o bom desenrolar do procedimento. Assim, a cada 30 minutos o processo foi retirada uma amostra com a finalidade de medir o tamanho das partículas. Como se pode ver na figura 4 o tamanho das partículas diminui ao longo do tempo, e ao fim de 3 horas (3h) obteve-se o menor tamanho de partícula. Este foi o tempo de moagem escolhido. Verifica-se também que para 3,5 horas (3,5h) há um aumento do tamanho de partícula devido há formação de aglomerados.

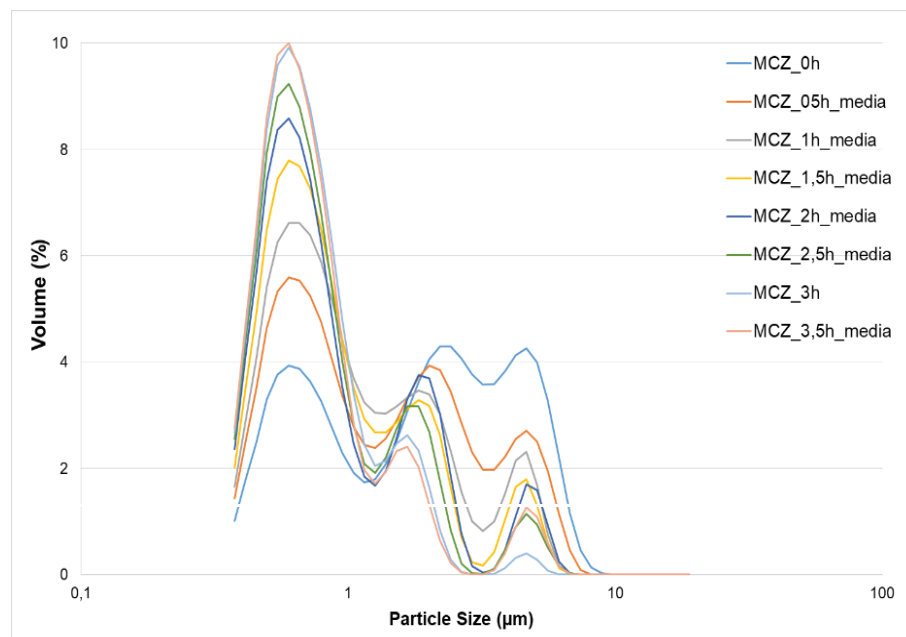


Figura 4- Evolução do tamanho das partículas com o tempo de moagem.

### 3.2.3 Peneiração

Após 24 horas na estufa *Carbolite* a 80°C, a fim da evaporação do álcool, a mistura foi peneirada numa mesa vibratória *Retsch* durante intervalos de 10 minutos, a uma amplitude de ~2mm/g. Usou-se o pó que passou por uma malha de 63 µm. A duração total do processo foi de aproximadamente 30 minutos. A finalidade deste processo após a moagem é para remover as esferas e evitar que aglomerados ou impurezas fiquem na matéria-prima final.

### 3.2.4 Tamanho dos pós/partícula

O tamanho dos pós (ou de partícula) foi realizado com o *Coulter LS-200* analisador de tamanho de partículas que funciona pelo princípio de difração laser, consiste num módulo externo de água onde é inserida a amostra que é depois levada pela água a uma lente onde incide um feixe laser e consequentemente há um conjunto de sensores que ficam ou não iluminados com as partículas que estão na água. Na figura 1 apresentam-se as leituras para diferentes tempos de moagem.

### 3.2.5 Prensagem

No processo de prensagem foi utilizada uma matriz quadrada de aço endurecido, como mostra a figura 5. Antes da prensagem a matriz metálica foi lubrificada com óleo fino, juntamente com as “paredes” para facilitar o movimento entre os componentes do molde. As dimensões da matriz quadrada foram medidas com um paquímetro Mitutoyo  $\sim 60,3$  mm x  $\sim 60,4$  mm. Usou-se uma massa de  $\sim 40$  gramas e foram adicionadas algumas gotas de álcool para aumentar a lubricidade entre as partículas.

A pressão unidirecional exercida foi aproximadamente de 25 MPa, durante 10 segundos, correspondendo a uma força de  $\sim 90$  kN. Para tal usou-se uma máquina de ensaios *Instron 8800*. A figura 5 ilustra o resultado do processo de prensagem.

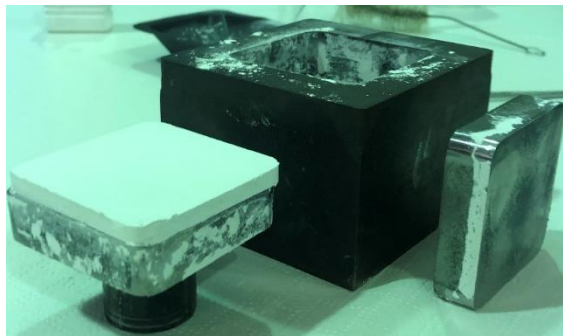


Figura 5- Ilustração de uma placa cerâmica obtida após o processo de prensagem

### 3.2.6 Sinterização

O processo consolidação utilizado foi de reação de sinterização em estado sólido.

Este procedimento foi realizado em 2 etapas, ambos numa mufla termolab, primeiro realizou-se uma pré-sinterização (figura6) a  $1200^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas, com uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A placa pré-sinterizada foi cortada em barras, na máquina de corte manual *Struers Acutom-2* com um disco diamantado (*Buehler Isomet 15LC*). e fez-se um pré polimento para eliminar os defeitos causados pelo disco de corte e melhorar a qualidade superficial da superfície.

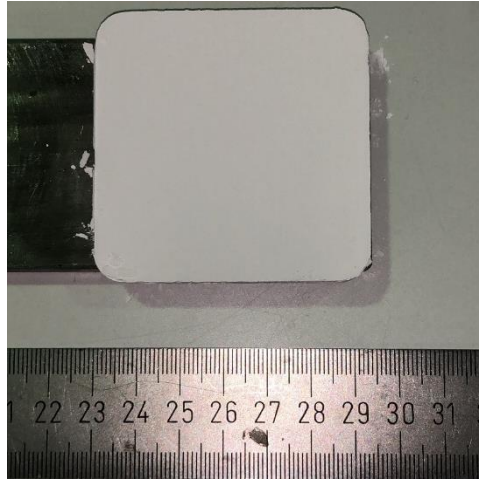


Figura 6- Exemplo de uma placa pré-sinterizada antes de ser cortada (CZ-M + 5%3YSZ)

O polimento foi realizado na máquina *Struers DAP-V* com recurso a duas lixas, uma de grão 400 e outra de grão 1000. Seguiu-se a segunda etapa da sinterização das barras realizada com a mesma taxa de aquecimento de 5 °C/min, até à temperatura de 1500 °C e permanência a esta temperatura durante 2 horas.

As dimensões médias das barras (paralelepípedos) obtidas após a sinterização foi aproximadamente ~45 mm x 4 mm x 4 mm, de comprimento, largura e espessura, respetivamente. Todas as barras foram sujeitas a um processo de melhoria da qualidade superficial através da remoção das imperfeições presentes em todas as faces. Utilizou-se também a polidora *Struers DAP-V* recorrendo-se a uma sequência de 3 lixas de grão 500, 1200 e 2400. Na figura 7 apresentam-se as barras sinterizadas e polidas.

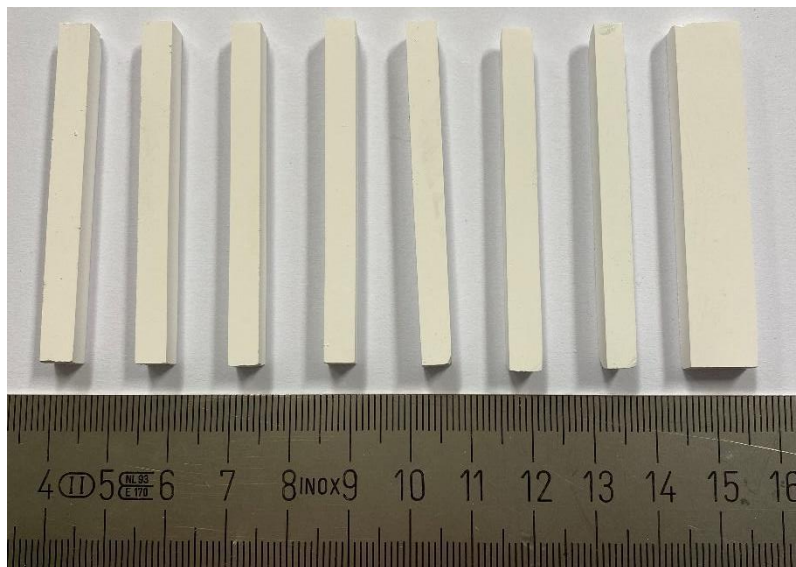


Figura 7- Barras de cerâmica (CZ-M + 5% 3YSZ). A placa pré-sinterizada foi dividida em 7 barras de largura ~4 mm (de acordo com a norma de flexão 3 pontos- ASTM C 1161-02c e uma barra de ~12mm de acordo com a norma do modulo de elasticidade- ASTM C1198-01)

### 3.3. Propriedades físicas: porosidade e densidade aparente

A porosidade aparente e a densidade aparente podem classificar-se como propriedades físicas de uma cerâmica. A porosidade de uma cerâmica é fortemente influenciada pelas matérias-primas, tamanho de partícula, temperatura e tempo de sinterização. Na determinação da densidade e da porosidade aparentes seguiu-se a norma *ASTM C20-00*. Para tal, usaram-se todas as barras (8 por cada material) e determinou-se a massa a seco (*Dry Weight*, ou *D*), a massa imersa em água (*Suspended Weight*, ou *S* – figura 8) e a massa saturada em água durante 24 horas (*Saturated Weight*, ou *W*). Os valores da massa foram expressos em gramas (g) e considerou-se como erro o desvio padrão.

O volume exterior ( $V_{ext}$ ) da amostra é retirado pela equação (4):

$$V_{ext} = W - S \quad (4)$$

Onde:

$V_{ext}$  – volume exterior [mm<sup>3</sup>]

$W$  – massa saturada [g]

$S$  – massa suspensa [g]

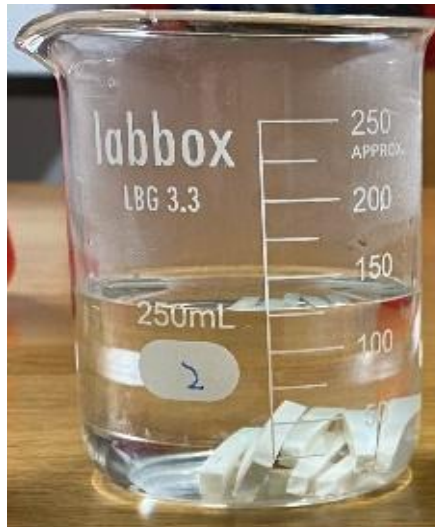


Figura 8- Ilustração da amostra CZ-M + 5%<sub>3</sub>YSZ saturada (*W*) em água após 24 horas

A porosidade aparente, *P*, em percentagem, foi calculada pela equação (5):

$$P = \frac{w - D}{V_{ext}} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

*P* – porosidade aparente [%]

*w* – massa saturada [g]

*D* – massa seco [g]

$V_{ext}$  – volume exterior [mm<sup>3</sup>]

A densidade aparente,  $\rho$ , foi retirada da equação (6):

$$\rho_a = \frac{D}{V_{ext}} \quad (6)$$

Onde:

$\rho_a$  – densidade aparente [g/mm<sup>3</sup>]

$D$  – massa seco [g]

$V_{ext}$  – volume exterior [mm<sup>3</sup>]

A densidade teórica foi calculada pela equação (7):

$$\rho_{mistura} = v_1 \times \rho_1 + v_2 \times \rho_2 \quad (7)$$

Onde:

$\rho_{mistura}$  – densidade teórica [g/cm<sup>3</sup>]

$v_1$  – fração volúmica compósito 1

$\rho_1$  – densidade do compósito 1 [g/cm<sup>3</sup>]

$v_2$  – fração volúmica compósito 2

$\rho_2$  – densidade do compósito 2 [g/cm<sup>3</sup>]

### 3.4 Propriedades mecânicas:

#### 3.4.1- Módulo de elasticidade dinâmico

Nos polímeros e nos metais o módulo de elasticidade pode ser facilmente obtido através do ensaio de tensão versus deformação. Para tal determina-se o declive da curva linear-elástica através de métodos bem descritos na literatura e normalizados, como o método da secante ou da tangente. No caso dos metais com maior rigidez torna-se imprescindível considerar a complacência da máquina de ensaios, isto é, qual a fração da deformação que depende da deformação do equipamento (travessão, apoios, cabeçote, etc). Nos materiais cerâmicos de elevada rigidez a deformação é muito reduzida e a determinação do módulo de elasticidade estático, através de um ensaio tensão versus deformação, fica dependente de poucas casas decimais, e conseqüentemente a um erro que pode condicionar o resultado final.

Desta forma, para determinar o módulo de elasticidade usou-se um ensaio não destrutivo, através de um método de vibração por ultrassons. Seguiu-se a norma *ASTM C1198-01*, através do equipamento *GrindoSonic Mk7*, à temperatura ambiente, como mostra a figura 9. Em todas as barras (7 amostras) foi aplicada uma vibração através de um martelo. O sinal da frequência de vibração, 1º pico e 2º pico foi lido por um transdutor acústico.

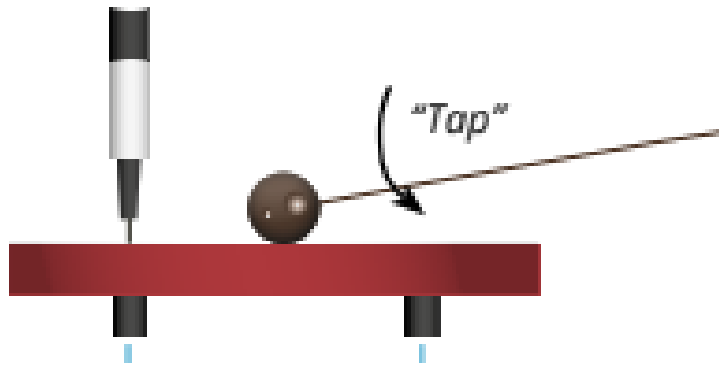


Figura 9- Ilustração da realização do ensaio em uma amostra

O cálculo do módulo de elasticidade dinâmico, seguindo a norma *ASTM C1198-01*, é dado pela equação (8):

$$E = 0,9465 \times \frac{m \times ff^2}{b} \times \frac{Lb^3}{t^3} \times T1 \quad (8)$$

Onde:

$E$  – módulo de Elasticidade [GPa]

$m$  – massa da barra [g]

$b$  – largura da barra [mm]

$Lb$  – comprimento da barra [mm]

$t$  – espessura da barra [mm]

$ff$  – frequência fundamental de ressonância da barra [Hz]

$T1$  – fator de correção para uma barra de espessura finita

### 3.4.2- Módulo de rotura

Nos materiais cerâmicos, a tensão de rutura em flexão, é muitas vezes chamada de módulo de rotura, usando-se como notação MoR (Módulo de Rutura) ou S (*Strength*).

A realização do ensaio de flexão em 3 pontos foi segundo a norma *ASTM C 1161-02c*, recorrendo à máquina universal de testes *Shimadzu AGS-X* com uma célula de carga de 10 kN, usando-se uma velocidade de ensaio constante de 0,05 mm/min. A disposição do ensaio em 3 pontos está ilustrada na figura 10, onde L corresponde à distância entre os apoios e L/2 é a distância entre os apoios e o ponto de aplicada da força. Para evitar o contacto direto entre as superfícies metálicas e as barras cerâmicas utilizou-se um filme polimérico.

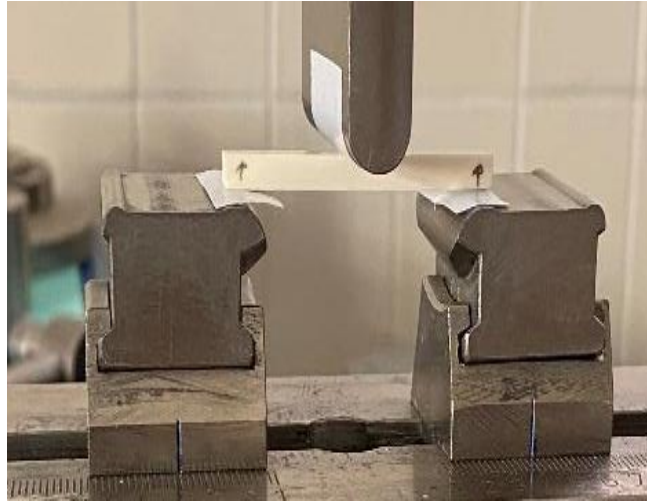


Figura 10- Ilustração de um ensaio de flexão em três pontos

A fórmula utilizada para calcular a tensão de flexão de uma barra num ensaio de 3 pontos é dada pela equação (9):

$$S = \frac{3 PLa}{4 td^2} \quad (9)$$

Onde:

- $S$  – tensão de rutura à flexão [MPa]
- $P$  – força [N]
- $La$  – comprimento entre apoios [mm]
- $b$  – largura da barra [mm]
- $t$  – espessura da barra [mm]

O cálculo da taxa de deformação segue a norma *ASTM D790*, pela equação (10):

$$\varepsilon = \frac{6 dc \times t}{L^2} \quad (10)$$

Onde:

- $\varepsilon$  – taxa de deformação da viga [%]
- $dc$  – deformação do centro da barra [mm]
- $t$  – espessura do provete [mm]
- $L$  – comprimento entre apoios [mm]

### 3.4.3- Dureza

As cerâmicas tipicamente têm a elevada dureza. Neste caso, pretende-se avaliar a influência da alteração da composição nos valores de dureza. Como as marcas provocadas pelo indentedor são de tamanho micra, é necessário que a superfície esteja sem qualquer defeito, poro ou risco para evitar erros de medida. Assim, o primeiro passo para garantir a realização de um bom procedimento experimental é embutir os materiais (figura 11), neste caso as metades resultantes

dos ensaios de flexão em 3 pontos, em resina epóxi (*Epoxicure TM 2*), e endurecedor de epóxi (*Epoxicure TM 2*).

Este novo polimento (figura 12) de elevada qualidade foi realizado na máquina automática *Struers Rotopol-21* através da sequência panos: *Struers MD-PLAN, MD- DAC, MD-DUR, MD-CHEN*.



Figura 11- Amostra após o polimento preparada para ensaio de dureza

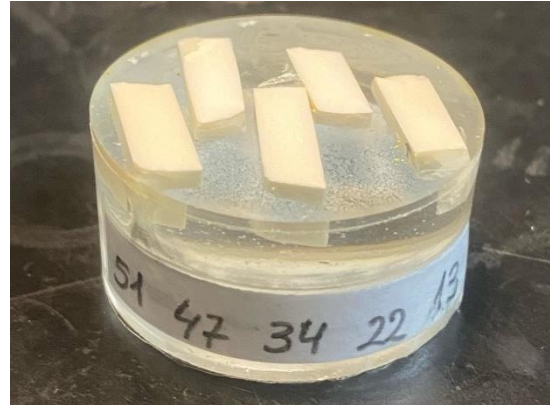


Figura 12- Preparação do embutimento das amostras em molde com resina epóxi

O ensaio de dureza teve em conta a norma *ASTM C 1327-03*, ensaio de dureza *Vickers*, e foi realizado no microdurómetro *Mitutoyo AVK-C2*. Em cada amostra representativa dos materiais fizeram-se 10 indentações válidas de acordo com a figura 13.

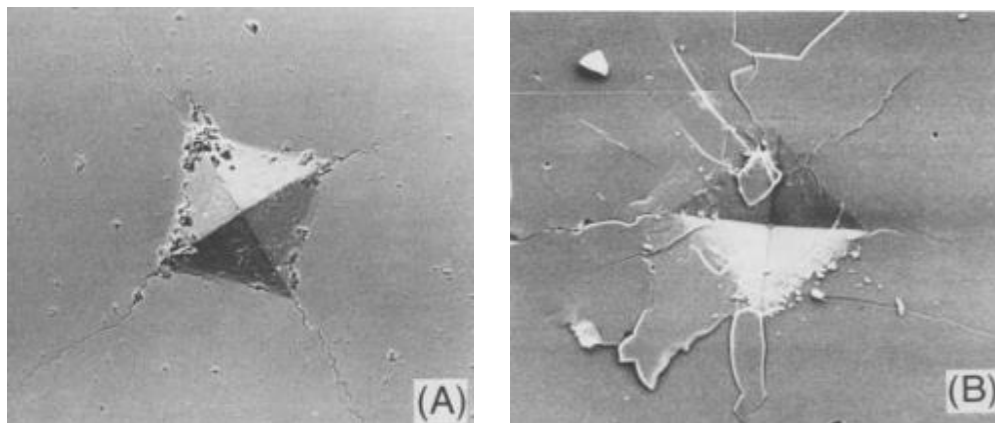


Figura 13- (A): Marcas aceites (válidas) para ensaio; (B): Marcas a ignorar (não válidas) no ensaio de acordo com a norma *ASTM C 1327-03*

Para a realização do ensaio foi aplicada uma força de 50 N durante 15 segundos com um indentador de diamante, em seguida com o microscópio foram retiradas as dimensões das diagonais e também do comprimento das fendas que emergem dos vértices. A figura 14 ilustra os detalhes das dimensões da marca e das fendas criadas pelo mesmo.

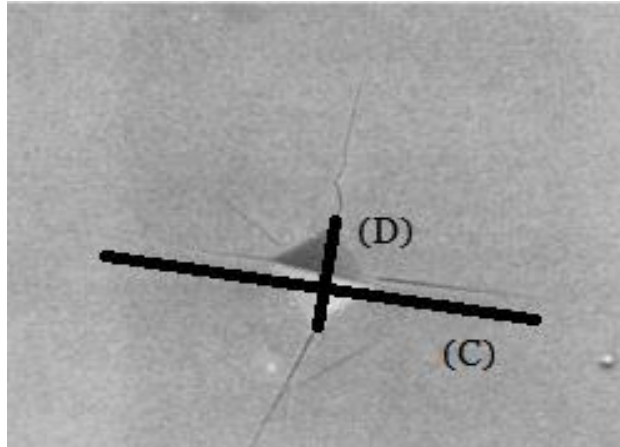


Figura 14- (C): Comprimento da fenda; (D): Comprimento da diagonal

O cálculo da dureza de Vickers ( $HV$ ) e da tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foi determinado através das equações (11), (12) e (13). A dureza de Vickers foi obtida através da equação (11):

$$HV = 0,102 \times 1,8544 \times \frac{F}{D^2} \quad (11)$$

Onde:

$HV$  – dureza de Vickers [HV]

$F$  – carga utilizada [N]

$D$  – média do comprimento das diagonais [mm]

A dureza ( $H$ ), em GPa, foi obtida através da equação (12):

$$H = HV \times 0,009807 \quad (12)$$

Onde:

$H$  – dureza [GPa]

$HV$  – dureza de Vickers [HV]

A tenacidade à fratura foi calculada através da equação (13) seguindo a equação proposta por Antsis [27]:

$$K_{ic} = 0,016 \times \sqrt{\frac{E}{H}} \times \left( \frac{F}{\sqrt{C^3}} \times 1000^{\frac{1}{2}} \right) \quad (13)$$

Onde:

$K_{ic}$  – tenacidade à fratura [ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ]

$E$  – módulo de elasticidade [GPa]

$H$  – dureza [GPa]

$F$  – força utilizada [N]

$C$  – média do comprimento das fendas [mm]

## **3.5- Análise Microestrutural**

### **3.5.1- DRX**

O ensaio de Difração de Raio X (DRX) tem como objetivo identificar a estrutura cristalina e as fases presentes na cerâmica. Para tal é comum fazer-se a comparação entre os cartões teóricos (padrões) e o espectrograma experimental obtido pela difração de raio X.

As metades resultantes dos ensaios de flexão em 3 pontos foram partidas em pequenos pedaços e moídas para obter um fino. Em seguida, realizou-se o ensaio no difratômetro *Rigaku DMAX III/C*, em que foi obtido um gráfico de comparação de componentes. A análise foi feita entre 5° a 100°. Para a análise ser elaborada é utilizada uma identificação das fases cristalinas presentes no material, o que revela informações sobre a composição química do material. A análise comparativa foi feita com os seguintes cartões teóricos: Zirconato de Cálcio (CZ), cartão #35-0790; Óxido de magnésio (MgO), cartão #71-1176; Zirconia cúbica (ZrO<sub>2</sub>), cartão #49-1642; Zirconia tetragonal (ZrO<sub>2</sub>), cartão #42-1164; Zirconia monoclinica (ZrO<sub>2</sub>), cartão #37-1484.

### **3.5.2- Microestrutura**

As microestruturas foram obtidas de cada amostra após polimento de elevada qualidade (descrito nos ensaios de dureza) e ataque térmico de realce do contorno de grão. As superfícies foram analisadas através do microscópio eletrônico *SEM (Scanning Electron Microscopy) Hitachi S-3400 N*, Japão, aplicando uma tensão de aceleração de 20 kV. O ataque térmico foi realizado durante 30 min a 1350 °C com uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 10 °C/min. As superfícies analisadas foram previamente revestidas com um filme de ouro usando uma bomba turbo molecular *Quorum Technologies, Q150 T Plus, UK*.

## Capítulo 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais que estão na origem dos ensaios realizados de acordo com a metodologia descrita no capítulo 3. Os resultados foram analisados e comparados entre si e com valores descritos pela literatura. A análise de erro foi considerada para que a soma dos erros associados às leituras experimentais e respetivos cálculos sejam sempre inferior a 10%.

### 4.1 Tamanho das partículas

O processo da moagem, como foi referido anteriormente na secção 3.2.1, tem como objetivo a homogeneização da mistura e a diminuição do tamanho das partículas (pós). Desta forma, promove-se a otimização do processo de sinterização e melhora-se a densificação dos materiais. A análise do tamanho final das partículas fez-se de duas formas: -a distribuição de tamanho cumulativo (figura 15) e a distribuição de tamanho diferencial de partículas (figura 16).

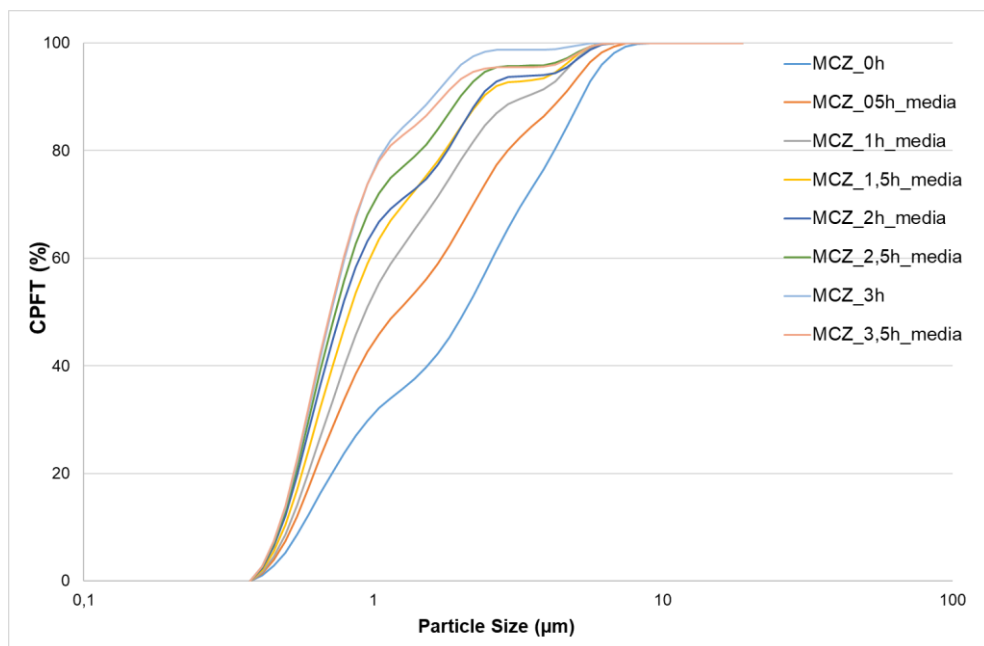


Figura 15- Evolução da distribuição do tamanho cumulativo de partícula para a mistura CZ-M

Da análise do gráfico anterior tem-se o somatório percentual do tamanho de partículas ao longo do tempo de moagem. Como previsto, observa-se um aumento das partículas mais finas com o aumento do tempo de moagem. O intervalo  $[0,1; 1,0]$  µm no início do processo de moagem a percentagem de material está entre os valores de 25% e 30%, enquanto no final (após 3 horas de moagem) os valores são bastante mais elevados, cerca de 80%. Assim, conclui-se que o processo de moagem reduz significativamente o tamanho das partículas. Esta diminuição de tamanho é fundamental para diminuir a porosidade (e aumentar a densificação) durante o processo de sinterização. Tal, deve-se ao aumento do número de contactos entre as partículas e consequentemente aumenta-se a difusão atómica.

Na figura 16 comparam-se todos os materiais no final do processo de moagem recorrendo a uma análise de distribuição diferencial. Da análise do gráfico verifica que os valores de volume mais elevados são o material CZ-M + 10% 3YSZ, em que o volume de [0,7; 0,8]  $\mu\text{m}$  corresponde a cerca de aproximadamente 19%. Mas, de uma forma geral os valores são muito semelhantes (até equivalentes) e, deste modo, verifica-se que a moagem teve igual proporcionalidade para todas as composições.

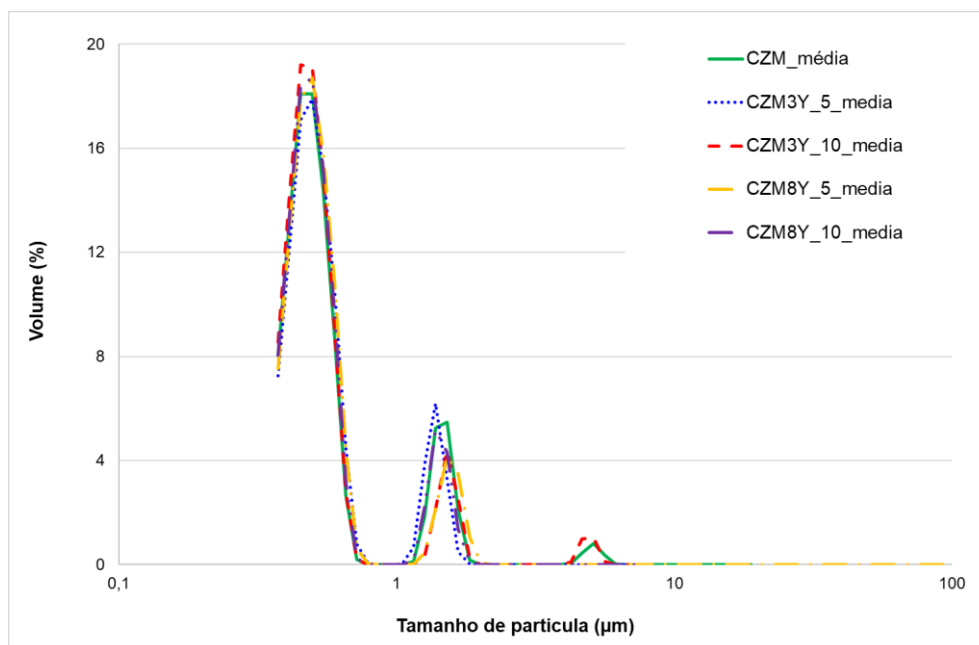


Figura 16- Distribuição de partícula para as composições estudadas

A tabela 10 mostra um sumário do tamanho de partícula referente a 50% e 90% do volume de mistura. O valor  $d_{50}$  corresponde ao tamanho das partículas com um tamanho cumulativo de 50% em volume de mistura, enquanto o  $d_{90}$  traduz o tamanho de 90% do volume da mesma mistura.

Tabela 9- Dimensões das partículas para as composições estudadas ( $d_{50}$  e  $d_{90}$ )

Composições	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
CZ-M	0,525	1,505
CZ-M 5% 3YSZ	0,532	1,383
CZ-M 10% 3YSZ	0,516	1,481
CZ-M 5% 8YSZ	0,527	1,444
CZ-M 10% 8YSZ	0,522	1,409

Os dados da tabela demonstram que os valores ao serem idênticos entre si, a moagem foi realizada de forma semelhante em todas as misturas.

## 4.2 Caracterização física. Densidade aparente e porosidade aparente

Os resultados referentes à densidade aparente e porosidade aparente, apresentados na tabela 11, foram obtidos através do procedimento experimental descrito na secção 3.3. Além disso, calculou-se a densidade relativo como sendo o quociente entre a densidade aparente e a densidade teórica. A densidade teórica foi obtida a partir dos respetivos cartões de DRX (secção 3.5.1), densidade da célula unitária, aplicando-se a regra de mistura de fases a cada um dos compósitos. Através deste parâmetro tem-se uma relação entre a densidade real e o valor máximo teórico corresponde ao cristal perfeito.

Tabela 10- Propriedades físicas de CZ-M

	<b>CZ-M</b>	<b>CZ-M + 5% 3YSZ</b>	<b>CZ-M + 10% 3 YSZ</b>	<b>CZ-M + 5% 8 YSZ</b>	<b>CZ-M + 10% 8 YSZ</b>
Porosidade Aparente [%]	0 ± 0,1	0 ± 0,1	0 ± 0,1	0 ± 0,1	0 ± 0,1
Densidade Aparente [g/cm <sup>3</sup> ]	4,4 ± 0,05	4,5 ± 0,05	4,4 ± 0,05	4,5 ± 0,05	4,5 ± 0,05
Densidade teórica [g/cm <sup>3</sup> ]	4,4	4,5	4,5	4,5	4,5
Densidade relativa [%]	99,6 ± 0,1	99,7 ± 0,1	99,9 ± 0,1	99,7 ± 0,1	99,8 ± 0,1

Os resultados da porosidade aparente realçam o que foi destacado no processo de moagem: As cinco composições (misturas) passaram por um processo de sinterização com elevada densificação. Assim, é possível afirmar que os poros abertos no volume total da amostra são quase nulos, ou seja, os materiais estão com elevada densidade.

Como já foi referenciado na secção 3.3 a temperatura e o tempo de sinterização contribuem para a diminuição da porosidade e para a difusão e coalescência dos grãos. Consequentemente, quanto menor a porosidade, menor o número de defeitos e melhor serão as propriedades mecânicas dos materiais. Além disso, como todos os materiais têm valores de densidade relativa semelhantes (~100%) as suas diferentes propriedades podem ser comparadas.

Na figura 17 observam-se os valores da densidade relativa, em percentagem, comparando a influência da adição das 2 zirconias (3YSZ e 8YSZ). Os valores da densidade teórica estão perto dos 100% e o desvio padrão é muito baixo (inferior a 0,1) no entanto, mesmo com pequenas variações consegue-se perceber que a tendência é aumentar a densificação com a adição de 3YSZ e 8YSZ.

Através da evolução gráfica é notório um aumento da densidade dos materiais com a adição dos 5% e dos 10% tanto de 3YSZ como de 8YSZ. É mais evidente o aumento nos 10% pois existe uma maior percentagem de zirconia estabilizada com ítria. Resumindo, embora a densidade de todos

os materiais sejam bastante elevadas, fica evidente que há um aumento da densificação com a adição de zircônia estabilizada com ítria.

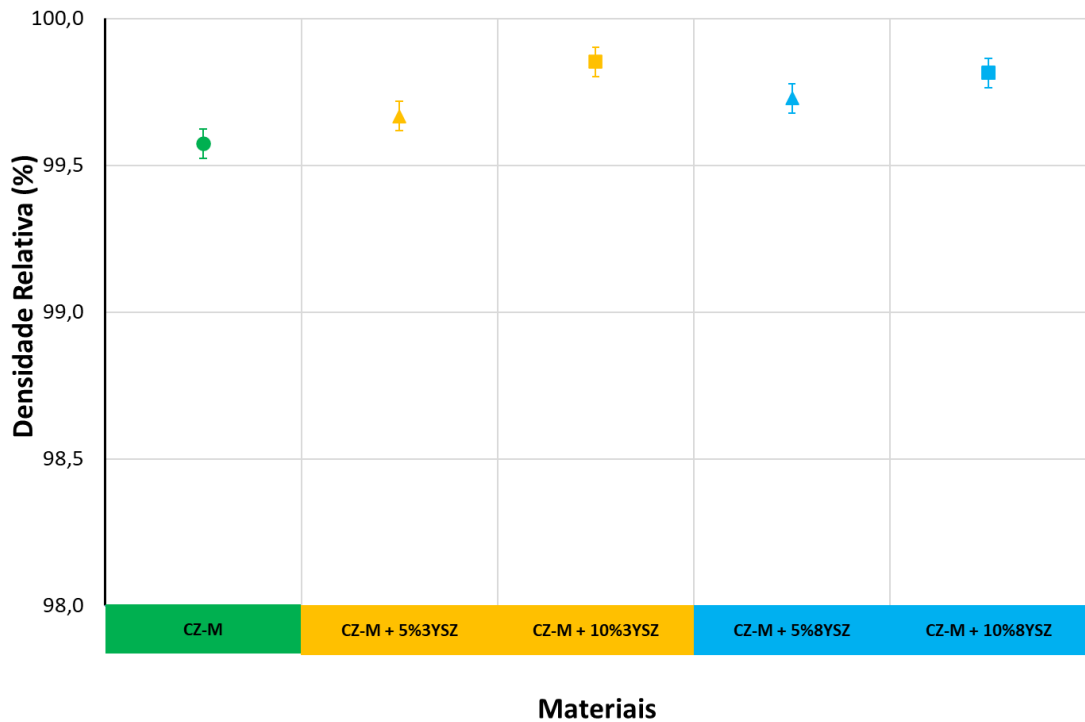


Figura 17- Evolução da densidade relativa das amostras

### 4.3 Propriedades mecânicas

A caracterização mecânica das cerâmicas centrou-se na realização dos ensaios descritos na secção 3.4. desde o módulo de elasticidade, módulo de rotura através do ensaio de flexão em 3 pontos, a dureza de *Vickers* e a tenacidade à fratura (ou resistência à propagação de fenda).

#### 4.3.1- Módulo de elasticidade

Os valores da figura 18, respeitante ao módulo de elasticidade, foram obtidos através do procedimento descrito na secção 3.4.1, seguindo a norma ASTM C1198-01. Da análise gráfica pode fazer-se uma fácil comparação entre os diferentes materiais.

O compósito CZ-M, a nossa composição de base, tem como referência valores de  $245 \pm 3$  GPa estes são semelhantes aos obtidos em outros trabalhos desenvolvidos pelo grupo de investigação [28]. O valor máximo para o desvio padrão foi de ~4%. Com a adição de 5% de 3YSZ observa-se uma diminuição do módulo de elasticidade de ~33% comprando o material de referência (CZ-M) com o material (CZ-M +5% 3YSZ).

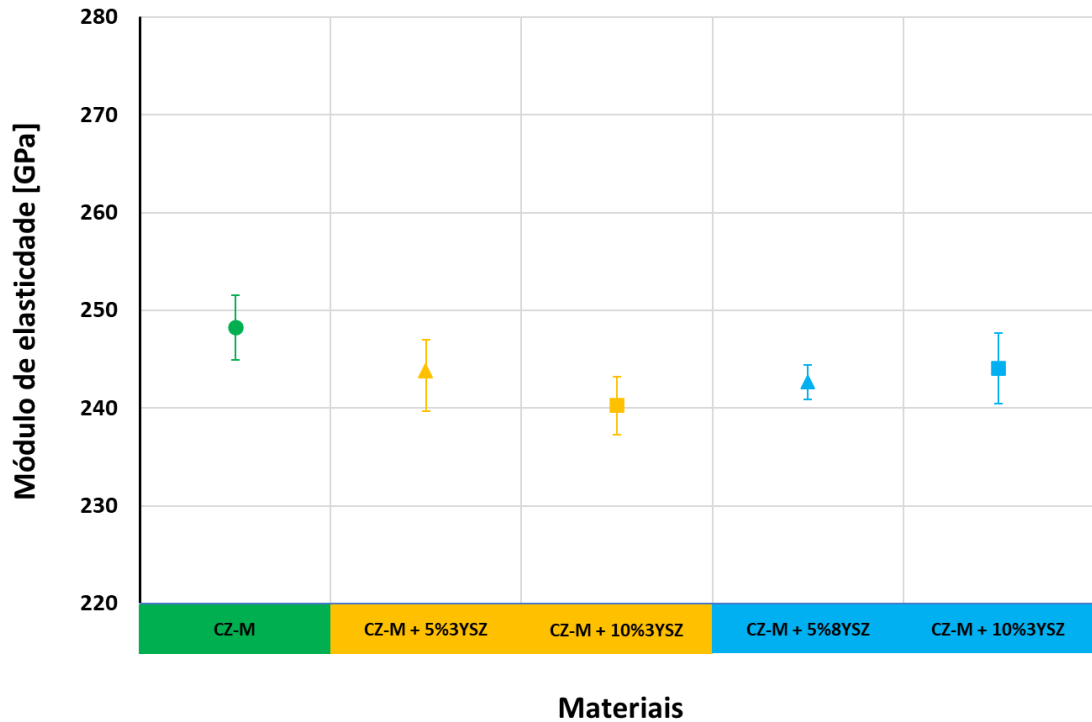


Figura 18- Evolução do módulo de elasticidade dos materiais estudados

Com a adição de 10% 3YSZ ainda se verifica um maior decréscimo. A justificação para a existência do decréscimo referente ao compósito CZ-M é pelo facto de o valor do módulo de elasticidade para uma zirconia estabilizada com ítria (3YSZ) ser aproximadamente 200 GPa (Tabela 7), e inferior ao de CZ-M que é de 245 GPa.

Com a adição de 8YSZ existe uma ligeira diminuição do módulo de elasticidade em relação ao material padrão (CZ-M) e um pequeno aumento em relação do material (CZ-M +10% 8YSZ) quando comparado com o material (CZ-M + 5% 8YSZ), mas esta diferença está dentro do desvio padrão, aproximadamente 4%.

Na tabela 12 faz-se uma análise sumária com maior detalhe os valores obtidos, com o respetivo desvio padrão.

Tabela 11- Comparação da evolução do ensaio do módulo de elasticidade

Material	Módulo de elasticidade [GPa]	Decréscimo [%]
CZ-M	248,2 ± 6,6	-
CZ-M + 5% 3YSZ	243,7 ± 8,1	1,8
CZ-M + 10% 3YSZ	240,2 ± 5,9	3,2
CZ-M + 5% 8YSZ	242,6 ± 3,5	2,2
CZ-M + 10% 8YSZ	244,0 ± 7,2	1,7

### 4.3.2- Módulo de rotura

O objetivo da realização do ensaio de flexão em 3 pontos é analisar a resistência mecânica dos materiais cerâmicos, isto é determinar a sua tensão última de fratura à flexão. O ensaio de módulo de rotura foi calculado segundo a norma ASTM C 1161 -02c, os valores foram calculados através da equação nº 9. Na figura 19 apresenta-se a comparação entre os módulos de rotura dos diferentes materiais estudados.

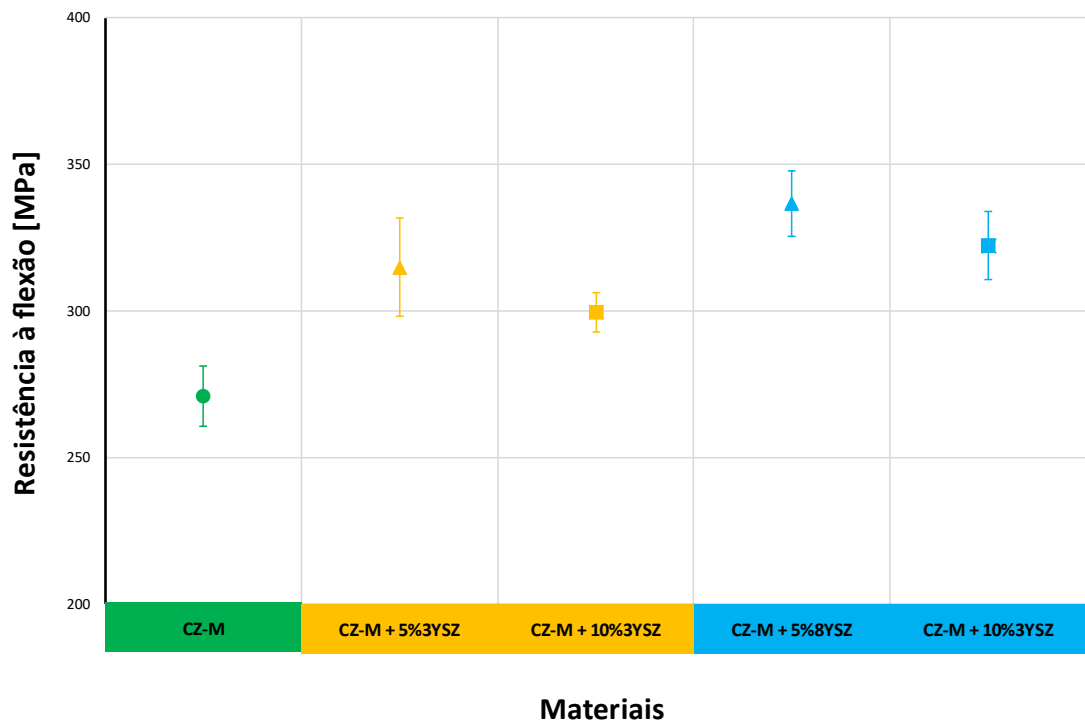


Figura 19- Comparação entre a resistência à flexão dos materiais estudados

O compósito CZ-M tem como referência valores no intervalo de 230 - 288 MPa, estes são semelhantes aos obtidos em outros trabalhos [28]. O valor máximo para o desvio padrão é de 10,6%. Este intervalo mais largo para os resultados explica-se pela possível existência de pequenos defeitos superficiais que podem dar início à propagação de fissuras cujo crescimento é responsável pelo dano catastrófico. Apesar do trabalho de polimento das faces das barras, a existência de pequenos defeitos, nomeadamente poros na superfície sujeita preferencialmente às forças de tração, são um acontecimento com alguma probabilidade estatística e de difícil eliminação total.

Com a adição de 5% de 3YSZ observa-se um elevado aumento da resistência à flexão de 270,8 MPa (para o material CZ-M) para 314,9 MPa (para o material CZ-M +5% 3YSZ). No entanto, com o aumento para 10% existe uma pequena diminuição na resistência. É provável que se verifique um aumento do número de defeitos que geram problemas microestruturais.

Com a adição de 8YSZ também há um aumento significativo relativamente CZ-M, mas comparativamente á adição de 5% 8YSZ para 10% 8YSZ verifica-se também uma diminuição da

resistência à flexão. Tal como anteriormente é possível afirmar que existiu um aumento de defeitos que provocam problemas nas microestruturas.

Em suma, os valores de resistência à flexão melhoraram significativamente com a adição de 5% de zirconia estabilizada com ítria, mas tal não acontece para uma adição de 10%. O valor máximo da resistência mecânica obtém-se para a composição (CZ-M + 5%8YSZ). A tabela 13 demonstra com mais detalhe a variação dos valores em função do material usado como referência (CZ-M).

Tabela 12- Comparação dos valores de resistência mecânica à flexão

<b>Material</b>	<b>Resistência à flexão [MPa]</b>	<b>Aumento [%]</b>
CZ-M	270,8 ± 20,5	-
CZ-M + 5%3YSZ	314,9 ± 33,5	16,3
CZ-M + 10%3YSZ	299,6 ± 13,1	10,6
CZ-M + 5%8YSZ	336,9 ± 22,3	24,4
CZ-M + 10%8YSZ	322,5 ± 23,4	19,1

### 4.3.3 Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica usada frequentemente nos materiais cerâmicos para avaliar a resistência ao desgaste, abrasão e atrito. Os valores obtidos na figura seguinte foram obtidos através do procedimento descrito na secção 3.4.3, seguindo a norma *ASTM C 1327-03*. O ensaio foi realizado aplicando uma força de 50 N durante 15 segundos e só foram aproveitadas as marcas válidas em acordo com a norma.

Para comparação dos resultados experimentais nos diferentes compósitos, foi feita a comparação como se ilustra na figura 20 e na tabela 14.

Os valores de dureza como se observa da análise do gráfico aumentaram com a adição de 5% e de 10% de Zirconia estabilizada com ítria. Em outros trabalhos, a composição com procedimento semelhante obteve-se para o compósito CZ-M valores semelhantes de 7,8 ± 0,2 GPa. Assim, os valores obtidos são próximos dos valores de outros trabalhos previamente realizados pelo grupo de investigação [28].

O valor máximo do desvio padrão é de 6,7%. Com a adição de 5% de 3YSZ observa-se um claro aumento da dureza de 8,3 GPa (CZ-M) para 8,9 GPa (material CZ-M +5% 3YSZ). Com a adição de 10% de 3YSZ ainda se verifica um maior aumento para 9,3 GPa (material CZ-M +5% 3YSZ). O aumento da dureza é explicado pela maior dureza da zirconia estabilizada com ítria. De acordo com o fabricante os materiais 3YSZ e 8YSZ tem dureza média de 12,3 GPa [26].

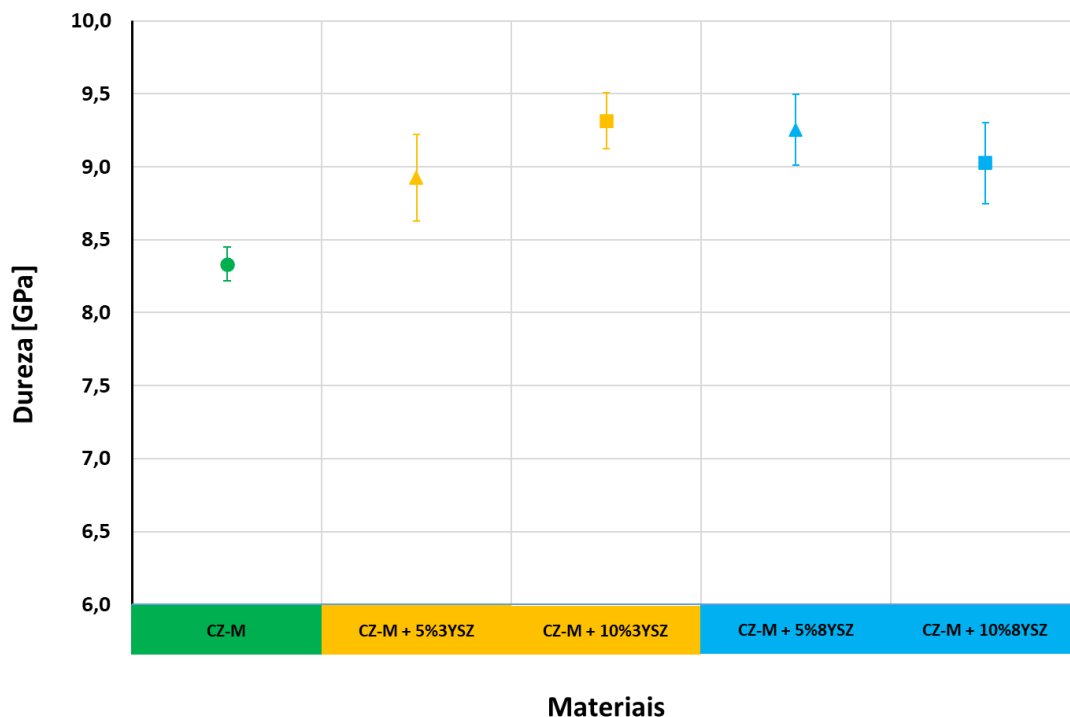


Figura 20- Dureza das amostras

Com a adição de 8YSZ também há um aumento de dureza (CZ-M +5%8YSZ para CZ-M +10%8YSZ), mas neste caso o aumento não foi tão considerável como com a adição de 3YSZ. Acresce que tal como na resistência à flexão com o aumento para 10% de 8YSZ também se observa uma diminuição da resistência em relação à adição de 5% de 8YSZ. Na tabela seguinte é visível, com maior detalhe, a evolução dos valores obtidos, com o respetivo desvio padrão.

Tabela 13- Valores do ensaio de dureza

Material	Dureza [GPa]	Aumento [%]
CZ-M	8,3 ± 0,2	-
CZ-M + 5%3YSZ	8,9 ± 0,6	7,2
CZ-M + 10%3YSZ	9,3 ± 0,4	12,0
CZ-M + 5%8YSZ	9,3 ± 0,5	12,0
CZ-M + 10%8YSZ	9,0 ± 0,6	8,4

#### 4.3.4 Tenacidade à fratura

Tal como os valores da dureza, os valores da tenacidade há fratura também foram calculados através da fórmula descrita na secção 3.4.3, os resultados obtidos são indicados na figura 21.

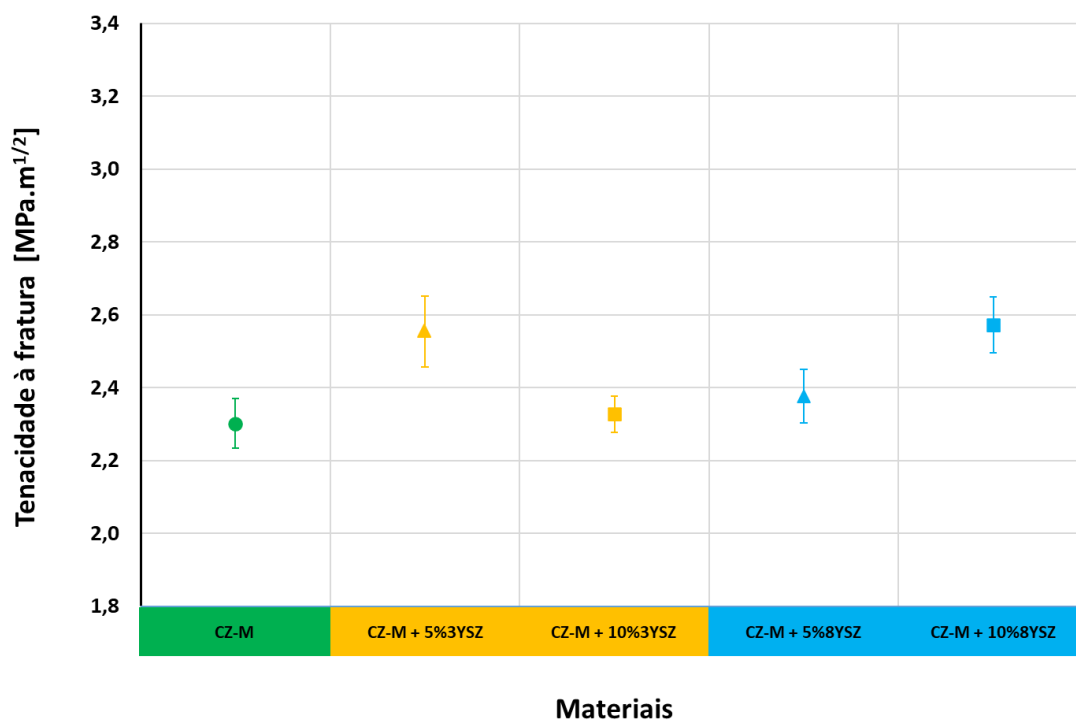


Figura 21- Tenacidade à fratura das amostras

A tenacidade à fratura caracteriza a capacidade de resistência de um material à propagação de fendas aquando da existência de um iniciador de fratura ou fissura. O compósito CZ-M tem como referência valores de 2,3 MPa.m<sup>1/2</sup>, estes são em acordo com os resultados obtidos em outros trabalhos do grupo de investigação 2,5 ± 0,2 MPa.m<sup>1/2</sup> [28]. O valor máximo para o desvio padrão é de 8,6%.

Na tabela 15 é visível com maior detalhe, a evolução dos valores obtidos, com o respetivo desvio padrão.

Tabela 14- Comparação dos valores da tenacidade à fratura.

Material	Tenacidade à fratura [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	Aumento [%]
CZ-M	2,30 ± 0,14	-
CZ-M + 5%3YSZ	2,55 ± 0,19	9,8
CZ-M + 10%3YSZ	2,33 ± 0,10	1,3
CZ-M + 5%8YSZ	2,38 ± 0,15	3,5
CZ-M + 10%8YSZ	2,57 ± 0,15	11,7

Com a adição de 5% de 3YSZ observa-se um claro aumento da tenacidade à fratura (CZ-M) para 2,55 (compósito CZ-M +5% 3YSZ). No entanto com o aumento para 10% à uma diminuição da resistência à fratura. É provável que se verifique um aumento do número de defeitos que geram problemas microestruturais. Com a adição de 8YSZ também há um aumento da tenacidade, mas

neste caso o aumento é gradual isto é não se observa uma diminuição da tenacidade com a adição de 5% e de 10% de 8YSZ.

## 4.4 Caracterização microestrutural

### 4.4.1 DRX

A figura 22 apresenta-se os espectrogramas obtidos na difração de raios X (DRX). Assim, observam-se as fases cristalinas presentes em cada um dos materiais fabricados. A identificação das fases é obtida pela comparação através dos cartões teóricos dos materiais puros. Estes cartões teóricos “guias” ou “padrões” são disponibilizados pela *JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards* e para os principais elementos constituintes da composição dos nossos materiais foram usados os seguintes: Zirconato de Cálcio (CZ), cartão #35-0790; Óxido de magnésio (MgO), cartão #71-1176; Zirconia cúbica ( $ZrO_2$ ), cartão #49-1642; Zirconia tetragonal ( $ZrO_2$ ), cartão #42-1164; Zirconia monoclinica ( $ZrO_2$ ), cartão #37-1484.

Para facilitar a análise no diagrama da figura 22 representam-se também os cartões teóricos e os principais picos (reflexos dos planos cristalinos correspondentes às diferentes fases) foram identificados com letras, nomeadamente: CZ –  $CaZrO_3$ , zirconato de cálcio; M – MgO, óxido de magnésio; cZr – zirconia cúbica; tZr – zirconia tetragonal; mZr – zirconia monoclinica.

Da análise detalhada da figura 22, observa-se que as fases cristalinas de zirconato de cálcio (CZ) estão presentes em todos os materiais. Os principais picos localizam-se nos ângulos ( $2\theta$ ) de  $22,2^\circ$ ,  $31,5^\circ$ ,  $45,2^\circ$ ,  $50,9^\circ$ ,  $65,8^\circ$  e  $74,8^\circ$ . O óxido de magnésio (MgO) também está presente em todos os materiais, principalmente nos ângulos ( $2\theta$ )  $42,9^\circ$  e  $62,2^\circ$ . Uma vez que tanto o zirconato de cálcio como o óxido de magnésio são as principais matérias-primas este resultado confirma apenas vem confirmar o que seria espetável.

A zirconia tetragonal (tZr), fase tetragonal da zirconia, está presente nos materiais com a adição de 3YSZ e 8YSZ, no entanto, observa-se um aumento da fase tetragonal da composição com a adição de 5% (de 3YSZ e 8YSZ) para a composição com a adição de 10% (3YSZ e 8YSZ).

A zirconia cúbica (cZr), fase cúbica da zirconia, também está presente nos materiais que na sua composição têm a adição de 3YSZ e 8YSZ. Também, neste caso com o aumento do teor de adição de 5 para 10% os picos aumentam, sinal indicador que há um aumento dessas fases nas referidas composições.

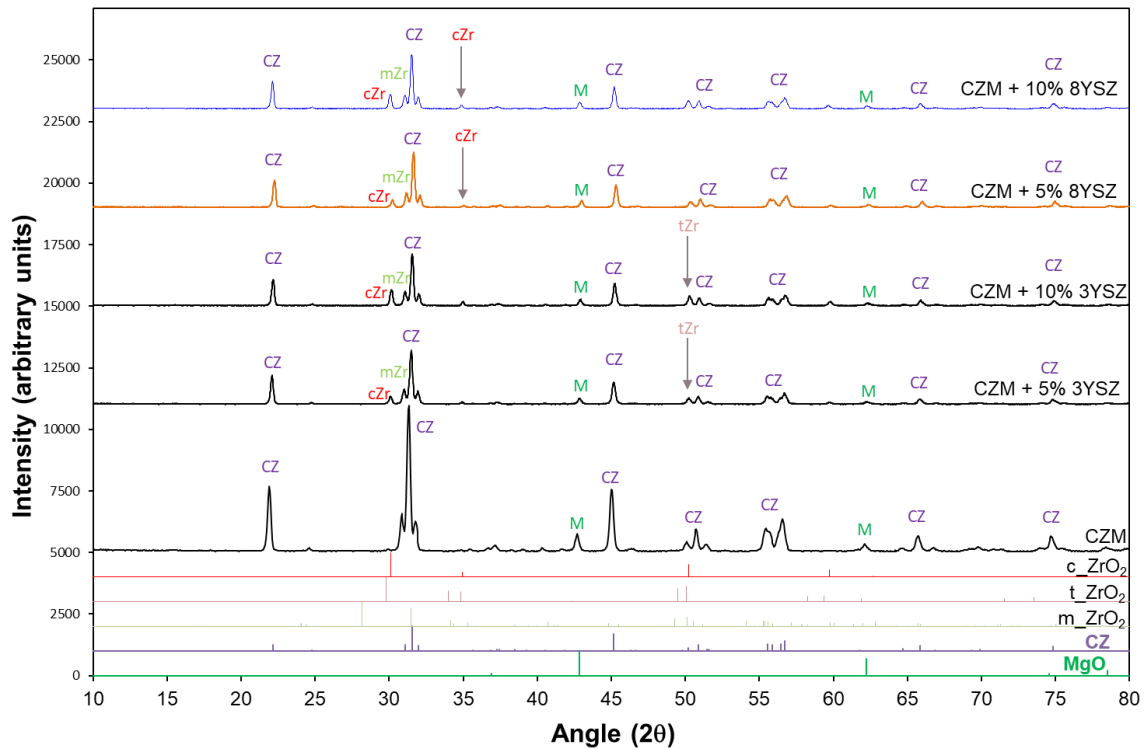


Figura 22- Comparação entre os difratogramas dos materiais estudados. Como auxílio à análise incorporaram-se também os cartões teóricos e as letras identificadoras dos picos (ângulos) correspondentes às diferentes fases: CZ –  $\text{CaZrO}_3$ , zirconato de cálcio; M –  $\text{MgO}$ , óxido de Magnésio; cZr – zirconia cúbica; tZr – zirconia tetragonal; mZr – zirconia monoclinica;

#### 4.4.2 Microestrutura

A análise da microestrutura permite visualizar os grãos das diferentes fases que constituem a composição dos materiais. As composições heterogêneas são constituídas por grãos de diferentes fases cristalinas e as suas propriedades macroscópicas podem ser quantificadas a partir da análise das propriedades individuais de cada uma das suas fases constituintes [19,30].

Nas figuras 23 e 24 são apresentadas as micrografias das microestruturas características dos materiais estudados: a) material de referência, antes de ser reforçado CZ-M; e materiais reforçados: b) CZ-M + 5% 3YSZ, c) CZ-M + 10% 3YSZ, d) CZ-M + 5% 8YSZ, e) CZ-M + 10% 8YSZ. A figura 23 com imagens de menor ampliação (2000x) o que permite uma visualização geral da distribuição dos grãos e a figura 24 com elevada ampliação (5000x) permite a observação em detalhes da forma e tamanho de grão bem como a definição das fronteiras entre grãos.

Da análise da figura 23 é visível que o processo de moagem e de sinterização foi realizado de forma eficiente, pois obteve-se uma dispersão homogênea dos grãos. Assim, os grãos de cor cinzento escuro são de  $\text{MgO}$ , os grãos de cor cinzento claro são de zirconato de cálcio e os grãos de cor branca são de zirconia estabilizada com ítria (3YSZ e 8YSZ). Observa-se que os poros são quase inexistentes, facto demonstrativo dos resultados obtidos para a porosidade aparente e elevada porosidade.

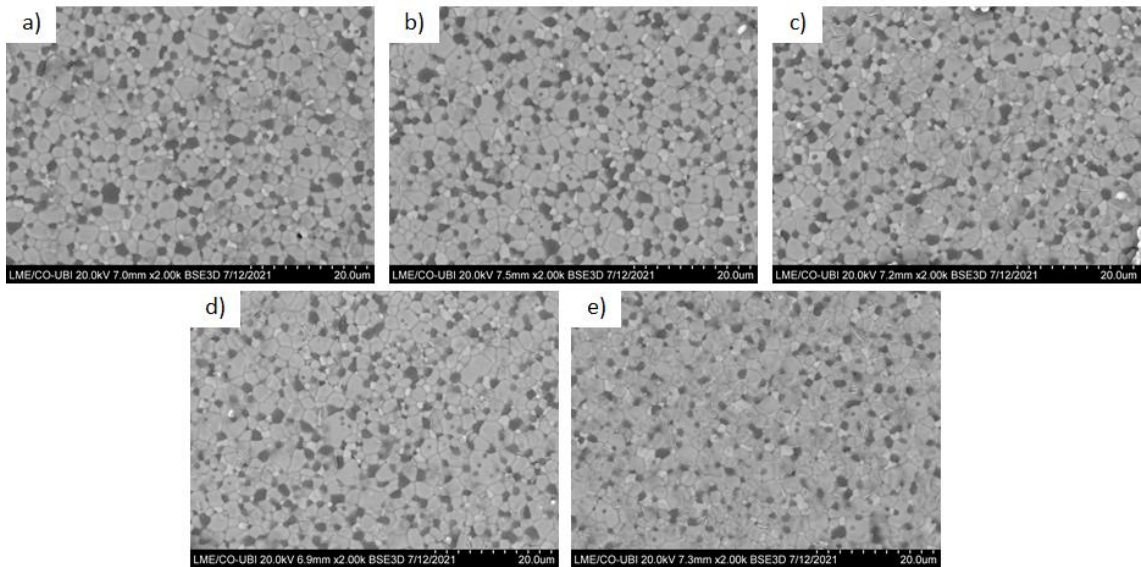


Figura 23- Microestruturas características dos materiais estudados: a) CZ-M, b) CZ-M + 5% 3YSZ, c) CZ-M + 10% 3YSZ, d) CZ-M + 5% 8YSZ, e) CZ-M + 10% 8YSZ. Ampliação de 2000x. Os grãos de cor cinzento escuro são de MgO, os grãos de cor cinzento claro são de zirconia e os grãos de cor branca são de zirconia estabilizada com ítria (3YSZ e 8YSZ).

Da análise da figura 24 observam-se que os grãos de cor branca (YSZ) têm dimensões muito inferiores aos grãos de zirconato de cálcio de magnésia. Da observação detalhada comparando as composições de com a adição de 5% e 10% (tanto de 3YSZ como de 8YSZ) não se observam defeitos (fissuras e/ou aglomerados) em número significativo que possam explicar a diferença de resultados de dureza e de resistência mecânica à fratura. Pelo que tal facto deverá ser objeto de futura compreensão.

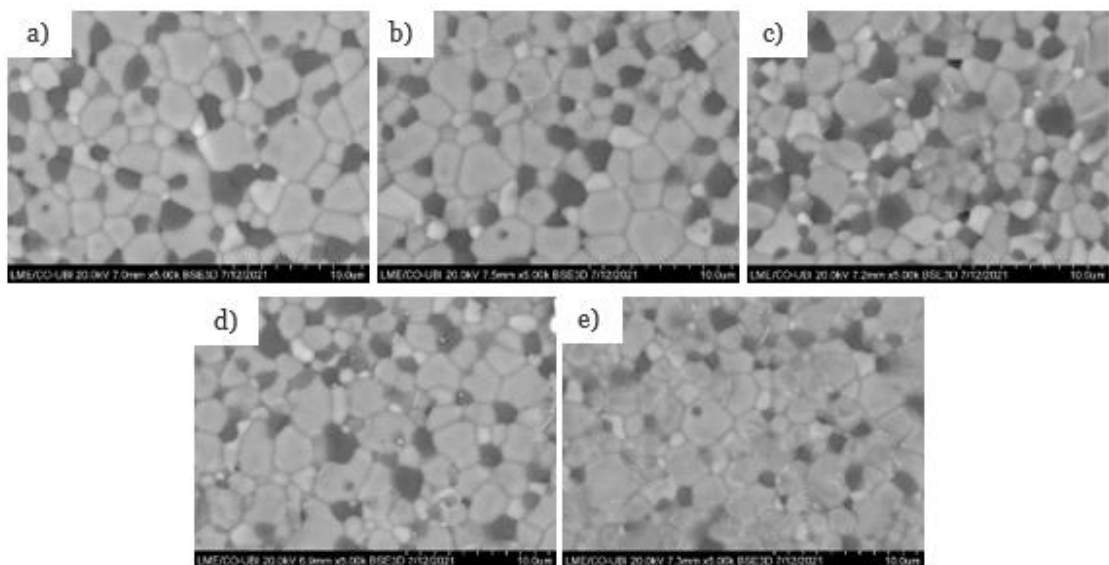


Figura 24- Microestruturas características dos materiais estudados: a) CZ-M, b) CZ-M + 5% 3YSZ, c) CZ-M + 10% 3YSZ, d) CZ-M + 5% 8YSZ, e) CZ-M + 10% 8YSZ. Ampliação de 5000x. Os grãos de cor cinzento escuro são de MgO, os grãos de cor cinzento claro são de zirconato de cálcio e os grãos de cor branca são de zirconia estabilizada com ítria (3YSZ e 8YSZ).

# Capítulo 5. Considerações finais

Este capítulo realça-se um sumário dos principais resultados em função dos objetivos que foram propostos para o desenvolvimento da dissertação, destaca-se as principais conclusões e faz-se uma proposta de trabalhos futuros.

## 5.1 Conclusões

O setor de engenharia está em constante desenvolvimento. O ramo automóvel é um desafio para as principais áreas de atividade: o fabrico de moldes, o fabrico de componentes e o fabrico de componentes para viaturas automóveis. As cerâmicas avançadas são essenciais na indústria, em particular quando os desafios implicam condições de serviço severas, como temperatura elevada, tensões elevadas, desgaste sem lubrificação, corrosão, erosão, etc [31, 32].

A melhoria de os constituintes de um motor, de um catalisador, e um sistema de travagem e de outros componentes como mancais, sedes de válvulas, difusores e bocais são exemplos de necessidades de materiais com maior resistência. Através da análise dos dados da literatura e dos ensaios realizados obtidos experimentalmente em trabalhos anteriores, verificou-se que o material CZ-M apresenta baixa condutividade térmica, baixa taxa de sinterização a temperaturas inferiores a 1500°C, no entanto o seu desempenho mecânico é apesar de tudo limitado quando comparado com outros materiais concorrentes [17,29,30].

Neste contexto a aplicação dos compósitos CZ-M + 3YSZ e CZ-M + 8YSZ para o fabrico de peças monolíticas ou como revestimento proporcionará um progresso na melhoria do desempenho mecânica do compósito CZ-M.

Ao longo desta dissertação tomou-se conhecimento dos principais materiais cerâmicos avançados usados na indústria, sua nomenclatura e propriedades típicas. Com a atividade experimental aprendeu-se as técnicas fundamentais para a compreensão de diagramas de fases, fabrico de materiais de zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) e magnésia (MgO) com diferentes teores de 3% mol YSZ e 8% mol YSZ; Aprendeu-se a caracterizar, de acordo com procedimentos normalizados diversas propriedades como a densidade aparente, porosidade, resistência mecânica à flexão em 3 pontos, dureza e tenacidade à fratura, entre outras.

Através da análise das imagens da microestrutura e DRX verificou-se uma moagem eficiente, onde a obtenção de partículas sub-micra permitiram obter materiais com grãos pequenos. Em todos os materiais com a adição de 3YSZ e 8YSZ é encontrada as fases cristalinas cúbica e tetragonal.

Fez-se uma análise propriedade a propriedades discutindo os resultados obtidos procurando justificar as respetivas tendências tendo em consideração materiais similares. Os materiais produzidos têm porosidades muito reduzidas, induzindo-se baixo número de defeitos, contribuindo desta forma para a melhoria do elevado desempenho mecânico. Como exemplos mais relevantes para ilustrar a melhoria de propriedades com a adição de 3YSZ e 8YSZ, tem-se:

- Na resistência à flexão um aumento de 16% (de 270 MPa para 315 MPa) com a adição de 5% de 3YSZ. Com a adição de 10% de 8YSZ o aumento da resistência à flexão é de 24% (de 270 MPa para 337 MPa).
- Na dureza um aumento de 12% com a adição de 10% de 3YSZ ou com a adição de 5% de 8YSZ.

## **5.2 Propostas de trabalhos futuros**

Através do domínio das metodologias desenvolvidas e dos resultados descritos nos capítulos anteriores é possível propor um conjunto de trabalhos futuros visando aprofundar o estudo dos materiais compósitos cerâmicos desenvolvido, em particular:

- Realizar ensaios complementares às presentes composições desenvolvidas, nomeadamente, uma análise às propriedades térmicas (coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica, difusividade térmica, etc); uma análise à resistência ao desgaste e coeficiente de atrito;
- Desenvolvimento e caracterização de novas amostras constituídas por substratos metálicos com as composições cerâmicas desenvolvidas como revestimento;
- Desenvolver um modelo computacional para simular propriedades, a partir da análise da microestrutura construir um método numérico baseado em elementos finitos de volumes representativos para minimizar o trabalho experimental no estudo de diversas propriedades e de composições com diferentes quantidades de elementos adicionais;
- Projeto, fabrico e caracterização de outros materiais cerâmicos com outras composições de interesse, por exemplo, através da adição de reforços de micro ou nano fibras.

## Referências bibliográficas

- [1] Boch P., Nièpce J. (2007). *Ceramic Materials Processes, Properties and Applications*. ISTE Ltd.
- [2] Green, D. J., Hannink, R. H. J., & Swain, M. v. (2018). Transformation Toughening of Ceramics. In *Transformation Toughening of Ceramics*. <https://doi.org/10.1201/9781351077408>
- [3] Falk, G. S., Rodriguez, A. L., Acchar, W., & Foletto, E. L. (2014). Impregnação de catalisadores em suporte de espuma cerâmica de alumina. *Ceramica*, 60 (353). <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000100015>
- [4] Vaz, E. (2013). *Aplicação De Revestimentos Cerâmicos Aderentes*. Técnico Lisboa
- [5] Molisani, A. L. (2017). Processamento, propriedades e aplicações das cerâmicas de nitreto de alumínio. *Ceramica*, 63 (368). <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633682147>
- [6] Superfícies, 2020. *Materiais Cerâmicos E Aplicações*. [online] Pt.slideshare.net. Available at: <<https://pt.slideshare.net/Engenharia.de.Superfícies/apresentacao-cic>> [Accessed 2 November 2020].
- [7] CL, R., 2020. *Cerâmica portuguesa: O Guia Definitivo | Conexão Lusófona*. [online] Conexão Lusófona. Available at: <<https://www.conexaolusofona.org/ceramica-portuguesa-o-guia-definitivo/>> [Accessed 1 November 2020].
- [8] *Olgunoz Berber, Y., 2016. SAO BENTO TRAIN STATION, PORTO, PORTUGAL. [image] Available at: <https://www.conexaolusofona.org/ceramica-portuguesa-o-guia-definitivo/> [Accessed 12 November 2020].*
- [9] Serena, S., Caballero, A., & Sainz, M. A. (2013). Analysis of the polymorphic transformation of nano- and microcrystalline zirconia doped with CaO and MgO during reaction-sintering process by neutron thermodiffraction. A thermodynamic approach. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(8). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.026>
- [10] Nunes-Pereira, J., Carneiro, P. M. C., Maceiras, A., Baudín, C., & Silva, A. P. (2020). Modelling of elastic modulus of CaZrO<sub>3</sub>-MgO composites using isotropic elastic and anisotropic models. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(15). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.050>
- [11] CeramTec, n.d. Os materiais cerâmicos tradicionais. [image] Available at: <<https://www.ceramtec.com.br/materiais-ceramicos/silicato-ceramica>, [Accessed 20 January 2021].
- [12] Molisani, A. L. (2017). Processamento, propriedades e aplicações das cerâmicas de nitreto de alumínio. *Ceramica*, 63(368). <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633682147>
- [13] Nascimento Á. (2015). *Sinterização de nitreto de silício por altas pressões e altas temperaturas* Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais do Centro de Ciencia Tecnológica da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
- [14] AZoM.com.2021. Propriedades: nitreto de boro (BN) – Propriedades e informações sobre o nitreto de boro. [online] Disponível em: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=75> [Accessed em 21 de abril de 2021].

- [15] AZoM.com.2021. Propriedades: carboneto de tungstênio (WC) – Propriedades e informações sobre o carboneto de tungstênio. [online] Disponível em: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1203> [Accessed em 21 de abril de 2021].
- [16] Rahmawati, F., Zuhri, N., Nugrahaningtyas, K. D., & Arifah, S. K. (2019). Yttria-stabilized zirconia (YSZ) film produced from an aqueous nano-YSZ slurry: Preparation and characterization. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.054>
- [17] Silva, A. P., Booth, F., Garrido, L., Aglietti, E., Pena, P., & Baudín, C. (2018). Young's modulus and hardness of multiphase CaZrO<sub>3</sub>-MgO ceramics by micro and nanoindentation. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(4). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.007>
- [18] Ghatee, M., Shariat, M. H., & Irvine, J. T. S. (2009). Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes. *Solid State Ionics*, 180(1). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.006>
- [19] Cao, X. Q., Vassen, R., & Stoeber, D. (2004). Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(1). [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
- [20] Vassen, R., Cao, X., Tietz, F., Basu, D., & Stöver, D. (2000). Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
- [21] Li, Q., Hao, X., Gui, Y., Qiu, H., Ling, Y., Zheng, H., Omran, M., Gao, L., Chen, J., & Chen, G. (2021). Controlled sintering and phase transformation of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal material. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.139>
- [22] Ghatee, M., Shariat, M. H., & Irvine, J. T. S. (2009). Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes. *Solid State Ionics*, 180(1). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.006>
- [23] Sharma, R. K., & Djurado, E. (2018). An efficient hierarchical nanostructured Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> electrode for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(23). <https://doi.org/10.1039/c8ta00190a>
- [24] Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., & Santa Maria, L. C. de. (2003). Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros*, 13(1). <https://doi.org/10.1590/s0104-14282003000100005>
- [25] Notícias Automotivas, 2021. Catalisador: pra que serve? Do que é feito? (Posso tirar?). [image] Available at: <<https://www.noticiasautomotivas.com.br/catalisador-para-que-serve/>> [Accessed 2 April 2021].
- [26] Brochure of Tosoh Yttria-stabilized Zirconia (YSZ, Tosoh Corporation, Advanced Ceramics Department, Tokyo 105-8623, Japan.
- [27] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (9) (1981) 533–538.
- [28] Nunes-Pereira, J., Carneiro, P. M. C., Maceiras, A., Baudín, C., & Silva, A. P. (2020). Modelling of elastic modulus of CaZrO<sub>3</sub>-MgO composites using isotropic elastic and anisotropic

- models. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(15).  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.050>
- [29] F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, A. Silva, P. Pena, C. Baudín, CaZrO<sub>3</sub>-MgO structural ceramics obtained by reaction sintering of dolomite-zirconia mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (10) (2016) 2611–2626.
- [30] Pedro M.C. Carneiro, *Journal of the European Ceramic Society*,  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.044>.
- [31] Bianchi, E. C., Aguiar, P. R., Silva, E. J. da, Silva Jr., C. E. da, & Fortulan, C. A. (2003). Advanced ceramics: evaluation of the ground surface. *Cerâmica*, 49(311).  
<https://doi.org/10.1590/s0366-69132003000300012>
- [32] R. C. O. Romano, V.C. Pandolfelli. (2006) Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma Production and properties of porous ceramics obtained by foam addition technique. *Cerâmica*, 52 (322).