



Departamento de
Engenharia Electromecânica

Relatório sobre a lição subordinada ao tema:

DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE EM CERÂMICAS MULTIFÁSICAS

Abílio Manuel Pereira da Silva

Provas de Agregação em Engenharia Mecânica

*Documento em acordo com a alínea c) do nº 2 do artigo 8º do decreto-lei 239/2007 de
19 de junho*

Covilhã, Agosto de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a colaboração da Dra. Carmen Baudín, Dra. Pilar Pena, Dr. Fernando Booth e Dra. Ana Paula Gomes.

Agradeço o apoio concedido pelo “*JECS Trust*” (Contrato: 2015 97) que permitiu o desenvolvimento deste trabalho como parte do projeto: “*New structural heterogeneous ceramic materials for severe conditions of service*” enquadrado na visita ao *Instituto de Cerámica e Vidrio* (ICV/CSIC), Madrid, Espanha.

Agradeço as condições laboratoriais disponibilizadas pelo *Instituto de Cerámica e Vidrio* (ICV/CSIC), Madrid, Espanha; C-MAST (*Centre for Mechanical and Aerospace Science and Technologies*) (unidade nº 151 da FCT, POCI-01-0145-FEDER-007718); Universidade da Beira Interior.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	iii
ÍNDICE	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
NOMENCLATURA	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Formulação do problema.....	3
1.3 Nano indentação.....	3
1.4 Valores de dureza e módulo de elasticidade da literatura	8
2. MATERIAIS	10
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	13
4. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS	16
5. PROPRIEDADES DAS FASES CONSTITUINTES	20
6. PROPRIEDADES DA CERÂMICA MULTIFÁSICA	25
7. BIBLIOGRAFIA.....	27
ANEXO I – Termos comuns na análise de impressões residuais	31
ANEXO II – Geometrias e características de diversos indentadores	32

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Curva força versus deslocamento (profundidade) durante um ciclo de indentação. 4
- Figura 2: Esquema da impressão na superfície do material durante o processo de carga e descarga.
..... 5
- Figura 3: Esquema com a geometria dos indentadores de Berkovich (a), Vickers (b) e exemplo de sistema de nano indentação (c), adaptado de [30]. 7
- Figura 4: Diagrama de fases binário ZrO_2 -CaO (a). Diagrama de fases ternário ZrO_2 -CaO-MgO (b). Diagrama de fases quaternário ZrO_2 -CaO-MgO-SiO₂ (c) [9,10]. 10
- Figura 5: Microestrutura típica do compósito de elevada pureza (DBZ). Imagem obtida por SEM onde se observa como principais fases $CaZrO_3$, MgO e c- ZrO_2 11
- Figura 6: Microestrutura típica do compósito de média pureza (DNZ). Imagem obtida por SEM onde se observa como principais fases $CaZrO_3$, MgO, c- ZrO_2 e $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ 12
- Figura 7: Exemplo do procedimento usado para identificar as indentações na microestrutura dos materiais. Matriz de 3 x 3 indentações de Berkovich (distância de 20 μ m) na superfície de uma amostra de DBZ. a) Imagem AFM com uma impressão macro e oito nano. b) Imagem SEM correspondente com a localização das marcas da figura (a). c) Imagem AFM da zirconia industrial estabilizada com Ca, com uma nano indentação. 14
- Figura 8: Indentações Vickers típicas (100 N, 15s) observadas em SEM. Observam-se a propagação de fissuras a partir dos vértices. a) Material DBZ com fissuras nos vértices; b) Material DNZ com arranque de material e fissuras nos vértices. 16
- Figura 9: Micrografia SEM das indentações de Berkovich para maior carga (500 mN, 10s). a) Impressão residual típica no material DBZ sobre uma fração representativa da microestrutura. b) Impressão residual típica no material DNZ com grãos parcialmente “pisados”. c) Curvas de carga (P) versus profundidade (h) típicas para os dois materiais. 18
- Figura 10: Imagens SEM característicos das nano indentações de Berkovich (6 mN, 10s). Impressões residuais correspondentes às curvas P-h usadas para determinar as propriedades das fases individuais apresentadas na figura 11. a) c- ZrO_2 . b) $CaZrO_3$. c) MgO. 21
- Figura 11: Resultados típicos das nano indentações de Berkovich (6 mN, 10s). Curvas de carga versus profundidade usadas para determinar as propriedades individuais das diferentes fases mostradas na figura 10 e na amostra industrial ZrO_2 estabilizada com Ca. 22

Figura 12: Resumo dos valores calculados de E e H para as impressões residuais identificadas, indicando a fase correspondente. a) Material DBZ. b) Material DNZ.	23
Figura 13: Representações esquemáticas de impressões residuais de indentações de Berkovich. a) Ocorrência de “pile-up”. b) Não há ocorrência de “pile-up” nem de “sink-in”. c) Ocorrência de “sink-in” suave. d) Ocorrência de “sink-in” excessivo [54].....	31
Figura 14: Indentador piramidal de três lados com ponta afiada.	32
Figura 15: Indentador piramidal de quatro lados com ponta (vértice) afiado.	32
Figura 16: Indentadores de quatro lados com pontas planas e/ou arredondadas.	32
Figura 17: Indentadores em cunha.	33
Figura 18: Indentadores de geometria cilíndrica com ponta cônica afiada, plana ou arredondada.	33
Figura 19: Indentadores de ponta cônica afiada, plana ou arredondada.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mecânicas (H e E) das principais fases constituintes dos materiais estudados.....	9
Tabela 2: Dureza e módulo de elasticidade dos materiais multifásicos DBZ e DNZ.	17
Tabela 3: Dureza e módulo de elasticidade das fases individuais.....	20
Tabela 4: Valores das fases usados para o cálculo das propriedades (H e E) das cerâmicas multifásicas.	25
Tabela 5: Valores das propriedades (H e E) das cerâmicas multifásicas.	26

NOMENCLATURA

A	área de contacto
AFM	microscópio de força atómica (<i>atomic force microscopy</i>)
Al ₂ O ₃	alumina (óxido de alumínio)
Ca	cálcio
CaO	cálcia (óxido de cálcio)
CaZrO ₃ , CZ	zirconato de cálcio
d ₅₀	diâmetro de partícula correspondente a 50% do tamanho da distribuição
DB	dolomita de maior pureza
DBZ	cerâmica multifásica (compósito) de elevada pureza
DN	dolomita com média purezas
DNZ	cerâmica multifásica (compósito) de média pureza
E	módulo de elasticidade (<i>Young modulus</i>)
EBC's	revestimentos de barreiras ambientais (<i>environmental barrier coatings</i>)
EDX	espectroscopia de raios X por dispersão de energia (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
E _r	módulo de elasticidade reduzido
<i>f</i>	fração volumétrica da fase
h	deslocamento
H	dureza
h _f	profundidade da impressão residual após remoção da força
h _{max}	deslocamento máximo
<i>i</i>	fase constituinte
ISE	efeito de tamanho de indentação (<i>indentation size effect</i>)
K	condutividade térmica
MgO	magnésia (óxido de magnésio)
mol%	percentagem molar (ou volumétrica, vol.%)
P	força
P _{max}	força máxima
S	rigidez da descarga elástica
SEM	microscópio eletrónico de varrimento (<i>Scanning electron microscopy</i>)
SiO ₂	sílica (óxido de silício)
SPS	<i>Spark plasma sintering</i>
TBC's	revestimentos de barreiras térmicas (<i>thermal barrier coatings</i>)
wt. %	percentagem em peso (mássica)

Y_2O_3	íttria (óxido de ítrio)
YFSZ	zirconia totalmente estabilizada de ítria
YSZ	zirconia estabilizada com ítria
ZrO_2	zirconia (óxido de zircónio)
α	coeficiente de expansão térmica
β	constante igual a 1,034 para um indentador de <i>Berkovich</i>
ϕ	diâmetro médio (tamanho)
ϵ	constante de indentação dependente da geometria do indentador
ν	coeficiente de <i>Poisson</i> do material

1. INTRODUÇÃO

O projeto bem sucedido de materiais cerâmicos multifásicos requer uma abordagem integrada, considerando de que forma é que as propriedades individuais das fases constituintes influenciam o comportamento global do material. Determinando os valores da dureza e do módulo de elasticidade das fases constituintes de dois compósitos por nano indentação pode analisar-se a sua natureza independente e se a sua contribuição está em acordo com a estimativa simplificada da “regra de mistura de fases”.

1.1 Enquadramento

Os materiais bioinspirados nos diferentes sistemas que a natureza por proporciona (osso, madeira, carapaças, etc) tem promovido o desenvolvido de materiais compósitos. Esta abordagem tem favorecido os materiais multifásicos em detrimento dos materiais de uma única fase. Os exemplos clássicos são os materiais poliméricos reforçados por sistemas de fibras em que o material compósito resultante possui propriedades superiores à matriz polimérica contínua e às fibras de reforço.

Neste sentido, uma melhoria considerável nas propriedades de uma cerâmica técnica também pode ser alcançada combinando dois ou mais componentes para obter compósitos cerâmicos-cerâmicos. Como exemplos, no campo das cerâmicas avançadas para condições severas de serviço, os materiais compósitos são amplamente utilizados como ferramentas de corte [1] e estão em desenvolvimento para revestimentos de barreiras térmicas e ambientais (TBC's e EBC's) [2,3], devido à sua excelente estabilidade térmica e química, juntamente com elevada resistência ao desgaste.

No entanto, as cerâmicas multifásicas mais conhecidas para ambientes severos são refratárias. Esta família de cerâmica é responsável pelo sucesso das indústrias essenciais ligadas ao processamento de alta temperatura, como fábricas de vidro, cimentos, estações termelétricas e fundições [4,5].

Em particular, os refratários baseados em óxidos, como os de mulite, corundo ou zirconia com composições descritas por sistemas multifásicos ternários $Al_2O_3-SiO_2-XO$ ($X= Mg, Ca$), $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$, $Al_2O_3-CaO-MgO$ e $ZrO_2-CaO-MgO$ são exemplos tradicionais [4-9]. Adicionalmente, composições mais complexas nos sistemas quaternários $Al_2O_3-SiO_2-MgO-CaO$ ou $Al_2O_3-SiO_2-MgO-ZrO_2$ também são usuais [7]. O projeto de uma cerâmica multifásica requer uma abordagem integrada que leve em consideração a constituição das fases de equilíbrio e a forma como as propriedades das fases constituintes afetam o comportamento global do material.

O desenvolvimento de novas cerâmicas multifásicas para aplicações estruturais de elevada responsabilidade, baseadas em óxidos e com composições inspiradas em refratários, justifica-se devido à possibilidade de sinterização em atmosfera oxidante. Consequentemente, mais fáceis de implementar em ambiente industrial e mais económicas.

A escolha do sistema ternário ZrO_2 -MgO-CaO deve-se à elevada temperatura do seu ponto eutético, 1982 °C [8,9]. Assim, recorrendo a este sistema, projetou-se duas composições de cerâmicas multifásicas de acordo com o procedimento descrito na seção 2 [10-12]. O composto $CaZrO_3$ (zirconato de cálcio) também apresenta a vantagem de ter um coeficiente de expansão térmica cristalina médio (α entre 298 e 1675 K $\approx 10,4 \times 10^{-6} K^{-1}$) [13] e condutividade térmica $K \approx 2-2,2 Wm^{-1}K^{-1}$, de 500 a 1500 K [14], ambos semelhantes à zirconia totalmente estabilizada de ítria (YFSZ), $0,08 x (Y_2O_3) + 0,92 x (ZrO_2)$ (8YZS, com um coeficiente de expansão térmica entre 300 e 1000 °C, $\alpha \approx 10 \times 10^{-6} °C^{-1}$ [15], $K \approx 2-2,3 Wm^{-1}K^{-1}$, de 300 a 1500 K [16]). Desta forma, os materiais baseados em $CaZrO_3$ (CZ) podem ser propostos como substitutos do YFSZ em aplicações estruturais de elevada responsabilidade. Na verdade, o $CaZrO_3$ já foi proposto como candidato potencial para revestimentos de barreira térmica (TBC's) [17,18].

A zirconia totalmente estabilizada com CaO apresenta um coeficiente de expansão térmico, $\alpha \approx 6 \times 10^{-6} K^{-1}$, entre 273 e 1275 K [19], e condutividade térmica $K \approx 2-2,2 Wm^{-1}K^{-1}$, entre 500 a 1500 K [14]) semelhante à YFSZ. Já a MgO apresenta um coeficiente de expansão térmica e uma condutividade maior do que CZ e YFSZ ($\alpha \approx 13,5 \times 10^{-6} K^{-1}$, entre 25-1000 °C [20]), $K \approx 8,1-29,4 Wm^{-1}K^{-1}$, entre 400 a 1300 K [21]). Portanto, os compósitos CZ-YFSZ-MgO também serão bons candidatos para revestimentos como as TBC's, com um comportamento ainda melhor no que respeita à compatibilidade da expansão térmica com metais.

Em princípio, as propriedades macroscópicas de uma cerâmica multifásica dependerão das propriedades individuais das fases constituintes e da sua distribuição na microestrutura - fração volumétrica, tamanho de partícula, forma, orientação e localização - juntamente com as características dos limites de grãos e a porosidade. Além disso, as propriedades finais também podem depender de tensões residuais desenvolvidas durante o arrefecimento a partir da temperatura de sinterização devido às diferenças de expansão térmica de grãos individuais.

Os modelos micro mecânicos visam prever as propriedades macroscópicas efetivas de materiais heterogêneos a partir do conhecimento das características de seus diversos constituintes micro estruturais. Neste sentido, a determinação das propriedades intrínsecas de cada fase em materiais multifásicos é necessária para o desenvolvimento e otimização de novos materiais.

Vários compósitos macroscopicamente homogêneos e isotrópicos são constituídos por materiais com fases que não podem ser individualmente caracterizadas *ex situ*, os exemplos mais estudados de tais fases são hidratos de silicato de cálcio em materiais cimentícios [22] e hidroxiapatita no osso [23]. Do mesmo modo, compósitos anisotrópicos heterogêneos, como

materiais revestidos ou em camadas, apresentam um problema semelhante, sendo os filmes finos um claro exemplo desse comportamento [24].

Além disso, mesmo para as fases cujas propriedades podem ser determinadas em amostras em *bulk*, as suas propriedades quando incluídas num compósito são muitas vezes diferentes das propriedades do material global (*bulk*) [25-27]. Assim, em muitos casos evita-se o teste mecânico convencional de grandes espécimes representativos por forma a deduzir sua contribuição das fases constituintes para o comportamento geral do compósito.

A avaliação das propriedades elásticas e a dureza *in situ* das fases constituintes dos compósitos envolvem medições em pequenos volumes, o que, em princípio, pode ser realizado por testes de nano indentação instrumentados. As propriedades locais dos materiais são determinadas monitorizando a profundidade de penetração de uma ponta de indentação de geometria definida em função da carga aplicada.

1.2 Formulação do problema

O problema proposto consiste em elucidar se a contribuição de cada fase para propriedades como a dureza e o módulo de elasticidade em compósitos cerâmicos multifásicos $\text{CaZrO}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ podem ser estimados com base em modelos simples como a “regra das misturas” ou se existem outros fatores para levar em consideração tais como o tamanho, a forma e os limites de grão.

Assim, as propriedades de dois materiais previamente desenvolvidos [10-12], com as mesmas fases principais (CaZrO_3 , MgO e $c\text{-ZrO}_2$), mas em diferentes frações volumétricas e tamanho de grão foram analisadas de modo a cumprir as seguintes tarefas:

- i) Determinar a dureza de cada material usando macro indentação;
- ii) Determinar a dureza e o módulo de elasticidade de cada uma das fases principais por nano indentação;
- iii) Verificar a independência das fases constituintes face aos dois materiais e comparar os resultados obtidos com os descritos na literatura;
- iv) Determinar a contribuição esperada de cada uma das fases para as propriedades da cerâmica multifásica (compósito).

1.3 Nano indentação

O método de *Oliver e Pahr* [28,29] foi desenvolvido para medir a dureza e o módulo de elasticidade de um material sujeito a um ensaio de indentação de força versus deslocamento obtidos durante um ciclo de carga e descarga. Embora o método tenha sido originalmente destinado a aplicação de indentadores prismáticos de pontas afiadas, como a pirâmide triangular

de *Berkovich*, o método também pode ser extrapolado para indentadores com geometria axi-simétricos como é o caso da esfera.

Na figura 1 apresenta-se um esquema da evolução da curva versus deslocamento (ou profundidade) durante um ciclo de indentação de carga e descarga. Onde “P” é a força, “h” o deslocamento relativo em relação à superfície não deformada.

O método considera que a deformação durante a aplicação da força é de natureza elástica e plástica à medida que a impressão da indentação se forma. Durante a descarga, presume-se que apenas a deformação elástica é recuperada. Aliás, é a natureza elástica da curva de descarga que facilita a análise. Assim, o método não se aplica aos materiais com deformação plástica reversível.

As grandezas fundamentais determinadas a partir das curvas P-h são a força máxima (P_{max}), o deslocamento máximo (h_{max}), a rigidez da descarga elástica (S), definida como a inclinação da parte superior da curva de descarga, isto é, durante o primeiro estágio de remoção da força, também chamada de rigidez do contato ($S = dP/dh$), e a profundidade da impressão residual após remoção da força (h_f).

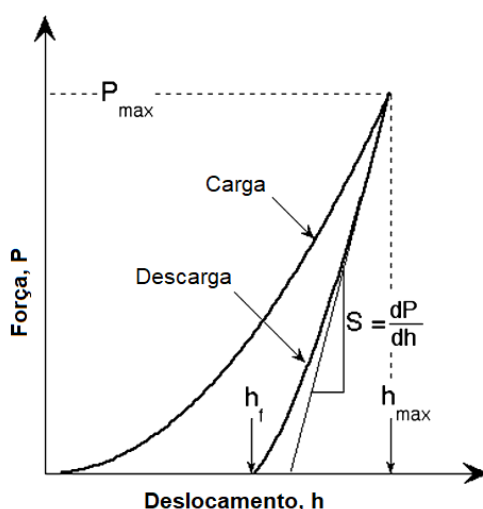


Figura 1: Curva força versus deslocamento (profundidade) durante um ciclo de indentação.

Experimentalmente verifica-se que a curva de descarga (remoção da força de indentação) não é linear, sendo descrita por uma lei de potências cujas constantes dependem da geometria do indentador e do material a testar.

A determinação da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) baseia-se na recuperação elástica do material durante o processo de remoção da força (descarga) ilustrada esquematicamente na figura 2. Assumindo que o comportamento do indentador de *Berkovich* pode ser modelado por um indentador cônico com um ângulo semi-incluído $\phi = 70,3^\circ$, pressupõe-se que a periferia de contato do indentador penetra no material e que pode ser descrita através de uma geometria simples representada num semi espaço elástico plano rígido.

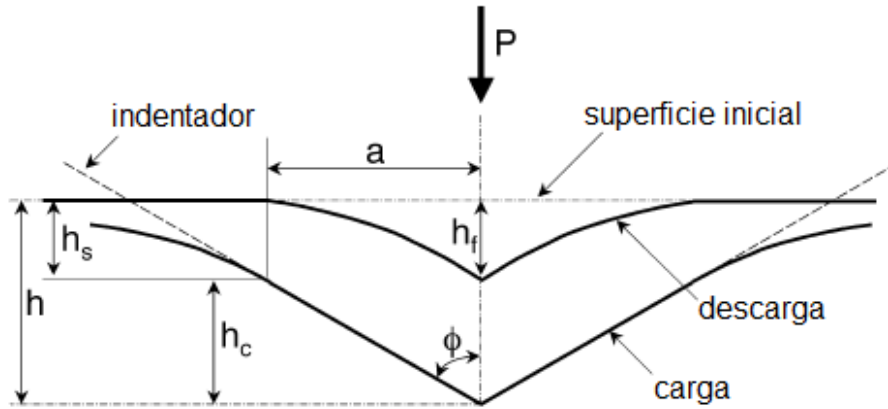


Figura 2: Esquema da impressão na superfície do material durante o processo de carga e descarga.

Esta suposição limita a aplicabilidade do método, não sendo sensível aos fenómenos de “*pile-up*” correspondentes à acumulação de material na periferia da superfície de contacto (recomenda-se a visualização do anexo I para consolidação da terminologia). Assim, se o fenómeno de “*pile-up*” é insignificante, os modelos elásticos mostram que a profundidade do material afundado (“*sink-in*”), h_s é dada pela equação (1).

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (1)$$

onde ϵ é uma constante que depende do tipo de indutor que assume o valor de 0,72 para um indutor de geometria cónica, 0,75 para um paraboloide de revolução (esfera aquando de profundidades reduzidas) e 1,0 para indutores planos.

Da análise da figura 2 observa-se que a relação entre as profundidades de penetração durante a aplicação da força é dada pela equação (2).

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (2)$$

Substituindo a equação (1) na equação (2) obtém-se a equação (3).

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3)$$

Assim, considerando a extrapolação da figura e, de uma área projetada (ou transversal) para figura tridimensional obtém-se a área de contato em redor do indutor. Esta, também é dependente da geometria do indutor e deve ser cuidadosamente calibrada através de ensaios

independentes. Mesmo pequenos arredondamentos junto à ponta dum indentador de *Berkovich* podem ser bastante comprometedores para os resultados.

O procedimento de calibração da conformidade da área de contacto e da complacência da máquina para um indentador de *Berkovich* baseia-se na indentação de padrões de sílica fundida usando a medição em rigidez contínua. A sílica fundida é escolhida por diversas razões, destacando-se o facto de não ser sensível ao fenómeno de “*pile-up*” devido à sua reduzida relação entre E/H.

Durante a calibração em rigidez contínua vários parâmetros podem ser controlados e medidos. De entre estes destacam-se a carga harmónica (a amplitude de oscilação no sinal da força), o deslocamento harmónico (a amplitude da oscilação no sinal de deslocamento), a frequência harmónica (a frequência da oscilação), o ângulo de fase (o deslocamento de fase angular entre as ondas de força e deslocamento), e a rigidez harmónica (que é derivada dos demais parâmetros). Os testes em rigidez constante (dP/dt)/P também têm a vantagem de produzir uma taxa de deformação de indentação constante (dh/dt)/h, desde que a dureza não seja função da profundidade.

Uma vez determinada a área de contacto (A) a dureza (H) pode ser calculada através da equação (4).

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (4)$$

Para um indentador assimétrico a relação entre o módulo de *Young* reduzido (E_r) e o módulo de *Young* efetivo da amostra (E_s) pode ser expressa pela equação (5). Assim, o módulo de elasticidade efetivo leva em consideração o fato de que os deslocamentos elásticos ocorrerem tanto na amostra como no indentador.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (5)$$

onde $E_i = 1140$ GPa and $\nu_i = 0,07$ é o módulo de elasticidade e o coeficiente de *Poisson* para um indentador de diamante. Na ausência de dados mais fidedignos é usual considerar-se o coeficiente de *Poisson* para uma cerâmica densa $\nu_s = 0,25$.

O módulo de elasticidade reduzido pode ser determinado através da equação (6).

$$E_r = \frac{1}{\beta} * \frac{\sqrt{\pi}}{2} * \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (6)$$

onde “ β ” é uma constante igual a 1,034 para um indentador de *Berkovich*, “S” é a rigidez do contacto ($S = dP/dh$) e “A” a área de contacto.

Assim, o módulo de elasticidade ou de *Young* (E) geralmente é obtido experimentalmente a partir da região inicial da curva descarga e a dureza é calculada diretamente a partir dos parâmetros de ajuste da curva empregando o método de *Oliver-Pharr* [29].

Já foi referido o uso do indentador de *Berkovich* pois este é o mais comum em ensaios de nano indentação, no entanto há um número considerável de outros indentadores caracterizados por diversas geometrias: -piramidal de três lados com ponta afiada (onde se enquadra o de *Berkovich*, Figura 3a); -piramidal de quatro lados com ponta afiada (onde se enquadra o de *Vickers*, Figura 3b); -de quatro lados com pontas planas e arredondadas; -em cunha; -cilíndrico de ponta cônica afiada, plana ou arredondada; cônico de ponta afiada, plana ou arredondada. No anexo II faz-se um resumo das geometrias e características de um diverso número de indentadores. Na figura 3c apresenta-se um exemplo de um sistema de nano indentação.

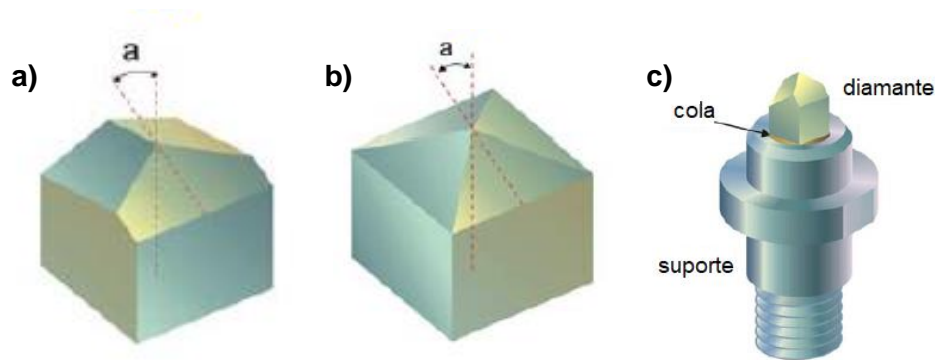


Figura 3: Esquema com a geometria dos indentadores de *Berkovich* (a), *Vickers* (b) e exemplo de sistema de nano indentação (c), adaptado de [30].

São muitos os exemplos de trabalhos de caracterização de propriedades singulares de materiais cerâmicos com a aplicação da metodologia baseada nas curvas de carga-descarga [22-27,31-38]. Inicialmente, o método foi aplicado na caracterização de filmes finos de espessura conhecida. Em alguns casos, as propriedades de filme fino são extrapoladas para profundidade de indentação aproximando-se de zero (por exemplo no trabalho de *Mencik et al* [34]). Outro método consiste em usar a relação “carga/rigidez” para determinar a amplitude da profundidade de indentação onde os efeitos do substrato são minimizados (por exemplo no trabalho de *Zhu et al* [35]).

Na caracterização de materiais multifásicos a análise estatística de sucessivas indentações em série (“às cegas”) foi proposta por *Ulm et al* [23] e foi aplicada com sucesso para avaliar propriedades médias de diferentes fases em materiais cerâmicos [22-26,32,33]. O método envolve a análise de um grande número de indentações realizadas indistintamente na superfície. Assumindo que o volume total de interação de uma indentação é inferior ao volume típico de uma

dada fase, a frequência de resultados da série de indentações é determinada pela fração volumétrica das fases constituintes. Portanto, uma desconvolução (discretização) dos dados fornecidos pela série completa permite obter as propriedades de cada uma das fases. Este método é especialmente útil para materiais em que as fases constituintes são difíceis de identificar por microscopia e têm comportamento mecânico similar. Em materiais com constituintes de natureza diferente resulta em respostas diferentes ao carregamento em termos de comportamento elástico-plástico e assim as curvas P-h características de carga e descarga podem servir de guia para diferenciar as fases indentadas [24,27].

Quando as fases constituintes do material podem ser identificadas por meios microscópicos, não é necessário realizar a desconvolução e a análise estatística. Em alguns casos, é possível identificar uma fase antes da realização das indentações [36]. Em alternativa às séries “cegas” de indentações as impressões residuais podem ser identificadas por microscopia e associadas às respetivas curvas P-h de carga-descarga [33,36-38].

1.4 Valores de dureza e módulo de elasticidade da literatura

Um resumo dos valores reportados na literatura para os materiais CaZrO_3 , MgO e c-ZrO_2 são apresentados na tabela 1 [37,39-49].

Apenas foram encontrados dados macroscópicos para CaZrO_3 , e estes apresentam valores de dureza *Vickers* entre 8 e 11 GPa e módulo de elasticidade de ≈ 230 GPa.

A nano indentação tem sido comum na caracterização de materiais mono cristalinos (*single crystal*) de MgO . Verificam-se valores de módulo de elasticidade entre 280 a 290 GPa, com valores calculados para porosidade nula. Verifica-se que a dureza diminui com o aumento da profundidade de indentação.

Não foi possível encontrar dados para o ZrO_2 estabilizada com Ca, desta forma optou-se pela caracterização de uma amostra industrial, tendo sido considerados os ensaios nas regiões densas, com procedimento semelhante ao realizado nos outros ensaios experimentais. O módulo de elasticidade e a dureza, determinados por nano indentação em mono cristais cúbicos de YSZ e em materiais duplex YSZ são semelhantes ($E \approx 250$ GPa, $H \approx 20$ GPa), enquanto os materiais monofásicos com 8 mol.% Y_2O_3 apresentam valores ligeiramente inferiores ($E \approx 230$ GPa, $H \approx 18$ GPa).

Tabela 1: Propriedades mecânicas (H e E) das principais fases constituintes dos materiais estudados.

Fase	densidade		E (GPa)	H (GPa)	Materiais	Métodos	Ref.
	TD (%)	ρ (g/cm ³)					
CaZrO ₃	97			9,20± 0,17	CaO:ZrO ₂ = 51:49 mol%	HV	39,40
				10,61±0,11	CaO:ZrO ₂ = 45:55 mol%		
	97-98			8,42± 0,11	grãos estequiométricos de 1-4 μ m		
			≈230	11		HV	41
	96,8	4,46	224±1	8,1±0,1	Amostras policristalinas preparadas por SPS	“pulso-eco” ultrassônico HV (9.8 N, 15s)	42
	95-96		~231		grão < 5 μ m	“pulso-eco”	43
MgO	≈99	3,5	≈270			flexão em 3 pontos	44
	100		≈278*				
			274±15,2**	9,95±0.3	single crystal	nano indentação (500-1500 μ N)	45
			290±38	8,4±1,7	single crystal	nano indentação (50-200 nm, 25-400 mN)	46
				9,19 ≈12	single crystal	nano indentação h> 400 nm h< 200 nm	47
c-ZrO ₂			248	19,8	9,5 mol% Y ₂ O ₃ , single crystal	Nano indentação (1-650 mN, 20-1000 nm)	37
			250	19,5	2,8 mol% Y ₂ O ₃ , grão 3,84-4,63 μ m, duplex*** microestrutura (cúbica)		
	96,9		210,2±5,2**	16,2±0,6	8 mol% Y, grão 3,43 μ m	Nano indentação (5 mN, 1 mN/s, patamar 2s)	48
	100		≈231*	≈17,8*			
			240±9	19.6±0.7	zirconia industrial estabilizada com Ca	Nano indentação (6 mN, 0.6 mN/s, hold 10s)	****

* calculado para porosidade nula usando a equação de Rice [49].

** calculado de $E_r = 187,5 \pm 5,2$, usando $E_i = 1141$ GPa e $\nu = 0,07$.

*** zirconia duplex (cúbica e tetragonal).

**** zirconia industrial estabilizada com Ca (determinada experimentalmente neste trabalho).

2. MATERIAIS

Dois materiais ZrO_2 - $CaZrO_3$ - MgO finos e densos com resistência suficiente e excelente resistência ao desgaste contra aço e zirconia foram desenvolvidos tendo como material de partida duas dolomites argentinas naturais $MgCa(CO_3)_2$ e uma zirconia monoclinica comercial, ZrO_2 (*Saint Gobain - Zir Pro*, China), misturada na proporção molar de 1:1. Foi usada ZrO_2 de elevada pureza com 99,9% de m- ZrO_2 (fase monoclinica) com $d_{50} = 0,44 \mu m$. A dolomita mais pura (DB) é constituída principalmente por $MgCa(CO_3)_2$ e contém impurezas como calcite, traços de plagioclásio e quartzo. A dolomite com maior grau de impurezas (DN) é constituída por (percentagem em peso, wt.%): $CaO = 51,9$, $MgO = 34,6$ e $SiO_2 = 10,2$ e contém impurezas (≈ 1 wt.%) de K_2O , Al_2O_3 e Fe_2O_3 e menor teor de ($< 0,2$ wt.%) de Na_2O , P_2O_5 e TiO_2 [10-12].

A designação dos materiais foi de DBZ para a mistura equimolar de m- ZrO_2 e a dolomite mais pura ($CaO + MgO = 97,4$ wt.% e $SiO_2 < 2$ wt.%) e DNZ para a mistura equimolar de m- ZrO_2 e a dolomite com maior impurezas ($CaO + MgO = 86,5$ wt.% e $SiO_2 = 10,2$ wt.%). Na figura 4a apresenta-se o diagrama de fases binário de CaO - ZrO_2 , onde se observa a reação congruente do composto estequiométrico de $CaZrO_3$ (CZ). Na figura 4b tem-se a representação dos pontos correspondentes às composições dos dois materiais (DBZ e DNZ) no diagrama de fases ternário ZrO_2 - CaO - MgO e na figura 4c tem-se a representação do plano $[MgO$ - $CaO]$ - ZrO_2 - SiO_2 , onde estão as composições DBZ e DNZ, no diagrama quaternário ZrO_2 - CaO - MgO - SiO_2 .

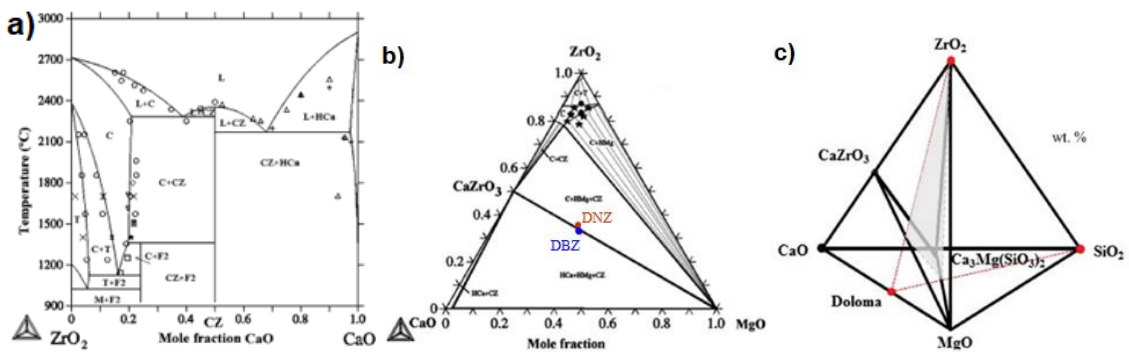


Figura 4: Diagrama de fases binário ZrO_2 - CaO (a). Diagrama de fases ternário ZrO_2 - CaO - MgO (b). Diagrama de fases quaternário ZrO_2 - CaO - MgO - SiO_2 (c) [9,10].

As misturas de partículas foram moídas num moinho de atrito ($d_{50} \approx 1 \mu m$), prensadas uniaxialmente em duplo efeito e sinterizadas a $1450 \text{ } ^\circ C$ durante 2h para se obter amostras com 10 mm de diâmetro e 8 mm de espessura (discos). As superfícies das amostras foram polidas usando pasta de diamante até $3 \mu m$. Nos ensaios experimentais foram usados três corpos de prova idênticos para caracterizar cada material.

Ambos os materiais são homogêneos e densos ($\approx 100\%$ e $97\pm 1\%$ de densidade teórica para DBZ e DNZ, respectivamente). A constituição da cerâmica multifásica (determinada pelo método de refinamento de *Rietveld*) chamada de DBZ (cuja microestrutura típica é apresentada na figura 5) é CaZrO_3 ($75,4\pm 0,5$ wt.%), MgO ($18,8\pm 0,4$ wt.%), $c\text{-ZrO}_2$ ($\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, $2,2\pm 0,1$ wt.%) e merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, $3,7\pm 0,3$ wt.%) [10].

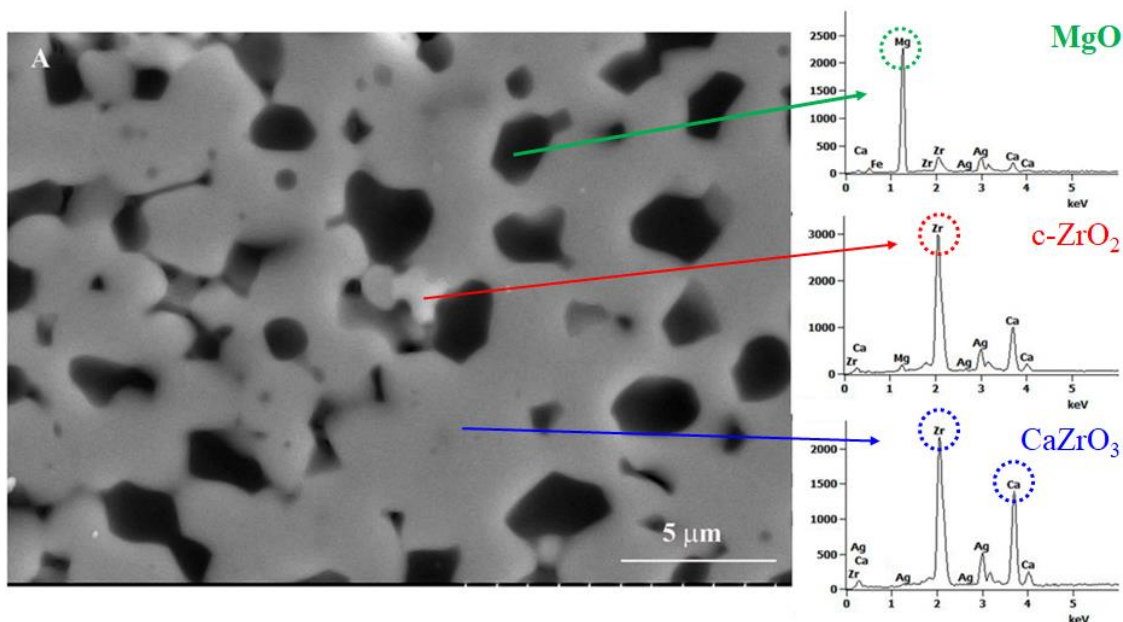


Figura 5: Microestrutura típica do compósito de elevada pureza (DBZ). Imagem obtida por SEM onde se observa como principais fases CaZrO_3 , MgO e $c\text{-ZrO}_2$.

A cerâmica multifásica chamada de DNZ (cuja microestrutura típica é apresentada na figura 6) é constituída por CaZrO_3 ($54,0\pm 0,9$ wt.%), $c\text{-ZrO}_2$ ($\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, $17,5\pm 0,5$ wt.%), MgO ($16,2\pm 0,5$ wt.%), $(\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, $11,5\pm 1,2$ wt.%), e Ca_2SiO_4 ($0,66\pm 0,3$ wt.%) [10].

Como se observa nas figuras 5 e 6, as principais fases apresentaram cores distintas quando analisadas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM). A fase MgO é de cor cinza escuro, o zirconato de cálcio é de cor cinza claro e a zirconia é branca e brilhante. Entre 4 e 10 wt.% (em peso) dizem respeito a fases não difractantes que também foram identificadas pela análise de *Rietveld* nos materiais DBZ e DNZ, respectivamente. As áreas escuras de arestas pronunciadas, especialmente em DNZ, apresentam composição variável e correspondem a fases não difractantes e/ou merwinite.

Assim, os dois materiais apresentam fases principais coincidentes, no entanto a sua fração é distinta e o tamanho de grão também. A cerâmica multifásica DBZ tem grãos de CaZrO_3 (cinza claro) com tamanho $\phi \approx 2 - 6$ μm, grãos de MgO (cinza escuro) com $\phi \approx 3$ μm, e grãos de $c\text{-ZrO}_2$ (brancos brilhantes) com $\phi \approx 2,5$ μm. A microestrutura do compósito DNZ é maior, com grãos de

CaZrO_3 e MgO com $\phi \approx 2 - 15 \mu\text{m}$ e $1 - 4 \mu\text{m}$, respectivamente, e grãos de $c\text{-ZrO}_2$ com $\phi \approx 1 - 2 \mu\text{m}$, mais pequenos do que em DBZ.

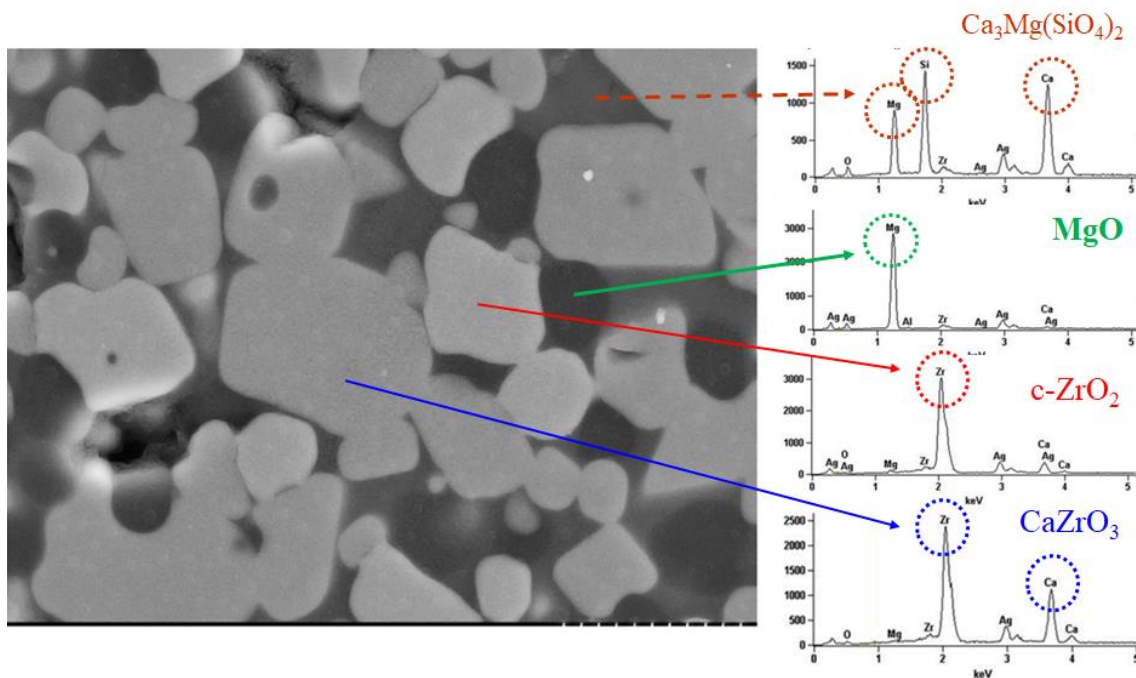


Figura 6: Microestrutura típica do compósito de média pureza (DNZ). Imagem obtida por SEM onde se observa como principais fases CaZrO_3 , MgO , $c\text{-ZrO}_2$ e $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A dureza *Vickers* dos dois materiais (propriedades macroscópicas) foram determinadas através da aplicação de uma força de 100 N durante 15 segundos seguindo o procedimento descrito na ASTM C 1327 (usou-se o equipamento *Mitutoyo AVK-C2*). Foram realizadas cinco indentações válidas para cada material.

Os ensaios de nano indentação foram realizados à temperatura ambiente em ar, usando o equipamento *Nano NH-3 (CETR)* com um microscópio de força atômica (AFM), com resoluções de detecção de carga e profundidade de 0,03 μN e 0,02 nm, respectivamente. Como indentador usou-se um diamante de *Berkovich*, com raio da ponta de 100 nm, sendo os ensaios realizados durante 10 segundos com taxas de carga e descarga de 0,05 mm/s (ASTM E 384). As curvas de força (carga) aplicadas durante a indentação “P” em função da deformação “h” (profundidade de penetração) foram registradas durante o procedimento de carga e descarga. A partir dessas curvas, a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) foram calculados empregando o modelo proposto por *Oliver e Pharr*.

Os dados experimentais foram corrigidos para a recuperação elástica determinada considerando a descarga da profundidade residual com menos de 10% da carga máxima aplicada. A área de contato e a rigidez do sistema (complacência) foram calibrados usando uma amostra padrão de sílica fundida.

Foram realizadas nove matrizes de 3 x 3 indentações (com intervalo de 20 μm) em cada material para determinar simultaneamente as propriedades (dureza e módulo de elasticidade) do compósito (*bulk*) e das fases individuais. Cada uma das matrizes consistiu numa indentação grande (força= 500 mN, profundidade de penetração ≈ 1600 nm, taxa de carga ≈ 50 mN/s) e oito pequenas (força = 6 mN; profundidade de penetração ≈ 160 nm; taxa de carga $\approx 0,6$ mN/s), todas com permanência da força máxima durante 10 segundos. Os valores considerados para os resultados obtidos das indentações grandes de *Berkovich* (nove em cada material) foram a média de pelo menos seis resultados e os erros foram os desvios-padrão.

Todas as impressões residuais foram inspecionadas usando um microscópio eletrônico de varrimento (SEM) equipado com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) (usando o equipamento *Hitachi, S-4700*). Desta forma, foi possível identificar se as indentações eram válidas, isto é, se foram realizados dentro dos grãos ou se estavam localizadas nos limites dos grãos ou mesmo em poros. Além disso, foi possível identificar a fase específica na qual as indentações foram realizadas (ver figura 7).

Como não se encontrou resultados fidedignos também se ensaiou nas mesmas condições uma amostra industrial de zirconia estabilizada com cálcia por nano indentação nas mesmas condições e as marcas impressas identificadas nas áreas densas foram usadas para os cálculos.

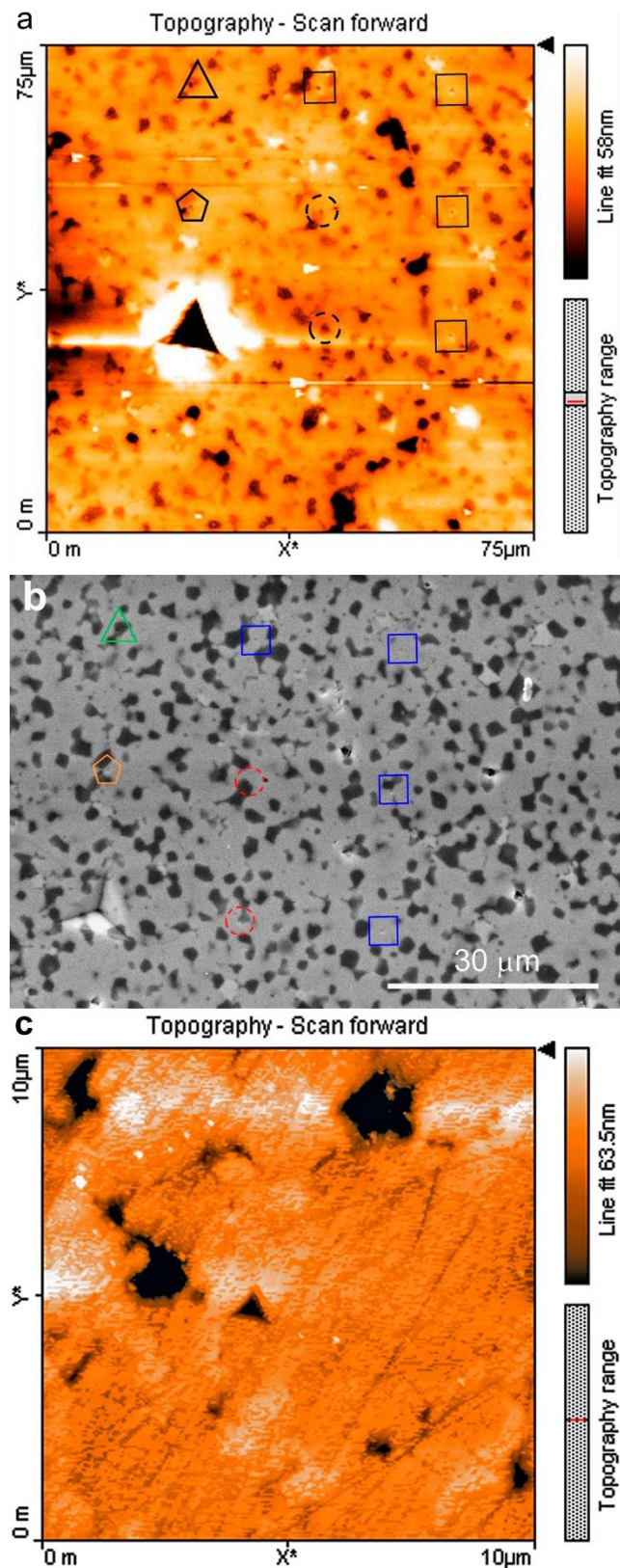


Figura 7: Exemplo do procedimento usado para identificar as indentações na microestrutura dos materiais. Matriz de 3 x 3 indentações de Berkovich (distância de 20 µm) na superfície de uma amostra de DBZ. a) Imagem AFM com uma impressão macro e oito nano. b) Imagem SEM correspondente com a localização das marcas da figura (a). c) Imagem AFM da zirconia industrial estabilizada com Ca, com uma nano indentação.

Na figura 7a apresenta-se uma imagem de AFM típica de uma matriz 3 x 3 de nano indentações realizadas nos materiais multifásicos (exemplo para o material DBZ). A imagem AFM ajudou a localizar as diferentes indentações para identificar, através de SEM, qual a fase da microestrutura (Figura 7b). Procedimento semelhante foi realizado para a zirconia estabilizada com Ca (Figura 7c). Como a amostra industrial era relativamente porosa apenas as nano indentações em áreas densas foram usadas para determinar os valores de referência para a ZrO_2 estabilizada com Ca apresentados na tabela 1. No entanto, os valores obtidos para esta fase são semelhantes aos descritos por *Gaillard et al* [37] para e grãos cúbicos (*single crystal*) de YSZ.

4. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

As marcas residuais das indentações típicas para a determinação da dureza *Vickers* para os dois materiais (DBZ e DNZ) são apresentadas na figura 8. As impressões afetam grandes volumes dos materiais e sobrepõem-se a numerosos grãos das diferentes fases constituintes.

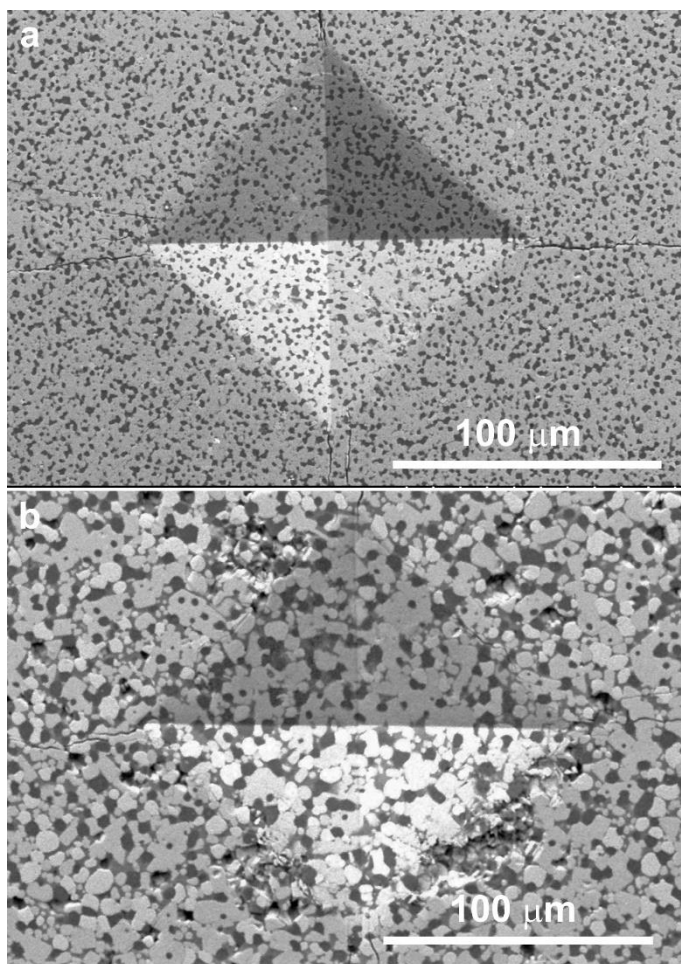


Figura 8: Indentações Vickers típicas (100 N, 15s) observadas em SEM. Observam-se a propagação de fissuras a partir dos vértices. a) Material DBZ com fissuras nos vértices; b) Material DNZ com arranque de material e fissuras nos vértices.

Observam-se em ambos os materiais fissuras que emergem dos vértices. Também se verificam algumas fissuras nas bordas das impressões, especialmente no material DNZ, nas quais as arestas são fortemente fraturadas e numerosos grãos foram arrancados.

As impressões residuais características correspondentes às indentações de *Vickers*, com a propagação de fraturas ao longo das bordas da marca e grãos arrancados são típicas das cerâmicas policristalinas com tensões residuais [50]. Nestes materiais, as microfissuras desenvolvem sob ação das tensões localizadas de valor elevado inerentes ao teste de indentação, dependendo do tamanho, forma e da orientação relativa dos grãos.

Os materiais em análise são propensos ao desenvolvimento de tensões residuais durante o arrefecimento a partir da temperatura de sinterização devido à diferença do coeficiente de expansão térmica entre as diferentes fases constituintes ($\alpha \approx 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para CaZrO_3 [13] e c-ZrO_2 estabilizados com ítreo [15] e $\alpha \approx 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para MgO [20] e, especialmente, devido à anisotropia de expansão térmica cristalina de CaZrO_3 ($\alpha_a = 4,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 10,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 15,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15]). Assim, as fraturas desenvolvem-se sob o indentedor de *Vickers*, especialmente nos materiais DNZ, que apresentam tamanhos de grão muito maiores (Figura 8b).

Na figura 9 mostra-se as indentações de *Berkovich* para ambos os materiais e as correspondentes curvas de força de deformação P-h. Vários grãos das diferentes fases constituintes estão sobre a marca residual impressa no material DBZ enquanto os grãos grandes de DNZ apenas são parcialmente indentados. Em ambos os materiais, as fissuras propagam-se a partir dos vértices, mas não se observa nenhum desprendimento dos grãos. Não há descontinuidades na curva P-h de DBZ enquanto, nas curvas de DNZ, se verifica um aumento de profundidade para carga constante durante o período de permanência na força máxima. Este tipo de fenómeno é geralmente chamado de “*pop-in*” (ver anexo I).

Na tabela 2 resume-se as propriedades “macros” (globais) obtidas para os dois materiais usando as indentações *Vickers* e *Berkovich* de elevada carga (500 mN, 10s).

Tabela 2: Dureza e módulo de elasticidade dos materiais multifásicos DBZ e DNZ.

Material	<i>Vickers</i>		<i>Berkovich</i>	
	HV (GPa)	H (GPa)*	H (GPa)	E (GPa)
DBZ	8,8 ± 0,4	9,5 ± 0,4	10 ± 1	220 ± 10
DNZ	7,5 ± 0,4	8,1 ± 0,4	9 ± 3	199 ± 29

*calculado usando $H = 1,0785HV$ [51].

A indentação *Vickers* resulta em valores mais baixos de dureza para o material DNZ do que para o material DBZ. Quanto aos dados de indentação de *Berkovich*, a elevada variabilidade associada às propriedades globais da DNZ não permite a discussão das potenciais diferenças entre as propriedades dos dois materiais.

Para o material DBZ, não existem diferenças significativas entre os valores de dureza de *Vickers* e *Berkovich* pois ambos as impressões afetam volumes representativos da microestrutura (Figuras 8a e 9a). No entanto, os grãos grandes no material DNZ foram apenas parcialmente “pisados” nas indentações de *Berkovich* (Figura 9b). Desta forma, a variabilidade dos valores das propriedades (H e E) foi bastante variável, pois dependendo da área específica (microestrutura) testada. Como resultado, não é possível identificar diferenças nem entre os valores de dureza de *Berkovich* e de *Vickers* para o material DNZ nem entre a dureza de *Berkovich* dos materiais DBZ e DNZ (Tabela 2).

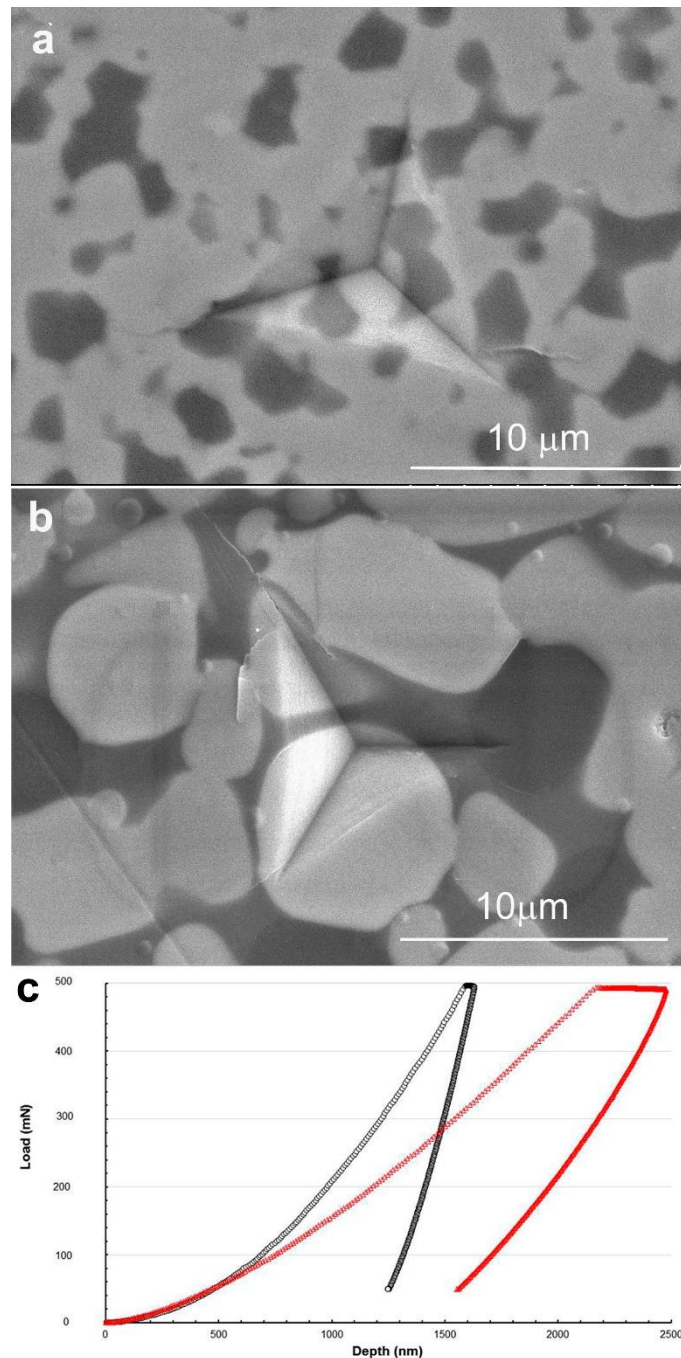


Figura 9: Micrografia SEM das indentações de Berkovich para maior carga (500 mN, 10s). a) Impressão residual típica no material DBZ sobre uma fração representativa da microestrutura. b) Impressão residual típica no material DNZ com grãos parcialmente “pisados”. c) Curvas de carga (P) versus profundidade (h) típicas para os dois materiais.

As grandes fissuras originadas nos materiais multifásicos (policristalinos) durante os ensaios com forças relativamente altas, como as observadas nas figuras 8 e 9, não afetam a forma das curvas força - profundidade [50,52]. A presença de fenômenos de “pop-in” na região de carga das curvas P-h está associada à ocorrência de comportamentos não elásticos como a transição elástico-plástica em pequena escala ou até a transformação de fases [26] em mono cristais e ao

desenvolvimento de fratura na região de contato indentedor-superfície em materiais frágeis isotrópicos, como o vidro soda-lima e a sílica fundida [53]. O micro dano (micro fissuras e o arranque de grãos) observado sob o indentedor no material DNZ pode ser responsável pelo aparecimento do fenômeno “*pop-in*” observado durante a aplicação da força máxima (Figura 9c).

5. PROPRIEDADES DAS FASES CONSTITUINTES

Usando a microscopia eletrônica (SEM) foi possível localizar um total de 62 e 60 impressões residuais nas amostras DBZ e DNZ, respetivamente. No material DBZ 45 das indentações foram em fases constituintes diferenciadas: 37, 3 e 5 em CaZrO_3 , c-ZrO_2 e MgO , respetivamente. No material DNZ obteve-se 35 marcas válidas: 21, 8 e 6 em CaZrO_3 , c-ZrO_2 e MgO , respetivamente.

Na figura 10 mostram-se as impressões representativas localizadas nos grãos c-ZrO_2 , CaZrO_3 e MgO e na figura 11 apresentam-se as curvas correspondentes de carga (P) versus profundidade (h). As marcas das indentações mostradas na figura 10 são pequenas o suficiente para ficarem completamente inscritas no interior dos grãos de cada uma das fases constituintes. Nenhuma das impressões apresentou a forma característica de “*pile-up*” ou “*sink-in*” [54].

As curvas P-h associadas não exibem nenhum sinal de descontinuidade que revele fenómenos semelhantes de propagação de fraturas. Assim, as curvas experimentais P-h podem ser usadas para calcular as propriedades mecânicas das fases individuais, o que é justificado pela integridade mecânica dos grãos singulares durante o teste de indentação. Desta forma, determinou-se a dureza e o módulo de elasticidade das fases constituintes de c-ZrO_2 , CaZrO_3 e MgO apresentadas na figura 12. Os valores de E e H calculados a partir das curvas P-h mostram comportamentos distintos e claros entre as propriedades singulares das três fases principais constituintes dos dois materiais.

A tabela 3 resume os valores médios de dureza e o módulo de elasticidade das fases individuais. Para cada fase, as diferenças entre os valores obtidos para os dois materiais estão dentro dos limites da variabilidade experimental.

Tabela 3: Dureza e módulo de elasticidade das fases individuais.

Material	Fase	H (GPa)	E (GPa)
DBZ	CaZrO_3	$13,0 \pm 0,8$	230 ± 15
	MgO	$12,1 \pm 0,9$	288 ± 5
	c-ZrO_2	$19,1 \pm 0,3$	261 ± 16
DNZ	CaZrO_3	$13,2 \pm 0,9$	227 ± 12
	MgO	$11,9 \pm 0,6$	281 ± 7
	c-ZrO_2	$19,3 \pm 0,4$	251 ± 5

Além das marcas residuais descritas na figura 12 foram ainda encontradas 17 e 16 impressões nas fronteiras de grãos dos materiais DBZ e DNZ, respetivamente. Além disso, foram observadas 9 impressões em áreas “escuras” das amostras DNZ. Mas, como estas regiões são relativamente pequenas e possuem composição química e forma variáveis [10], torna muito difícil

discernir sua natureza exata. Além disso, as gamas associadas dos valores de E e H foram muito amplas.

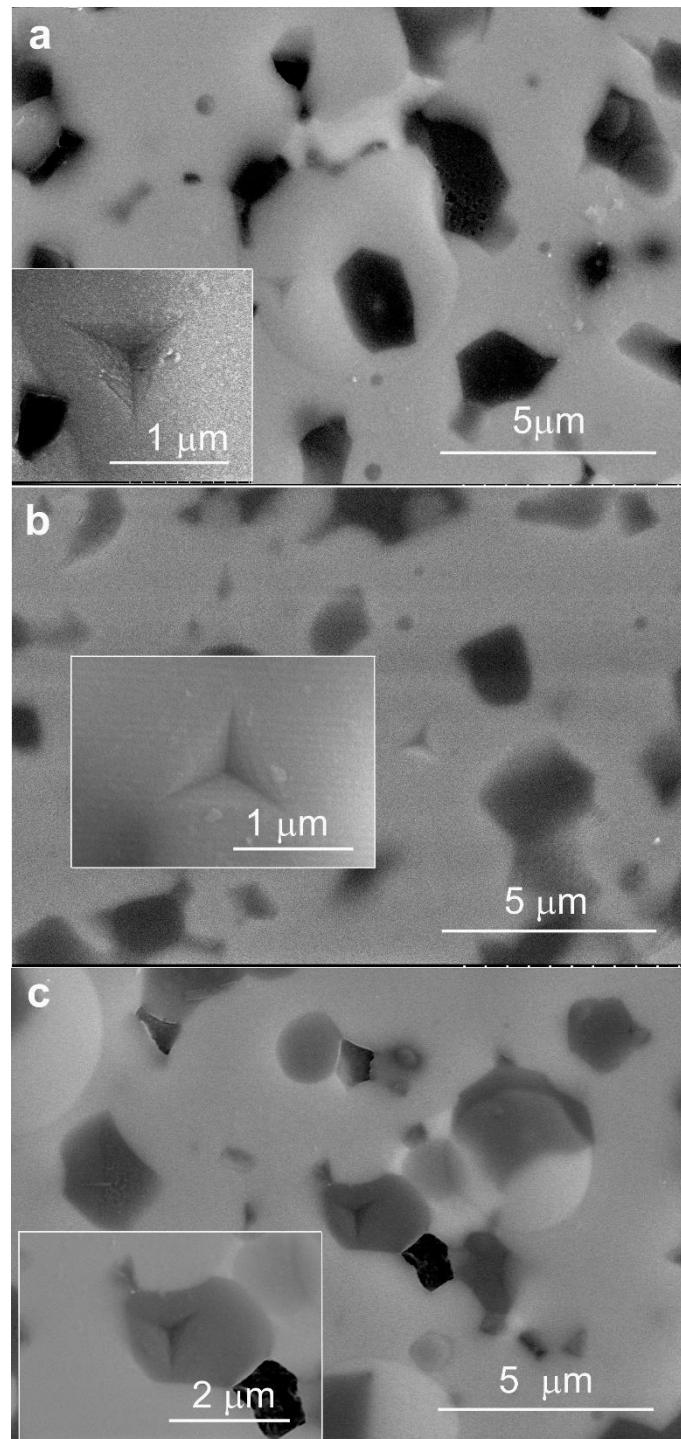


Figura 10: Imagens SEM características das nano indentações de Berkovich (6 mN, 10s). Impressões residuais correspondentes às curvas P-h usadas para determinar as propriedades das fases individuais apresentadas na figura 11. a) c-ZrO₂. b) CaZrO₃. c) MgO.

De fato, verifica-se, que os valores das propriedades obtidas para as fases individuais são independentes do material (Tabela 3, Figura 12). Desta forma, conclui-se que as suas

contribuições para o comportamento global dos materiais são independentes de sua quantidade e de características intrínsecas das partículas (tamanho e forma).

Os valores da literatura para o módulo de elasticidade em *single crystals* MgO, determinados por nano indentação e resumidos na tabela 1 são semelhantes aos determinados experimentalmente (Tabela 3). A dureza do *single crystal* para profundidades ($h < 200$ nm) é coincidente com os resultados experimentais do presente trabalho e com profundidades semelhantes ($h < 150$ nm, Figura 11).

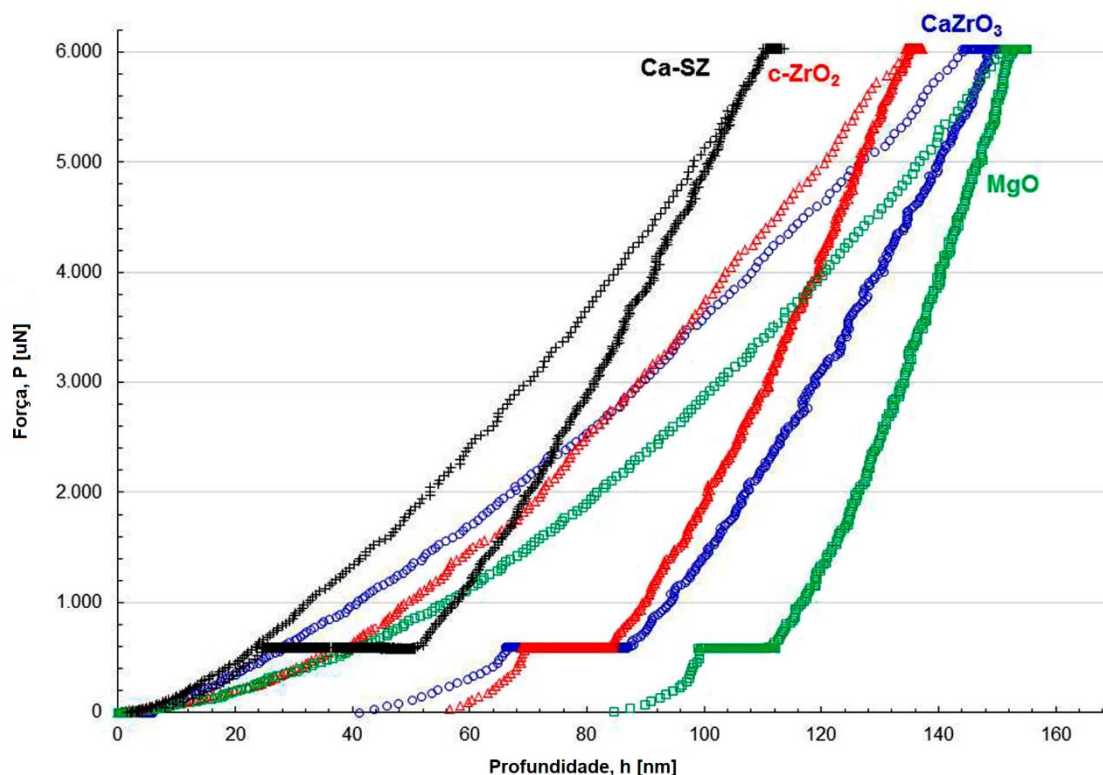


Figura 11: Resultados típicos das nano indentações de Berkovich (6 mN, 10s). Curvas de carga versus profundidade usadas para determinar as propriedades individuais das diferentes fases mostradas na figura 10 e na amostra industrial ZrO₂ estabilizada com Ca.

Os resultados apresentados na tabela 3 para c-ZrO₂ são semelhantes aos obtidos para a amostra industrial de ZrO₂ estabilizado com Ca e aos descritos na literatura por Gaillard *et al* [37] para *single crystals* e grãos cúbicos individuais de YSZ sumariados na tabela 1.

A coincidência dos resultados obtidos, com os descritos pela literatura, para MgO e c-ZrO₂ em ambos os materiais, juntamente com o acordo satisfatório entre os resultados listados na tabela 3 para os grãos dessas fases constituintes dos dois compósitos estudados, permite sustentar e validar a metodologia implementada neste trabalho para a determinação das propriedades mecânicas ao nível local (propriedades das fases individuais).

Não foi possível encontrar valores de nano indentação para a dureza e o módulo de elasticidade de zirconato de cálcio CaZrO₃. Existe uma concordância satisfatória entre os

resultados experimentais listados na tabela 3 e os valores reportados para o módulo de elasticidade de uma cerâmica CaZrO_3 densa (Tabela 1). No entanto, os valores para a dureza são superiores ($\approx 18\%$) aos valores obtidos para indentação *Vickers* (dureza macro) em CaZrO_3 .

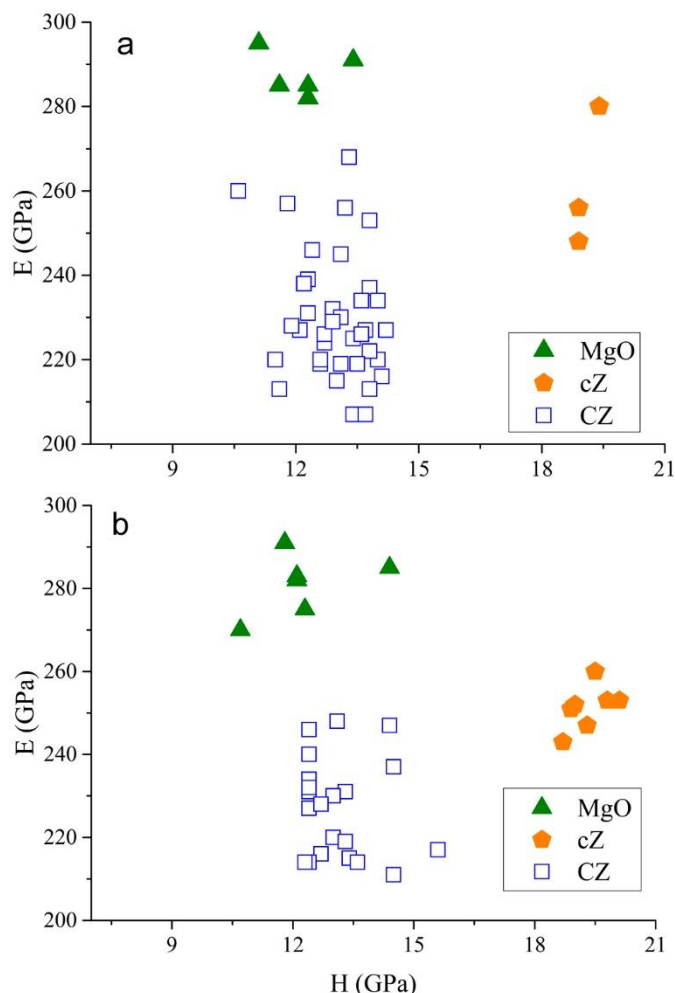


Figura 12: Resumo dos valores calculados de E e H para as impressões residuais identificadas, indicando a fase correspondente. a) Material DBZ. b) Material DNZ.

Os cálculos seguindo o método de *Oliver-Pharr* assumem um indentador cônico e rígido e contacto perfeito em contato com a superfície. Na realidade, do ponto de vista experimental, nenhum indentador é ideal e o vértice do seu prisma no limite terá uma forma esférica. O efeito desse desvio da idealidade descrita no método será mais significativa em pequenas indentações o que originaria valores de H e E sobrestimados, pois a área incluída nos cálculos é menor do que a real [55]. No entanto, como descrito na introdução, a calibração com um material de propriedades conhecidas ajuda a minimizar este efeito e, de fato, os valores de módulo de elasticidade experimentais são similares.

A dureza de um material tende a aumentar com a diminuição da carga aplicada, especialmente nas cerâmicas, este fenómeno é referido como o “efeito de tamanho de indentação”

(*indentation size effect, ISE*) [56]. Pode haver diversas explicações para este fenómeno, desde a influência de micro fraturas devido a tensões residuais e aos desajustes (anisotropia) da expansão térmica entre os grãos de CaZrO_3 [13] que pela sua composição maioritária acabam por ter a função de matriz nas microestruturas de ambos os materiais.

6. PROPRIEDADES DA CERÂMICA MULTIFÁSICA

Para analisar a contribuição das propriedades das fases individuais para o comportamento global dos dois materiais analisados, os valores de dureza e do módulo de elasticidade das duas cerâmicas multifásicas, DBZ e DNZ, foram estimados usando o limite superior da “regra de mistura de fases”. Para tal usou-se a equação (6) que permite determinar o limite superior (equação de *Voigt* [57]) da dureza (H) e a equação (7) para determinar o corresponde módulo de elasticidade (E).

$$H_i = \sum_{i=1}^{i=n} f_i H_i \quad (6)$$

$$E_i = \sum_{i=1}^{i=n} f_i E_i \quad (7)$$

Onde “*f*” é a fração volumétrica da fase “*i*” e a soma das frações volumétricas é igual à unidade (isto é $f_1+f_2+f_n=1$). Para ambos os materiais (DBZ e DNZ) o número de fases constituintes considerado foi $n=5$.

Na tabela 4 são apresentados os dados necessários para cálculos. As frações volumétricas das fases foram calculadas a partir das frações ponderais recalculadas levando em consideração a quantidade de vidro e as respectivas densidades teóricas.

Tabela 4: Valores das fases usados para o cálculo das propriedades (H e E) das cerâmicas multifásicas.

Fases	Densidade teórica (g/cm ³)	Experimental		Literatura		wt. % ^{***}		vol.%	
		E (GPa)	H (GPa)	E (GPa)	H (GPa)	DBZ	DNZ	DBZ	DNZ
CaZrO ₃	4,61	228 ± 17	13 ± 1			72,4	49,5	66,2	43,6
MgO	3,57	284 ± 9	12 ± 1			18	14,7	21,3	16,7
c-ZrO ₂	5,55	256 ± 21	19,2 ± 0,5			2,1	15,3	1,6	11,2
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	3,34			116 ^[59]	9,7 ^[58]	3,5	10,5	4,4	12,8
CMSZ glass	2,6			89 [*]	7 ^{**}	4	10	6,5	15,6

*Calculado para MgO-SiO₂-CaO glass de acordo com [60], p. 376.

**SiO₂ glass [60], p. 413.

***Calculado para as fases cristalinas e fases não difractantes determinadas por *Rietveld*.

A dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) das fases CaZrO₃, MgO e c-ZrO₂ foram determinadas pelas médias dos valores experimentais para os dois materiais (DBZ e DNZ). Como não foi possível determinar experimentalmente as propriedades da merwinite e das fases de vidro usaram-se os valores da literatura e obteve-se os resultados apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Valores das propriedades (*H* e *E*) das cerâmicas multifásicas.

Material	Valores calculados	
	H (GPa)	E (GPa)
DBZ	12.3 ± 0.9	227 ± 12
DNZ	12.0 ± 0.7	205 ± 10

Em relação à dureza obtida para os materiais (cerâmicas multifásicas) há um bom acordo entre os valores calculados e os valores obtidos usando a indentação de *Berkovich* para material DBZ (dureza global). Para as indentações de *Vickers* em ambos os materiais, os valores são significativamente inferiores aos calculados a partir dos dados experimentais através de nano indentação. Como já foi descrito pode explicar-se a diferença por defeito pelo “efeito de tamanho de indentação” (*indentation size effect, ISE*).

Para as duas cerâmicas multifásicas (DBZ e DNZ) há um bom acordo entre os valores do módulo de elasticidade calculados usando a equação (7), correspondente ao limite superior de *Voigt* e as propriedades experimentais globais determinadas pela indentação de *Berkovich*.

7. BIBLIOGRAFIA

1. C. Berger, H. Scheerer, J. Ellermeier, Modern materials for forming and cutting tools - overview, *Materialwiss Werkst.* 41 (2010) 5-17.
2. Z. Huda, P. Edi, Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: A review, *Mater. Design* 46 (2013) 552-560.
3. D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *Mater. Res. Soc. Bull.* 37 (2012) 891-898.
4. W.E. Lee, R.E. Moore, Evolution of in situ refractories in the 20th century. *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1385-410.
5. W.E. Lee, B.B. Argent, S.W. Zhang, Complex phase equilibria in refractories design and use. *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2911-2918.
6. A.H. De Aza, P. Pena, J.E. Iglesias, S. De Aza, Ternary system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$. Part II. Relationship in the subsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 919-927.
7. P. Pena, B. Vázquez, A. Caballero, S. De Aza, Diagramas de equilibrio de fases cuaternarios. Métodos de representación e interpretación, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 44 (2005) 113-122.
8. S. Serena, M.A. Sainz, A. Caballero, Experimental determination and thermodynamic calculation of the $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$ system at 1600, 1700, and 1750°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 2268–2274.
9. S. Serena, M.A. Sainz, S. De Aza, A. Caballero, Thermodynamic assessment of the system $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$ using new experimental results: Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 681–693.
10. F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, A. Silva, P. Pena, C. Baudín, $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ structural ceramics obtained by reaction sintering of dolomite-zirconia mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2611-2626.
11. A. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, C. Baudín, Sliding wear of $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ composites against ZrO_2 and steel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 297-303.
12. A. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, C. Baudín, Influence of phase composition on the sliding wear of composites in the system $\text{CaZrO}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ against ZrO_2 and steel, *Theor. Appl. Fract. Mech.* 85, Part A (2016) 125-133.
13. Mathews M.D., Mirza E.B., Momin A.C. High temperature X-ray diffractometric studies of CaZrO_3 , SrZrO_3 and BaZrO_3 . *J. Mater. Sci. Lett.* 1991; 10: 305–6.
14. Murti P.S., Krishnaiah M.V. Investigation of the thermal conductivity calcium zirconate. *Mater. Chem. Phys.* 1992; 31: 347-350.

15. Terblanche S.P. Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias. *J. Appl. Cryst.* 1989; 22: 283-284.
16. Winter M.R., Clarke D.R. Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia–hafnia solid solutions. *Acta Mater.* 2006; 54: 5051–5059.
17. De Petris A., Ricciardiello F., Sbaizero O. Mechanical properties of polycrystalline CaZrO₃. *Powder Metall. Int.* 1986; 18: 427-443.
18. Cano C., Osendi M.I., Belmonte M., Miranzo P. Effect of the type of flame on the microstructure of CaZrO₃ combustion flame sprayed coatings. *Surf. Coat. Tech.* 2006; 201: 3307-3313.
19. Durrani, S.K., Qureshi A.H., Naz S., Hussain S.Z., Arif M., Iqbal M. Effect of stoichiometric compositions on the development of phase and microstructure in calcia stabilized zirconia ceramic. *The Nucleus* 2013; 50(1): 61-66.
20. Lee W.E., Rainforth W.M. Refractory materials. In: *Ceramic microstructures: property control by processing*. London, UK: Chapman&Hall; 1994. p. 470–88.
21. Slifka A.J., Filla B.J., Phelps J.M. Thermal conductivity of magnesium oxide from absolute, steady-state measurements. *J. Res. Natl. Inst. Stan.* 1998; 103(4): 357-363.
22. C. Hu, Z. Li, A review on the mechanical properties of cement-based materials measured by nanoindentation, *Constr. Build. Mater.* 90 (2015) 80–90.
23. F.J. Ulm, M. Vandamme, C. Bobko, J.A. Ortega, Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposites: concrete, bone, and shale, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2677-2692.
24. H.Y. Amanieu, D. Rosato, M. Sebastiani, F. Massimi, D.C. Lupascu, Mechanical property measurements of heterogeneous materials by selective nanoindentation: Application to LiMn₂O₄ cathode, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 593 (2014) 92-102.
25. K.J. Krakowiak, P.B. Lourenço, F.J. Ulm, Multitechnique investigation of extruded clay brick microstructure, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3012-3022.
26. V.I. Kushch, S.N. Dub, R.S. Shmegeera, Y.V. Sirota, G.N. Tolmacheva, Procedure of the multiple indentations for determination of the hardness parameters of structurally heterogeneous materials, *J. Superhard. Mater.* 37 (2015) 173-181.
27. I. Hussainova, E. Hamed, I. Jasiuk, Nanoindentation testing and modeling of chromium-carbide-based composites, *Mech. Compos. Mater.* 46 (2011) 667- 78.
28. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 7 (1992) 1564-1583.
29. W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3-20.

30. Sítio da *Micro Star Technologies*, www.microstartech.com (em 27/07/2017).
31. G. Constantinides, K.S. Chandran, F.J. Ulm, K.J. Van Vliet, Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation, *Mat. Sci. Eng. A* 430 (2006) 189-202.
32. C. Hu, Nanoindentation as a tool to measure and map mechanical properties of hardened cement pastes. *MRS Communications* 5 (2015) 83-87.
33. J.J. Chen, L. Sorelli, M. Vandamme, F.J. Ulm, G. Chanvillard, A coupled nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio portland cement paste: evidence for C-S-H/Ca(OH)₂ nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1484-1493.
34. J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E.R. Weppelmann, M.V. Swain, Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2475-2484.
35. J. Zhu, K.B. Yeap, K. Zeng, L. Lu, Nanomechanical characterization of sputtered RuO₂ thin film on silicon substrate for solid state electronic devices, *Thin Solid Films* 519 (2011) 1914-1922.
36. C.A. Botero, E. Jiménez-Piqué, C. Baudín, N. Salán, L. Llanes, Nanoindentation of Al₂O₃/Al₂TiO₅ composites: Small-scale mechanical properties of Al₂TiO₅ as reinforcement phase, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3723-3731.
37. Y. Gaillard, M. Anglada, E. Jiménez-Piqué, Nanoindentation of yttria-doped zirconia: Effect of crystallographic structure on deformation mechanisms, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 719-727.
38. J.J. Hughes, P. Trtik, Micro-mechanical properties of cement paste measured by depth-sensing nanoindentation: a preliminary correlation of physical properties with phase type, *Mater. Charact.* 53 (2004) 223-231.
39. M. Dudek, G. Rog, W. Bogusz, A. Kozłowska-Rog, M. Bucko, L. Zych, Calcium zirconate as a solid electrolyte for electrochemical devices applied in metallurgy, *Materials Science-Poland* 24 (2006) 253-261.
40. M. Dudek, E. Drozd-Ciesla, Some observations on synthesis and electrolytic properties of nonstoichiometric calcium zirconate, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 846-854.
41. D.W. Richerson, *Modern ceramic engineering, properties, processing and use in design*, 2nd ed. rev. and expanded, Publ. Marcel Dekker, Inc., New York, 1992:150 (chapter 4, p.150).
42. H. Yang, Y. Ohishi, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka, Thermomechanical properties of calcium series perovskite-type oxides, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 201-204.
43. T.I. Hou, W.M. Kriven, Mechanical properties and microstructure of Ca₂SiO₄-CaZrO₃ composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 77(1) (1994) 65-72.
44. C. Aksel, P.D. Warren, F.L. Riley, Magnesia-spinel microcomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3119-3128.
45. K. Kurosaki, D. Setoyama, J. Matsunaga, S. Yamanaka, Nanoindentation tests for TiO₂, MgO, and YSZ single crystals, *J. Alloys Compd.* 386 (2005) 261-264.

46. D.W. Stollberg, J.M. Hampikian, L. Riester, W.B. Carter, Nanoindentation measurements of combustion CVD Al₂O₃ and YSZ films, *Mat. Sci. Eng. A – Struct.* 359 (2003) 112-118.
47. G. Feng, W.D. Nix, Indentation size effect in MgO. *Scripta Mater* 51 (2004) 599-603.
48. R. Maurya, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Effect of sintering on mechanical properties of ceria reinforced yttria stabilized zirconia, *Ceram. Int.* 42 (2016) 11393-11403.
49. R.W. Rice, *Porosity of ceramics*. Marcel Dekker, Inc., 1998, p.102.
50. S. Bueno, C. Baudin, Instrumented Vickers microindentation of alumina-based materials, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 161-173.
51. Y. Bao, L. Liu, Y. Zhou, Assessing the elastic parameters and energy-dissipation capacity of solid materials: A residual indent may tell all, *Acta Mater.* 53 (2005) 4857-4862.
52. R.F. Cook, G.M. Parr, Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 73(4) (1990) 787-817.
53. D.J. Morris, S.B. Myers, R.F. Cook, Sharp probes of varying acuity: Instrumented indentation and fracture behavior, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 165-175.
54. J. Hay, Introduction to instrumented indentation testing, *Experimental Techniques*, November/December (2009) 66-72.
55. A. Rico, M.A. Garrido, E. Otero, J. Rodríguez, Nanoindentación en materiales cerámicos: efecto de la carga y de la geometría del indentador, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 46 (5) (2007) 253-258.
56. X.J. Ren, R.M. Hooper, C. Griffiths, J.L. Henshall, Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 1105-1106.
57. W. Voigt, Uber die Beziehungen zwischen den beiden Elastizitaskonstanen isotroper Korper, *Wied. Ann.* 38 (1889) 573-87.
58. R.M. Iacobescu, A. Malfliet, L. Machiels, P.T. Jones, B. Blanpain, Y. Pontikes, Stabilisation and microstructural modification of stainless steel converter slag by addition of an alumina rich by-product, *Waste Biomass Valor.* 5 (2014) 343-353.
59. J.L. Rodriguez, C. Baudín, P. Pena, Relationships between phase constitution and mechanical behaviour in MgO-CaZrO₃-calcium silicate materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 669–679.
60. J.M. Fernández Navarro, *El vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, Spain, 2003, p.376, p.413.

ANEXO I – Termos comuns na análise de impressões residuais

Por forma a facilitar a compreensão da terminologia habitual na interpretação de impressões residuais resultantes do ensaio de nano indentação, apresenta-se um breve sumário.

- “*pile-up*” acumulação de material na periferia da superfície de contacto (Figura 13a). Quando este fenómeno ocorre a área de contacto é superior à prevista no modelo de *Oliver-Pahrr* e conseqüentemente a dureza e o módulo de elasticidade são sobredimensionados. Ocorre habitualmente em materiais macios pouco suscetíveis a encruamento e em filmes macios depositados em substratos duros.
- “*pop-in*” corresponde a uma “quebra” de continuidade na curva força-profundidade. Se o ensaio é controlado através da carga surge um patamar horizontal na curva P-h, isto é, a força permanece constante e a deformação continua. Caso do ensaio seja controlado através da deformação surge uma queda vertical na curva P-h, isto é, a força diminui e a deformação permanece constante. Este fenómeno está relacionado com características do material e das condições de ensaio (temperatura, taxa de ensaio, geometria do indentador). A ocorrência de deslocações e a propagação de fraturas são as explicações mais comuns.
- “*sink-in*” genericamente corresponde à deformação plástica (impressão residual), no entanto, o termo é aplicado frequentemente quando há recuperação elástica excessiva (Figura 13c e d). A área de contacto é inferior à prevista no modelo de *Oliver-Pahrr* e conseqüentemente a dureza e o módulo de elasticidade são subdimensionados. Ocorre habitualmente em filmes duros sobre substratos macios.

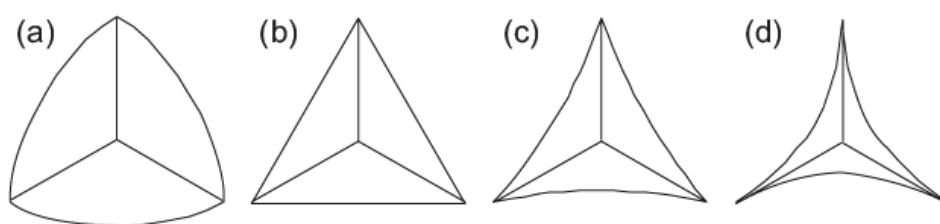


Figura 10: Representações esquemáticas de impressões residuais de indentações de Berkovich. a) Ocorrência de “*pile-up*”. b) Não há ocorrência de “*pile-up*” nem de “*sink-in*”. c) Ocorrência de “*sink-in*” suave. d) Ocorrência de “*sink-in*” excessivo [54].

ANEXO II – Geometrias e características de diversos indentadores

Com base nas normas ISO/IEC 17025 (*International standard comprising general requirements for the competence of testing and calibration laboratories*) e ISO 14577-2 (*Instrumented indentation test for hardness and materials parameters*) e na informação disponível no sítio da *Micro Star Technologies*, www.microstartech.com [30] representam-se nas figuras seguintes um resumo das geometrias e características dos diversos indentadores.

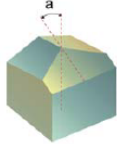
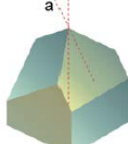
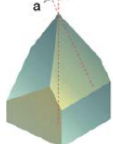
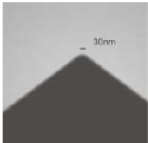
BERKOVICH TB 	CUBE CORNER TC 	3-SIDED CUSTOM TD 	SHARPNESS TEM micrograph 
Berkovich: $a = 65.03^\circ$ Mod. Berkovich: $a = 65.27^\circ$ Available as Traceable Standard	Cube corner: $a = 35.26^\circ$ Available as Traceable Standard	Custom 3-sided indenters: $80^\circ > a > 20^\circ$	Micro Star 3-sided sharp indenters tip radius $< 50\text{nm}$.

Figura 11: Indentador piramidal de três lados com ponta afiada.

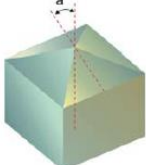
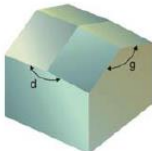
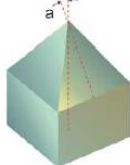

VICKERS FV 	KNOOP INDENTER FK 	4-SIDED CUSTOM FD 	END LINE TEM micrograph 
Standard Vickers indenter: $a = 68.00^\circ$ Available as Traceable Standard	Standard Knoop indenter defined by 2 angles: $d = 172.50^\circ$, $g = 130.00^\circ$	Custom 4-sided indenters: $80^\circ > a > 20^\circ$	Micro Star indenters maximum line of conjunction: 400nm .

Figura 12: Indentador piramidal de quatro lados com ponta (vértice) afiado.


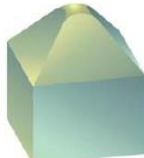


4-SIDE FLAT END FP 	4-SIDE ROUND END FR 	3-SIDE FLAT END TP 	3-SIDE ROUND END TR 
Flat square side from 500nm to any compatible size.	End radius from 100nm to any compatible value.	Flat triangle from 300nm side to any compatible size.	End radius from 100nm to any compatible value.

Figura 13: Indentadores de quatro lados com pontas planas e/ou arredondadas.

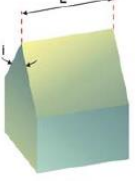
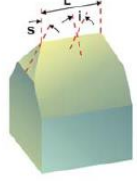


WEDGE INDENTER WS	TAPERED WEDGE WT	CYLINDRICAL WEDGE WC	ROUNDED WEDGE WR
			
Edge length from 0.3mm to 3mm. Sharp edge radius less than 10nm. Included angle: $30^\circ < i < 90^\circ$	Wedge with tapered corners. Edge length from 0.5 μ to 2mm. Angles: $30^\circ < i < 90^\circ$, $15^\circ < s < 45^\circ$	Wedge indenter with cylindrical edge angles same as WT. Radius from 200nm to 5 μ .	Wedge indenter with cylindrical edge and rounded corners. Radius from 200nm to 5 μ .

Figura 14: Indentadores em cunha.

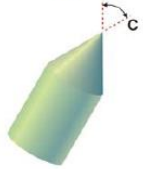



CONE TIP VS	POINT SHARPNESS TEM micrograph	FLAT END CONE VP	ROUND END CONE VR
			
Included conical angle: $20^\circ > c > 140^\circ$	Micro Star sharp cone radius less than 300nm.	Flat from 500nm diameter to larger compatible sizes.	Spherical end radius <50nm to larger compatible sizes.

Figura 15: Indentadores de geometria cilíndrica com ponta cônica afiada, plana ou arredondada.





FILAMENT ROD YS	CONE END ROD VS	FLAT END ROD YP	ROUND END ROD YR
			
Thin cylindrical probe $0.4\mu < \text{diameter} < 20\mu$. Straight section up to 50 μ long. End not defined.	Straight cone at end of cylindrical section. Most Micro Star cone indenters (Type V) are made this way.	Diameter from 20 μ to larger sizes compatible with indenter. Straight section up to 0.3mm long.	Spherical end rod. Diameter from 20 μ to larger compatible sizes. Straight section up to 0.3mm long.

Figura 16: Indentadores de ponta cônica afiada, plana ou arredondada.