



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU – FEB
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

VICENTE GERLIN NETO

Fabricação de compósito cerâmico a base de zircônia com adição de nanotubos de carbono

Bauru

2021

VICENTE GERLIN NETO

Fabricação de compósito cerâmico a base de zircônia com adição de nanotubos de carbono

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Bauru da Universidade Estadual Paulista para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Cesar Renato Foschini

BAURU
2021

Gerlin Neto, Vicente.

Fabricação de compósito cerâmico a base de zircônia com adição de nanotubos de carbono / Vicente Gerlin Neto, 2021
183 f. : il.

Orientador: Cesar Renato Foschini

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2021

1. Caracterização mecânica. 2. Caracterização microestrutural. 3. Compósitos. 4. Nanotubos de carbono. 5. Zircônia. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE VICENTE GERLIN NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de julho do ano de 2021, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de VICENTE GERLIN NETO, intitulada **FABRICAÇÃO DE COMPÓSITO CERÂMICO A BASE DE ZIRCÔNIA COM ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO.**

A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. GILBERTO DE MAGALHÃES BENTO GONÇALVES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / FEB/UNESP/Bauru, Prof. Dr. CARLOS ALBERTO FORTULAN (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade de São Paulo/São Carlos, Prof. Dr. CARLOS T. A. SUCHICITAL (Participação Virtual) do(a) Materials Science and Engineering / Virginia Tech. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, aos meus pais Rosemary e Valentim e minha namorada Fernanda, assim como minha irmã Mirella Carla que foram desde sempre a essência de minha força, perseverança e estabilidade para concluir esta tese.

Agradeço também em especial meu orientador, Prof. Dr. Cesar Renato Foschini, que foi quem me permitiu iniciar neste projeto de pesquisa e me auxiliou em toda a jornada do doutorado.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) especialmente ao campus Birigui pela possibilidade do afastamento para capacitação o qual foi determinante para que este trabalho fosse realizado.

Ao apoio incondicional do Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan, professor da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP) que sempre abriu seu laboratório e colocou à disposição suas estruturas para realização de diversas atividades durante meu doutorado.

No mesmo tópico, um agradecimento ao Prof. Dr. Carlos Alberto Fonzar Pintão, que sempre se dispôs a liberar estruturas da Faculdade de Ciências (FC-Unesp) para preparação de amostras e realização de ensaios para conclusão desta tese.

Agradeço à Profa. Dra. Ana Flávia Sanches Borges da Faculdade de Odontologia de Bauru (FOB-USP) pelo auxílio em publicações e também em utilização de certas estruturas sob sua responsabilidade na FOB. Também agradeço pela ajuda na produção dos pós compósitos ao técnico de laboratório da USP Luiz Penazzi e pela realização dos ensaios de flexão 3 pontos ao aluno de doutorado João Lovo.

Pelo convívio, ajuda em discussões sobre o trabalho e sobre dificuldades do doutorado agradeço ao frequentador e amigo do Laboratório de Metrologia da Faculdade de Engenharia de Bauru (FEB-Unesp), Renan Frageli. Também agradeço pela convivência e auxílio em diversas etapas deste desafio chamado doutorado, os também amigos do LabMet, Alexandre Arena, Anne Caroline, Cristian Barbosa, Eduardo Estambasse, Fabrício Giaretta, Felipe Faglioni, Lucas Nogueira, Lucas Piedade, Marcos Júnior, Rubens Ingraci, Samuel Casarin e Vincent Wong.

Aos técnicos de laboratório da FEB-Unesp, Hamilton José de Mello e Hélio Aparecido de Souza pelas ajudas em utilização dos espaços e equipamentos da FEB.

Por fim, ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi e ao técnico de laboratório Diego Luiz Tita, o primeiro pela autorização dos espaços do Instituto de Química (IQ-Unesp) e o segundo pela realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

RESUMO

A zircônia (ZrO_2) se tornou uma cerâmica muito utilizada principalmente para implantes dentários e próteses tendo em vista sua alta dureza, resistência ao desgaste, biocompatibilidade e, principalmente, alta tenacidade à fratura quando comparada com diferentes cerâmicas, sendo a zircônia chamada até mesmo de ‘aço cerâmico’. Mesmo diante destas características, mudanças no corpo de zircônia são projetadas para aumentar ainda mais sua tenacidade à fratura, com adição de diferentes componentes em sua matriz cerâmica. Com isso, o objetivo desta tese é produzir um compósito com base de zircônia adicionando nanotubos de carbono à sua matriz (com 0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% em massa de nanotubos na matriz cerâmica) e estudar a influência destes nanotubos nas propriedades mecânicas dos corpos de zircônia. Os pós para produção dos compósitos foram misturados utilizando o solvente N, N Dimetilformamida. A suspensão foi então agitada por ultrassom e misturada via moinho de bolas, com posterior secagem da suspensão líquida em estufa a vácuo. Os pós foram então compactados uniaxial e isostaticamente antes de serem submetidos à sinterização a 1.350 °C para produção de corpos de prova. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios a fim de caracterizar as propriedades físicas e mecânicas dos materiais, com medição da densidade baseada no princípio de Arquimedes, medida da retração linear, ensaios de flexão em cada amostra até a ruptura e ensaios de microdureza Vickers. Também foi realizada caracterização microestrutural dos pós compósitos, dos compósitos a verde e das superfícies de fratura dos corpos submetidos à flexão, por meio de microscopia eletrônica de varredura. A análise tanto dos pós cerâmicos quanto dos compósitos a verde mostrou uma boa dispersão dos nanotubos de carbono principalmente com 0,5 e 1,0% de nanotubos em massa na matriz cerâmica e também revelaram como os mesmos têm tendência a se aglomerar após os processos de mistura realizados à maiores concentrações (1,5 e 2,0% em massa). Os corpos de prova sinterizados apresentaram retração linear com média próxima a 20% em cada condição e densidade relativa em torno 94%, para a zircônia pura, e de 91%, para o compósito com 1,0% em massa de nanotubos de carbono, com uma queda para 84% nas amostras com 2,0%. Com relação as propriedades mecânicas, a tensão limite de resistência à flexão aumentou de 459 MPa para aproximadamente 486 MPa da zircônia pura para a com 1,0% de nanotubos de carbono, caindo para 250 MPa quando 2,0% de nanotubos foram adicionados, mostrando influência direta dos nanotubos nas propriedades mecânicas da cerâmica, diminuindo sua resistência mecânica. A análise

fractográfica mostrou também que os nanotubos de carbono não oxidaram ou sumiram das superfícies de fratura dos compósitos sinterizados e, aliados aos diferentes resultados das propriedades mecânicas dos compósitos, é possível afirmar que a hipótese de que é possível se produzir compósitos de nanotubos de carbono com métodos convencionais de mistura e sinterização é válida e pode abrir uma nova opção na produção de compósitos à base de zircônia.

Palavras chave: caracterização mecânica, caracterização microestrutural, compósitos, nanotubos de carbono, zircônia.

ABSTRACT

Zirconia (ZrO_2) became a highly used ceramic specially to dental implants and prosthesis because of its high values of hardness, wear resistance, biocompatibility and mainly its high fracture toughness when compared to other ceramics, with zirconia being even called 'ceramic steel'. Even with those characteristics, changes on zirconia matrix and properties are designed specially to increase zirconia fracture toughness, with the addition of different components on its ceramic matrix. With that in sight, the objective of this thesis is to produce a composite with a zirconia matrix and the addition of carbon nanotubes (with 0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% in weight of carbon nanotubes on the ceramic matrix) and study the influence of the said nanotubes on zirconia mechanical and physical properties. The powder for the composite production were mixed with a solvent (N, N, Dimethylformamide) and the solution was then agitated using an ultrasound probe and a ball mill followed by a drying on a vacuum oven. The mixed and dried powders were then compacted uniaxially and isostatically before being submitted to sintering at 1.350 °C to produce samples of sintered composites. The obtained samples were then submitted to tests for their physical and mechanical characterization, measuring the composites density via Arquimedes method, measuring linear retraction and applying flexure and Vickers microhardness tests. A microstructural characterization was also performed on the composite powders, on green composites and on the fracture surface of the specimen post-flexure tests via scanning electron microscopy. The analysis of both the composite powders and green composites revealed how the carbon nanotubes mix in the ceramic matrix and also showed the carbon nanotubes agglomerating nature, with some agglomerates of nanotubes found, even after the executed mixture processes. Sintered specimen had an average linear shrinkage close to 20% for each composite condition and relative density of 94% for the pure zirconia and close to 91% for the composite with 1,0% in weight of carbon nanotubes with a followed reduction for 84% for the composite with 2,0% in weight of carbon nanotube. Regarding to the mechanical properties, the flexure strenght rose from 459 MPa to 486 MPa from the pure zirconia to the composite with 1,0% of carbon nanotubes, showing the direct influence of the nanotubes on the zirconia properties. Fractographic analysis also revealed the maintenance of the carbon nanotubes integrity on the fractured specimen surfaces after sintering and, together with the different mechanical properties found on the composites, it is possible to claim that

the hypothesis of producing carbon nanotubes composites using conventional mixing and sintering methods is valid and can open a new option for the production of zirconia-based composites.

Key words: carbon nanotubes, composite materials, mechanical characterization, microstructural characterization, zirconia.

LISTA FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Fases ZrO_2 - Y_2O_3	28
Figura 2: Microestruturas de diferentes zircônias: (a) Microestrutura de uma ZTA mostrando os grãos de ZrO_2 aprisionados entre os grãos de Al_2O_3 ; (b) microestrutura de uma Mg-PSZ mostrando precipitados de ZrO_2 tetragonal; e (c) Microestrutura de uma zircônia tetragonal estabilizada com ítria com uma fina fase intergranular mostrada por flechas.	30
Figura 3: Influência da temperatura e tempo de sinterização na quantidade de zircônia tetragonal pós-sinterização.	31
Figura 4: Propriedades Tensão de ruptura (σ_F), Tenacidade à fratura (K_{IC}), Módulo de Elasticidade (E) e Densidade Relativa (DREL) vs. Concentração em mol de ítria.....	33
Figura 5: Quantidade (%) de zircônia transformada em monoclinica vs. Quantidade de ítria (% mol).	34
Figura 6: Valores de Resistência Mecânica x Tenacidade à Fratura para diferentes ligas de zircônia.....	36
Figura 7: Imagem de microscopia ótica de endentação Vickers em uma 3Y-TZP.	37
Figura 8: Curva V x KI de uma 3Y-TZP em diferentes meios.....	38
Figura 9: Desenho esquemático do fenômeno de envelhecimento: (a) transformação inicial de um grão levando a microtrincas e tensões nos grãos vizinhos; (b) crescimento da região transformada levando a mais microtrincas e elevação da superfície e; (c) grãos transformados em cinza, evidenciando a maior região fragilizada.	39
Figura 10: Densidade relativa x quantidade em massa de alumina.	41
Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das diferentes estruturas; (a) tubo com 5 folhas grafíticas; (b) tubo com 2 folhas e; (c) tubo com 7 folhas grafíticas.	43
Figura 12: Desenho esquemático formação de um CNT.....	43
Figura 13: Imagem de MEV de uma floresta de MWCNTs depositada pelo método CVD assistido por plasma.	44
Figura 14: Fibra reforçada com NTCs.....	45
Figura 15: Aglomerado de NTCs.	47
Figura 16: Imagem de MEV mostrando o ponteamto de trincas na região destacada.	48
Figura 17: Dispersão de NTCs em DMF e etanol.	49
Figura 18: a) Imagem MEV de trinca induzida por endentação em uma cerâmica com 5% NTCs em massa; b) MEV ponteamto de trinca; c) Imagem MEV de trinca em um compósito com 2% NTCs em massa; e d) Detalhe do ponteamto de trinca.	50
Figura 19: Tenacidade à fratura para diferentes temperaturas de sinterização de compósitos 3Y-TZP/NTCs.	51
Figura 20: Imagens MEV de superfícies fraturadas de um compósito TZP/grafeno.	52
Figura 21: Imagem MEV da superfície de fratura de um compósito obtido com mistura básica (a) e com mistura ácida (b).	53
Figura 22: Imagem de MEV da superfície de fratura evidenciando ponteamto de trinca (a) e desvios de trinca (b).	54
Figura 23: Imagem MEV da superfície de fratura de um compósito com 2,0% de NTCs.	55
Figura 24: Superfície de fratura de um compósito 8Y-TZP com 10% em massa de CNTs.....	56
Figura 25: Pó de 3Y-TZP como recebido em um recipiente pré-processamento.....	60

Figura 26: Nanotubos de carbono dispersos em um recipiente para observação.	61
Figura 27: Fluxograma das etapas de produção dos materiais compósitos.	61
Figura 28: Mistura DMF-NTC no processo de sonicação.	62
Figura 29: Jarro com esferas de zircônia e pó de 3Y-TZP.	63
Figura 30: Mistura úmida no aquecedor de placa quente com agitação constante.	64
Figura 31: Mistura úmida colocada na estufa a vácuo.	64
Figura 32: Mistura seca após ser retirada da estufa.	65
Figura 33: a) Mistura aglomerada do pó compósito antes da quebra de aglomerados e b) pó compósito após a quebra de aglomerados com almofariz e pistilo.	65
Figura 34: a) Peneira com o pó compósito posicionada no agitador mecânico e b) pó após a agitação e peneiramento.	66
Figura 35: Base do molde.	67
Figura 36: Punção menor do molde.	67
Figura 37: Elemento vazado (fêmea) do molde.	68
Figura 38: Punção maior (macho) do molde.	68
Figura 39: Molde montado.	69
Figura 40: Molde e ácido oleico.	70
Figura 41: Compactação uniaxial do pó compósito.	71
Figura 42: a) Luvas contendo as barras lacradas a vácuo e b) luvas sendo colocadas na prensa isostática.	72
Figura 43: a) barras pós prensagem organizadas, b) barra prensada de zircônia pura, c) barra prensada com 1,0% NTC e d) barra prensada com 2,0% NTC.	72
Figura 44: a) recipiente de sinterização, b) barras colocadas sob uma cama de grafite, c) barras cobertas com grafite e d) recipiente fechado antes de ser lacrado.	73
Figura 45: Cadinhos para sinterização colocados dentro do forno.	74
Figura 46: Curva de sinterização dos pós.	75
Figura 47: Corpo de prova posicionado para o ensaio de excitação por impulso.	78
Figura 48: Dimensões corpo de prova ensaio flexão.	79
Figura 49: Corpo de prova posicionado para ensaio de flexão.	80
Figura 50: Curva tensão-deformação com o detalhe da forma de cálculo de E_f	81
Figura 51: (a) corpo de prova para ensaio de microdureza posicionado no molde para embutimento e (b) molde com a resina após processo de cura.	82
Figura 52: Amostras embutidas sendo limpas após lixamento.	83
Figura 53: Amostra embutida após polimento.	84
Figura 54: Imagem MEV do pó de zircônia pura (Z00) com aumento de 150x.	87
Figura 55: Imagem MEV do pó de zircônia (Z00) com aumento de 1.500x.	87
Figura 56: Imagem MEV do pó de zircônia (Z00) com aumento de 5.000x.	88
Figura 57: Imagem MEV do pó de zircônia (Z00) com aumento de 50.000x.	89
Figura 58: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 150x.	90
Figura 59: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 300x.	91
Figura 60: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 1.500x.	91
Figura 61: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 5.000x.	92

Figura 62: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 50.000x.	93
Figura 63: Imagem MEV do pó compósito com 0,5% de NTCs (Z05) com aumento de 150x.	94
Figura 64: Imagem MEV do pó compósito com 0,5% de NTCs (Z05) com aumento de 1.500x.	94
Figura 65: Imagem MEV do pó compósito com 0,5% de NTCs (Z05) com aumento de 5.000x.	95
Figura 66: Imagem MEV do pó compósito com 0,5% de NTCs (Z05) com aumento de 25.000x.	96
Figura 67: Imagem MEV do pó compósito com 1,0% de NTCs (Z10) com aumento de 150x.	97
Figura 68: Imagem MEV do pó compósito com 1,0% de NTCs (Z10) com aumento de 150x.	98
Figura 69: Imagem MEV do pó compósito com 1,0% de NTCs (Z10) com aumento de 150x.	98
Figura 70: Imagem MEV do pó compósito com 1,0% de NTCs (Z10) com aumento de 25.000x.	99
Figura 71: Imagem MEV do pó compósito com 1,5% de NTCs (Z15) com aumento de 150x.	100
Figura 72: Imagem MEV do pó compósito com 1,5% de NTCs (Z15) com aumento de 1.500x.	101
Figura 73: Imagem MEV do pó compósito com 1,5% de NTCs (Z15) com aumento de 5.000x.	102
Figura 74: Imagem MEV do pó compósito com 1,5% de NTCs (Z15) com aumento de 25.000x.	103
Figura 75: Imagem MEV do pó compósito com 2,0% de NTCs (Z20) com aumento de 150x.	104
Figura 76: Imagem MEV do pó compósito com 2,0% de NTCs (Z20) com aumento de 1.500x.	105
Figura 77: Imagem MEV do pó compósito com 2,0% de NTCs (Z20) com aumento de 5.000x.	106
Figura 78: Imagem MEV do pó compósito com 2,0% de NTCs (Z20) com aumento de 25.000x.	106
Figura 79: Imagem MEV com aumento de 300x da superfície de fratura do compósito verde Z05.	108
Figura 80: Imagem MEV com aumento de 1.500x da superfície de fratura do compósito verde Z05.	109
Figura 81: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z05.	110
Figura 82: Imagem MEV com aumento de 5.000x detalhando um acúmulo de NTCs no compósito verde Z05.	111
Figura 83: Imagem MEV com aumento de 25.000x da superfície de fratura do compósito verde Z05.	112
Figura 84: Imagem MEV com aumento de 25.000x detalhando a região de acúmulo de NTCs do compósito verde Z05.	112

Figura 85: Imagem MEV com aumento de 300x da superfície de fratura do compósito verde Z10.....	113
Figura 86: Imagem MEV com aumento de 1.500x da superfície de fratura do compósito verde Z10.....	114
Figura 87: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z10.....	114
Figura 88: Imagem MEV com aumento de 5.000x detalhando regiões de acúmulo de NTCs na superfície de fratura do compósito verde Z10.....	115
Figura 89: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z10.....	116
Figura 90: Imagem MEV com aumento de 300x da superfície de fratura do compósito verde Z15.....	116
Figura 91: Imagem MEV com aumento de 1.500x da superfície de fratura do compósito verde Z15.....	117
Figura 92: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z15.....	118
Figura 93: Imagem MEV com aumento de 5.000x detalhando aglomerados de NTCs do compósito verde Z15.	119
Figura 94: Imagem MEV com aumento de 25.000x da superfície de fratura do compósito verde Z15.	120
Figura 95: Imagem MEV com aumento de 300x da superfície de fratura do compósito verde Z20.....	121
Figura 96: Imagem MEV com aumento de 1.500x da superfície de fratura do compósito verde Z20.....	121
Figura 97: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z20.....	122
Figura 98: Imagem MEV com aumento de 5.000x detalhando aglomerados de NTCs do compósito verde Z20.	123
Figura 99: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z20.....	124
Figura 100: Foto dos corpos de prova sinterizados.	125
Figura 101: Retração Linear dos corpos de prova sinterizados.....	126
Figura 102: Análise ANOVA de Intervalos de Confiança de Tukey para a retração linear.	127
Figura 103: Densidade relativa média de todas condições.....	129
Figura 104: Análise ANOVA de Intervalos de Confiança de Tukey para a retração linear.	131
Figura 105: Densidade relativa experimental média de todas condições.....	133
Figura 106: Valores médios de E_D com o desvio padrão para cada condição.....	135
Figura 107: Valores de σ_{RF} para a condição Z00.	137
Figura 108: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z00.	138
Figura 109: Valores de E_f para a condição Z00.....	139
Figura 110: Valores de σ_{RF} para a condição Z05.	140
Figura 111: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z05.	140
Figura 112: Valores de E_f para a condição Z05.....	141
Figura 113: Valores de σ_{RF} para a condição Z10.	142
Figura 114: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z10.	143

Figura 115: Valores de E_f para a condição Z10.....	144
Figura 116: Valores de σ_{RF} para a condição Z15.	144
Figura 117: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z15.	145
Figura 118: Valores de E_f para a condição Z15.	146
Figura 119: Valores de σ_{RF} para a condição Z20.	146
Figura 120: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z20.	147
Figura 121: Valores de E_f para a condição Z20.....	148
Figura 122: Valores médios de σ_{RF} com seus desvios-padrão.	149
Figura 123: Análise ANOVA de Intervalos de Confiança de Tukey para σ_{RF}	150
Figura 124: Valores médios de E_f com seus respectivos desvios-padrão.	151
Figura 125: Análise ANOVA de Intervalos de Confiança de Tukey para E_f	152
Figura 126: a) Imagens das endentações em série e b) endentação em detalhe.	154
Figura 127: Dureza média em GPa para todas as condições.....	156
Figura 128: Análise ANOVA de um fator para a dureza média de todas condições. ..	157
Figura 129: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z00 com aumento de 300x.	158
Figura 130: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z00 com aumento de 1.500x.	159
Figura 131: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z00 com aumento de 5.000x.	160
Figura 132: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z00 com aumento de 5.000x.	161
Figura 133: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z05 com aumento de 300x.	161
Figura 134: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z05 com aumento de 1.500x.	162
Figura 135: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z05 com aumento de 5.000x.	163
Figura 136: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z05 com aumento de 25.000x.	164
Figura 137: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z10 com aumento de 300x.	165
Figura 138: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z10 com aumento de 1.500x.	166
Figura 139: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z10 com aumento de 5.000x.	167
Figura 140: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z10 com aumento de 25.000x.	167
Figura 141: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z15 com aumento de 300x.	168
Figura 142: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z15 com aumento de 1.500x.	169
Figura 143: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z15 com aumento de 5.000x.	169
Figura 144: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z15 com aumento de 25.000x.	170

Figura 145: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z20 com aumento de 300x.	171
Figura 146: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z20 com aumento de 1.500x.	172
Figura 147: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z20 com aumento de 5.000x.	173
Figura 148: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z20 com aumento de 25.000x.	174

LISTA TABELAS

Tabela 1: Melhores propriedades mecânicas encontradas na literatura para compósitos de 3Y-TZP	57
Tabela 2: Composição química da 3Y-TZP.	60
Tabela 3: Nomenclatura dos corpos de prova.	75
Tabela 4: Quantidades de corpos de prova produzidos para cada condição.	125
Tabela 5: Valores de densidade aparente e densidade relativa.....	128
Tabela 6: Valores da densidade relativa experimental.	132
Tabela 7: Módulo de elasticidade dinâmico médio com seu desvio padrão.	134
Tabela 8: Valores médios de σ_{RF} e E_f com seus desvios.	136
Tabela 9: Valores médios da dureza Vickers em GPa.....	154

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C	Cúbica
M	Monoclínica
3Y-TZP	Zircônia tetragonal poli cristalina estabilizada por 3 mol% de ítrio
CVD	Deposição de vapor químico, do inglês
DMF	Dimetilformamida
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWNTC	Nanotubos de carbono multicamadas
NTC	Nanotubo de carbono
NTCs	Nanotubos de carbono
PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
SWNTC	Nanotubos de carbono de camada única
T	Tetragonal
T-M	Tetragonal-monoclínica
TZP	Zircônia tetragonal poli cristalina
Unesp	Universidade Estadual Paulista ‘Júlio de Mesquita Filho’
Y-TZP	Zirconia tetragonal poli cristaliza estabilizada com ítria
ZTA	Alumina tenacificadas por zircônia
ZTC	Cerâmica de zircônia tenacificada

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ_{corpo}	Densidade do corpo de prova medido (g/cm^3)
ρ_L	Densidade da água destilada (g/cm^3)
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
Al_2O_3	Alumina
B	Deformação homogênea do reticulado cristalino
Ca-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com cálcio
CeO_2	Dióxido de cério
CaO	Óxido de cálcio
d	valor médio das duas diagonais obtidas em uma endentação (mm)
E_f	Módulo de Elasticidade à flexão (MPa)
HV	Dureza Vickers
IC	Intervalos de Confiança
K_c	Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$)
l_c	Comprimento da amostra compactada (mm)
l_s	Comprimento da amostra sinterizada (mm)
Mg-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com magnésio
MgO	Óxido de magnésio
m_i	Massa do corpo em suspensão e imersos em água destilada (g)
m_s	Massa do corpo seco (g)
m_u	Massa do corpo após 24 h de imersão na água destilada (g)
mol	Quantidade de substância definida pelo SI
P	Carga aplicada no ensaio de microdureza (kgf ou N)
R	Retração linear (%)
SiC	Carbeto de Silício
TiO_2	Óxido de titânio
ZrO_2	Dióxido de zircônio, zircônia
ZrSiO_4	Zircônio
Y_2O_3	Óxido de ítrio, ítria

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	24
1.1.	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	25
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1.	ZIRCÔNIA E SUAS APLICAÇÕES	26
2.1.1.	Tenacificação da zircônia.....	29
2.2.	3Y-TZP	34
2.2.1.	Compósitos com base 3Y-TZP	39
2.3.	NANOTUBOS DE CARBONO	42
2.4.	COMPÓSITOS 3Y-TZP/NTC.....	46
3.	METODOLOGIA.....	59
3.1.	MATERIAIS.....	59
3.2.	MÉTODOS DE PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS	61
3.2.1.	Mistura dos pós	61
3.2.2.	Compactação	66
3.2.3.	Sinterização	73
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	76
3.3.1.	Caracterização física	76
3.3.1.1.	Retração linear e densidade.....	76
3.3.2.	Caracterização mecânica	77
3.3.2.1.	Medição do módulo de elasticidade por método dinâmico.....	77
3.3.2.2.	Propriedades à flexão	79
3.3.2.3.	Microdureza	81
3.3.2.4.	Avaliação estatística dos dados obtidos	84
3.3.3.	Caracterização microestrutural.....	85
3.3.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
4.1.	ANÁLISE DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	86
4.2.	ANÁLISE DOS COMPÓSITOS A VERDE.....	108
4.3.	ANÁLISE DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS	125
4.3.1.	Caracterização física	126
4.3.1.1.	Retração linear.....	126
4.3.1.2.	Densidade	128
4.3.2.	Caracterização mecânica.....	134
4.3.2.1.	Módulo de Elasticidade dinâmico	134
4.3.2.2.	Flexão 3 pontos	136

4.3.2.3.	Dureza	153
4.3.3.	Caracterização micro estrutural.....	158
4.3.3.1.	Análise MEV	158
5.	CONCLUSÕES.....	176
5.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	177
	REFERÊNCIAS	178

1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais cerâmicos como biomateriais está bastante desenvolvida, com aplicações em diferentes áreas biológicas (médica, odontológica, farmacêutica) e inúmeros projetos são viabilizados pensando em diferentes aplicações para estas biocerâmicas. A zircônia é um dos materiais cerâmicos de maior resistência mecânica e ao desgaste usados como biomateriais, também com alta dureza e boa porosidade. (NAVARRO *et al.*, 2008) Uma outra excelente característica da zircônia, segundo Patel e Gohil (2012) é a sua boa tenacidade à fratura, além de ter vantagens em relação às outras cerâmicas devido aos seus mecanismos de endurecimento causados por alterações em sua microestrutura.

Apesar de a ZrO_2 se mostrar uma excelente biocerâmica, o seu melhor desempenho se dá quando da realização da transformação de microestrutura T para M, transformação esta que foi descoberta por Garvie, Hannink e Pascoe em 1975. Esta transformação foi chamada de transformação de tenacificação e diversas tentativas de reproduzir ou diversificar esta transformação vem sendo utilizadas, seja na forma de obter a transformação ou encontrando novas maneiras de realizar a tenacificação da zircônia. (HANNINK *et al.*, 1999)

Para aplicações mecânicas gerais, as zircônias parcialmente estabilizadas na fase tetragonal com ítria (Y-TZP) são as preferidas, com comportamento seguro e previsível, e sobre elas se estendem trabalhos para melhoria de sua tenacidade à fratura.

Os principais métodos de reforço ou tenacificação da zircônia estão relacionados à adição de partículas ou elementos que influenciem na tenacidade, dureza, resistência mecânica e vida em fadiga de biocerâmicas de zircônia. Entre os métodos estão a adição de *whiskers* ou fibras de Al_2O_3 e TiO_2 em zircônias dos tipos ZTA e Y-TZP e a utilização de nanotubos de carbono (NTC) em zircônia Y-TZP com estas técnicas sendo estudadas por Bao *et al.* (2014) e Manshor *et al.* (2015) chegando a aumento nas propriedades mecânicas da Y-TZP.

Diferentes autores como Mazaheri *et al.* (2011), Gallardo-lópez *et al.* (2016) e Poyato *et al.* (2016) estudaram a adição de NTCs na Y-TZP e a sua influência nas propriedades mecânicas da cerâmica. Estes autores encontraram melhoria nas propriedades mecânicas de compósitos que tinham boa dispersão dos nanotubos na matriz cerâmica, condição esta alcançada com a utilização de métodos ultrassônicos de mistura do compósito para garantir a dispersão dos NTCs na matriz. Também foi utilizado o

método *Spark Plasma Sintering* (SPS), um método não-convencional de sinterização e que produz componentes de pequenas dimensões e que, com rápida sinterização causada por uma alta corrente elétrica passando pelo corpo cerâmico verde para causar sua sinterização.

Com a maioria dos trabalhos produzindo compósitos Y-TZP/NTCs obtendo resultados que mostram a influência dos NTCs nas propriedades mecânicas da zircônia, porém se utilizando de métodos de fronteira da ciência para produção dos compósitos, principalmente no que diz respeito ao processo de sinterização. Com métodos como o SPS e o *Flash Sintering* sendo utilizados para obter os compósitos, surgiu a hipótese deste trabalho, de trazer a produção de compósitos de zircônia e nanotubos de carbono utilizando-se de métodos convencionais da indústria para a mistura, compactação e sinterização dos compósitos.

A fim de estudar esta hipótese de produção do compósito, amostras de diferentes concentrações de NTCs em uma matriz de zircônia 3Y-TZP foram produzidas, e análises mecânicas e microestruturais foram realizadas nos compósitos. Uma avaliação tanto da permanência dos NTCs na matriz cerâmica após a sinterização quanto a sua influência nas propriedades dos compósitos, em relação à cerâmica pura também foi realizada.

1.1. OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como principal objetivo a produção de um compósito cerâmico com base de zircônia e adição de nanopartículas como reforço (nanotubos de carbono - NTC). Utilizando de técnicas convencionais de mistura e sinterização, o trabalho busca produzir este compósito, utilizando técnicas já consolidadas industrialmente, e caracterizá-lo de forma a entender a influência dos NTCs nas características e propriedades mecânicas e micro estruturais da ZrO_2 .

Alguns objetivos específicos que também advêm deste trabalho estão listados abaixo:

- Análise da superfície e dos mecanismos de fratura dos compósitos produzidos e;
- Desenvolvimento de um processo de fabricação de compósito cerâmico com NTCs.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão de bibliografia apresenta inicialmente um histórico e contextualização da cerâmica zircônia e de suas aplicações, trazendo os campos que ela mais é aplicada. Em seguida, um estudo sobre a tenacificação da zircônia com seus diferentes métodos e principais zircônias tenacificadas existentes. Por fim, aborda-se os compósitos de zircônia com adição de nano partículas de carbono, com uma explicação sobre nanotubos de carbono e suas aplicações, assim como mostrar os diferentes compósitos existentes e suas propriedades.

2.1. ZIRCÔNIA E SUAS APLICAÇÕES

Descoberta como uma pedra preciosa na antiguidade pelos egípcios, o zircônio foi por muito tempo utilizada como joia ou como pigmento especial para cerâmicas diversas. A sua utilização em engenharia se dá na forma de óxido, o dióxido de zircônio (ZrO_2) ou simplesmente zircônia, usada em alta quantidade como abrasivos e para ambientes mais agressivos quimicamente (como matrizes de extrusão e válvulas) existe uma grande utilização de cerâmicas de zircônia refratárias. (PICONI; MACCAURO, 1999) A zircônia era também utilizada como refratário pelos alemães durante a Primeira Guerra Mundial. (GREEN *et al.*, 1989)

O dióxido de zircônio é encontrado, na natureza, na forma de badeleíta, principalmente na África do Sul, porém é mais comumente encontrada se utilizando de tratamentos térmicos de alta temperatura no zircônio ($ZrSiO_4$). A zircônia (ZrO_2) é um óxido de alta temperatura de fusão, aproximadamente 2.880 °C, que aparece em 3 diferentes fases cristalinas, se solidificando na forma cúbica (C), se transformando em tetragonal (T) durante o resfriamento e, por fim, ficando monoclinica (M) abaixo dos 1.170 °C até chegar à temperatura ambiente. (BOCH; NIEPCE, 2001)

A última transformação da zircônia, de tetragonal para monoclinica (transformação T-M) é de natureza martensítica (por ser semelhante à que ocorre nos aços, rápida e sem difusão de partículas), quando ocorre forte e anisotrópica expansão térmica sendo linear em 4% e desvios de distensão de cisalhamento de 16% e assim o corpo de zircônia acaba se deteriorando, fragilizando e fraturando durante o resfriamento por causa da transformação T-M. Isso faz com que a zircônia não consiga ser usada em sua forma pura pós sinterização, mas apenas em forma de pós. Porém a solução para este

problema consiste na estabilização parcial ou integral de uma das fases da zircônia, isto é possível com a substituição sólida na estrutura de ZrO_2 , o que, geralmente é obtida com a introdução de CaO , MgO e Y_2O_3 e acompanhada de outros elementos para estabilizá-la à temperatura ambiente, evitando esta transformação durante o resfriamento. (PICONI; MACCAURO, 1999; BOCH e NIEPCE, 2001)

Segundo Piconi e Maccauro (1999), além dessas características, a zircônia em sua forma de dióxido (ZrO_2) tem propriedades mecânicas semelhantes às de alguns metais, além de ter sua cor muito parecida com a dos dentes. Dos três alótropos da zircônia o mais interessante ao se aplicar em engenharia (tanto convencional quanto bioengenharia) é o tetragonal e, pela natureza da transformação de fase tetragonal para monoclínica (T-M) ser martensítica (rápida e sem difusão), aparecem melhoras tanto na resistência mecânica quanto na energia de fratura necessária para uma trinca propagar quando do aparecimento da transformação T-M em uma zircônia tetragonal estabilizada. (GARVIE *et al.*, 1975)

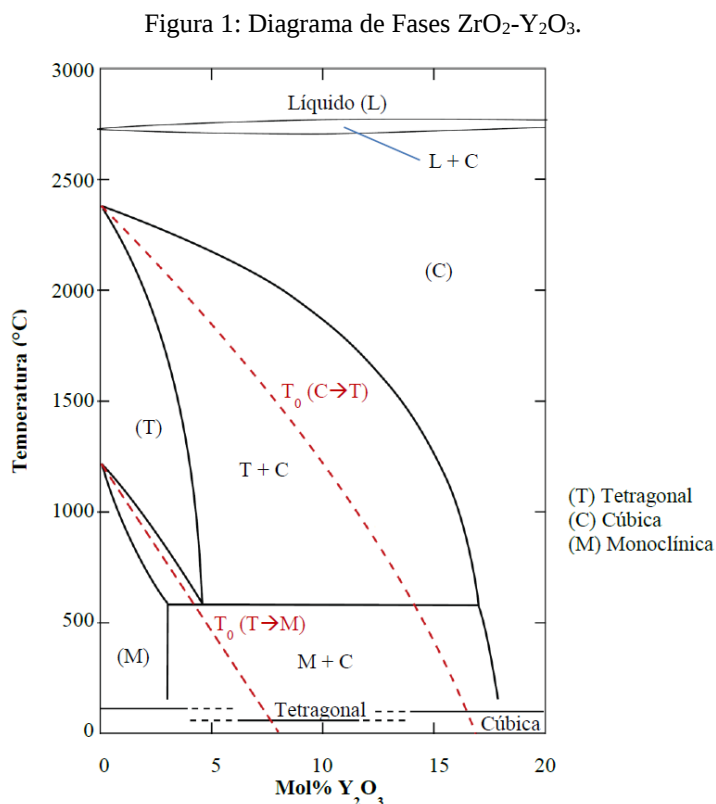
A zircônia estabilizada por dopantes à temperatura ambiente, também chamada de PSZ (zircônia parcialmente estabilizada, do inglês) possui vasto campo de aplicações, sendo utilizada como joia por suas propriedades ópticas semelhantes às do diamante, aplicada como partes refratárias e também como camadas de barreira térmica, como condutores iônicos e sensores de oxigênio. Além das aplicações citadas, as zircônias PSZ são altamente utilizadas como biomateriais, principalmente na área odontológica, pelas suas propriedades mecânicas interessantes além de sua biocompatibilidade e da coloração semelhante à dos ossos e dentes. (PICONI; MACCAURO, 1999; BOCH; NIEPCE, 2001)

Apesar das diferentes aplicações da zircônia, inicialmente seu uso em engenharia se tornou complexo por sua dificuldade em estabilizar as estruturas mais interessantes (cúbica e tetragonal) à temperatura ambiente. Acreditava-se que a transformação T-M era de fragilização por não permitir que a zircônia fosse amplamente utilizada como material estrutural, porém, Garvie *et al.* (1975) mostraram que a transformação T-M, em uma zircônia tetragonal estabilizada com dopantes pode aumentar a resistência mecânica da PSZ, com os autores chegando a chamar a zircônia de um “aço cerâmico”.

A presença da transformação T-M na zircônia era inicialmente sugerida como uma fragilidade, pois ao se obter uma zircônia pura não dopada, a mesma ao se transformar de tetragonal para monoclínica sofria a transformação martensítica a mesma quebrava e não tinha aplicações mecânicas. Porém, ao se dopar a zircônia com outros materiais, como o ítrio, esta transformação não ocorre, sendo possível se obter uma zircônia cúbica ou

tetragonal à temperatura ambiente, esta fase metaestável, quando na presença de uma trinca, ganha energia para voltar a ser monoclinica, neste momento o aumento de volume causado pela transformação T-M se torna um aliado, auxiliando no retardamento da propagação de uma trinca. (BOCH e NIEPCE, 2001)

Para a produção de materiais metaestáveis de zircônia, 3 são os dopantes mais comuns, os óxidos CaO ou MgO que produzem as cerâmicas PSZ geralmente na forma cúbica e o Y_2O_3 que produz uma zircônia tetragonal denominada TZP. O diagrama de fases da Figura 1 mostra o sistema ZrO_2 - Y_2O_3 com duas transições de não-equilíbrio tetragonal-monoclinica (T-M) e cúbica-tetragonal (C-T) com a primeira sendo a mais interessante já que forma zircônias TZP com pouca adição de dopantes com alta solubilidade sólida na zircônia. Pela melhora nas propriedades mecânicas da zircônia com a presença destas fases metaestáveis e também pelo comportamento da transformação T-M nas zircônias dopadas, a transformação foi convencionada a se chamar de tenacificação da zircônia. (HANNINK *et al.*, 2000)



Fonte: Fiocchi (2014), p. 60, apud SCOTT (1995) e CHEVALIER *et al.* (2007).

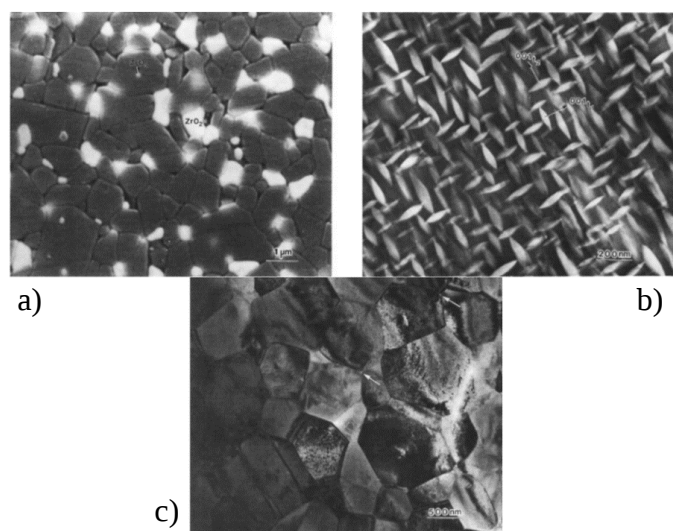
2.1.1. Tenacificação da zircônia

Como citado na seção 2.1. a zircônia existe em 3 estruturas cristalinas, sendo elas a cúbica, a monoclínica e a tetragonal, com sua estrutura monoclínica podendo sofrer uma transformação de fase para tetragonal a uma temperatura de aproximadamente 1.000 °C (GREEN et al., 1989). Por esta característica polimorfa da zircônia, diversos estudos foram realizados a fim de compreender e encontrar aplicações para estas transformações, começando, segundo Heuer (1987) no fim da década de 1970, sendo estas “novas” zircônias chamadas de cerâmicas de zircônias tenacificadas (ZTC do inglês).

Com diversas ZTCs descobertas, uma classificação foi sugerida por Claussen (1984), e que ainda é seguida, com três diferentes tipos de tenacificação classificadas, as cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizadas, as cerâmicas tenacificadas com zircônia dispersada e os sistemas complexos de zircônia. No caso das zircônias PSZ, sua importância é aumentada pela relativa facilidade de obtenção e das boas propriedades mecânicas advindas destas cerâmicas, inicialmente com a adição de precipitados intergranulares obtidos por Green em 1974 com uma cerâmica Mg-PSZ e Bansal e Heuer em 1972 com uma cerâmica Ca-PSZ. Em ambos os casos a fase tetragonal era retida na estrutura cristalina das cerâmicas. (GREEN *et al.*, 1989)

Como exemplos de distribuição da microestrutura das cerâmicas classificadas por Claussen, tem-se na Figura 2 (a) uma demonstração de uma cerâmica de alumina (Al_2O_3) tenacificadas por zircônia, também conhecida como ZTA, onde a zircônia não reage com a alumina e fica entre os grãos da alumina. Já as cerâmicas PSZ, como a Mg-PSZ, possuem tenacificação por aparecimento de precipitados de zircônia tetragonal em uma matriz de zircônia cúbica, com estrutura mostrada na Figura 2 (b). Na Figura 2 (c) é possível se observar uma microestrutura de zircônia tetragonal monofásica obtida com adição de Y_2O_3 e com uma estrutura de grãos finos e sem porosidades.

Figura 2: Microestruturas de diferentes zircônias: (a) Microestrutura de uma ZTA mostrando os grãos de ZrO_2 aprisionados entre os grãos de Al_2O_3 ; (b) microestrutura de uma Mg-PSZ mostrando precipitados de ZrO_2 tetragonal; e (c) Microestrutura de uma zircônia tetragonal estabilizada com ítria com uma fina fase intergranular mostrada por flechas.



Fonte: Heuer, 1987.

As três classes denominadas por Claussen possuem materiais bifásicos nos dois primeiros e no terceiro um material monofásico (tetragonal), as zircônias dispersadas como a ZTA são as menos utilizadas comercialmente segundo Kelly e Denry (2008). A ZTA tem a estabilidade da fase tetragonal da zircônia alcançada pelo controle do fino tamanho de partícula e pelo aprisionamento da fase zircônia entre os grãos de alumina conforme já mostrado na Figura 2 (a), e pode não ser livre da zircônia monofásica, uma vez que ao se atingir um tamanho limite de partícula, a zircônia volta a ser monoclinica. (HEUER *et al.*, 1982; KELLY e DENRY, 2008)

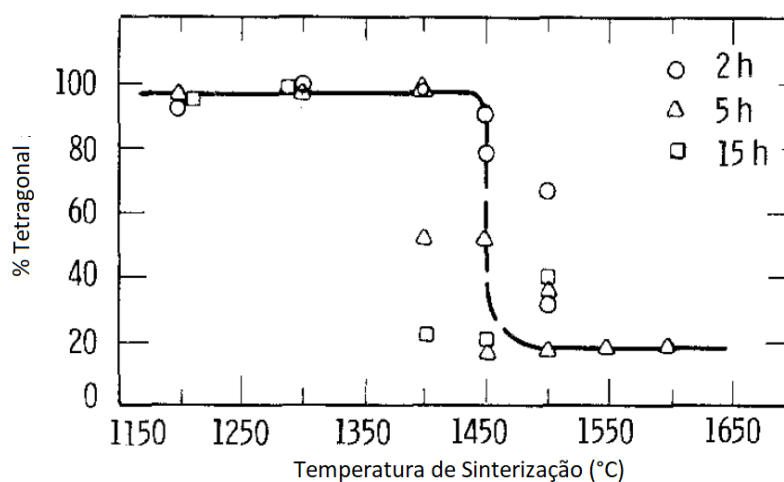
As zircônias PSZ são as mais estudadas e importante comercialmente na odontologia por exemplo, com as dopadas com Mg sendo as mais duras conhecidas. Estas cerâmicas que geralmente possuem algum dopante (CaO , MgO e Y_2O_3 como exemplos) e na sua estrutura cristalina precipitados de zircônia tetragonal aparecem dentro dos grãos de uma matriz de zircônia cúbica, fenômeno este que não permite a estabilidade total da zircônia tetragonal, por isso são denominadas de parcialmente estabilizadas ou PSZ. (HEUER, 1987; HEUER *et al.*, 1982; KELLY e DENRY, 2008)

Gupta *et al.* (1977) estabilizaram uma zircônia tetragonal em 98% pós-sinterização ao utilizar pequenas quantidades de ítria (Y_2O_3) e provou que uma zircônia policristalina totalmente estabilizada e densa era possível ao se selecionar com cuidado o tamanho de partícula dos pós tanto da cerâmica base quanto do dopante e controlando a

sinterização. Zircônias com altas tenacidade e resistência mecânica foram obtidas com alta quantidade de fase tetragonal, indicando também uma relação com um tamanho máximo de partícula para se atingir essas boas propriedades ($< 0,3 \mu\text{m}$). (KELLY e DENRY, 2008)

A transformação de fase T – M é uma transformação conhecida martensítica e, ao exemplo da transformação homônima da austenita metaestável nos aços é decorrente de um mecanismo induzido por tensões e deformações localizadas, sem difusão de partículas durante a transformação. A presença de uma zircônia tipo TZP a temperatura ambiente pode ser induzida tanto por tratamentos térmicos quanto por tratamentos mecânicos. Quando aquecida acima dos 1.450°C a zircônia se transforma em tetragonal e, como no gráfico comparativo de diferentes temperaturas de sinterização da Figura 3, onde a presença de zircônia tetragonal é maior acima da temperatura citada. Porém, com o aumento da temperatura de sinterização para acima dos 1.500°C a presença da fase monoclinica volta, em um comportamento que pode ser associado ao tamanho de grão, com maiores quantidades de fase tetragonal encontradas com tamanhos de grão menores que $0,3 \mu\text{m}$. (GUPTA *et al.*, 1977)

Figura 3: Influência da temperatura e tempo de sinterização na quantidade de zircônia tetragonal pós-sinterização.



Fonte: Gupta *et al.*, 1977.

As propriedades desejáveis da zircônia tetragonal foram estudadas extensivamente e Gupta *et al.* (1978) se propuseram a estudar a influência da transformação martensítica nas propriedades mecânicas da zircônia. Os autores encontraram que, quanto mais fase tetragonal presente na matriz de zircônia, maior a

tenacidade a fratura e maior a resistência mecânica, também encontrando que, para essa mesma condição de quantidade de fase tetragonal ($> 98\%$), o tamanho de grão permanecia abaixo dos $0,3 \mu\text{m}$.

A tenacificação da zircônia significa um aumento tanto da tenacidade quanto da resistência mecânica da cerâmica e esta transformação de tenacificação é estudada principalmente em 3 frentes, a da ZrO_2 pura, em zircônias PSZ como a zircônia PSZ com o MgO como dopante e as zircônias policristalinas tetragonais (TZP). Porém, em todas estas classes, o propósito é aprisionar a fase metaestável T- ZrO_2 à temperatura ambiente, para explorar a transformação T-M ao se aplicar tensão na cerâmica. (HANNINK *et al.*, 2000; BOCH e NIEPCE, 2001)

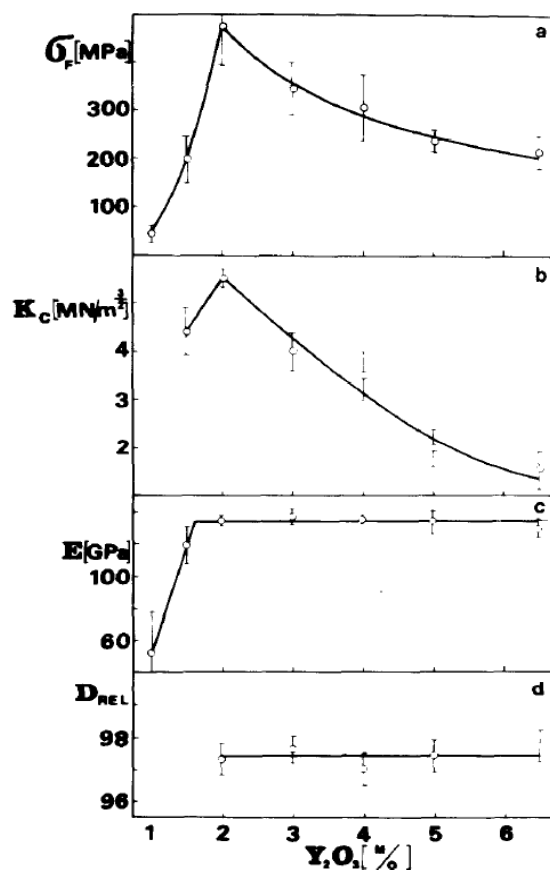
Para o caso dos sistemas da ZrO_2 com fases metaestáveis como (C) e (T), com a presença destas fases após o resfriamento da cerâmica até a temperatura ambiente formam-se aglomerados policristalinos de tamanho de grão pequeno e equiaxiais. Esses sistemas, principalmente os contendo CeO_2 e Y_2O_3 como dopantes se destacam pelo aparecimento da transformação T-M a baixas temperaturas principalmente ao sofrerem aplicações de tensão como o gradiente de tensões existente quando da endentação em um ensaio de dureza. Nesses casos, reticulados de fase (M) aparecem dentro dos reticulados (T), facilitando a observação da transformação de tenacificação. (HANNINK *et al.*, 2000)

A tenacificação da zircônia é possível pela presença desta transformação martensítica T-M com o aparecimento de tensões em cerâmicas possuindo a fase metaestável (T) que, além dos mecanismos comuns de transformação da teoria cristalográfica de alongamento e aumento de volume, as tensões também implicam em considerável cisalhamento entre os reticulados. Quando a transformação T-M ocorre com o auxílio de uma tensão externa associado à propagação de uma possível trinca, ocorre um aumento da tenacidade à fratura da cerâmica, uma vez que a transformação ocorre com aumento de volume, fazendo com que as fases (M) que se transformam ao redor da trinca imprimam uma tensão compressiva na ponta da trinca aumentando assim a energia necessária para a fratura. Outro aspecto é a alta energia necessária para o cisalhamento entre os planos dos reticulados necessário para a transformação, também aumentando a energia de fratura. (HANNINK *et al.*, 2000; BOCH e NIEPCE, 2001)

Com a tendência de boas propriedades da zircônia tetragonal poli cristalina estabilizada com ítria sendo evidenciada, estudos para avaliar a influência da quantidade de ítria na matriz cerâmica de zircônia foram feitos, com indícios de uma quantidade mínima da quantidade de ítria para melhores resultados. Haberkro e Pampuch (1983)

encontraram evidências tanto da presença de transformações T-M na superfície de fratura de zircônias tetragonais com maior tenacidade a fratura e também uma quantidade mínima de ítria para melhores propriedades mecânicas. Nestes estudos, uma melhora nas propriedades mecânicas da zircônia estabilizada com ítria foi observada até se chegar a 2% em mol de ítria na matriz de zircônia, com uma ligeira queda ao se aumentar a quantidade de ítria conforme mostrado na Figura 4.

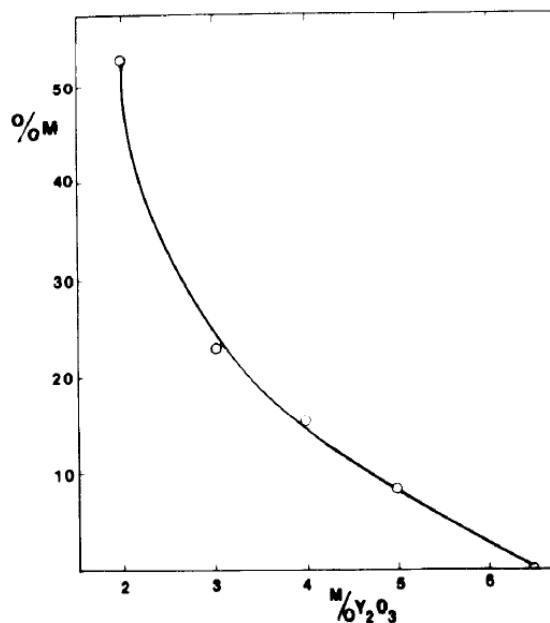
Figura 4: Propriedades Tensão de ruptura (σ_F), Tenacidade à fratura (K_C), Módulo de Elasticidade (E) e Densidade Relativa (D_{REL}) vs. Concentração em mol de ítria.



Adaptado de Haberkö e Pampuch (1983), p. 11.

Outro importante resultado de Haberkö e Pampuch (1983) foi influência da transformação T-M no aumento da tenacidade à fratura, com valores maiores de K_C sendo encontrados em amostras com maior quantidade de zircônia monoclinica encontrada na superfície de fratura como mostra o gráfico da Figura 5. O estudo termina sugerindo que, apesar de melhores propriedades serem encontradas com 2% em mol de ítria na matriz de zircônia, indícios de que a transição entre 2 e 3% em mol podem ter tamanhos de partículas menores e propriedades mais refinadas.

Figura 5: Quantidade (%) de zircônia transformada em monoclinica vs. Quantidade de ítria (% mol).



Adaptado de Haberkro e Pampuch (1983), p.11.

Com o interesse aumentando na pesquisa da zircônia tetragonal poli cristalina estabilizada por ítria, a sigla TZP (inglês para zircônia tetragonal poli cristalina) ganhou força e convencionou-se nomear a zircônia com um prefixo indicando a quantidade em mol do elemento estabilizador, no caso mais estudado e utilizado, com 3% em mol de ítria na matriz, o nome se tornou 3Y-TZP. (NETTLESHIP e STEVENS, 1987)

Nettleship e Stevens (1987) estudaram extensivamente a zircônia 3Y-TZP e concluíram como principais boas propriedades da cerâmica como sendo seu alto limite de resistência mecânica, tenacidade a fratura maior que $15 \text{ MPa/m}^{1/2}$, boa resistência ao desgaste e coeficiente de expansão térmica próximo à de ligas ferrosas. A tendência de boas propriedades da 3Y-TZP pode ser explicada, segundo Nettleship e Stevens (1987), pela alta solubilidade da ítria na zircônia tetragonal e sua baixa temperatura eutetoide que auxilia na obtenção de um tamanho crítico de grão desejável para boas propriedades quando utilizada composição ótima de ítria dissolvida na zircônia como a da 3Y-TZP.

2.2. 3Y-TZP

Todas as propriedades interessantes da zircônia acabaram tornando-a como centro das atenções em pesquisa inicialmente nas décadas 70 e 80, com a indústria automobilística sendo uma grande interessada em aplicações da zircônia. Porém, o

problema do envelhecimento da zircônia, uma degradação natural da zircônia que ocorre entre 20 e 1.000 °C, mas principalmente entre 100 e 300 °C em ambientes úmidos, prejudica suas propriedades mecânicas e essa descoberta acabou diminuindo sua gama de aplicações. (NETTLESHIP e STEVENS, 1987)

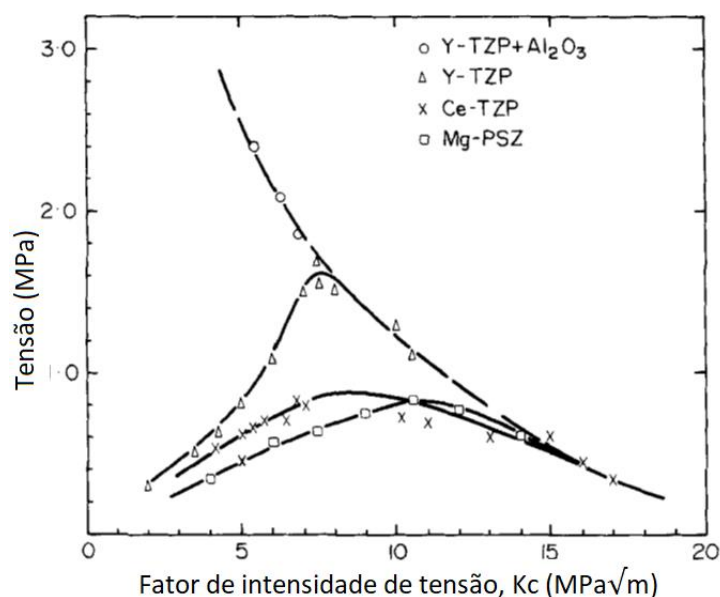
Kobayashi *et al.* (1981) mostrou resultados interessantes ao estudar zircônias Y-TZP com variação entre 4,5 e 8,0% em mol de Y_2O_3 , com as cerâmicas com menor quantidade de ítria tendo resultados bem melhores em relação à resistência à flexão e resistência ao envelhecimento, comparado com cerâmicas completamente estabilizadas.

Com boas propriedades, principalmente resistência ao desgaste e alta tenacidade à fratura, a TZP começou a ser um material de importância nas áreas médica e odontológica, com os primeiros trabalhos desta aplicação começando no fim da década de 1960. As boas propriedades para um biomaterial da 3Y-TZP se dão pela presença quase que completa de fase tetragonal da cerâmica, após a sinterização e pelo comportamento da cerâmica com a transformação T-M. Com extensa aplicação como biomaterial, até o final da década de 1990 mais de 300.000 implantes de 3Y-TZP já haviam sido realizados, com apenas duas falhas reportadas durante aquela década. (PICONI e MACCAURO, 1999)

Segundo Guazzato *et al.* (2004) ao avaliar diferentes zircônias objetivando predominância da fase metaestável tetragonal, o desempenho ao se comparar com cerâmicas vítreas melhorava principalmente em relação à tenacidade à fratura, porém, fatores como tamanho de grão e porosidade influenciam muito no desempenho da cerâmica. Com cerâmicas comerciais, Guazzato *et al.* (2004) encontraram valores de até 680 MPa para a tensão limite de resistência à flexão e tenacidade à fratura de $5,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para uma zircônia com maior teor de fase (T) comparado com zircônias com menor presença da fase tetragonal.

Uma importante observação feita por Swain e Rose (1986) foi a de dois comportamentos importantes ao se analisar zircônias tenacificadas, sendo a relação das curvas mostradas na Figura 6 com relação resistência x tenacidade à fratura. Em seu trabalho, uma transição de valores maiores de resistência mecânica com menor tenacidade e uma inversão, principalmente ao se analisar o comportamento da 3Y-TZP, que tem um aumento da tenacidade à fratura com uma queda de resistência mecânica a partir de um certo ponto.

Figura 6: Valores de Resistência Mecânica x Tenacidade à Fratura para diferentes ligas de zircônia.



Adaptado de Swain e Rose (1986), p. 517.

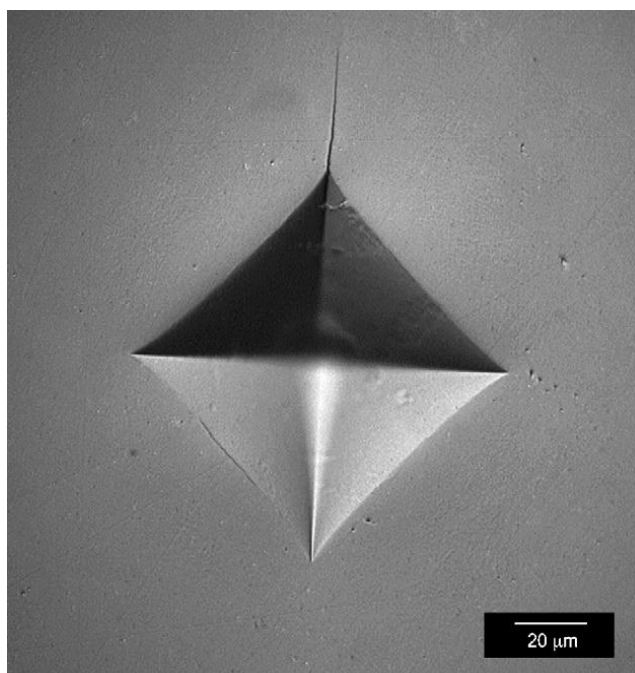
O comportamento de resistência-tenacidade mostrado por zircônias tenacificadas pode também ser explicado pelo limite da resistência mecânica estar atrelado ao comportamento da curva R do material sendo que, um indício de mudança da resistência sendo dependente do aparecimento de falhas no material para sendo dependente da quantidade de transformação presente na estrutura ser uma motivação para melhores estudos do comportamento de zircônias tenacificadas. (SWAIN e ROSE, 1986)

Já na área odontológica, as pesquisas com a 3Y-TZP cresceram e a cerâmica é um dos materiais cerâmicos mais utilizados na odontologia contemporânea pela suas boas propriedades mecânicas e biocompatibilidade. (DELLA BONA *et al.*, 2015) Com uma combinação de boas propriedades, mecânicas (como alta resistência à compressão e tração, alta tenacidade a fratura se comparada com outras cerâmicas e mostrando também boa resistência à fadiga) e além da biocompatibilidade, qualidade estética ao se utilizar em implantes dentários, a 3Y-TZP lidera a utilização de cerâmicas para implantes dentários. (MANICONE *et al.*, 2007)

Para aplicação odontológica, segundo Denry e Kelly (2008) a 3Y-TZP deve ter tamanho de grão controlado (aproximadamente 0,3 μm) para que mantenha suas propriedades desejáveis (tensão limite de resistência à flexão entre 800 e 1.000 MPa e tenacidade a fratura entre 6 e 8 $\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$). Um exemplo da alta tenacidade a fratura da 3Y-TZP com essas condições é mostrada na Figura 7 com uma endentação realizada em

um ensaio de dureza Vickers com força de 98,1 N com apenas uma trinca nos vértices, sugerindo que a transformação T-M aumentou a tenacidade a fratura. (DENRY; KELLY, 2008)

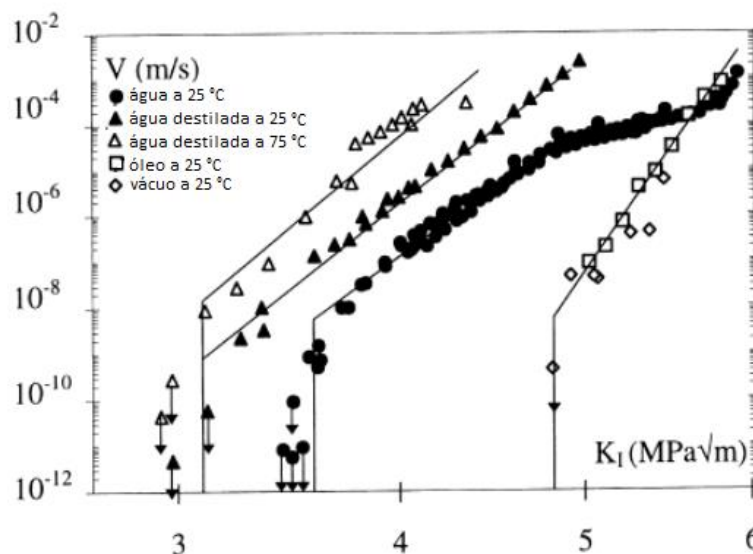
Figura 7: Imagem de microscopia ótica de endentação Vickers em uma 3Y-TZP.



Adaptado de Denry e Kelly (2008), p. 301.

Com a grande utilização da Y-TZP, estudos aprofundados sobre o comportamento à fratura do material considerado tenacificado foram realizados por Chevalier *et al.* (1999) que estudaram o comportamento da velocidade de propagação de trinca contra a intensidade de tensão aplicada nos materiais. O principal ponto do estudo foi a presença de uma influência do meio em que a Y-TZP estava presente com seu comportamento à tensão, sendo que, como mostrado pela Figura 8 quando na presença de moléculas de água uma fragilização foi observada.

Figura 8: Curva V x KI de uma 3Y-TZP em diferentes meios.



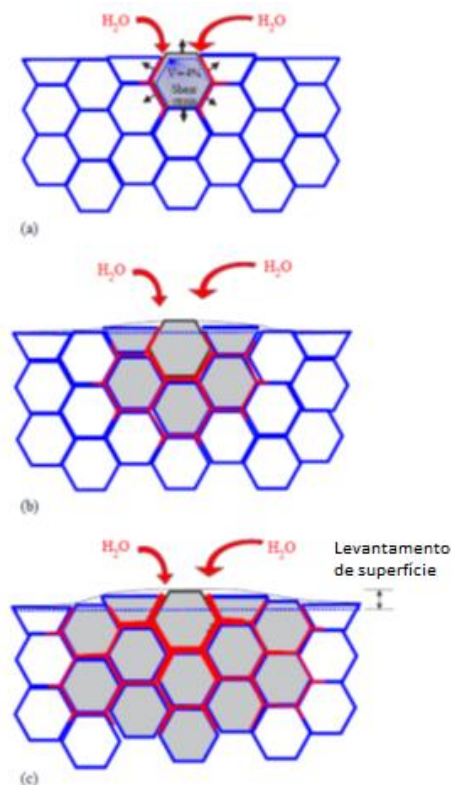
Adaptado de Chevalier *et al.* (1999), p. 526.

Segundo Chevalier *et al.* (1999), a fragilização estava associada à presença de corrosão por tensões na ponta da trinca quando da presença de moléculas de água no ambiente de uso da 3Y-TZP e que, mesmo com o fenômeno da tenacificação por transformação T-M que atua no retardamento da propagação da trinca, esta corrosão ocorria, causando uma degradação da zircônia.

Porém, o fenômeno da degradação (ou envelhecimento, *ageing* do inglês) da zircônia quando dos episódios de centenas de falhas repentinas de implantes de cabeça de fêmur de 3Y-TZP, levaram a comunidade acadêmica a reavaliar e aplicar pesquisas no intuito de diminuir esse efeito indesejado da 3Y-TZP. O envelhecimento ocorre com a transformação superficial da fase metaestável (T) para (M) na presença de água ou vapor d'água, iniciando-se na superfície em uma corrosão induzida pela presença de tensões na superfície. (CHEVALIER, 2006)

O fenômeno ilustrado na Figura 9 mostra que inicialmente a presença de tensão na superfície causa a transformação de um grão tetragonal em monoclinico induz tensões de cisalhamento e causa micro trincas ao redor deste grão transformado, que aumentou de volume, gerando espaços para a penetração da água. Esse fenômeno inicia um efeito em cascata que depende de causas como porosidade, tensões residuais e do tamanho de grão, essa penetração de água gera mais tensões internas que promovem transformações em outros grãos, mostrados em cinza na imagem, fazendo com que ocorra uma elevação na superfície, gerando um ponto de nucleação de trinca. (CHEVALIER, 2006)

Figura 9: Desenho esquemático do fenômeno de envelhecimento: (a) transformação inicial de um grão levando a microtrincas e tensões nos grãos vizinhos; (b) crescimento da região transformada levando a mais microtrincas e elevação da superfície e; (c) grãos transformados em cinza, evidenciando a maior região fragilizada.



Adaptado de Chevalier (2006), p. 537.

O foco então era de entender o mecanismo e a influência da degradação da zircônia quando da presença de água e propor ou novos materiais ou mudanças na tenacificação da 3Y-TZP de modo a suprir esse problema. Ideias como a de se utilizar outros óxidos para dopar a 3Y-TZP como a alumina e o cério podem levar a cerâmicas sem o problema do envelhecimento e até mesmo com maiores tenacidades que a 3Y-TZP pura. (CHEVALIER, 2006)

2.2.1. Compósitos com base 3Y-TZP

De acordo com Arena *et al.* (2019) a utilização de cerâmicas 3Y-TZP com tamanhos de grão em escala nanométrica se mostraram eficientes e com resultados importantes, sugerindo uma melhora nas propriedades mecânicas de compósitos a base de cerâmica com tamanho de grão nanométrico. Portanto, um importante campo de

pesquisa se abre para encontrar um compósito à base de zircônia totalmente densificado e com propriedades melhoradas em relação à zircônias puras.

Compósitos de TZP com tamanhos de grão nanométricos ($< 100 \text{ nm}$) se mostraram proeminentes em ter boas propriedades mecânicas e até mesmo retardar o efeito do envelhecimento em zircônias, com um compósito de Ce-TZP mostrando boa estabilidade ao envelhecimento. Porém, as técnicas atuais e convencionais de sinterização e mistura dos pós para fabricação dos compósitos ainda não se mostraram totalmente eficientes na densificação total desses compósitos. (ARENA *et al.*, 2019)

Uma aplicação que produz bons resultados referentes à melhora nas propriedades mecânicas da zircônia é a adição de Al_2O_3 às zircônias Y-TZP principalmente ao se trabalhar com materiais para reabilitação dentária. Mesmo com diversos avanços nas propriedades mecânicas da Y-TZP reforçada com Al_2O_3 em partículas, poucos trabalhos foram realizados nesta área. (ABDULLAH *et al.*, 2011)

Nevarez-rascon *et al.* (2010) estudaram a produção de um compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ para estudar a influência da adição de alumina na dureza e resistência mecânica da Y-TZP. Os autores adicionaram palhetas (*whiskers* do inglês) de alumina entre 2,5 e 30% em massa do compósito à base de 3Y-TZP preparado com compactação uniaxial e sinterização ao ar a 1.500°C . Como resultados principais, encontraram uma densidade relativa máxima de 97% com adição de 3% de alumina, com tamanho de grão sub micrométrico, e densidade baixa à altas concentrações de palhetas de alumina causadas por aglomerações e encontros de palhetas vizinhas à grandes concentrações de alumina, causando dificuldades de densificação durante a sinterização.

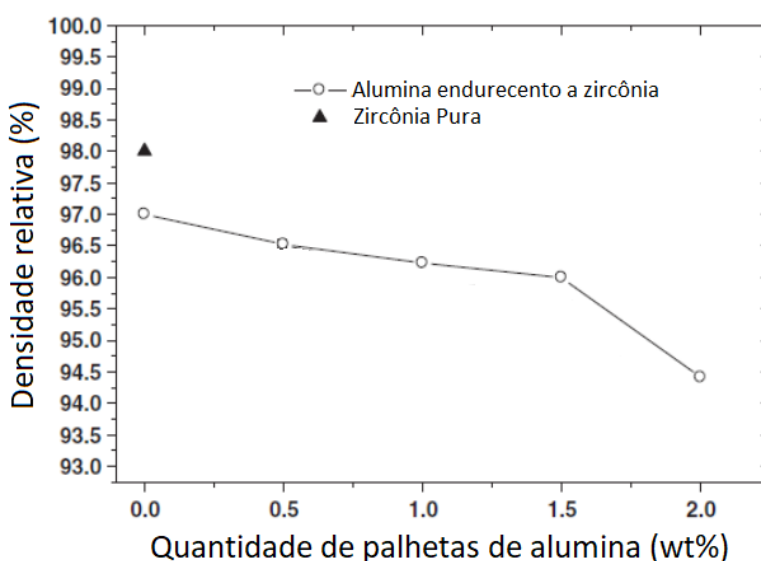
Abdullah *et al.* (2011) também realizou a adição de palhetas de alumina na 3Y-TZP, porém, propôs um método de mistura diferente, utilizando um solvente para facilitar a distribuição das palhetas de alumina na matriz de zircônia. O método de Abdullah *et al.* (2011) se provou satisfatório, já que aumentou a média de densidade relativa, alcançando valores maiores que 80% mesmo com concentração de 30% em massa de palhetas de alumina, também com uma alta dureza Vickers de 14,4 GPa com 10% em massa de palhetas de alumina.

A adição de Al_2O_3 em cerâmicas de zircônia já produziu resultados interessantes como os conseguidos por Nevarez-Rascon *et al.* (2011) que em uma cerâmica Y-TZP com adição de ao menos 2% em massa de Al_2O_3 se conseguiu um aumento não somente na dureza e tenacidade à fratura, mas também no limite de resistência à compressão. A melhora na tenacidade à fratura pode ser atribuída não somente à mudança no modo de

fratura, mas também à aspectos como desvio de propagação de trinca e mecanismos de ponteamto de grãos.

O trabalho de Nevarez-Rascon *et al.* (2011) também se utilizou de um processo de mistura em solvente, neste caso o etanol, com mistura ultrassônica dos pós em etanol e posterior evaporação do mesmo antes da compactação, conseguindo uma dispersão maior dos *whiskers* de alumina. A melhor densificação foi observada também como mostra a Figura 10, que têm valores de densidade relativa maior que 90% à uma quantidade de 2,0% em massa de alumina.

Figura 10: Densidade relativa x quantidade em massa de alumina.



Adaptado de Nevarez-Rascon *et al.* (2011), p. 335.

Outro interessante estudo de um compósito Y-TZP/ Al_2O_3 foi o de Fang *et al.* (2012) que conseguiu um controle tanto do tamanho de grão quanto da porosidade de amostras sinterizadas ao se controlar o tamanho inicial de partícula dos pós. Utilizando um método de co-precipitação química da alumina na zircônia e uma densificação em um forno de pressão a vácuo, os autores conseguiram cerâmicas densificadas com tamanho de grão entre 100 e 500 nm e baixa porosidade, com uma relação direta entre a porosidade e o tamanho de partícula dos pós, com menos porosidade encontrada com tamanhos menores de partícula.

Outra aplicação de relativo sucesso no reforço da zircônia ocorre com a adição de óxido de titânio (TiO_2) como revestimento na matriz de zircônia para se melhorar os problemas de envelhecimento e de degradação à baixas temperaturas de uma zircônia Y-

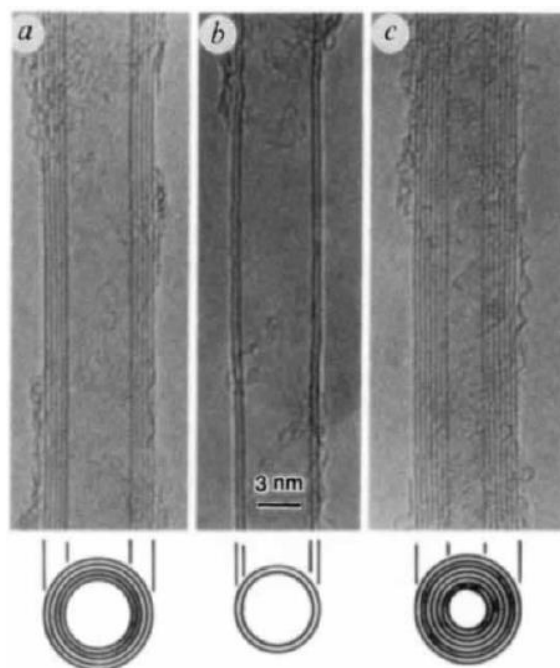
TZP par aplicações odontológicas. Segundo Bao et al. (2014), a adição de TiO_2 na cerâmica Y-TZP suprimiu em partes o envelhecimento da Y-TZP chegando a uma diminuição da transformação monoclinica da Y-TZP de 10% na comum para 4% na adicionada com TiO_2 já que o revestimento prevenia a penetração de água na matriz de zircônia, evitando assim o envelhecimento.

Um novo método de reforço da zircônia e que vem sendo de muita controvérsia no meio acadêmico é a adição de nanotubos de carbono (NTC) à zircônia. Sun *et al.* (2005) foram dos primeiros autores a estudar a adição de nanotubos de carbono à uma matriz de 3Y-TZP, principalmente pelas interessantes propriedades físicas e mecânicas dos NTCs. Trabalhando com variações de 0,1 a 1% em massa de NTCs na matriz de zircônia, e utilizando de sinterização por *Spark Plasma Sintering* (SPS), os autores encontraram queda na dureza e manutenção na tenacidade à fratura com a adição de NTCs na matriz de zircônia.

2.3. NANOTUBOS DE CARBONO

Estrutura do carbono descoberta por Iijima (1991) os nanotubos de carbono nada mais eram do que folhas de carbono na forma de fulerenos que se organizavam em diferentes tubos em formato semelhantes a agulhas. Iijima encontrou estruturas tubulares com 4 a 30 nm de diâmetro e até 1 μm de comprimento, as estruturas tubulares mostradas na Figura 11 consistem de diferentes tubos concêntricos, no caso da estrutura ou agulha mais fina com dois tubos de folhas de carbono hexagonal tem uma distância de 0,34 nm entre si e diâmetros de 4,8 e 5,5 nm respectivamente.

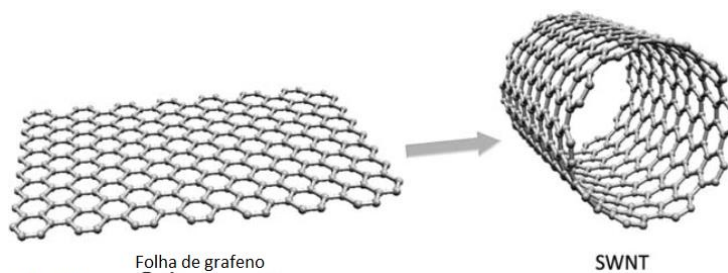
Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das diferentes estruturas; (a) tubo com 5 folhas gráficas; (b) tubo com 2 folhas e; (c) tubo com 7 folhas gráficas.



Fonte: Iijima (1991), p. 56.

A estrutura de um nanotubo de carbono pode ser definida como a de uma folha de grafite que foi enrolada em forma de cilindro, com os átomos de carbono se juntando em uma estrutura hexagonal entre si, como mostrado na Figura 12. As propriedades dos nanotubos dependem do arranjo atômico, diâmetro e comprimento dos tubos além da morfologia deles, ou sua nano estrutura, os nanotubos existem em camadas únicas, com uma folha de grafite apenas enrolada ou em multicamadas, com várias folhas de grafite concêntricas coexistindo. Os nanotubos de carbono já mostraram bons resultados de módulo de elasticidade, sendo reportados até valores maiores que 1 TPa, próximo ao valor do diamante. (THOSTENSON *et al.* 2001)

Figura 12: Desenho esquemático formação de um CNT.

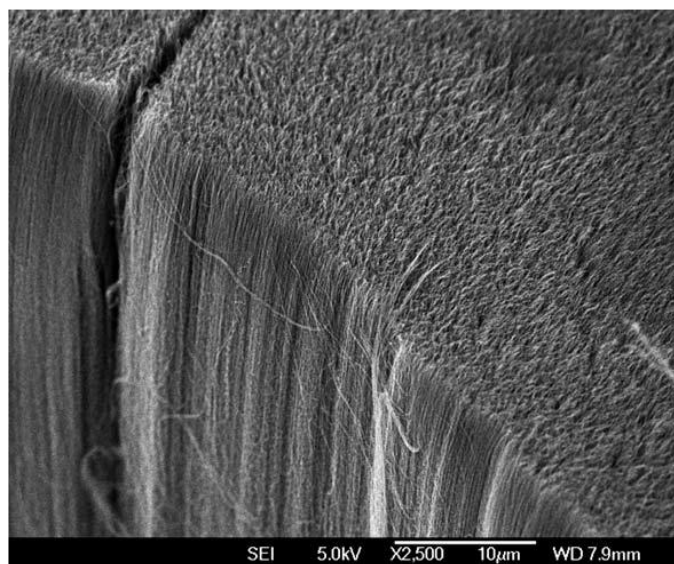


Adaptado de Prasek *et al.* (2011), p. 15872.

A produção dos nanotubos conseguida por Iijima (1991) foi realizada por um processo chamado evaporação por arco, em que um arco elétrico é formado entre eletrodos de grafite, alcançando temperaturas de até 1.700 °C obtendo assim os NTCs entre os eletrodos. Diferentes métodos de produção dos NTCs são utilizados e conhecidos hoje sendo os dois principais fora a evaporação por arco, a ablação a laser e a deposição de vapor químico (CVD do inglês). (PRASEK *et al.*, 2011)

A deposição de vapor químico pode ser considerado o método mais pesquisado e utilizado como padrão para a produção de NTCs, sendo considerado um processo economicamente viável para produção em larga escala. O processo CVD tem como principais vantagens a produção de NTCs com bom alinhamento, controle entre o diâmetro e da quantidade de tubos durante a produção, porém o principal defeito do processo CVD é a alta densidade de defeitos que podem aparecer após os NTCs produzidos, sendo que um controle do processo é necessário. Uma imagem de microscopia eletrônica de varredura mostra os NTCs fabricados por CVD na Figura 13.

Figura 13: Imagem de MEV de uma floresta de MWCNTs depositada pelo método CVD assistido por plasma.



Fonte: Prasek, 2011, p. 15878.

O principal motivo da alta utilização e pesquisa de NTCs é em relação à suas boas propriedades físicas e mecânicas, como sua condutividade térmica na direção axial que é considerada a maior já medida para qualquer material. (PRASEK *et al.*, 2011) Além disso,

uma área superficial alta de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume entre poros de $0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$, alta relação de dimensões (100-1000 para diâmetro-comprimento), condutividade elétrica alta com as cargas podendo transitar dentro dos nanotubos sem desvios causando uma condução balística e densidade entre $1,3$ e $2,0 \text{ g/cm}^3$. Entre todas as boas propriedades dos nanotubos de carbono, as mecânicas também chamam a atenção, com sua tensão limite de resistência à tração chegando até 300 GPa e módulo de elasticidade de 1.000 GPa para SWCNT (nanotubos de carbono de camada única). (FERREIRA *et al.*, 2019)

Com estas excelentes propriedades existem três principais aplicações dos NTCs segundo Ferreira *et al.* (2019) sendo como reforço para nanocompósitos, em componentes eletrônicos e em materiais biomédicos. Com diversos trabalhos evidenciando teórica e experimentalmente as boas propriedades de nanocompósitos com adição de NTCs, novas aplicações estão em evidência. (PRASEK *et al.*, 2011)

Os principais compósitos utilizando NTCs são de base polimérica, e os estudos iniciais evidenciaram a dificuldade de dispersão dos NTCs em deposição de filmes poliméricos. Mesmo com dificuldades de dispersão, trabalhos como o de Vigolo *et al.* (2000) que conseguiu uma fibra polimérica reforçada com NTCs de alta flexibilidade, como mostrado na Figura 14. Com os avanços e sucessos obtidos com compósitos poliméricos com NTCs, a criação de compósitos a base cerâmica e metálica começou a despertar interesse na comunidade acadêmica. (THOSTENSON *et al.*, 2001)

Figura 14: Fibra reforçada com NTCs.



Adaptado de Vigolo *et al.* (2000), p. 1333.

O primeiro trabalho com aplicação de NTCs em uma matriz cerâmica foi o de Ma *et al.* (1998) que obteve um nanocompósito de NTCs e SiC com o auxílio de pressão isostática a quente em uma atmosfera de argônio. Os autores conseguiram uma densidade relativa de 95% e um incremento de 10% na tenacidade à fratura e resistência à flexão do nanocompósito comparado com a cerâmica monolítica de SiC obtida pela mesma fabricação.

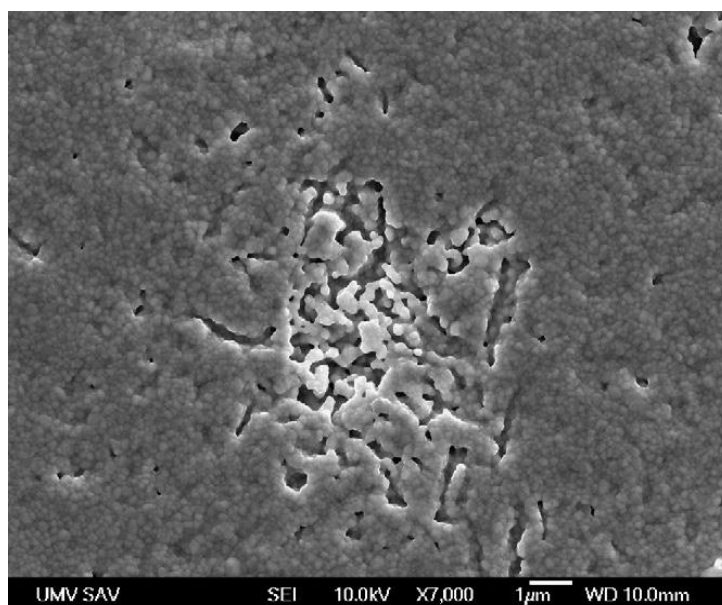
Com uma alta quantidade de trabalhos surgindo no fim da década de 1990 e começo dos anos 2000 com a obtenção de compósitos NTCs/cerâmica, Sun *et al.* (2005) foi o primeiro a estudar um compósito de NTC com base de 3Y-TZP. Utilizando de dispersão coloidal dos NTCs e sinterização por SPS, os autores não encontraram melhoras seja na dureza ou na tenacidade à fratura dos compósitos, e sugeriram que a aglomeração dos NTCs e a pouca interação química entre os NTCs e a 3Y-TZP foram responsáveis pela não melhora nas propriedades mecânicas do compósito.

2.4. COMPÓSITOS 3Y-TZP/NTC

Com a descoberta de um novo compósito com base cerâmica de 3Y-TZP proposto por Sun *et al.* (2005), a possibilidade de obter um reforço com adição de NTCs na matriz cerâmica começou a ser estudada, principalmente pela sugestão dos autores de que o NTCs se aglomeravam e prejudicaram o reforço da cerâmica. Duszová *et al.* (2008) produziu um compósito de 3Y-TZP/NTC com adição de 1,07% em massa de NTCs e utilizando de uma mistura à base de água e um dispersante para misturar os pós e utilizaram de pressão isostática a quente (1.300 °C) para finalizar discos de 20 mm de diâmetro para analisar o compósito.

Duszová *et al.* (2008) encontraram uma diminuição tanto da dureza quanto da tenacidade à fratura do compósito ao comparar com a 3Y-TZP pura, causada segundo os autores por porosidade residual nas amostras sinterizadas além de aglomerações de NTCs como mostra a imagem de MEV da Figura 15. Mesmo assim, segundo os autores, as micrografias das fraturas sugerem que, se ocorrer uma otimização do processo de mistura e sinterização, o reforço da zircônia por NTCs é possível.

Figura 15: Aglomerado de NTCs.

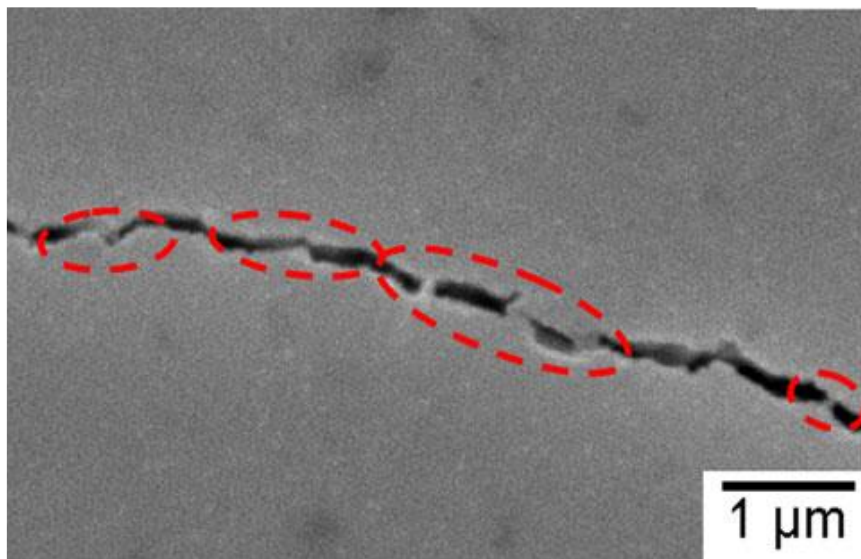


Fonte: Duszová *et al.* (2008), p. 1025.

Para se encontrar uma maneira de reforçar a zircônia, ênfase em trabalhos sobre a dispersão e novos métodos de sinterização se tornaram foco dos trabalhos. Objetivando se encontrar uma condição ótima, Garmendia *et al.* (2009) propôs uma rota coloidal para produção de um compósito 3Y-TZP/NTC com o processo de heterocoagulação seguido de compactação uniaxial e sinterização em um dilatômetro com atmosfera de argônio a 1.500 °C. Uma pequena diminuição na dureza do compósito (0,3% em massa de NTCs) foi observada porém uma pequena melhora na tenacidade à fratura sugere o potencial reforço dos NTCs na 3Y-TZP, com os autores sugerindo uma tentativa de melhorar a interação da TZP com os NTCs utilizando tamanhos menores de partícula como exemplo.

Uma ideia foi a de aplicar um recobrimento dos NTCs com partículas nanométricas de 3Y-TZP, utilizada por Garmendia *et al.* (2010), para produzir compósitos por processo de mistura coloidal e sinterização em argônio a 1.500 °C. Corpos de alta densidade relativa (98%) e melhores dureza e tenacidade a fratura foram melhoradas pela maior dispersão dos NTCs na matriz cerâmica, auxiliando na distribuição de cargas, evidenciada também pela presença de elementos de frenagem de trinca como o ponteamto, observado pela imagem de MEV da Figura 16.

Figura 16: Imagem de MEV mostrando o ponteamento de trincas na região destacada.

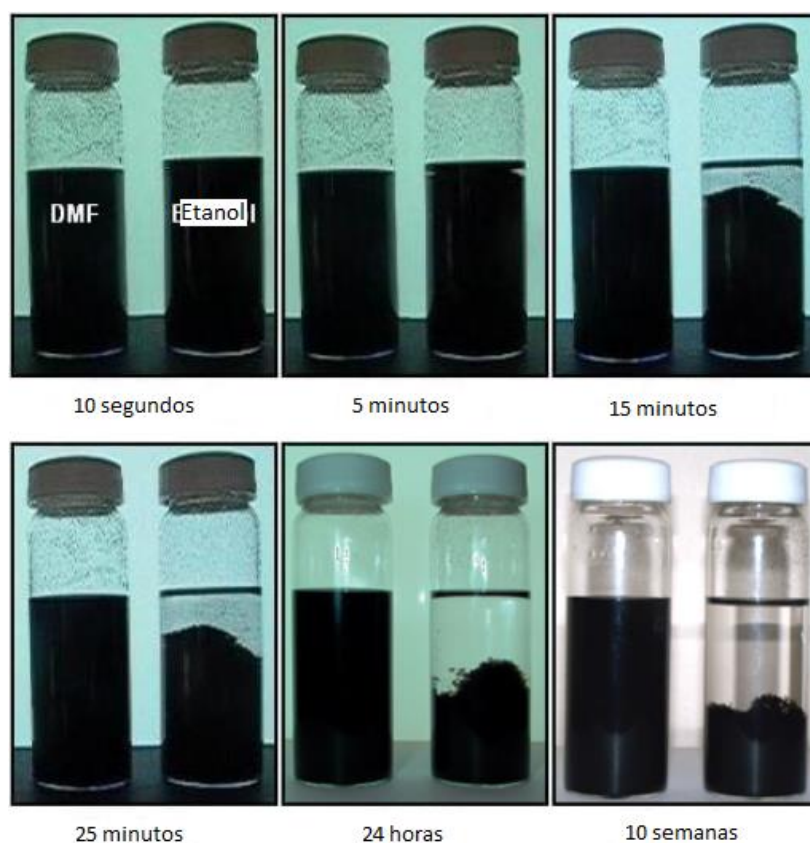


Fonte: Garmendia *et al.* (2010), p. 1450.

Propondo um método de mistura e sinterização de uma 3Y-TZP com tamanho nanométrico de partícula, Mazaheri *et al.* (2011) mostrou que com a adição de nano tubos de carbono em multicamadas (MWNTC) a densificação da zircônia foi melhorada. Com uma mistura em moinho por 24h e sinterização utilizando do método SPS a 1.300 °C, conseguiram uma boa dispersão dos NTCs, atingindo boas propriedades mecânicas. Um aumento foi observado tanto do módulo de elasticidade quanto da tenacidade à fratura com a quantidade de NTCs de 0 à 5,0% em massa, sendo que na última propriedade a melhora foi menos pronunciada. A dureza não teve variação considerável, se mantendo estável durante todo o trabalho.

Visando a melhor dispersão de nanopartículas, principalmente NTCs, para a obtenção de compósitos, um estudo interessante foi o de Inam *et al.* (2008) que utilizaram um solvente chamado dimetilformamida (DMF) para misturar os pós de um compósito de alumina/NTCs, com resultados promissores de dispersão como mostrado na Figura 17. Com o auxílio de agitação ultrassônica, os autores conseguiram boa dispersão e melhores propriedades mecânicas e densidade nos compósitos confeccionados com mistura úmida com a DMF.

Figura 17: Dispersão de NTCs em DMF e etanol.



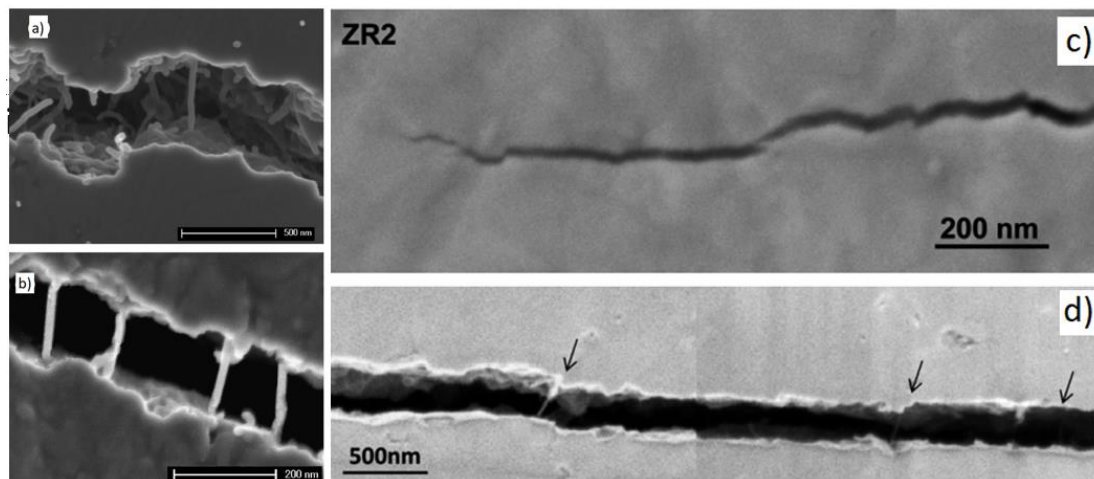
Adaptado de Inam *et al.* (2008), p.3.

A influência dos NTCs nas propriedades mecânicas de compósitos a base de zircônia foi evidenciada e teve resultados parecidos com pequenos aumentos na dureza e na tenacidade à fratura com a presença de NTCs em até 5% em massa. Mazaheri *et al.* (2011), Chintapalli *et al.* (2012) e Yi *et al.* (2013) utilizaram sinterização tipo SPS para obter compósitos de alta densidade (aproximadamente 98%), e pequeno aumento da dureza e, em todos os casos, o baixo tamanho de grão em escala nanométrica (<200 nm). Os autores encontraram indícios de aumento de até 10% da tenacidade à fratura dos compósitos e todos observaram mecanismos de retardamento ou de desvios durante a propagação de trinca.

Os mecanismos observados por Mazaheri *et al.* (2011) observou um mecanismo combinado de desvio de trinca (Figura 18 (a)) que acontece pela falha ou fratura dos nanotubos que estão nos contornos de grão, efeito este que dissipa energia e retarda a propagação da trinca. Na Figura 18 (b), também de Mazaheri *et al.* (2011) é possível observar o ponteamto de trinca causado pelo estiramento dos NTCs sem fraturar,

ficando ancorados nos grãos adjacentes à trinca, pontecendo e também contribuindo para dificultar a propagação de trinca.

Figura 18: a) Imagem MEV de trinca induzida por endentação em uma cerâmica com 5% NTCs em massa; b) MEV ponteamento de trinca; c) Imagem MEV de trinca em um compósito com 2% NTCs em massa; e d) Detalhe do ponteamento de trinca.

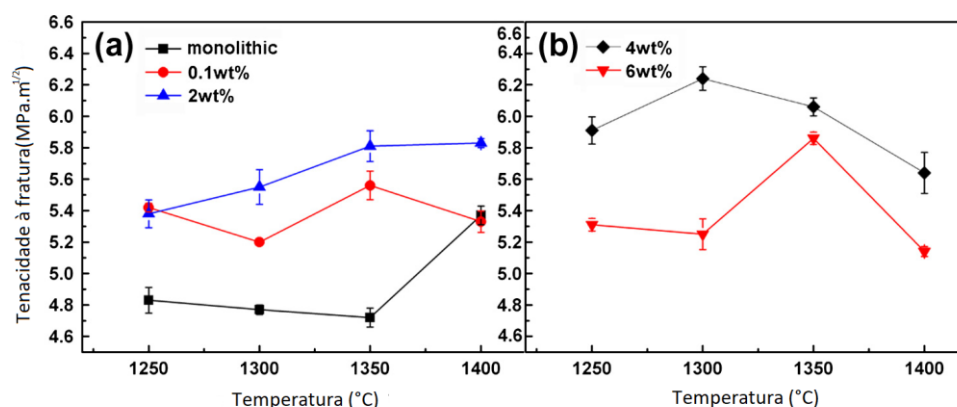


Adaptado de Mazaheri *et al.* (2011), p. 944 e Chintapalli *et al.* (2012), p. 57.

Na Figura 17 (c), de Chintapalli *et al.* (2012) é possível observar o comportamento da trinca causada por uma endentação e o detalhe evidenciando o ponteamento de trinca na Figura 17 (d). Os mecanismos de deflexão e retardamento de trinca foram observados e o pequeno tamanho de grão também auxiliou nas boas propriedades do compósito obtido, porém Chintapalli *et al.* (2012) concluem que o ponteamento não é o principal influente no comportamento da abertura da ponta da trinca.

Yi *et al.* (2013) encontrou um aumento progressivo da tenacidade à fratura com o aumento da quantidade de NTCs em massa na matriz cerâmica, trabalhando com diferentes temperaturas de sinterização (processo SPS). A Figura 19 mostra os valores de tenacidade à fratura para diferentes composições e temperaturas, sendo que os melhores resultados foram obtidos entre 2 e 4% de NTCs em massa. Segundo os autores, a melhora na tenacidade se deve a mecanismos de deflexão e ponteamento de trinca.

Figura 19: Tenacidade à fratura para diferentes temperaturas de sinterização de compósitos 3Y-TZP/NTCs.



Fonte: Yi *et al.* (2013), p. 457.

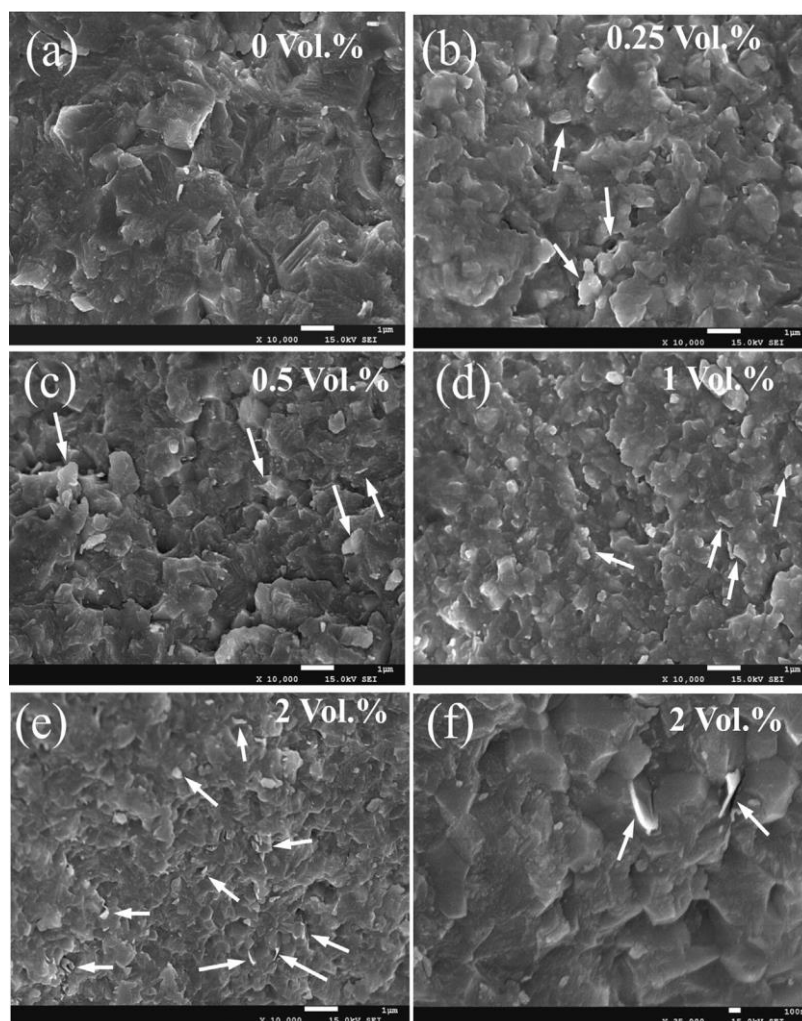
Diferentes resultados foram encontrados na literatura, porém, a influência dos NTCs nas propriedades da 3Y-TZP são evidentes e quando bem densificadas (densidade relativa maior que 95%) uma melhora nas propriedades é percebida. Com baixa quantidade, até 1,2% em massa, boas propriedades são encontradas porém os valores de tenacidade à fratura não chegam a melhorar ao comparar com a 3Y-TZP pura mesmo com tamanhos de grão pequenos, mas ainda assim os compósitos de 3Y-TZP/NTCs parecem promissores. (KASPERSKI *et al.*, 2015)

Segundo Kasperski, *et al.* (2015) mesmo com tamanhos nanométricos de partícula e evidências de mecanismos defletores de trinca, baixos valores de tenacidade à fratura e resistência à flexão podem ser encontrados quando não há homogeneidade na aparição dos mecanismos, além de possíveis danos ou falhas aos NTCs poderem ocorrer durante a sinterização.

Outro reforço nanométrico utilizado na 5Y-TZP é o grafeno, que Liu *et al.* (2017) adicionaram na matriz de zircônia em forma de plaquetas e utilizando de sinterização por SPS. Partindo de pós de zircônia com tamanho de partícula menor que 1 µm e plaquetas de grafeno com espessura de 6 a 8 nm, os autores misturaram os pós em dimetilformamida (DMF) e utilizaram de sonicação e secagem em estufa a vácuo para obter os pós que foram pra sinterização, com pressão uniaxial de 40 MPa e temperatura 1.450 °C. Com adições de 0 à 2,0% de grafeno em volume à matriz cerâmica, os autores conseguiram alta densidade relativa (entre 98 e 99%) em todas condições e conseguiram um aumento gradativo de dureza até chegar a 1,0% em volume, após isso a dureza sofre uma queda.

Liu *et al.* (2017) ainda encontraram um aumento gradativo da tenacidade à fratura conforme a quantidade de plaquetas e grafeno aumentava, indicando uma melhora na tenacidade e reforço do compósito em relação à cerâmica pura. Uma das principais observações de Liu *et al.* (2017) foi a boa dispersão das plaquetas na matriz cerâmica, como mostrado na Figura 20, com setas indicando as posições das plaquetas em imagens de MEV em superfícies fraturadas do compósito, além de um modo de fratura predominantemente intragranular.

Figura 20: Imagens MEV de superfícies fraturadas de um compósito TZP/grafeno.



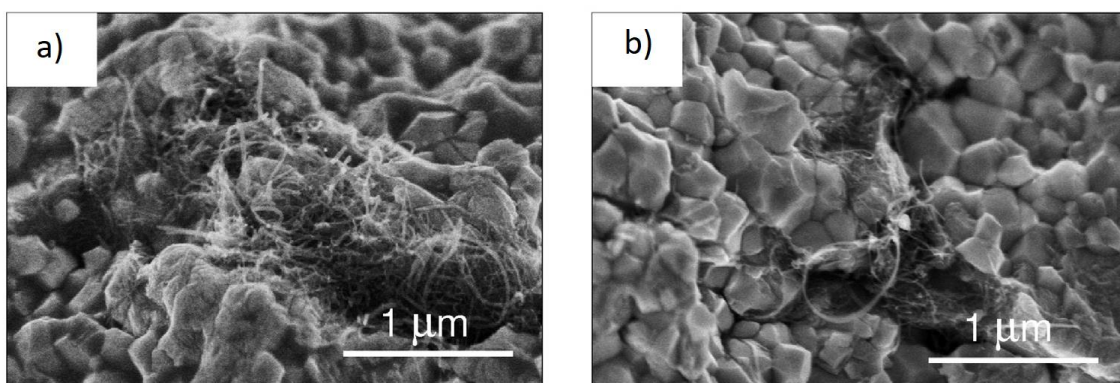
Fonte: Liu *et al.* (2017), p. 72.

Diferentes formas de processamento visando a boa dispersão dos NTCs em uma matriz cerâmica foram realizados e o trabalho de Poyato *et al.* (2017) mostrou uma boa dispersão, utilizando não somente ultrassom para dispersão de partículas mas também a utilização de diferentes pH (ácido e básico) em uma mistura aquosa. Também utilizando

de SPS para sinterização (1.250 °C e 75 MPa), os autores conseguiram atingir compósitos de densidade alta (acima de 96%) e boa dispersão de partículas na matriz cerâmica, atingindo melhor dureza para o compósito com 2,5% em volume de NTCs.

A imagem de MEV da Figura 21 de Poyato *et al.* (2017) mostra a dispersão dos NTCs na matriz, tanto para uma mistura básica em (a) e para mistura ácida em (b), a principal observação foi de que a dureza não foi tanto afetada pelas diferentes misturas no compósito, porém um alinhamento dos NTCs na direção perpendicular da carga de sinterização foi observada, indicando uma anisotropia na direção e comportamento da propagação de trincas no compósito, causada pelos NTCs.

Figura 21: Imagem MEV da superfície de fratura de um compósito obtido com mistura básica (a) e com mistura ácida (b).



Adaptado de Poyato *et al.* (2017), p. 16564.

A utilização de um método convencional de sinterização foi utilizada por Reyes-Rojas *et al.* (2018) ao reforçar uma zircônia 3Y-TZP já reforçada com alumina e adicionar até 0,1% em massa de NTCs. Utilizando-se de prensagens uniaxial e isostática, com sinterização em forno a ar com 1.520 °C os autores conseguiram densidades relativamente altas para os compósitos (acima de 93%) e manutenção dos NTCs na matriz cerâmica após a sinterização. Uma melhora na dureza dos compósitos prensados isostaticamente foi observada indicando uma influência da prensagem nas características micro estruturais do compósito comparado com a prensagem uniaxial.

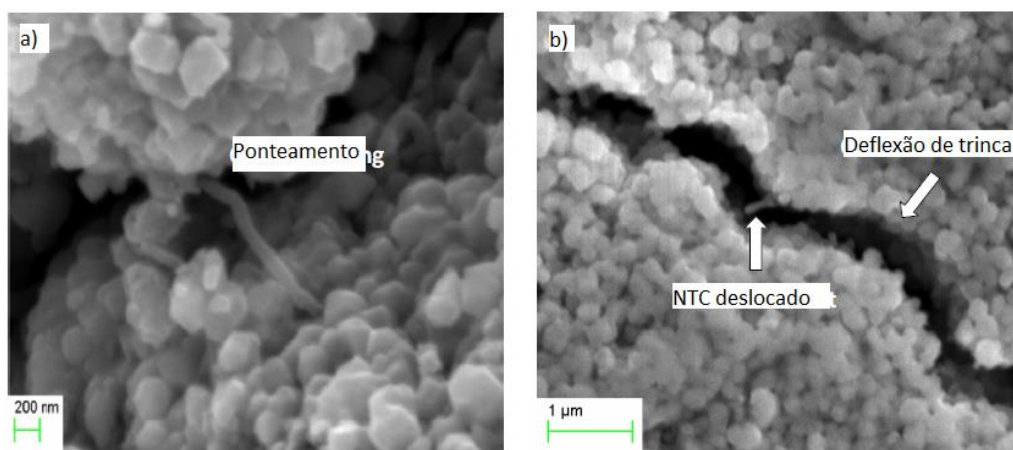
Um pequeno aumento na tenacidade à fratura foi observado por Reyes-Rojas *et al.* (2018) sugerindo a aparência de mecanismos de deflexão de trinca nos compósitos com NTCs, conforme observado em diferentes autores já citados. Os autores terminam o trabalho sugerindo maior atenção à todas etapas do processo de confecção dos

compósitos, pois muitas variáveis influenciam no processo, como a composição e qualidade dos pós aos métodos de compressão e sinterização escolhidos.

Gallardo-lópez *et al.* (2016) analisou a influência da adição de 1% em massa de NTC à Y-TZP em diferentes métodos, encontrando uma queda na dureza e aumento na resistência à flexão da biocerâmica com uma maior dispersão de nanotubos nos contornos de grão da Y-TZP. Também foi encontrado um aumento da condutividade elétrica da biocerâmica, também foi indicado que uma ótima dispersão dos NTCs auxilia na melhora das propriedades.

Mohapatra *et al.* (2015) encontrou bons resultados ao adicionar 6% em mol de MWNTC, principalmente no controle da transformação M-T e na tenacidade à fratura. Apesar de encontrar uma queda na densidade relativa, elevações na dureza, no módulo de elasticidade e na tenacidade à fratura foram encontrados em uma zircônia com 3% em mol de ítria. O mecanismo de melhora na tenacidade à fratura se dá pelo controle da transformação T-M e na presença de ponteamto e travamento da boca da trinca, como mostrado na Figura 22, em que é possível encontrar tanto ponteamto quanto desvios de trinca mostrados pelas setas.

Figura 22: Imagem de MEV da superfície de fratura evidenciando ponteamto de trinca (a) e desvios de trinca (b).

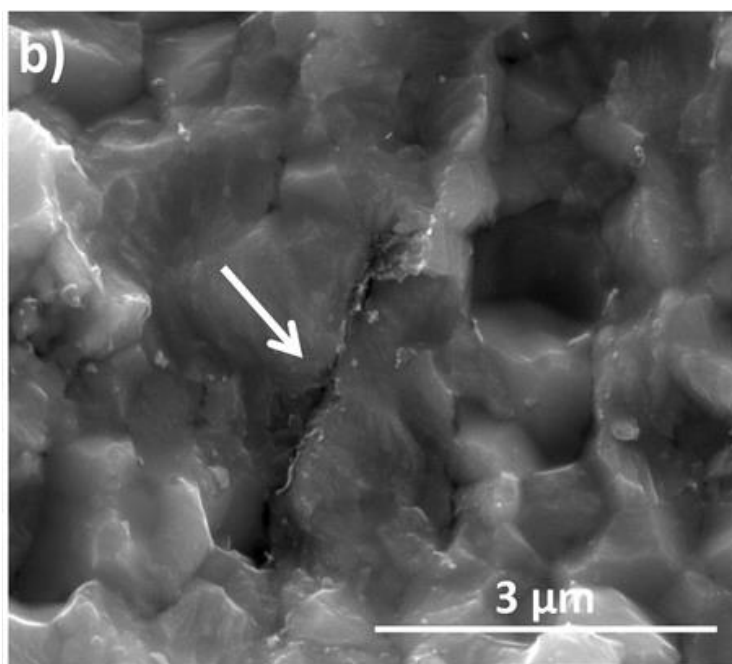


Adaptado de Mohapatra *et al.* (2015), p. 2968.

Milsom *et al.* (2017) estudou a influência dos NTCs no crescimento de grão de uma zircônia 3Y-TZP, utilizando de mistura ultrassônica e sinterização SPS, os autores conseguiram quantificar e qualificar a influência dos NTCs no crescimento de grão à diferentes temperaturas (1.500 a 1.800 °C). A adição de 2,0% em volume de NTCs

diminuiu o crescimento de grão à temperaturas e tempos elevados de manutenção de temperatura, com os NTCs agindo nos contornos de grão da ZrO_2 e impedindo o crescimento de grão. A Figura 23 mostra a posição dos NTCs nos contornos de grão do compósito de 2,0% em volume de NTCs, evidenciando o efeito dos NTCs nos grãos.

Figura 23: Imagem MEV da superfície de fratura de um compósito com 2,0% de NTCs.



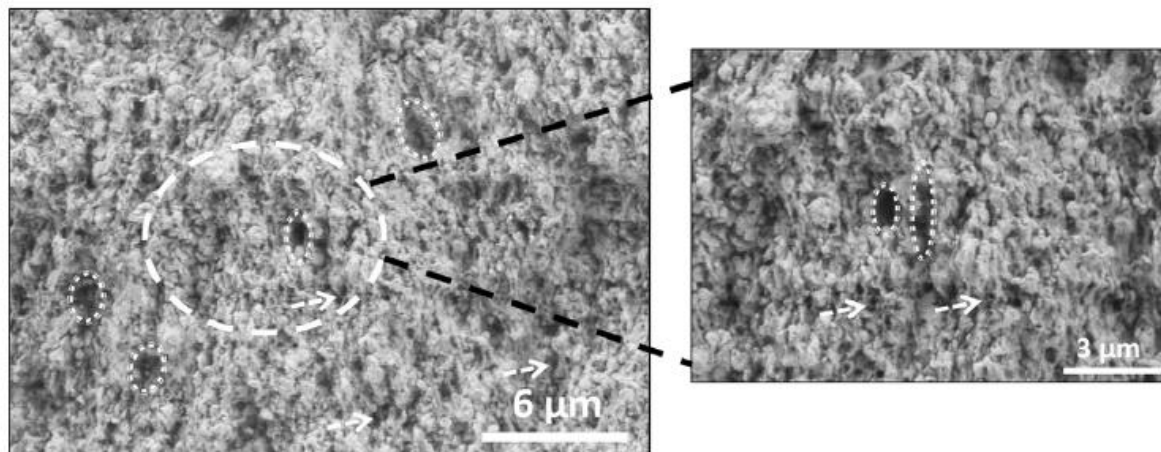
Adaptado de Milsom et al. (2017), p. 328.

Hassan et al. (2017) encontrou promissores resultados referentes ao aumento da tenacidade à fratura da 3Y-TZP com a adição de CNTs (até 6 % em volume) na matriz cerâmica. O aumento da tenacidade à fratura chegou à 102 % e um dos fatores propostos pelos autores são os mecanismos de travamento ou frenagem de propagação de trincas.

Resultados interessantes também foram encontrados por Lamnini et al. (2019) ao misturar nanotubos de carbono a uma zircônia 8Y-TZP, evidenciando aumento da dureza e resistência mecânica com baixas concentrações de nanotubos (1% em massa). Também a baixas concentrações de nanotubos foi encontrada uma melhor resistência ao desgaste dos compósitos ao comparar com a zircônia pura. Outra evidência dos autores foi a de defeitos microestruturais causados por aglomeração de nanotubos à altas concentrações (5 e 10% em massa), corroborando com outros autores da literatura que mostram fragilização e defeitos causados em compósitos por aglomeração dos nanotubos. A Figura 24 mostra uma micrografia da superfície de fratura de um compósito com 10% em massa

de nanotubos de carbono, com as setas evidenciando aglomerações de nanotubos que geraram defeitos microestruturais.

Figura 24: Superfície de fratura de um compósito 8Y-TZP com 10% em massa de CNTs.



Fonte: Dados do próprio autor.

Um resumo dos principais trabalhos estudados nesta revisão e as principais propriedades mecânicas encontradas estão presentes na Tabela 1. As principais propriedades avaliadas foram a densidade relativa (em relação à zircônia pura), dureza Vickers, tensão limite de resistência à flexão e tenacidade à fratura (método da endentação).

Tabela 1: Melhores propriedades mecânicas encontradas na literatura para compósitos de 3Y-TZP

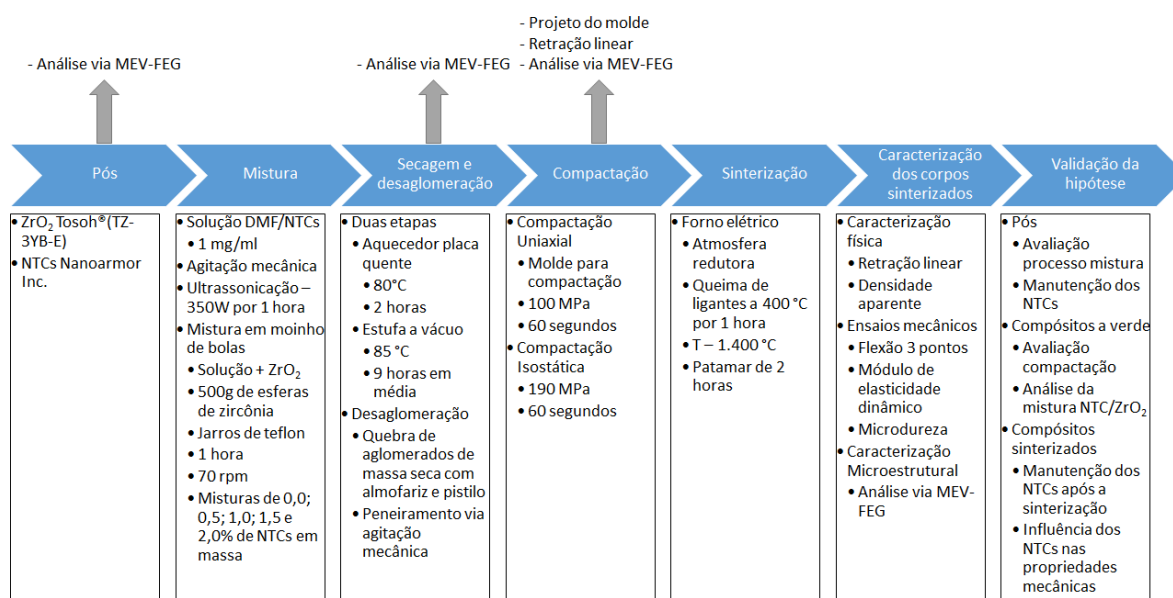
PROPRIEDADE:	VALOR:	QUANTIDADE DE NTCS:	AUTOR:
DENSIDADE RELATIVA	100 %	0,10% em massa	Sun <i>et al.</i> (2005)
	98 %	0,30% em massa	Garmendia <i>et al.</i> (2010)
	99 %	2,50% em massa	Datye <i>et al.</i> (2010)
	98 %	0,50% em volume	Chintapalli <i>et al.</i> (2012)
	99 %	0,50% em massa	Kasperski <i>et al.</i> (2015)
	99 %	1,00% em volume	Gallardo-López <i>et al.</i> (2016)
	99 %	0,25% em volume	Liu <i>et al.</i> (2017)
	100 %	2,50% em volume	Poyato <i>et al.</i> (2017)
	97 %	3,00% em volume	Hassan <i>et al.</i> (2017)
	95 %	0,01% em massa	Reyes-Rojas <i>et al.</i> (2018)
DUREZA VICKERS	13,18 GPa	0,10% em massa	Sun <i>et al.</i> (2005)
	12,00 GPa	0,30% em massa	Garmendia <i>et al.</i> (2010)
	12,76 GPa	2,50% em massa	Datye <i>et al.</i> (2010)
	14,50 GPa	0,50% em volume	Chintapalli <i>et al.</i> (2012)
	13,80 GPa	0,50% em massa	Kasperski <i>et al.</i> (2015)
	13,50 GPa	1,00% em volume	Gallardo-López <i>et al.</i> (2016)
	14,60 GPa	1,00% em volume	Liu <i>et al.</i> (2017)
	12,60 GPa	2,50% em volume	Poyato <i>et al.</i> (2017)
	14,60 GPa	3,00% em volume	Hassan <i>et al.</i> (2017)
	18,36 GPa	0,01% em massa	Reyes-Rojas <i>et al.</i> (2018)
RESISTÊNCIA À FLEXÃO	312 MPa	4,25% em massa	Datye <i>et al.</i> (2010)
	694 MPa	0,50% em massa	Kasperski <i>et al.</i> (2015)
	600 MPa	1,00% em volume	Gallardo-López <i>et al.</i> (2016)
	671 MPa	6,00% em volume	Hassan <i>et al.</i> (2017)
TENACIDADE À FRATURA	5,41 MPa.m ^{1/2}	0,10% em massa	Sun <i>et al.</i> (2005)
	4,40 MPa.m ^{1/2}	0,30% em massa	Garmendia <i>et al.</i> (2010)
	4,50 MPa.m ^{1/2}	2,00% em volume	Chintapalli <i>et al.</i> (2012)
	6,24 MPa.m ^{1/2}	4,00% em massa	Yi <i>et al.</i> (2013)
	7,10 MPa.m ^{1/2}	1,00% em massa	Kasperski <i>et al.</i> (2015)
	12,80 MPa.m ^{1/2}	1,00% em volume	Liu <i>et al.</i> (2017)
	10,10 MPa.m ^{1/2}	12,00% em volume	Hassan <i>et al.</i> (2017)
	4,71 MPa.m ^{1/2}	0,01% em massa	Reyes-Rojas <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Dados do próprio autor.

3. METODOLOGIA

Para realizar o objetivo proposto, três principais etapas foram necessárias e estão descritas neste capítulo: a seleção de matéria prima, produção dos materiais compósitos e caracterização mecânica dos compósitos produzidos. A Figura 25 traz um fluxograma das etapas da metodologia até a comprovação da hipótese sugerida neste trabalho, com as fases de produção e caracterizações propostas.

Figura 25: Fluxograma da metodologia e comprovação da hipótese do trabalho.



Fonte: Dados do próprio autor.

3.1. MATERIAIS

Este trabalho tem como principal objetivo a produção de um compósito cerâmico com base de zircônia e adição de nano partículas como reforço (nanotubos de carbono – NTCs). A base cerâmica escolhida foi a zircônia tetragonal poli cristalina (ZrO_2) estabilizada com 3% em mol de óxido de Ítrio (Y_2O_3), convencionalmente denominada 3Y-TZP. Para o reforço foram escolhidos nanotubos de carbono de multicamada, por seu uso já difundido e descrito na revisão de bibliografia deste trabalho.

A 3Y-TZP utilizada foi escolhida da fabricante Tosoh® Corporation (Japão) com composição química mostrada na Tabela 2 e de nome comercial TZ-3YB-E, devido a sua fácil compactação à frio e também pelo seu pequeno tamanho médio de partículas (40 nm), conforme informado pelo fabricante. A menor área superficial específica (16 m²/g)

também auxilia, segundo a Tosoh®, em conseguir uma cerâmica sinterizada com melhores resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste e ao envelhecimento mesmo com sinterização a temperaturas menores que 1.400 °C. A Figura 25 mostra uma quantidade do pó de 3Y-TZP da fabricante Tosoh® retirado da sua embalagem e pronto para ser processado.

Tabela 2: Composição química da 3Y-TZP.

COMPONENTE	Y ₂ O ₃	HfO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂
PORCENTAGEM EM MASSA (%)	5,2 ± 0,5	< 5,0	0,1 a 0,4	≤ 0,02	≤ 0,01	≤ 0,04	Balanço

Fonte: TOSOH® Corporation.

Figura 26: Pó de 3Y-TZP como recebido em um recipiente pré-processamento.



Fonte: Dados do próprio autor.

O reforço escolhido para este trabalho foi o nanotubo de carbono multicamadas obtidos da fabricante Nanoamor (*Nanostructured & Amorphous Materials Inc.* dos Estados Unidos). Os nanotubos de carbono multicamada (NTC) possuem pureza de 95%, diâmetro externo entre 50 e 100 nm, diâmetro interno entre 5 e 10 nm e comprimento entre 5 e 10 µm sendo obtidos pelo processo de deposição química de vapor catalítica (CVD, em inglês). A Figura 26 mostra os nanotubos dispersos em um recipiente de vidro para observação de sua forma.

Figura 27: Nanotubos de carbono dispersos em um recipiente para observação.

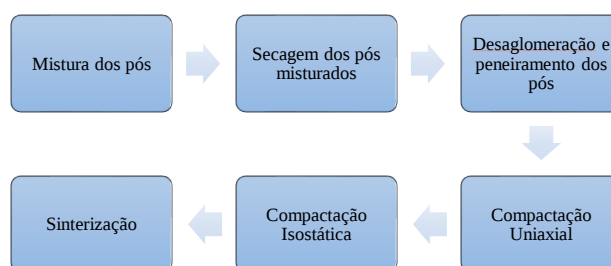


Fonte: Dados do próprio autor.

3.2. MÉTODOS DE PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS

Para produzir os materiais compósitos, uma série de etapas foi realizada da mesma forma para todas as composições de compósitos desejadas, a Figura 27 traz um fluxograma para esquematizar estas etapas, que serão descritas em detalhe na sequência do capítulo.

Figura 28: Fluxograma das etapas de produção dos materiais compósitos.



Fonte: Dados do próprio autor.

3.2.1. Mistura dos pós

Para a produção dos compósitos desejados três etapas foram realizadas, a mistura dos pós, compactação e sinterização. A mistura foi realizada em meio líquido, com a

utilização de um solvente com posterior secagem, a compactação foi realizada por duas técnicas (uniaxial e isostática) e a sinterização foi realizada em atmosfera redutora.

Diferentes composições de compósitos foram escolhidas, variando a quantidade em massa dos nanotubos de carbono na matriz de zircônia. A massa de NTCs variou de 0 à 2,0% em massa com intervalos de 0,5% para cada diferente condição, com isso 5 condições de pós foram preparadas, desde a zircônia pura (0,0% em massa de NTC) ao compósito com 2,0% em massa de NTCs. Essa quantidade de nanotubos foi escolhida para ficar próxima às quantidades estudadas na bibliografia para comparação e comprovação da influência dos NTCs na matriz de zircônia.

A mistura dos compósitos partiu dos pós recebidos, que foram utilizados sem nenhum processamento prévio sendo utilizados como recebidos dos fabricantes. O solvente escolhido foi a N, N Dimetilformamida (DMF) por características encontradas em trabalhos como o de Inam *et al.* (2008), principalmente por imprimir um pH básico à mistura e facilitar a dispersão dos NTCs. O início do processo de mistura se deu com a mistura dos NTCs na DMF em um béquer com concentração de 1 mg/ml com posterior agitação mecânica com uma haste de vidro por 2 minutos. Após a mistura inicial, a mistura DMF-NTC foi agitada por ultrassom em um sonicador (Vicking – modelo 350) com potência de 350 W por uma hora, a Figura 28 mostra a mistura dentro do béquer sendo sonicada.

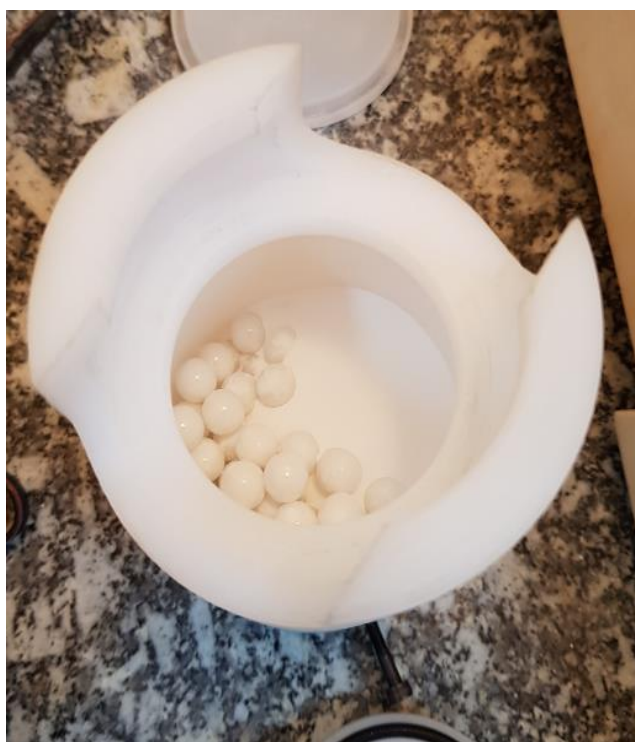
Figura 29: Mistura DMF-NTC no processo de sonicação.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após a sonicação, a mistura DMF-NTC foi novamente agitada com uma haste de vidro por 3 minutos para quebrar possíveis camadas aglomeradas de nanotubos, para enfim ser misturada ao pó de zircônia. A mistura do pó de zircônia com a DMF-NTC se deu em moinho de bolas, com jarros de Teflon e 500 g de esferas de zircônia de 5 mm de diâmetro, cada jarro era preparado com as esferas e o pó de zircônia e a mistura DMF-NTC adicionada ao jarro. A Figura 29 mostra o jarro com as esferas de zircônia e o pó de zircônia antes da adição da mistura DMF-NTC.

Figura 30: Jarro de Teflon com esferas de zircônia e pó de 3Y-TZP.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após o preenchimento dos jarros, a mistura foi colocada em um moinho de bolas com rotação de 70 rpm e ficaram no moinho por uma hora. Por se tratar de uma mistura de pós em meio úmido, um processo de secagem foi realizado após a mistura para a retirada de todo o solvente da mistura úmida. Inicialmente a mistura úmida foi aquecida em um aquecedor de placa quente (Quimis - Q.261.2) com agitação constante por aproximadamente 2 horas a 80 °C, etapa demonstrada na Figura 30 e que consiste em aquecer a mistura final para remoção do excesso de solvente.

Figura 31: Mistura úmida no aquecedor de placa quente com agitação constante.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após a remoção do excesso de solvente, a mistura foi colocada em uma estufa à vácuo (SP Labor – SL 104/12) com temperatura de 85 °C e vácuo de – 650 mmHg para a remoção total do solvente, a Figura 31 mostra o recipiente contendo a mistura úmida pós aquecimento placa quente e a estufa em funcionamento. A mistura úmida foi mantida à temperatura e vácuo constantes por um período médio de 9 horas para remoção total do solvente.

Figura 32: Mistura úmida colocada na estufa a vácuo.



Fonte: Dados do próprio autor.

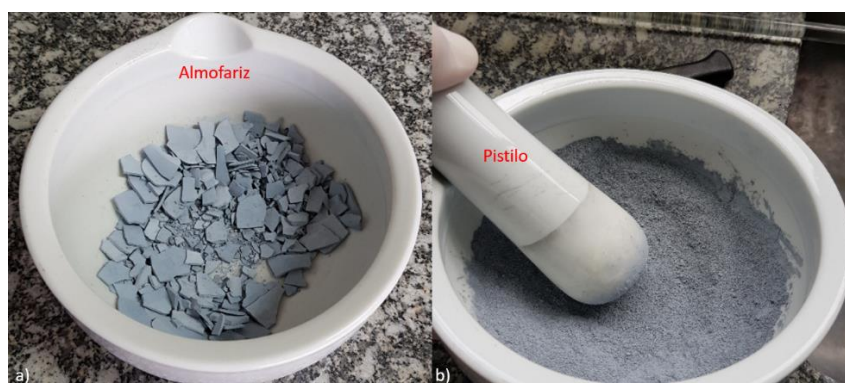
Com o processo de secagem finalizado a mistura seca foi retirada da estufa e tinha aparência conforme mostrado na Figura 32, sendo necessária a raspagem da mistura seca do recipiente e uma quebra desses aglomerados para a formação de um pó do material compósito obtido. Para a formação do pó compósito, os aglomerados compósitos foram transferidos para um almofariz, mostrado na Figura 33 (a), e a quebra dos aglomerados foi realizada com o auxílio de um pistilo. A Figura 33 (b) mostra o pó compósito após a quebra dos aglomerados com almofariz e pistilo.

Figura 33: Mistura seca após ser retirada da estufa.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 34: a) Mistura aglomerada do pó compósito antes da quebra de aglomerados e b) pó compósito após a quebra de aglomerados com almofariz e pistilo.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para garantir uniformidade do pó compósito e também quebrar aglomerados menores posteriores à quebra com o pistilo, o pó compósito foi colocado em uma peneira com malha de #250 μm e agitada mecanicamente em um agitador mecânico (LABORTECHNIK – Thyr2) até que todo o pó passasse pela peneira, a Figura 34 (a) mostra a peneira posicionada no agitador e a Figura 34 (b) mostra o pó compósito após a agitação e peneiramento. Esse pó finalizado foi separado para posterior confecção dos corpos de prova do material compósito para caracterização mecânica.

Figura 35: a) Peneira com o pó compósito posicionada no agitador mecânico e b) pó após a agitação e peneiramento.



Fonte: Dados do próprio autor.

3.2.2. Compactação

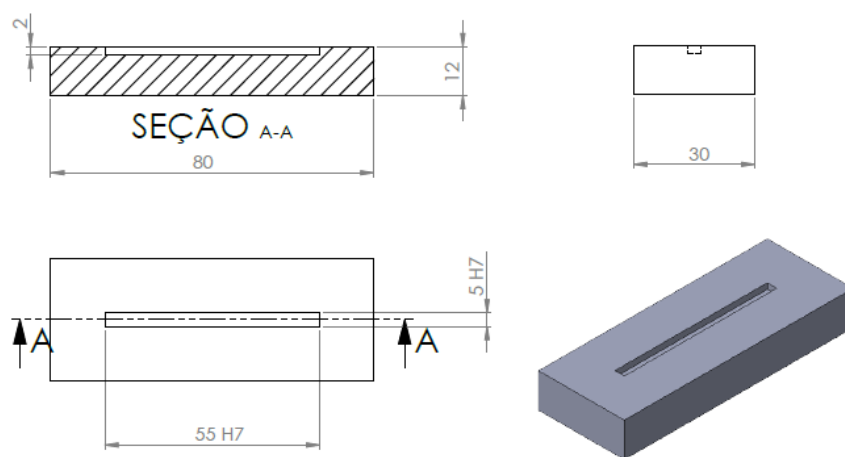
Para realizar a compactação dos corpos de prova dos pós compósitos, foi feito inicialmente o projeto do molde para conformar as barrinhas que seriam o formato dos corpos de prova. O projeto do molde foi parte importante antes do processo de compactação para a realização dos objetivos propostos nesta tese e será descrito antes dos processos de conformação.

O molde foi projetado de modo a ter espaço exato e suficiente para produzir barras compactadas para seguir a norma ASTM 1161 (2018) e também para que o próprio molde auxiliasse no processo de retirada das barras compactadas. Pensando nesses aspectos, o molde foi pensado em um sistema com dois punções, um maior e um menor para que um

funcionasse como base e o outro como aplicador da pressão e auxiliar na retirada do corpo compactado.

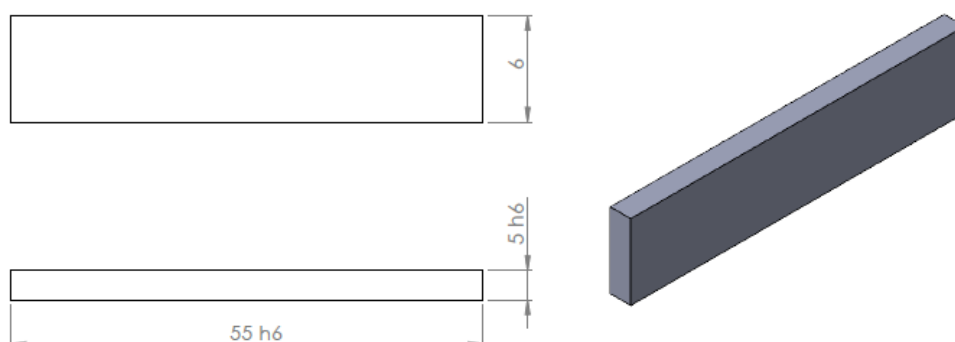
O molde possui 4 peças, sendo uma base, dois punções (um maior e um menor) e uma peça vazada chamada de fêmea. A base, mostrada no desenho da Figura 35 com suas dimensões em milímetros é retangular com um sulco onde o punção menor seria encaixado, para formar a base para a compactação da barra e a Figura 36 traz o desenho do punção menor, que é encaixado no sulco da base para formar a base montada do molde. Todos desenhos dos moldes têm em sua legenda os acabamentos desejados para encaixe dos elementos

Figura 36: Base do molde com dimensões em milímetros.



Fonte: Dados do próprio autor.

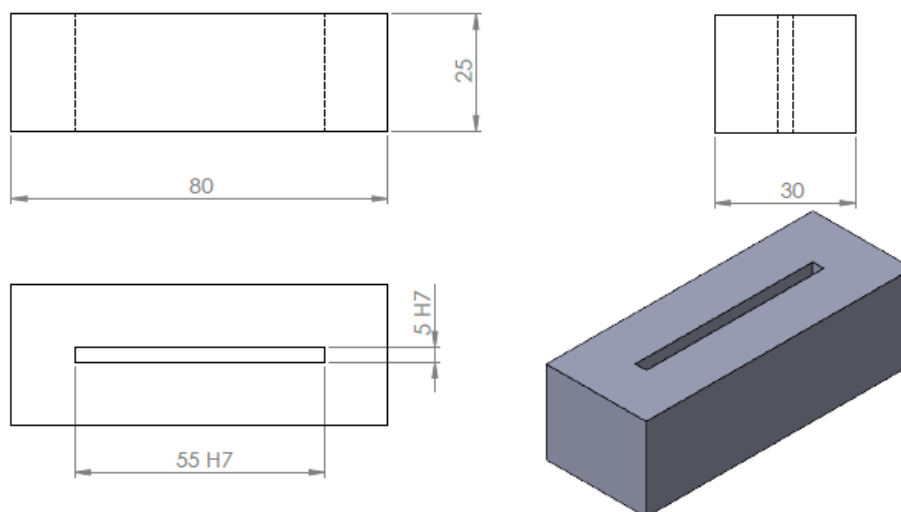
Figura 37: Punção menor do molde com dimensões em milímetros.



Fonte: Dados do próprio autor.

O terceiro elemento do molde é o elemento vazado que foi chamado de fêmea, que servirá para encaixar no molde e também será a cavidade por onde os pós serão vertidos para a compactação. A Figura 37 traz o desenho da fêmea com suas dimensões e acabamento, necessário para que o punção menor deslize na cavidade durante o processo de compactação.

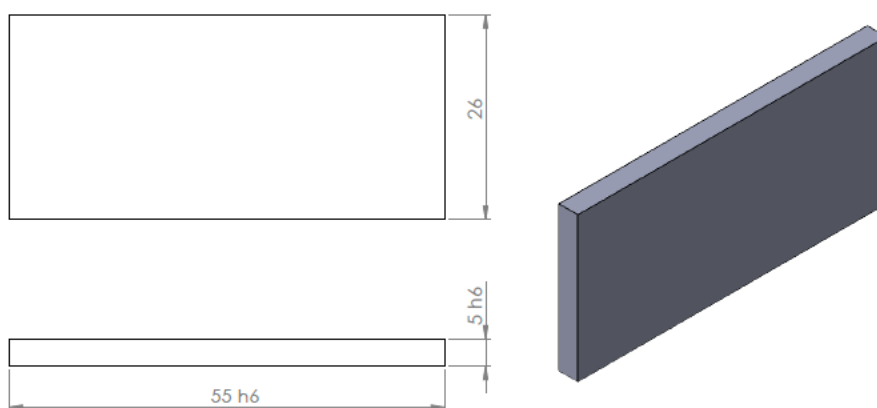
Figura 38: Elemento vazado (fêmea) do molde com dimensões em milímetros.



Fonte: Dados do próprio autor.

A última peça do molde é o punção maior, denominado macho, que encaixa na cavidade da fêmea para realizar o processo de compactação dos pós, a Figura 38 traz o desenho do macho com suas dimensões e o acabamento desejado. A carga de compactação será aplicada pelo macho, quando do encaixe dele na cavidade da fêmea, por isso o acabamento deve prover um encaixe justo, porém deslizante.

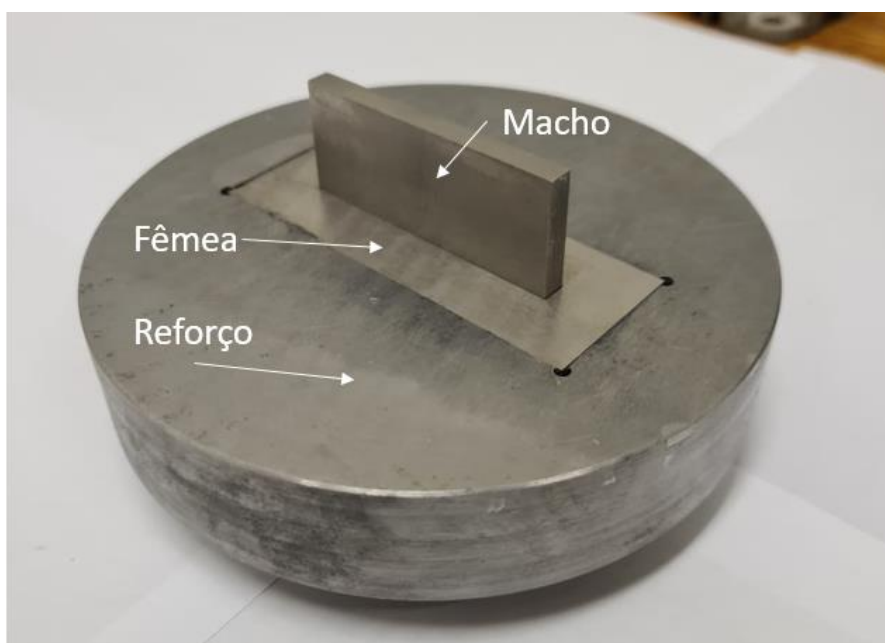
Figura 39: Punção maior (macho) do molde com dimensões em milímetros.



Fonte: Dados do próprio autor.

O molde foi produzido pela empresa DS Ferramentaria e Usinagem de São Carlos/SP e o material escolhido para o molde foi o aço duro VC131, que foi temperado e sofreu revenimento após a usinagem das peças. Por fim, a Figura 39 traz o molde montado, apenas com um reforço para a fêmea, para não permitir aparecimento de trincas por conta dos concentradores de tensão dos cantos da fêmea. O molde após o processo de conformação é invertido para que a base fique no alto e a mesma é removida para que o material compactado seja revelado, ainda dentro da cavidade, para ser empurrado pelo macho para sua retirada.

Figura 40: Molde montado.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após a construção do mole e com os pós compósitos prontos em cada uma de suas condições, a confecção dos corpos de prova foi iniciada. O processo da fabricação dos corpos de prova foi dividido em 2 partes, a compactação e a sinterização. A compactação dos pós foi dupla, iniciando com compactação uniaxial em prensa hidráulica (Skay - 60T) e finalizando com uma compactação em uma prensa isostática a frio (Fortulan *et al.*, 2014). O molde utilizado para a compactação uniaxial foi para prensagem de barras para obter dimensões aproximadas às da norma ASTM C1161-18.

O processo de compactação iniciou-se com a limpeza do molde que seria utilizado para remoção de particulados e, para cada etapa de prensagem, ácido oleico foi utilizado

como lubrificante nas paredes dos moldes, a Figura 40 mostra o molde e o ácido oleico utilizados antes da prensagem uniaxial.

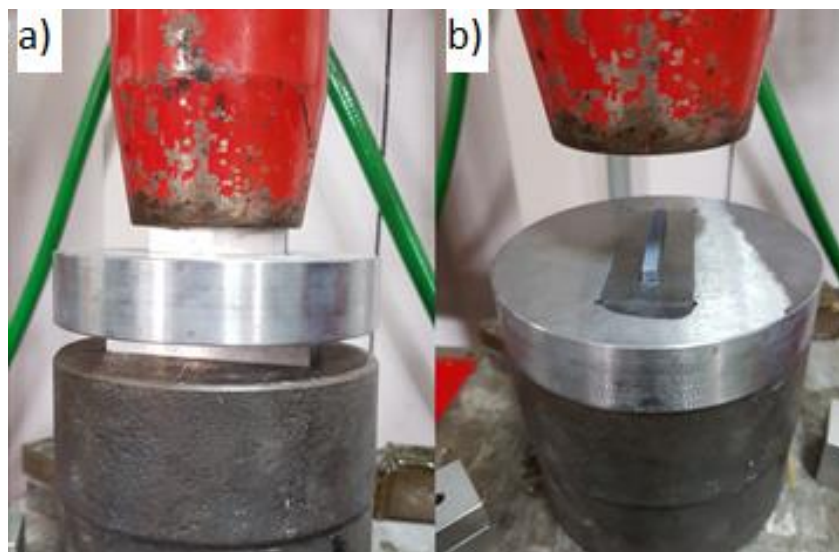
Figura 41: Molde e ácido oleico.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para iniciar a prensagem uniaxial a frio, a quantidade de massa dos pós compósitos era medida em uma balança de precisão (OHAUS – TS400S) e vertidos no molde em uma quantidade de massa para obter uma altura próxima a 4 mm para cada barra prensada, então o pó compósito foi submetido a uma pressão de aproximadamente 100 MPa (força aplicada de 2 tf) por 60 segundos conforme mostrado na Figura 41 (a). Após o tempo passado, o corpo prensado era removido do molde com o auxílio de suportes auxiliares para prosseguir ao processo de prensagem isostática, com o corpo de prova extraído mostrado na Figura 41 (b).

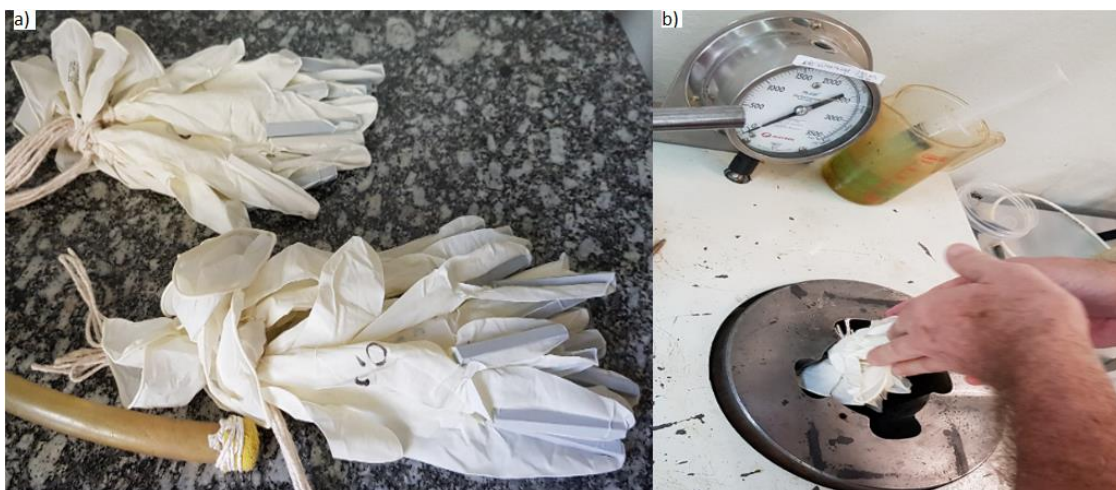
Figura 42: Compactação uniaxial do pó compósito.



Fonte: Dados do próprio autor.

Uma vez prensados uniaxialmente e extraídas, todas as barras foram separadas para o processo de prensagem isostática a frio. Para a preparação da prensagem as barras foram colocadas individualmente em luvas de látex para proteção contra a umidade do processo isostático e também para que a forma das barras não fosse alterada durante a prensagem. As luvas foram todas fechadas a vácuo para impedir contaminantes ou umidade em contato com o material prensado. Uma vez preparadas as luvas já lacradas (Figura 42-a) foram colocadas na prensa isostática como mostrado na Figura 42 (b) e foram submetidas a uma pressão de 190 MPa por 60 segundos para compactação total. O fluido utilizado para a compressão foi a água à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Figura 43: a) Luvas contendo as barras lacradas a vácuo e b) luvas sendo colocadas na prensa isostática.



Fonte: Dados do próprio autor.

Uma vez terminado o processo de prensagem, as barras foram separadas para o processo de sinterização. A Figura 43 (a) traz a cerâmica e os compósitos em verde colocadas em um recipiente organizador forrado com folhas de algodão para prevenir impactos e quebras das barras, já nas Figuras 43 (b), 43 (c) e 43 (d) é possível observar as barras pré-sinterizadas com 0,0%, 1,0% e 2,0% de NTCs em massa.

Figura 44: a) barras pós prensagem organizadas, b) barra prensada de zircônia pura, c) barra prensada com 1,0% NTC e d) barra prensada com 2,0% NTC.



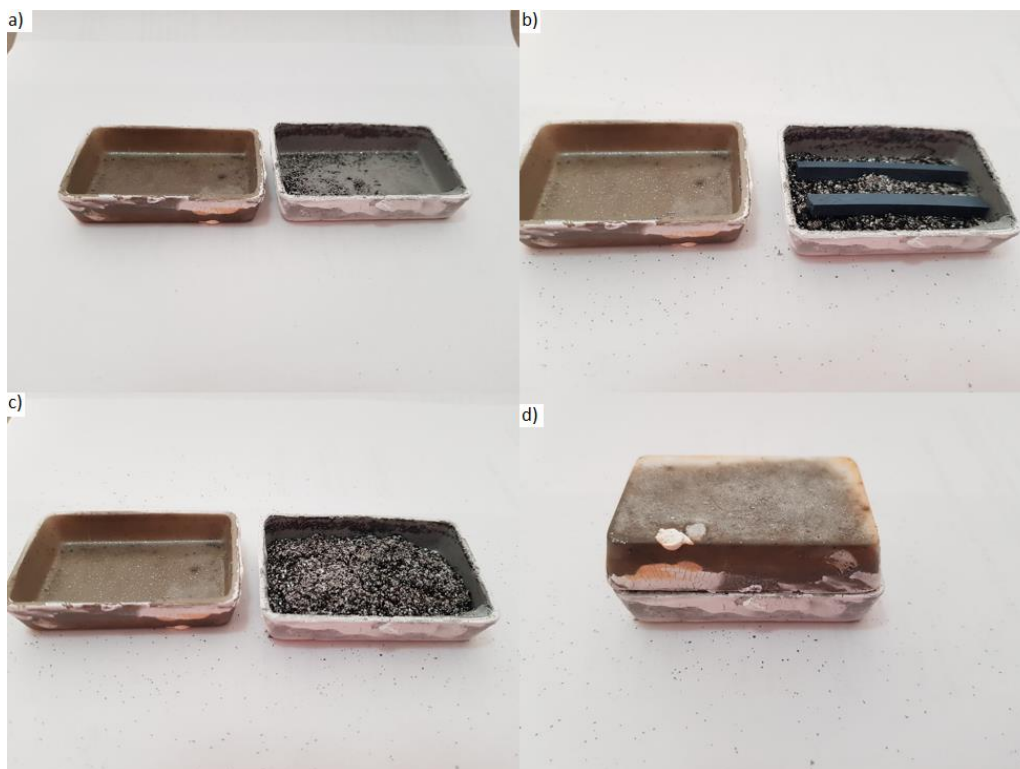
Fonte: Dados do próprio autor.

3.2.3. Sinterização

Após a prensagem de todas as barras, para finalizar o processo de confecção dos corpos de prova, foi realizada a sinterização das barras. O processo de sinterização é necessário para conferir resistência e adquirir todas as propriedades desejadas para os materiais deste trabalho. Para evitar perdas dos NTCs durante o processo de sinterização, uma sinterização com atmosfera redutora foi realizada com o intuito de minimizar o contato das barras compactadas com o ar rico em O_2 .

A sinterização com atmosfera redutora controlada foi realizada em um forno convencional elétrico com o auxílio de um recipiente para controle da atmosfera ao redor das barras compactadas. Antes do processo de sinterização, um cadinho cerâmico (Zircônia-Alumina-Sílica ou ZAS) foi fabricado para realizar a sinterização com controle da atmosfera ao redor das barras compactadas, o recipiente pode ser visto na Figura 44 (a), então as barras compactadas foram colocadas dentro do cadinho sobre uma pequena quantidade de grafite, de modo a se obter um apoio para as barras não estarem em contato com o cadinho conforme a Figura 44 (b) apresenta.

Figura 45: a) recipiente de sinterização, b) barras colocadas sob uma cama de grafite, c) barras cobertas com grafite e d) recipiente fechado antes de ser lacrado.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após a colocação das barras compactadas no cadinho, as mesmas foram recobertas com grafite em pó, para evitar que as barras ficassem expostas ao contato do ar, como na Figura 44 (c). Por fim, para garantir que a atmosfera dentro do cadinho possuíisse menor ar externo, o cadinho foi fechado e vedado com uma mistura de Alumina-Sílica, para evitar ao máximo o contato das barras com o ar externo, a Figura 44 (d) mostra o cadinho fechado antes de ser lacrado com cimento. Para prosseguir para a sinterização, os cadinhos lacrados com cimento foram posicionados no forno, conforme mostra a Figura 45 do forno antes de iniciar o processo de sinterização.

Figura 46: Cadinhos para sinterização colocados dentro do forno.

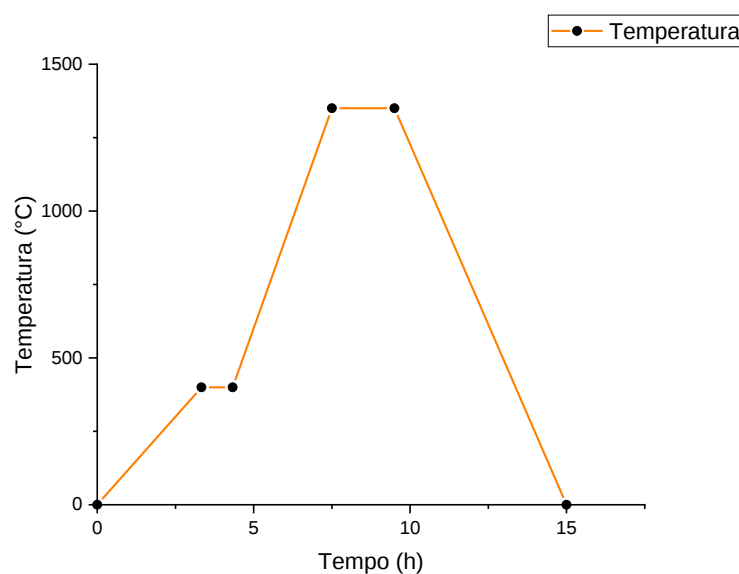


Fonte: Dados do próprio autor.

A temperatura de sinterização utilizada foi a de 1.350 °C recomendada pelo fabricante dos pós (TOSOH Corporation). Para realizar a sinterização o forno foi aquecido até 400 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e ficou a essa temperatura por 1 h para realizar a queima de ligantes e outros componentes orgânicos indesejados nas barras como o solvente DMF utilizado. Após a queima dos ligantes a taxa de aquecimento até os 1.400 °C foi de 5 °C/min e o tempo de permanência na temperatura de sinterização foi de 2 h para garantir a total sinterização das barras. Para finalizar, o

resfriamento foi realizado dentro do forno com o mesmo desligado e a curva de sinterização está mostrada na Figura 46.

Figura 47: Curva de sinterização dos pós.



Fonte: Dados do próprio autor.

Foram produzidos no total para este trabalho 48 corpos de prova com as etapas detalhadas no capítulo 3.2.2 em dois grupos diferentes de corpos no forno, corpos de 3Y-TZP pura, com adição de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% em massa de NTCs. A tabela 3 apresenta a nomenclatura dos corpos e suas respectivas quantidades de NTC em massa, todos corpos de prova foram feitos em formato de barras.

Tabela 3: Nomenclatura dos corpos de prova.

NOMENCLATURA	QUANTIDADE DE 3Y-TZP (% MASSA)	QUANTIDADE DE NTC (% MASSA)
Z00	100,0	0,0
Z05	99,5	0,5
Z10	99,0	1,0
Z15	98,5	1,5
Z20	98,0	2,0

Fonte: Dados do próprio autor.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Para caracterizar e levantar as características e propriedades dos materiais compósitos, dois tipos de caracterização foram realizados. Uma caracterização mecânica e uma microestrutural, sendo a primeira para analisar as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos e a segunda para verificar a estrutura interna dos compósitos e a garantia da permanência dos NTCs na matriz.

3.3.1. Caracterização física

A caracterização física se deu com a realização de medidas tanto da retração linear dos corpos de prova sinterizados em relação aos corpos de prova em verde quanto da medição da densidade dos compósitos e da cerâmica pura sinterizados.

3.3.1.1. Retração linear e densidade

A caracterização começou logo após a sinterização dos corpos de prova com a medida das dimensões dos corpos de prova com um paquímetro digital Mitutoyo modelo ABSOLUTE AOS, com precisão de 0,01 mm, para avaliação da retração linear dos corpos após a sinterização. A retração linear foi calculada segundo a Equação (1) apresentada. Após a medição dos corpos de prova, outra caracterização realizada foi a medida da densidade dos compósitos obtidos.

$$R = \frac{l_c - l_s}{l_c} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

- R é a retração linear (%);
- l_c é o comprimento da amostra compactada (mm) e;
- l_s é o comprimento da amostra sinterizada (mm).

A densidade foi medida utilizando-se do princípio de Arquimedes, a densidade é obtida por meio da Equação (2) após a medição da massa dos corpos de prova em 3 etapas. O método baseado no princípio de Arquimedes (ASTM C373, 2018) compara as massas

de corpos secos e imersos em um líquido conhecido para encontrar a densidade deste corpo. Inicialmente a massa dos corpos de prova foi medida com os corpos de prova secos em uma balança digital de precisão 0,01 mg (Shimadzu – AUW220D). Em seguida os corpos foram colocados em um recipiente contendo água destilada a 25 °C e permaneceram imersas por 24 h para garantir preenchimento total da porosidade dos corpos de prova com a água destilada.

Após a imersão, os corpos foram retirados da água e a massa dos corpos de prova úmidos (após a imersão em água destilada) foi medida. A terceira e última etapa foi a medida da massa aparente dos corpos de prova imersos e suspensos na água destilada com o auxílio de um aparato experimental para medida de massa aparente. Por fim, com as 3 massas medidas (seca, úmida e suspensa) a determinação da densidade de cada corpo de prova foi realizado com o auxílio da equação (2).

$$\rho_{\text{corpo}} = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \cdot \rho_L \quad (2)$$

Onde:

- ρ_{corpo} é a densidade do corpo de prova medido (g/cm^3);
- m_s é a massa do corpo seco (g);
- m_u é a massa do corpo após 24 h de imersão na água destilada (g);
- m_i é a massa do corpo em suspensão e imersos em água destilada (g) e;
- ρ_L é a densidade da água destilada (g/cm^3).

3.3.2. Caracterização mecânica

A caracterização mecânica se deu com a realização de diferentes ensaios para obter as propriedades mecânicas dos materiais estudados neste trabalho, em sequência todos os ensaios mecânicos realizados estão descritos.

3.3.2.1. Medição do módulo de elasticidade por método dinâmico

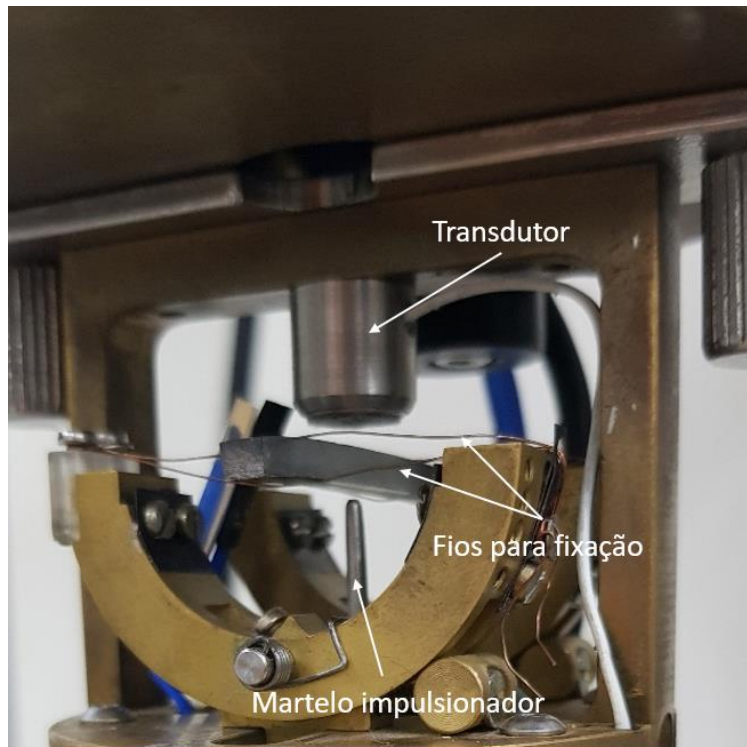
Com o intuito de iniciar a caracterização dos compósitos um ensaio não-destrutivo foi realizado para o levantamento dos valores do Módulo de Elasticidade dos compósitos via método de excitação por impulso. O método de excitação por impulso visa obter as

propriedades do material analisando a vibração do material após o mesmo sofrer um impulso (impacto via martelo).

Os corpos de prova neste método são posicionados em um dispositivo fixador com o auxílio de fios e, após a fixação um pequeno martelo aplica impulsos sequenciais no corpo. Após cada impulso, um transdutor mede a amplitude da vibração do material e, pela técnica de modulação de frequência, um software (Sonelastic®) calcula o módulo de elasticidade do material impulsionado com base nas informações da norma ASTM C1259-15 (2015).

A técnica consiste em posicionar o corpo de prova conforme a Figura 47, com os apoios e fixação sendo realizada por fios que seguram o corpo de prova na posição ideal para o impulso pelo martelo. Antes da fixação do corpo de prova pelos fios, o software foi alimentado com os dados principais do corpo (sendo as dimensões e a densidade do corpo de prova). Com esses dados, o software Sonelastic® define a distância ótima entre os fios fixadores do corpo de prova, uma distância ótima entre fios que seria o comprimento da região impulsionada e analisada pelo transdutor.

Figura 48: Corpo de prova posicionado para o ensaio de excitação por impulso.



Fonte: Dados do próprio autor.

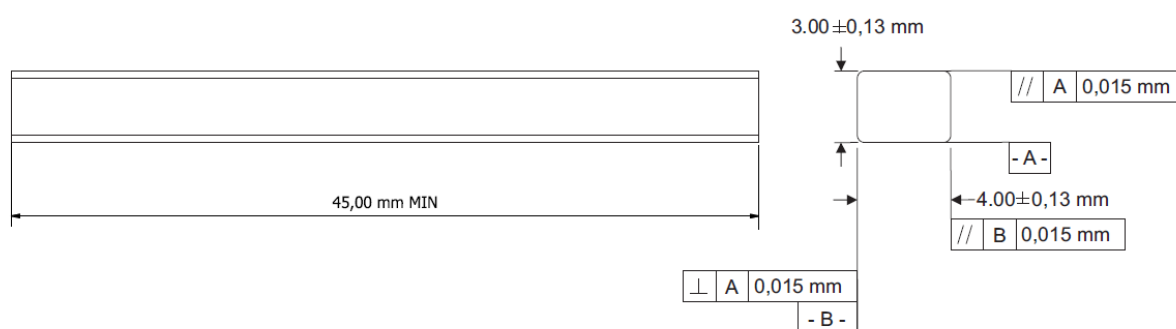
Após o posicionamento do corpo, os parâmetros do ensaio foram definidos, com a distância L sugerida pelo Sonelastic® sendo de $0,224L$ (22,4% do comprimento do corpo de prova), a tensão do impulsionador foi de 11 V e a largura do pulso em tempo de 20 ms. Foi definido o número de 10 ciclos de pulsos para cada corpo de prova ensaiado e foram ensaiados 5 corpos de prova, sendo um para cada condição de material proposta neste trabalho, Z00, Z05, Z10, Z15 e Z20.

3.3.2.2. Propriedades à flexão

Para realizar a caracterização da resistência dos corpos de prova e dos compósitos confeccionados neste trabalho a realização de ensaio de flexão em 3 pontos foi realizada. O ensaio de flexão é importante para obter a resistência à flexão dos corpos de prova, sendo todos os corpos de prova e os ensaios baseados na norma ASTM C1161 (2018).

As dimensões escolhidas foram a do corpo de prova do tipo B da norma e estão mostradas na Figura 48. As condições recomendadas no ensaio com base nas dimensões escolhidas são de distância entre os rolos apoiadores de 40 mm e a velocidade de ensaio de 0,50 mm/min, porém após as medidas dos corpos de prova, constatou-se que o comprimento mínimo para estas condições não foi alcançado. Para adequar as condições de ensaio às dimensões dos corpos de prova, a distância entre rolos foi alterada para 20 mm e a velocidade para 0,2 mm/min, ambas seguindo a recomendação da norma para corpos com comprimento entre 25 e 44 mm.

Figura 49: Dimensões corpo de prova ensaio flexão.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após a escolha das condições de ensaio, pode-se partir para a realização dos ensaios nos corpos de prova confeccionados. Os ensaios foram realizados em uma

máquina universal de ensaios da marca MTS e modelo *Bionix*® com célula de carga de capacidade 15 kN e à temperatura ambiente de 23 °C. Os corpos de prova foram posicionados na máquina de modo à carga ser aplicada bem no centro dos corpos, com a Figura 49 mostrando um corpo de prova posicionado na máquina antes do início do ensaio.

Figura 50: Corpo de prova posicionado para ensaio de flexão.



Fonte: Dados do próprio autor.

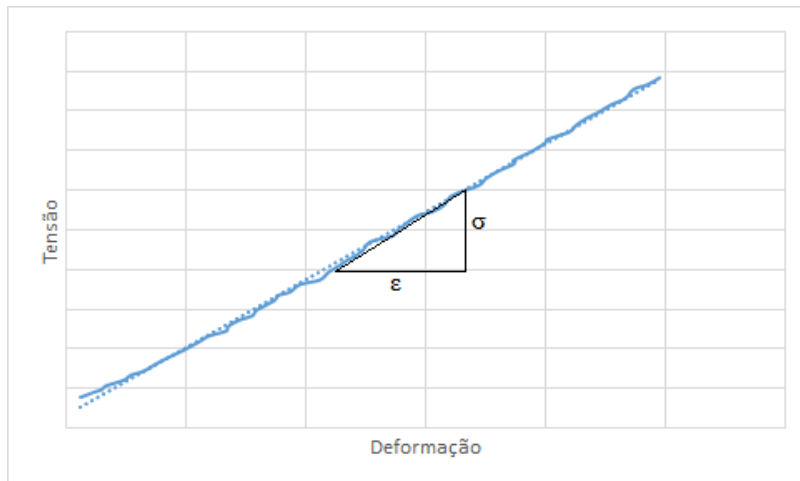
Após os ensaios de flexão, a tensão limite de resistência à flexão (σ_f), calculado com base na Equação (3) obtida na norma ASTM C1161, 2018. Na Equação (3), P é a carga de ruptura (N) obtida no ensaio de flexão, L a distância (mm) entre os rolos apoiadores, b a espessura (mm) do corpo de prova e d a largura (mm) do corpo de prova.

$$\sigma_f = \frac{3.P.L}{2.b.d^2} \quad (3)$$

O cálculo do módulo de elasticidade estático (E_f) foi utilizada a inclinação da parte linear da curva tensão-deformação obtida após os ensaios, o módulo de elasticidade é obtido aplicando-se a Lei de Hooke na área linear do gráfico obtido após os ensaios. A Figura 50 traz uma aproximação de como foi feito o cálculo do Módulo de Elasticidade,

utilizando-se também da Equação (4). Para aplicar os dados na equação (4) foi utilizada para cada ensaio e cada gráfico a extensão total da região linear do gráfico.

Figura 51: Curva tensão-deformação com o detalhe da forma de cálculo de E_f .



Fonte: Dados do próprio autor.

A Equação (4) traz σ sendo a diferença entre as tensões máxima e mínima obtidas da região linear da curva tensão-deformação e ε a diferença entre as deformações máxima e mínima obtidas da mesma região linear da curva tensão-deformação.

$$E_f = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4)$$

3.3.2.3. Microdureza

Outro ensaio de avaliação das propriedades mecânicas utilizado foi o de microdureza, para avaliar possíveis variações na dureza da zircônia pura quando da adição de NTCs em sua matriz. Para o ensaio de microdureza foi utilizado um microdurômetro Mitutoyo modelo HM – 211 e os ensaios foram realizados com base na norma ASTM C1327-15 (2019).

O valor da dureza Vickers dos compósitos foi obtido por meio da equação (5) que obtém o valor de dureza em GPa, já que o valor da dureza obtido direto na tela do microdurômetro é mostrado como uma grandeza adimensional, tendo um número acompanhado do símbolo HV. Para o cálculo da dureza em GPa, será feita por meio de comparação, tendo em vista que os principais resultados obtidos na literatura são em GPa e a norma ASTM C1327-15 (2019) foi a fonte da equação (5).

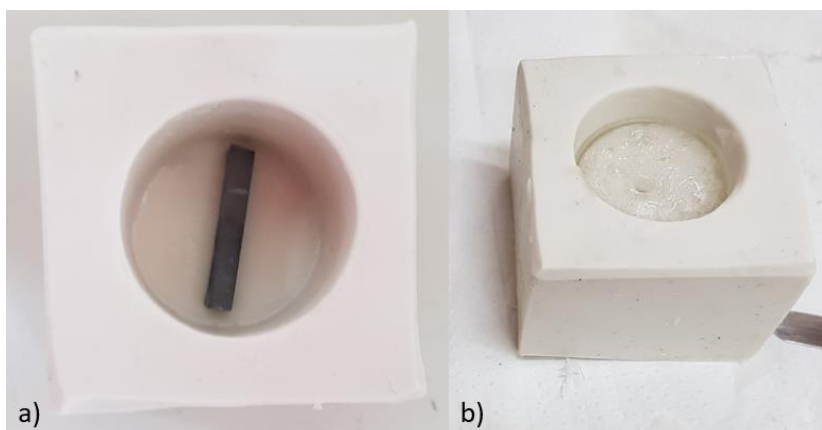
Para o cálculo da dureza em GPa foi utilizada a equação (5) onde a carga, P , neste caso é em N e d o valor médio das duas diagonais obtidas em uma endentação durante o ensaio, em mm.

$$HV = 0,0018544 \cdot \frac{P}{d^2} [GPa] \quad (5)$$

As amostras para o ensaio de microdureza tinham formato de barras e dimensões aproximadas de 4 x 5 x 20 mm já que eram aproveitadas metades fraturadas após o ensaio de flexão. Como apenas a superfície do material seria ensaiada, os corpos foram reaproveitados, sendo escolhido um corpo de prova de cada condição, desde a zircônia pura até o compósito com 2,0% de NTCs.

Antes da realização dos ensaios, as amostras foram preparadas inicialmente sendo embutidas em uma resina acrílica para terem uma área maior e garantir a estabilidade e paralelismo da superfície ensaiada. As amostras foram embutidas em moldes cilíndricos com 25 mm de diâmetro e posicionadas no fundo do molde para que a superfície após o embutimento ficasse à mostra, a Figura 51 (a) mostra uma amostra posicionada no fundo do molde e a Figura 51 (b) mostra a resina acrílica após o processo de cura, ainda dentro do molde.

Figura 52: (a) corpo de prova para ensaio de microdureza posicionado no molde para embutimento e (b) molde com a resina após processo de cura.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após o embutimento, as amostras foram submetidas aos processos de lixamento e polimento, para garantir uma superfície ótima para aplicação das endentações. O processo de lixamento foi realizado em uma lixadeira semi-automática de 4 velocidades

de modelo PRF da FORTEL, com rotação das lixas de carbeto de silício sendo de 125 rpm e foram utilizadas lixas d'água de granulometrias 120, 220, 400, 600, 800, 1200 e 2000. Após cada troca de lixas, as amostras eram colocadas em um banho ultrassônico (YX2100 – Yasun) com potência de 50 W para a remoção de quaisquer impurezas na superfície do corpo de prova entre uma lixa e outra, a Figura 52 traz uma imagem das amostras colocadas no banho ultrassônico para limpeza.

Figura 53: Amostras embutidas sendo limpas após lixamento.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após o processo de lixamento, foi realizado o polimento das amostras na mesma lixadeira, porém agora com pano de polimento no lugar das lixas de carbeto de silício e com pasta de diamante com tamanho de partícula de 1, 3, 6, 9 e 15 μm . O processo de polimento teve o mesmo processo de limpeza entre pastas de diamante do processo de lixamento. A Figura 53 traz uma das amostras embutida após o processo de polimento e pronta para o ensaio de microdureza e após o polimento foram realizados os ensaios em cada amostra. Os ensaios consistiram de pelo menos 12 endentações para cada condição tanto do compósito quanto da cerâmica pura e foram retirados, para considerar o valor médio, tanto o maior valor de dureza medido quanto do menor valor de dureza obtidos após o ensaio. Com isso, 10 endentações foram utilizadas para o valor médio de dureza e foi utilizada uma carga entre 0,3 e 1 kgf (a diferença de cargas ocorreu devido à morfologia das endentações para estar de acordo com a norma ASTM C1327-15) tanto

para a dureza em GPa quanto para a dureza adimensional e ambas cargas foram aplicadas por 15 segundos.

Figura 54: Amostra embutida após polimento.



Fonte: Dados do próprio autor.

3.3.2.4. Avaliação estatística dos dados obtidos

Os dados obtidos na realização dos ensaios foram avaliados estatisticamente primeiro pelo cálculo do desvio-padrão da média dos resultados em cada condição de compósito estudada. A análise estatística do desvio-padrão avaliou a flutuação dos valores obtidos das propriedades mecânicas para cada amostra em relação à média aritmética da propriedade para cada condição, desde a zircônia pura até ao compósito com maior quantidade de NTCs.

Para analisar a variância das diferentes condições e de seus resultados de propriedades mecânicas foi utilizado o método ANOVA para um fator, que avalia se as médias de uma população são iguais ou não à outras populações entre si. O método ANOVA é uma análise de variância para determinar se valores médios medidos ou obtidos de populações de amostras variam ou se as médias são iguais, se obtendo uma análise da variância real de populações de amostras, se houve variância real das propriedades mecânicas medidas. (MINITAB, 2019)

3.3.3. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada utilizando principalmente a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar tanto o processo de mistura e qualidade dos pós obtidos, como a estrutura interna do material. A análise das amostras compactadas e sinterizadas teve como principal objetivo avaliar a dispersão dos NTCs na matriz cerâmica e estudar o tipo e forma de fraturas das amostras ensaiadas mecanicamente.

3.3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas em diferentes etapas da produção dos corpos de prova, foram feitas imagens de todos os pós utilizados (desde a matéria prima até as misturas de pós compósitos), da superfície de fratura de corpos a verde (apenas compactados) de todas condições produzidas e da superfície de fratura de todos as condições pós-sinterização.

Para todas as amostras não foi necessária nenhuma preparação prévia como recobrimento com ouro ou carbono antes da realização das imagens no microscópio. O microscópio utilizado foi um microscópio eletrônico de alta resolução de emissão por campo da marca JEOL e modelo JSM-7500F.

As imagens foram realizadas à temperatura ambiente controlada de 23 °C e inicialmente foram analisados todos os pós, que são a matéria-prima para obtenção dos compósitos propostos neste trabalho, de zircônia pura e NTCs puros como recebidos para observação da estrutura e qualidade da matéria-prima, observação dos tamanhos de partícula médio quanto de aglomerados para os pós de NTCs. Os pós compósitos também foram analisados (condições Z05, Z10, Z15 e Z20) para observar como a mistura da matriz cerâmica se deu com os pós de NTC.

Após a análise da matéria-prima, foram analisadas superfícies de fratura de corpos a verde, sendo feitas imagens de todas condições de compósito para observar a distribuição dos NTCs na matriz cerâmica após a compactação. Por fim foram analisadas as superfícies de fratura das 5 condições de corpos produzidas, para avaliação da superfície e também observar a manutenção e distribuição dos NTCs pós-sinterização.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos da produção dos compósitos e a caracterização realizada nos mesmos descrita no capítulo 3, assim como a discussão dos resultados obtidos nas caracterizações. Análise dos pós utilizados e obtidos dos compósitos, além do levantamento e análise das propriedades físicas e mecânicas estão neste capítulo, além dos resultados da caracterização microestrutural das superfícies de fratura dos compósitos produzidos.

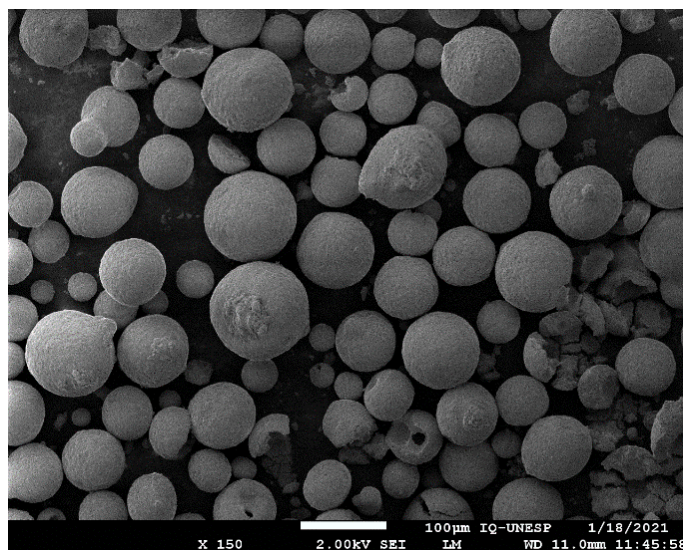
4.1. ANÁLISE DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A análise da matéria-prima teve dois objetivos, primeiro o de analisar a qualidade e formato do pó de zircônia pura obtido com a TOSOH® Corporation e conferir tanto as dimensões quanto à geometria das partículas do pó. O segundo objetivo foi de analisar o processo de mistura dos pós de cerâmica e de NTCs, observando a maneira como os NTCs se misturaram ao pó de zircônia e também se houve fraturas tanto das partículas do pó cerâmico quanto dos nanotubos durante o processo de mistura.

O pó como recebido da TOSOH® foi analisado em diferentes aumentos no MEV para observar principalmente o formato dos aglomerados de pó cerâmico, além da presença de possíveis partículas estranhas no mesmo. A dimensão média dos aglomerados de pó que são formadas por várias partículas de ZrO_2 agrupadas também foi analisada com o auxílio de MEV.

A Figura 54 traz uma imagem MEV com aumento de 150x do pó cerâmico puro mostra uma boa quantidade de pó, com uma geometria bastante definida e em sua maioria esférica. É possível observar uma pequena quantidade de partículas fraturadas ou com furos, além de poucos aglomerados com geometria esférica com pontas ou aglomerados de partículas de ZrO_2 . Em relação ao tamanho médio dos aglomerados, pode se observar pela escala da imagem que fica menor que 100 μm , que é um aglomerado das partículas menores que o fabricante produz.

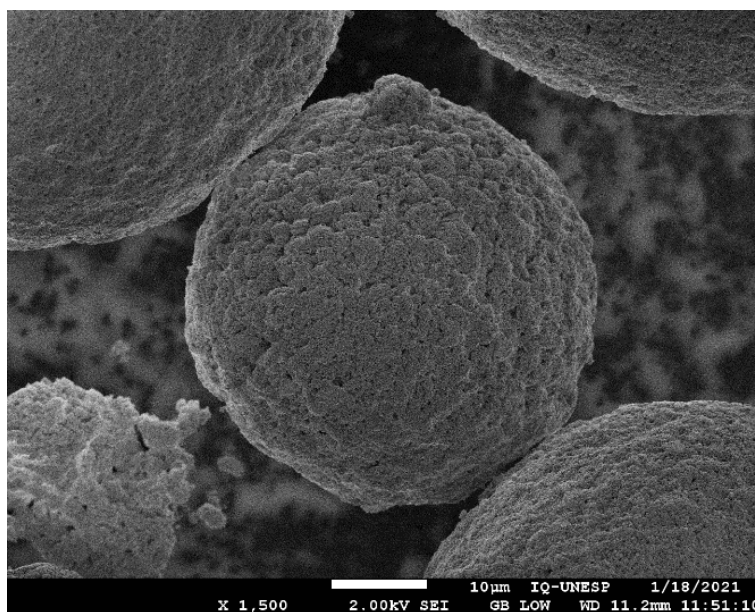
Figura 55: Imagem MEV do pó de zircônia pura (Z00) com aumento de 150x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao se aumentar a proximidade da imagem, na Figura 55, uma partícula do aglomerado fica em evidência, sendo possível observar sua geometria quase-esférica, que é formada por várias pequenas partículas de zircônia. O aglomerado se forma com diversas partículas de zircônia em formato esférico, porém, em um dos aglomerados vizinho, fica claro que apenas estão aproximados os aglomerados e as partículas que o formam sem aparente união química, o que facilita a separação das partículas nos aglomerados.

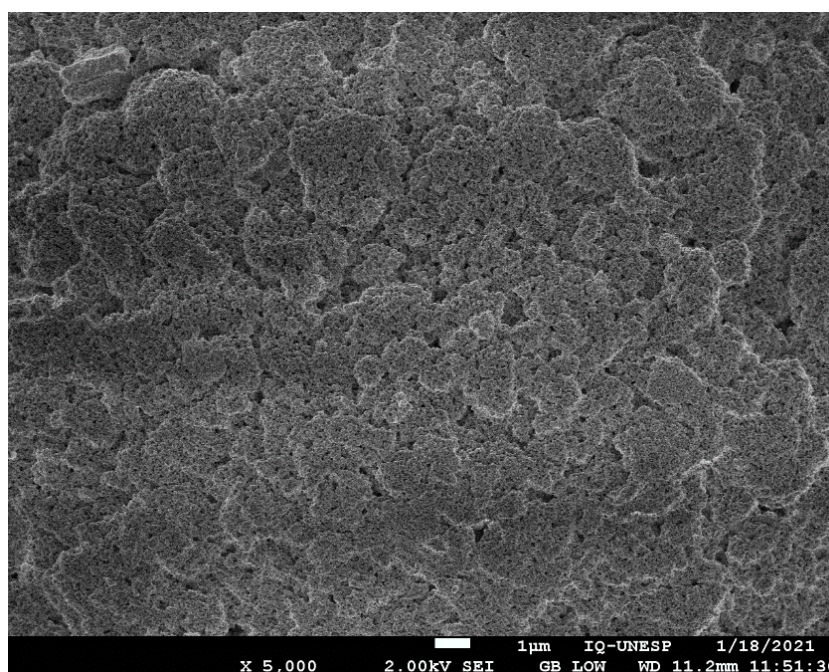
Figura 56: Imagem MEV do pó de zircônia (Z00) com aumento de 1.500x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 5.000x da Figura 56 fica mais evidente a forma como as partículas de zircônia se aglomeram para chegar a uma forma macroscópica maior esférica, as partículas estão lado a lado e formam aglomerados menores que vão virar os aglomerados esféricos maiores. Também a ausência de contornos ou de geometria definida desses aglomerados menores mostra que ainda não há cristalização da zircônia, estando apenas em sua forma verde ainda, além de não ocorrer a presença de partículas estranhas entre as partículas de zircônia.

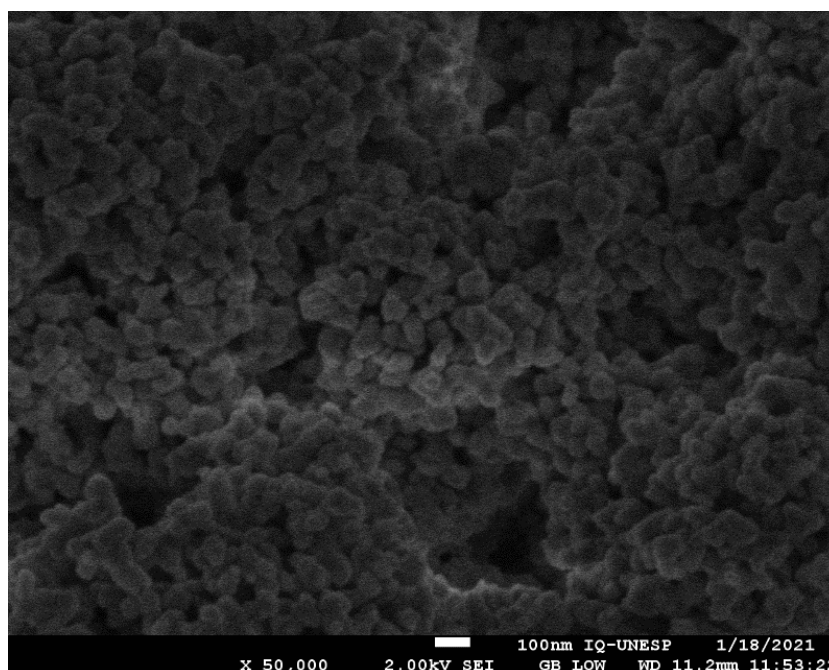
Figura 57: Imagem MEV do pó de zircônia (Z00) com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para observar com mais clareza o tamanho de partícula da zircônia, aumentos maiores são necessários e, com 50.000x na Figura 57 o tamanho nanométrico das partículas de zircônia pode ser mostrado pela escala da imagem. Novamente não existe a presença de partículas estranhas e as partículas de zircônia estão bem próximas do tamanho médio de 40 nm das partículas.

Figura 58: Imagem MEV do pó de zircônia (Z00) com aumento de 50.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

A análise do pó de zircônia pura mostra que os pós fornecidos pela TOSOH® tem um processo de produção de alta qualidade, a geometria esférica padrão e média dos aglomerados de partícula de zircônia comprovam essa qualidade. Sobre a geometria, o formato esférico do pó é interessante para garantir a fluidez do pó ao ser vertido no molde para compactação, esse formato e a fluidez auxiliam a uma compactação mais uniforme e com cargas menores. As imagens MEV também mostram a pureza do pó, que não possui nenhum contaminante ou partícula estranha, garantindo que apenas zircônia esteja presente no processo de fabricação de corpos cerâmicos.

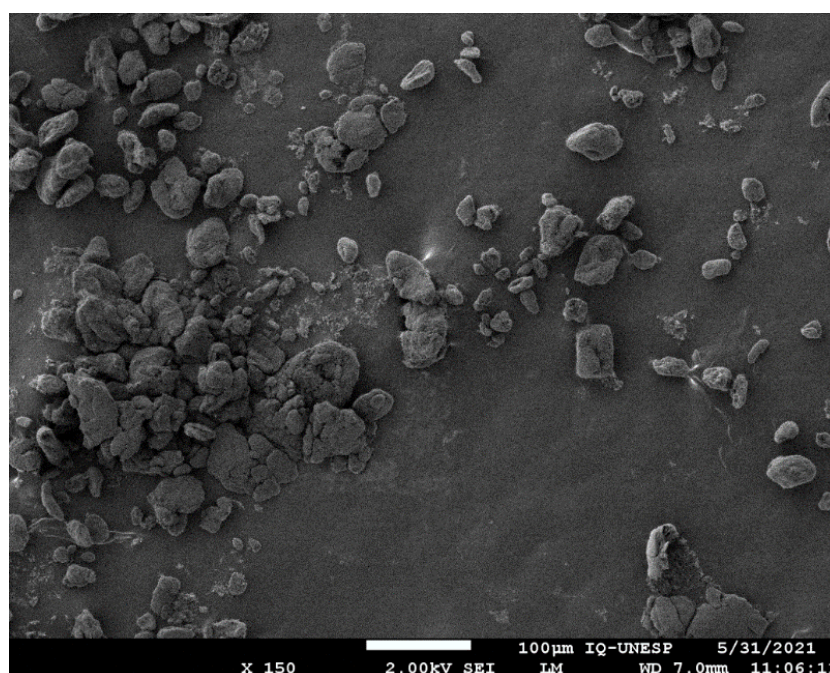
Com maiores aumentos foi possível observar a maneira como as partículas de zircônia se ajustam e se aglomeram para formar a esfera de pó de zircônia, isso é possível pelo pequeno tamanho de partícula e também indicam um processo de fabricação de alta qualidade. O pequeno tamanho médio de partícula observado é interessante para auxiliar que o processo de sinterização e de densificação da cerâmica ocorra mesmo com menores temperaturas.

O pó é comercializado pelo fabricante justamente com as características de fácil moldabilidade e sinterização, ambas condições são garantidas pelas características encontradas na análise microscópica dos pós. Principalmente o pequeno tamanho de

partícula médio que também vem acompanhado de uma maior área superficial, auxiliam na densificação da cerâmica quando no processo de sinterização.

O segundo pó analisado foi o dos nanotubos de carbono, o pó de NTC fornecido pela empresa Nanoamor está inicialmente analisado na Figura 58 com uma imagem MEV de aumento 150x. A Figura mostra como os nanotubos estão em vários aglomerados de nanotubos com aproximadamente 50-70 μm , que consistem de vários nanotubos entrelaçados e mostram como os nanotubos tem tendência a se aglomerar entre si, formando a imagem retirada do MEV.

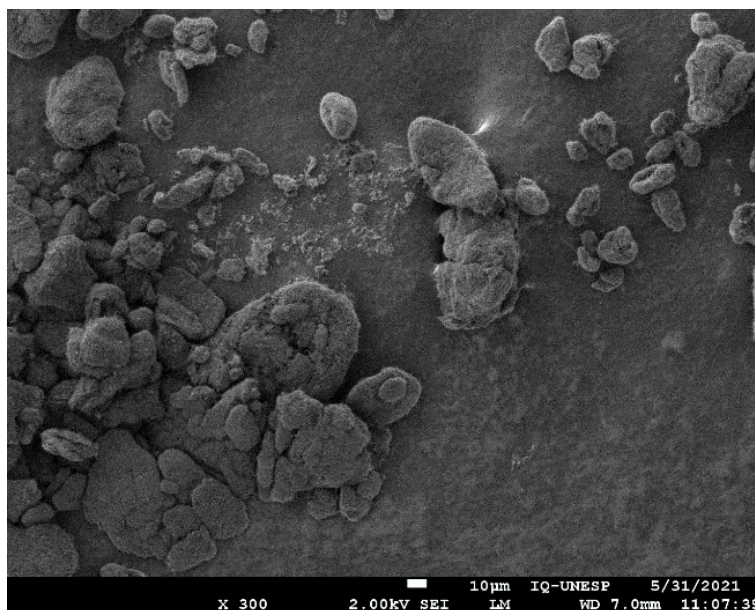
Figura 59: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 150x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 300x da imagem MEV da Figura 59 ainda não é possível observar os nanotubos individualmente, porém é possível ver a quantidade de aglomerados e também suas dimensões mais claramente. Na região inferior esquerda da Figura 59 é possível observar um grupo grande de aglomerados de diferentes dimensões que são aglomerados de diversos nanotubos de carbono. Com os menores aumentos apenas é possível observar a natureza de aglomeração dos nanotubos entre si, principalmente pelas altas forças de Van der Waals existentes entre os nanotubos e também pela relação comprimento-diâmetro sendo muito grande, com o comprimento sendo 100 vezes maior que o diâmetro.

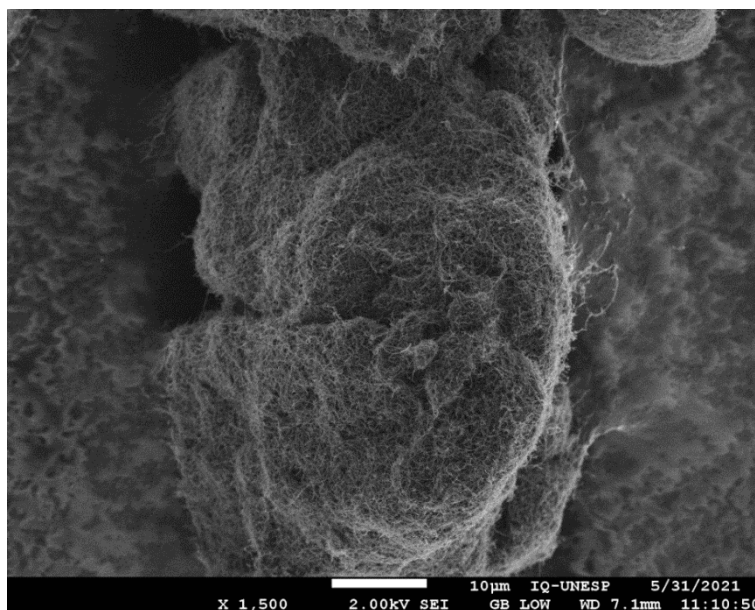
Figura 60: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 300x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao se chegar ao aumento de 1.500x na imagem MEV da Figura 60 já é possível observar um aglomerado principal de NTCs com alguns nanotubos se desprendendo nas laterais do aglomerado. Com esse aumento, a forma do aglomerado é mais facilmente observada e nela uma distribuição aleatória dos nanotubos é observada, sem uma ordem que possa ser definida.

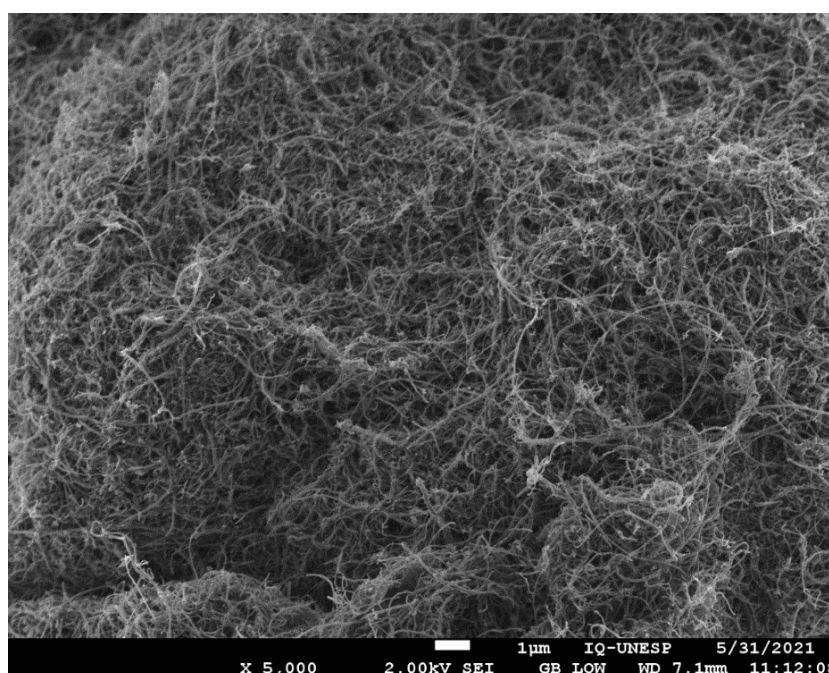
Figura 61: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 1.500x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Uma observação melhor dos NTCs só foi possível com o aumento de 5.000x da Figura 61, com os nanotubos sendo observados com nitidez e a sua distribuição aleatória e também o entrelaçamento dos NTCs aparecendo. Nesta Figura é possível entender as dimensões dos nanotubos sendo que os diferentes comprimentos sugeridos pelo fabricante (de 10 a 100 μm) e diâmetros externos (de 50 a 100 nm) podem ser observados pela escala da imagem. Os nanotubos diferem bastante entre si, porém se aglomeram se entrelaçando em seus diferentes comprimentos, fazendo com que o aglomerado observado na Figura 60 seja possível de se entender.

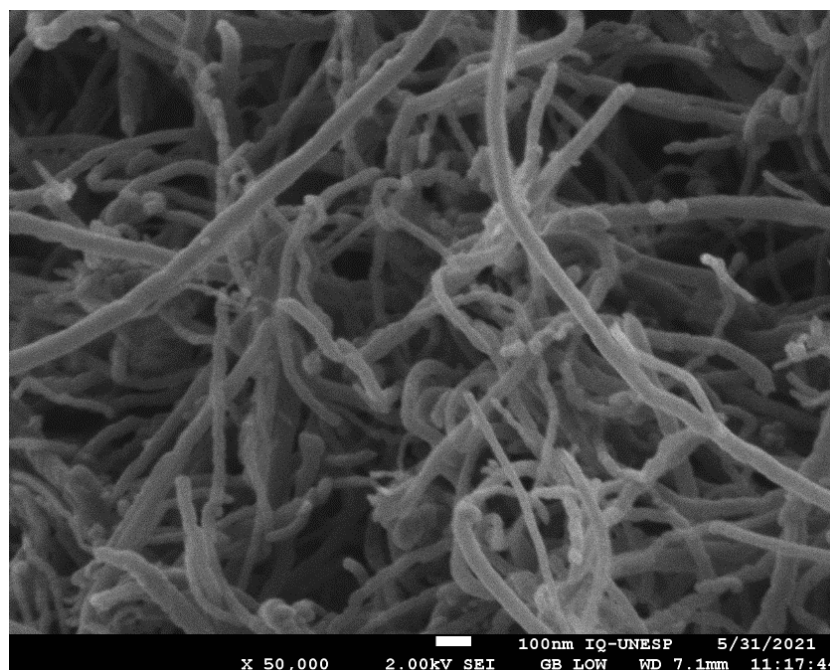
Figura 62: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Por fim, a Figura 62 traz uma imagem MEV com aumento de 50.000x e mostra claramente as dimensões dos nanotubos e a diferença entre elas, tanto do comprimento para o diâmetro de um nanotubos em particular quanto das diferenças destas dimensões entre diferentes nanotubos. Também é possível se observar o entrelaçamento total dos nanotubos quando não colocados em nenhum meio solvente para se misturar, sendo que em sua natureza os NTCs se aglomeram e formam o observado na Figura 62.

Figura 63: Imagem MEV do pó de nanotubos de carbono (NTC) com aumento de 50.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

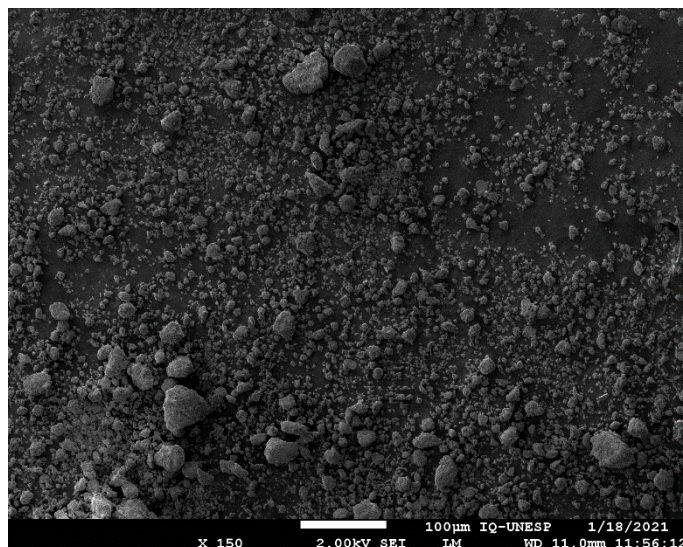
Por fim, ao analisar o pó de NTC fornecido pela Nanoamor é possível afirmar que os nanotubos cumprem com as informações fornecidas pela empresa, com suas dimensões observadas nas imagens MEV sendo coerentes com o informado. O comportamento de aglomeração dos nanotubos secos em pó mostra que a bibliografia está correta ao afirmar que um problema da utilização dos NTCs em compósitos é o de distribuir os nanotubos sem se aglomerar nas matrizes de material cerâmico por exemplo. Com as imagens obtidas a preocupação com o processo de separação dos NTCs e de mistura com o pó de zircônia deve ser uma etapa importante e que se mostra extremamente influente no processo de fabricação de um compósito com NTCs.

Após a avaliação dos pós de matéria prima, a análise dos pós se seguiu para os pós compósitos já produzidos e secos, conforme as etapas descritas no capítulo 3. Foram analisados todos os pós, com 0,5% em massa de NTCs (Z05), 1,0% em massa (Z10), 1,5% em massa (Z15) e 2,0% em massa (Z20).

Ao analisar o pó da condição Z05, com a primeira imagem obtida na Figura 63 com aumento de 150x, uma grande diferença já é notada em relação à zircônia pura da Figura 54, com a evidente quebra dos aglomerados esféricos de partículas de zircônia. O menor tamanho do pó compósito se deu pela quebra das esferas de zircônia causada pelo impacto das bolas do moinho de bolas. O processo de mistura fez com que o pó compósito

ficasse com tamanho bem menor em relação ao pó de zircônia pura e também com geometria indefinida, ao contrário da geometria esférica no pó de zircônia pura.

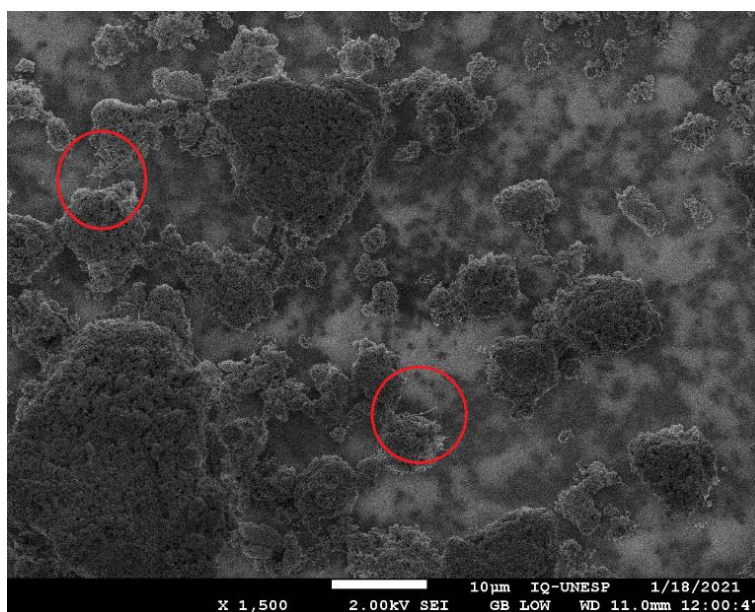
Figura 64: Imagem MEV do pó compósito com 0,5% de NTCs (Z05) com aumento de 150x.



Fonte: Dados do próprio autor.

A presença dos nanotubos não foi possível ser comprovada na Figura 63, porém, com o aumento da imagem MEV para 1.500x mostrada na Figura 64 já é possível observar pequenos pontos com nanotubos que estão destacados em vermelho. Estes pontos evidenciam a manutenção dos NTCs no pó compósito Z05, mesmo que ainda não seja possível se entender sua distribuição, que é possível somente com maiores aumentos.

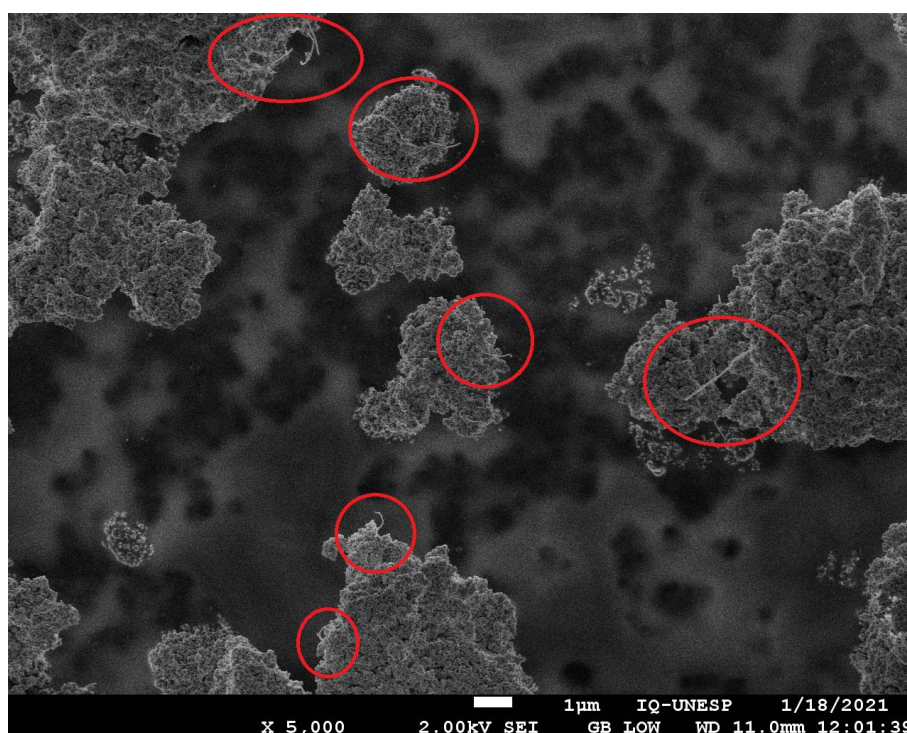
Figura 65: Imagem MEV do pó compósito com 0,5% de NTCs (Z05) com aumento de 1.500x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 5.000x da imagem de MEV da Figura 65 já é possível se observar mais claramente a distribuição dos NTCs na matriz de zircônia, o pó de NTC fica, em alguns casos, circundando partículas de zircônia. É possível verificar que os NTCs mais compridos envolvem aglomerados de partículas de zircônia e chegam a ficar externos aos aglomerados em suas pontas. Na Figura 65 as regiões de NTCs estão também evidenciadas em vermelho.

Figura 66: Imagem MEV do pó compósito com 0,5% de NTCs (Z05) com aumento de 5.000x.

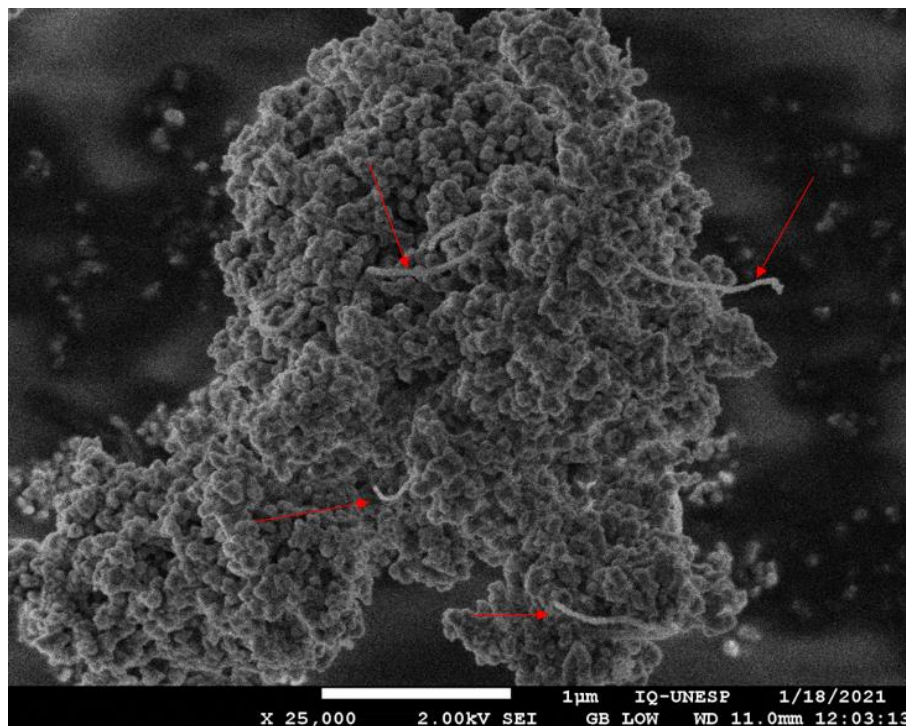


Fonte: Dados do próprio autor.

Para compreender melhor a forma dos NTCs se misturarem à matriz cerâmica, uma imagem com aumento de 25.000x foi realizada, mostrada na Figura 66, aproximando-se no aglomerado mais central da Figura 65. Neste aglomerado é possível observar que os NTCs estão misturados com as partículas de zircônia, estando com partes inseridas no aglomerado de zircônia, mostrando que a mistura deles ocorreu tanto internamente quanto externamente, circundando aglomerados de zircônia. O processo de mistura no moinho de bolas fez com que os aglomerados se quebrassem e misturassem com os NTCs, sendo que após a mistura mais aglomerados de partículas, agora tanto de

zircônia quanto de NTCs, se formassem mostrando a estrutura presente na Figura 66, com setas indicando os locais de presença de NTCs.

Figura 67: Imagem MEV do pó compósito com 0,5% de NTCs (Z05) com aumento de 25.000x.



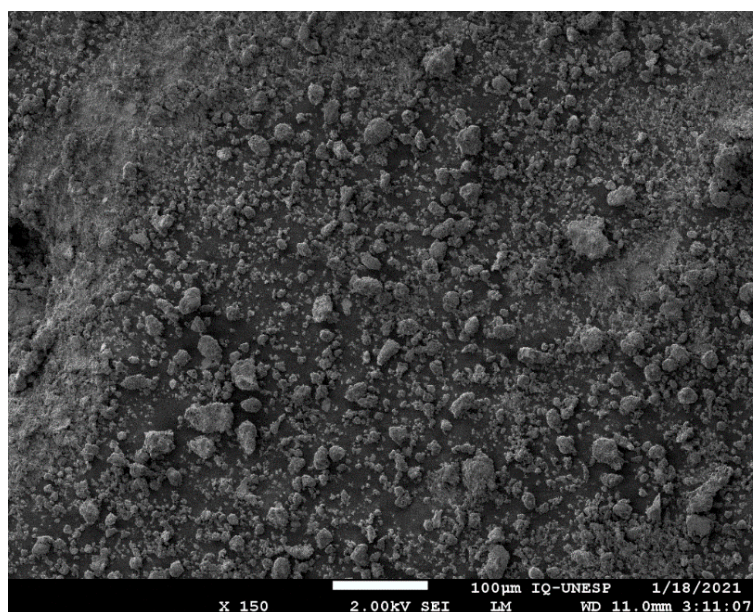
Fonte: Dados do próprio autor.

A análise do pó compósito Z05 mostra que o processo de mistura realizado não eliminou ou prejudicou os NTCs, mostrando inicialmente que não ocorreram quebras dos NTCs. Os aglomerados de zircônia foram quebrados, porém os aglomerados de compósitos resultantes têm menor tamanho médio e não devem prejudicar de maneira perceptível o processo de compactação. O modo que os nanotubos englobam as partículas de zircônia podem fazer com que mais NTCs se concentrem quando maior quantidade for adicionada, já que o comprimento deles é muito maior que seu diâmetro.

Mesmo com o processo de mistura quebrando os aglomerados do pó de zircônia pura, não existe quebra das partículas de zircônia, que apenas se desprendem umas das outras, garantindo ainda o tamanho pequeno de partícula que é uma característica do pó de fácil sinterização. A mistura se mostrou eficiente no caso Z05 e produziu um pó com características interessantes (manutenção do pequeno tamanho de partícula e boa distribuição dos NTCs na matriz de zircônia) para a continuidade do processo de preparação de corpos de prova.

O segundo pó compósito analisado foi o Z10, com 1,0% em massa de NTCs e a análise também foi iniciada com uma imagem de MEV com aumento de 150x que está mostrada na Figura 67. Novamente a quebra dos aglomerados do pó de zircônia causada pelo impacto das bolas do moinho fica evidente, assim como a geometria indefinida dos aglomerados de partículas de zircônia e NTCs, porém com este aumento ainda não é possível se enxergar os NTCs

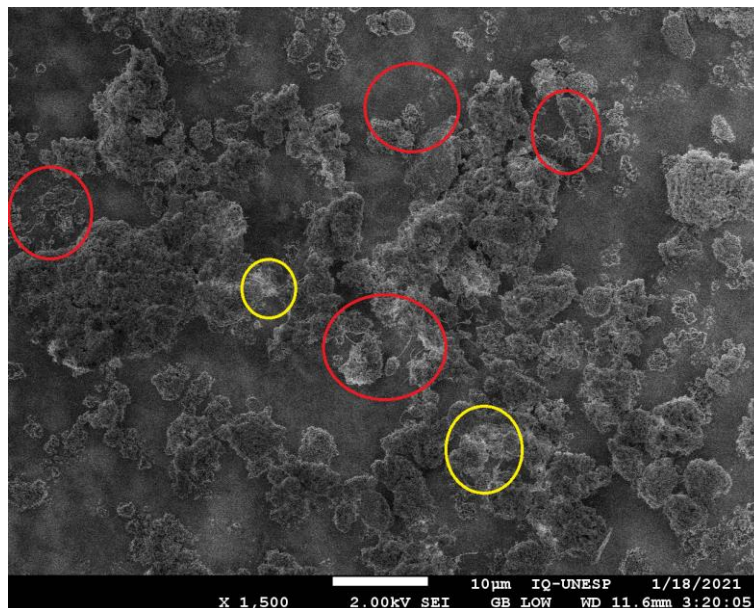
Figura 68: Imagem MEV do pó compósito com 1,0% de NTCs (Z10) com aumento de 150x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 68 com o aumento de 1.500x já é possível se observar a aparição de NTCs, assim como um indicativo dos pontos com mais NTCs, assim como pequenos pontos que indicam acúmulo dos mesmos. Pontos onde os NTCs são observados estão destacados com círculos em vermelho e os pontos de prováveis acúmulos estão destacados com círculos em amarelo, com a quantidade maior de NTCs (1,0%) há uma maior distribuição dos NTCs na matriz de zircônia, porém acúmulos de NTCs já são aparentes, pontos que podem se tornar possíveis porosidades ou fragilizantes após o processo de sinterização.

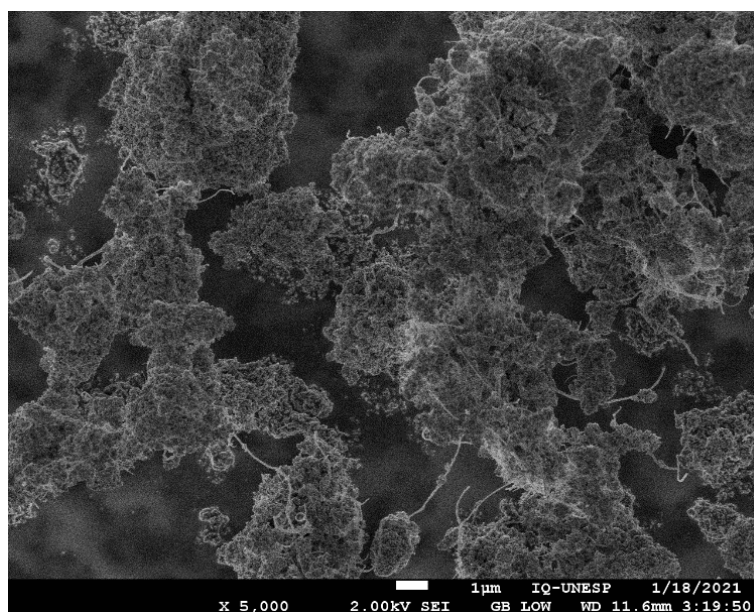
Figura 69: Imagem MEV do pó compósito com 1,0% de NTCs (Z10) com aumento de 150x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao se chegar ao aumento de 5.000x na Figura 69 há a evidência não somente da manutenção dos NTCs mas também da sua maior quantidade e distribuição na matriz cerâmica. Nesta imagem MEV fica evidente a maneira como os NTCs se misturam globalmente na matriz cerâmica, tanto circundando aglomerados de partículas de zircônia, quanto infiltrando no meio dos aglomerados, ficando distribuídos ao longo da matriz. Pequenos pontos de acúmulos de NTCs, mais claros na imagem na cor branca, também começam a ser observados mas em pequeno número.

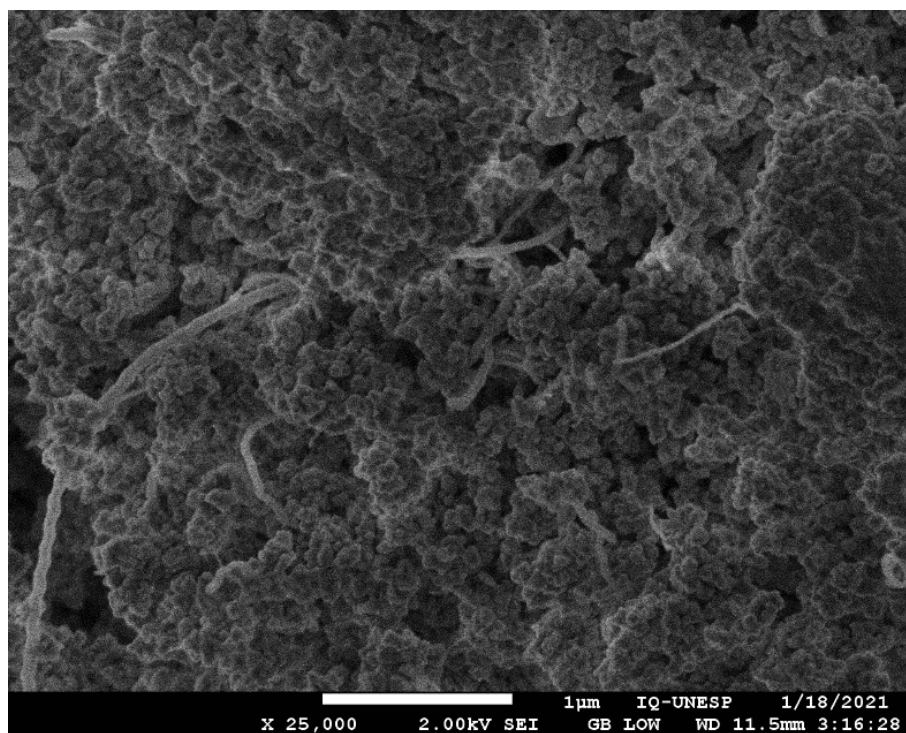
Figura 70: Imagem MEV do pó compósito com 1,0% de NTCs (Z10) com aumento de 150x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao aproximar uma região de pó compósito com 25.000x de aumento para mostrar um NTCs misturado dentro da matriz na Figura 70 é possível observar como o NTC está dentro do aglomerado de partículas de zircônia. Neste NTC que se estende do canto esquerdo da imagem, com uma pequena quantidade de partículas de zircônia ancoradas em sua superfície, entra no meio dos aglomerados de partícula de zircônia e aparece novamente na região central-superior da imagem MEV. Também é possível observar pequenos NTCs adjacentes e aparentemente emaranhados neste NTC principal, dando indícios da maneira com que os NTCs podem preferencialmente se atrair e acumular.

Figura 71: Imagem MEV do pó compósito com 1,0% de NTCs (Z10) com aumento de 25.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

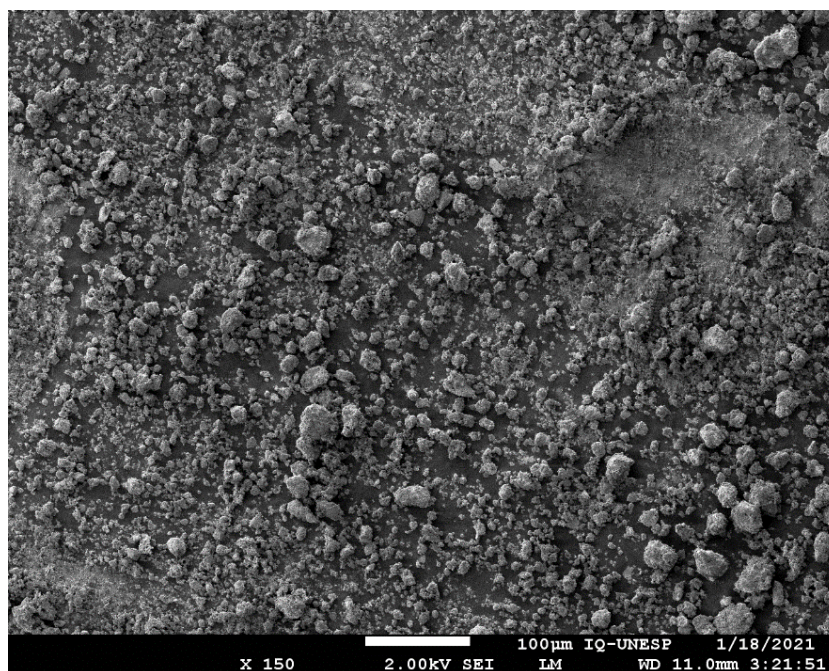
O pó compósito Z10 apresentou inicialmente características semelhantes ao pó Z05, como a quebra dos aglomerados esféricos de zircônia e também a geometria indefinida de seus aglomerados de pó compósito. Essa geometria não mudou o tamanho das partículas de zircônia, portanto o pó compósito não deve perder muito sua moldabilidade e facilidade de sinterização assim como o ocorrido na condição Z05. A maior quantidade de NTCs também mostrou que a quantidade maior faz com que exista

a maior e melhor distribuição dos NTCs em relação à condição Z05, fazendo com que provavelmente a condição Z10 tenha mais influência dos NTCs conforme esperado.

Uma característica que levanta preocupações é o fato de a maior quantidade de NTCs já evidenciar pontos de acúmulos de NTCs, regiões que podem gerar porosidades ou fragilizar o material sinterizado. Os acúmulos ainda são em pequena quantidade e pontuais, porém, podem ser um indício de que maiores quantidades de NTCs precisem de maior tempo de mistura ou de sonicação para diminuir a probabilidade de ocorrerem acúmulos de NTCs. Mesmo assim a mistura do pó se mostra, como na condição anterior Z05, eficiente com a manutenção dos NTCs, de sua estrutura e também da manutenção da integridade das partículas de zircônia.

Em sequência foi analisado o pó da condição Z15, com 1,5% em massa de NTCs e novamente a análise se inicia com uma imagem MEV com aumento de 150x da mistura do pó compósito mostrada na Figura 71. O resultado do pó compósito Z15 é parecido inicialmente com os pós anteriores (Z05 e Z10) novamente aparecendo a quebra dos aglomerados de partículas de zircônia, com aglomerados menores resultante da quebra causada pelas bolas do moinho, além da geometria indefinida dos aglomerados do pó compósito.

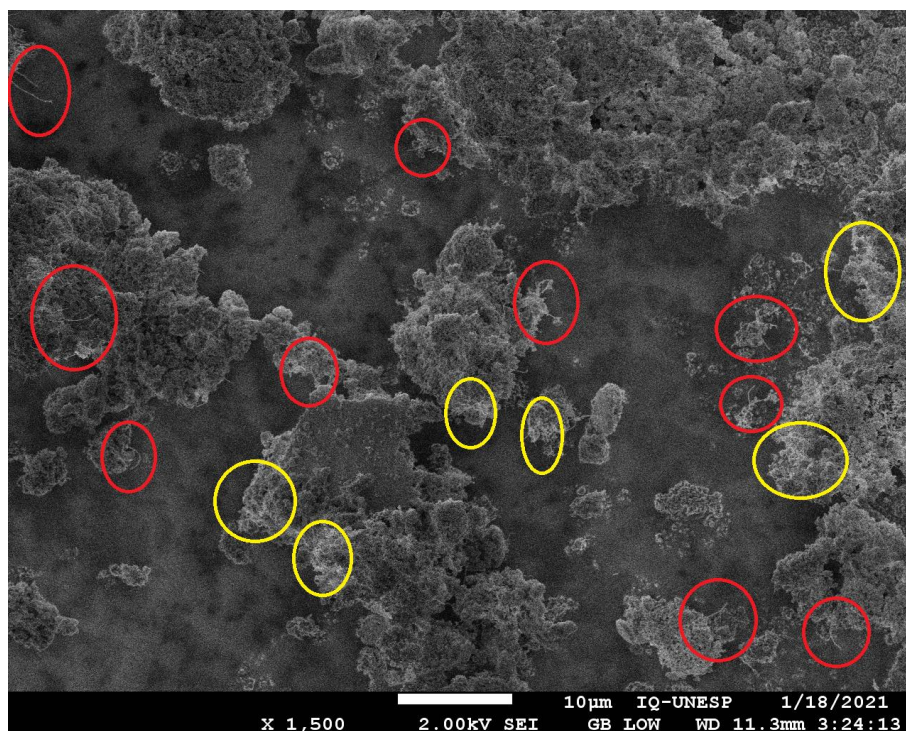
Figura 72: Imagem MEV do pó compósito com 1,5% de NTCs (Z15) com aumento de 150x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com uma imagem MEV com aumento 1.500x na Figura 72 é possível observar a posição e distribuição dos NTCs, novamente com regiões de acúmulo de NTCs em amarelo e as regiões com NTC em vermelho. Pode-se observar que a maior quantidade de NTCs causou maiores acúmulos mas também causou um maior aparecimento de regiões claramente com NTCs misturados ao pó cerâmico.

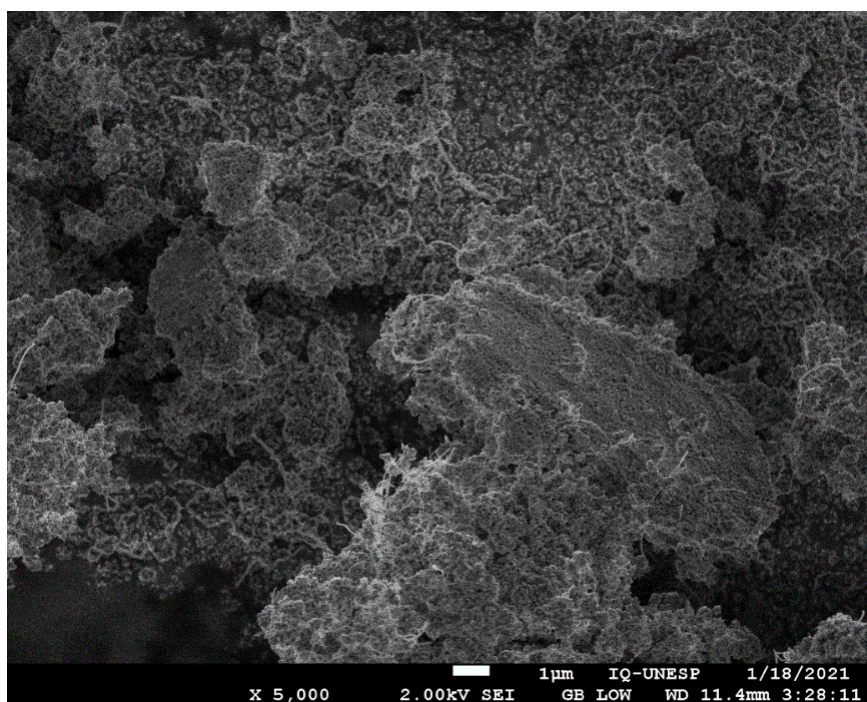
Figura 73: Imagem MEV do pó compósito com 1,5% de NTCs (Z15) com aumento de 1.500x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao aproximar um aglomerado com aumento de 5.000x mostrado na Figura 73 a maior quantidade de NTCs fica evidente, além de ser mais nítida uma região de acúmulo de NTCs. Através da análise da região inferior na imagem MEV, é possível entender tanto a distribuição como o acúmulo de NTCs, distribuídos no pó compósito de maneira semelhante ao observado nas duas condições anteriores (Z05 e Z10) com os NTCs se misturando internamente e externamente circundando partículas de zircônia.

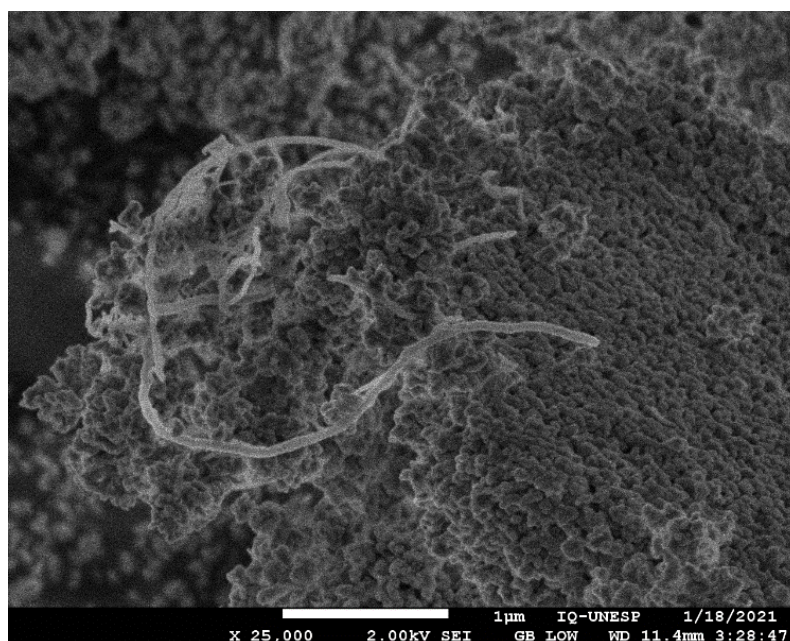
Figura 74: Imagem MEV do pó compósito com 1,5% de NTCs (Z15) com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Aproximando na região central da Figura 73, com aumento de 25.000x, a imagem de MEV mostrada na Figura 74 destaca uma região com um único NTC acompanhado de pequenos pedaços de NTC ao seu redor. Este NTC não é propriamente um acúmulo, porém circundando partículas de zircônia, é também possível observar que pequenos pedaços de NTC (provavelmente quebrados no processo de mistura) se ancoram no NTC maior, gerando uma região com mais NTCs. Esta não é uma região de acúmulo grande, porém é um indício novamente de como os NTCs se aglomeram.

Figura 75: Imagem MEV do pó composto com 1,5% de NTCs (Z15) com aumento de 25.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

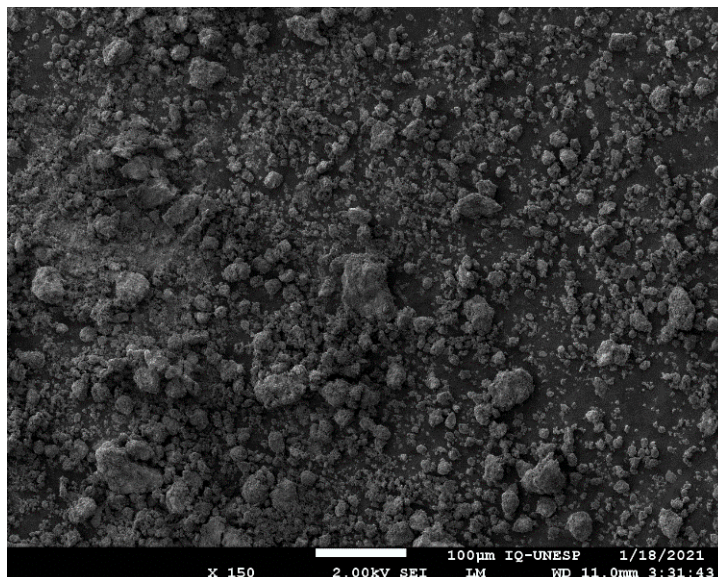
O pó composto Z15 apresentou as mesmas características macroscópicas dos pós compostos analisados anteriormente, com menores aglomerados (causados pela quebra dos aglomerados de zircônia pura no moinho de bolas) e geometria indefinida do pó. Novamente a manutenção do tamanho de partícula da zircônia, especialmente quando observada a maiores aumentos, indica que não devem ocorrer problemas de fluidez nem problemas de preenchimento do molde na compactação do pó composto em relação à zircônia pura.

Também a maior quantidade de NTCs nesta condição mostra maior distribuição dos NTCs, porém os acúmulos de NTCs são mais presentes, evidentes e em maior volume no pó. Esses acúmulos são motivo de estudo maior, pois podem gerar porosidades como já discutido neste capítulo, além de nesta condição serem maiores, com muitos NTCs aglomerados. Porém novamente a manutenção da integridade dos NTCs foi mantido, com poucos NTCs sendo quebrados no comprimento durante a mistura, assim como a integridade das partículas de zircônia.

Analisando o pó composto da condição Z20 e iniciando novamente com uma imagem MEV de aumento 150x presente na Figura 75 é possível observar o mesmo padrão de partículas médias de aglomerados zircônia-NTCs observado nos outros 3 pós compostos. A geometria indefinida destes aglomerados também é presente neste pó

compósito, com essa geometria indefinida causada pela quebra dos aglomerados esféricos do pó de zircônia pura quando da mistura no moinho de bolas.

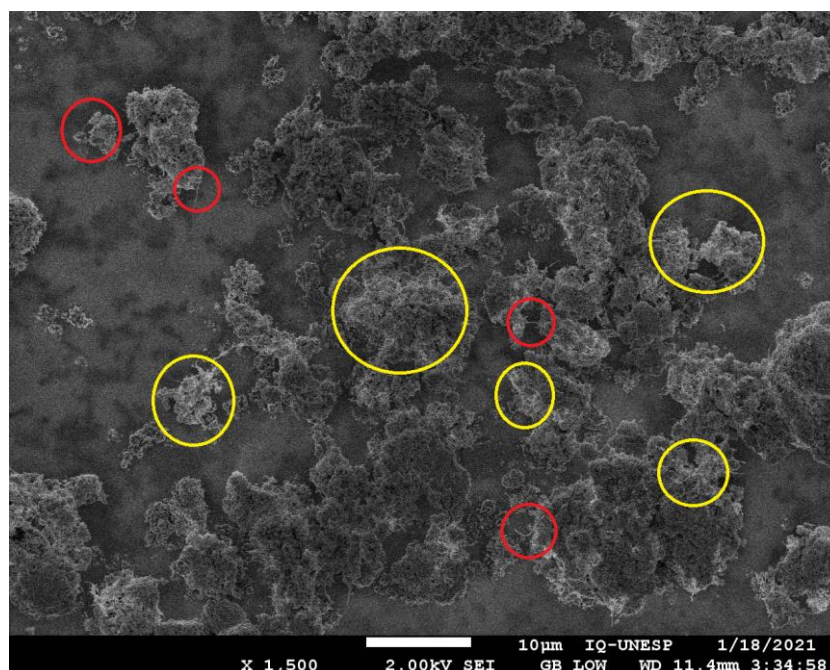
Figura 76: Imagem MEV do pó compósito com 2,0% de NTCs (Z20) com aumento de 150x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 1.500x da imagem de MEV da Figura 76 já é possível se observar a maior quantidade de NTCs em comparação com as outras condições de pó compósito, algo esperado já que é a condição com maior quantidade de NTCs. Isso é evidenciado pelas maiores regiões claras de acúmulo de NTCs na imagem, detalhados em amarelo ao se comparar com as condições anteriores. Também ficam mais visíveis nesta condições NTCs mais compridos, que ficaram retidos mesmo após a mistura no moinho.

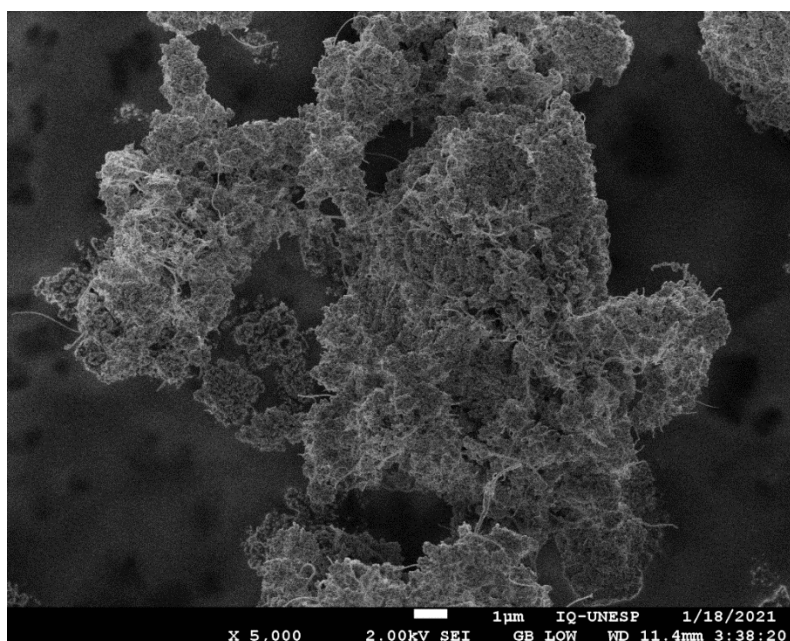
Figura 77: Imagem MEV do pó compósito com 2,0% de NTCs (Z20) com aumento de 1.500x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao se aproximar mais, 5.000x, a imagem MEV, ficam evidentes regiões de acúmulos de NTCs, na região superior esquerda da Figura 77 e também na parte centro-direita da mesma Figura. Estes acúmulos de NTCs não são desejáveis e podem aparecer pela maior quantidade de NTCs e das maiores forças de atração entre NTCs mesmo com o auxílio da ultrassonicação e do processo de mistura no moinho. Novamente é possível perceber a manutenção dos NTCs após a mistura mesmo com os acúmulos, mas também a maior presença de NTCs.

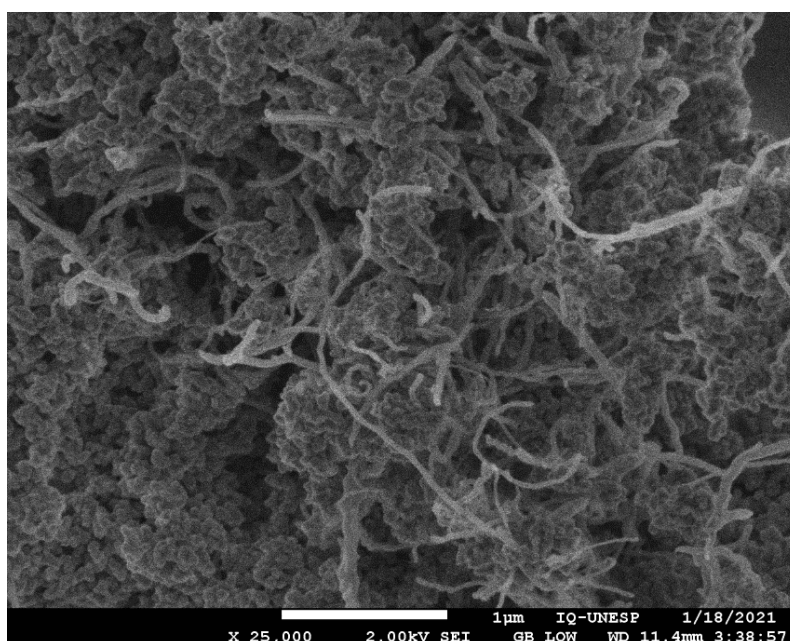
Figura 78: Imagem MEV do pó compósito com 2,0% de NTCs (Z20) com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para evidenciar uma região de acúmulo de NTCs, uma imagem MEV com aumento de 25.000x foi realizada e está apresentada na Figura 78, sendo possível observar que os NTCs foram mantidos, porém se acumularam em muitos NTCs juntos. Essa é uma região indesejável, pois gera uma possível região de fragilidade, algo observado por diversos autores como Duszová *et al.* (2008) e Poyato *et al.* (2017).

Figura 79: Imagem MEV do pó compósito com 2,0% de NTCs (Z20) com aumento de 25.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Analisando o pó compósito Z20 é possível observar a manutenção das condições macroscópicas de todos os compósitos, com tamanho de partícula médio mantido da zircônia e também a manutenção da integridade física dos NTCs. Porém na condição Z20 já ficam evidentes regiões de maior acúmulo de NTCs que indicam que mesmo utilizando os processos de ultrassonicação e mistura em moinho, os NTCs se acumulam formando regiões ricas de NTCs.

Ao se analisar todos os pós é possível afirmar que o processo de mistura foi bem sucedido no sentido de manter a integridade física tanto dos NTCs quanto das partículas de zircônia. O processo de mistura não influenciou as características físicas das partículas misturadas, porém com o aumento da quantidade de NTCs foi possível se observar o aparecimento de acúmulos de NTCs mais evidentes e de maior quantidade, principalmente ao se passar das condições Z10 para Z15 e Z20. O processo de mistura não foi suficiente para eliminar os acúmulos, que podem ter ocorrido quando da mistura dos NTCs com o pó de zircônia, com os NTCs sendo observados se misturando na matriz cerâmica mas acúmulos acontecendo quando maior quantidade de NTCs era atingida.

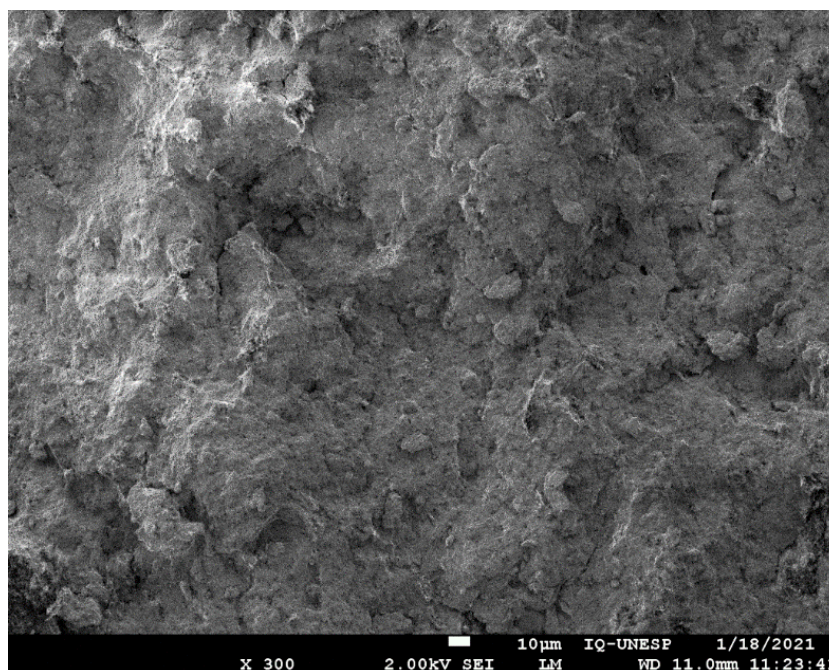
O processo de confecção dos pós compósitos traz também uma geometria indefinida dos aglomerados de partículas de zircônia misturados com os NTCs, dessa maneira, uma perda da fluidez do pó pode acontecer quando da compactação, porém não deve ser algo que prejudique muito o processo de compactação, principalmente a compactação isostática. O tamanho de partícula médio da zircônia também foi mantido conforme a recebida pelo fabricante, algo que deve auxiliar no processo de sinterização. A influência dos NTCs nos processos de compactação e sinterização ainda não podem ser discutidos antes da realização dos mesmos, porém, os indicativos dados pela estrutura obtida nos pós compósitos é promissora e não deve prejudicar a densificação do material compósito sinterizado. Por fim, a mistura dos pós revela a principal dificuldade ao se trabalhar com compósitos de NTC, o acúmulo de NTCs principalmente causado pelas suas forças de atração (Forças de Van der Waals) e também pela sua geometria tubular, com seu comprimento sendo muito maior que seu diâmetro, auxiliando o processo de emaranhados de NTCs serem formados.

4.2. ANÁLISE DOS COMPÓSITOS A VERDE

A análise dos compósitos a verde se deu com a realização de imagens de MEV de superfícies de fratura dos compósitos compactados, sendo analisados compósitos das condições Z05, Z10, Z15 e Z20. As amostras compactadas foram quebradas à mão e tiveram seção diminuída com o auxílio de uma pequena serra para que ficassem em tamanho compatível com o porta amostras do microscópio utilizado (aproximadamente 5 mm de altura).

O primeiro compósito a verde analisado foi o Z05 e a superfície onde ocorreu a fratura da cerâmica a verde foi analisada via MEV, inicialmente com uma imagem com aumento de 300x para uma observação geral da situação da fratura. Esta imagem está na Figura 79 e inicialmente não é possível comprovar a distribuição dos NTCs, mesmo com as regiões mais claras sendo de NTCs quando se comparando com a análise dos pós, mas é possível observar pequenas regiões escuras que são vazios que podem ocasionar em porosidade.

Figura 80: Imagem MEV com aumento de 300x da superfície de fratura do compósito verde Z05.

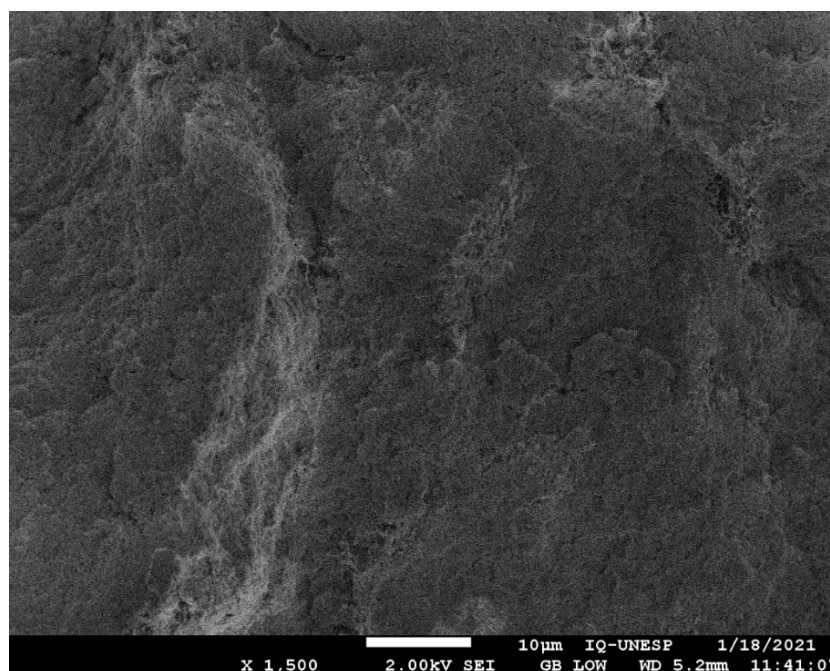


Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 1.500x da Figura 80 já é possível observar mais claramente a presença dos NTCs com uma região mais clara de presença de NTCs sendo notada na região esquerda da Figura, indo da parte superior para a inferior da Figura e também uma

região de NTCs na parte superior direita da Figura. Novamente regiões escuras que podem gerar poros são encontradas, porém a matriz cerâmica de zircônia não mais tem a estrutura de aglomerados quebrados encontrada nos pós mas uma aparência mais unida e uniforme, que indica que ocorreu uma boa compactação do pó cerâmico.

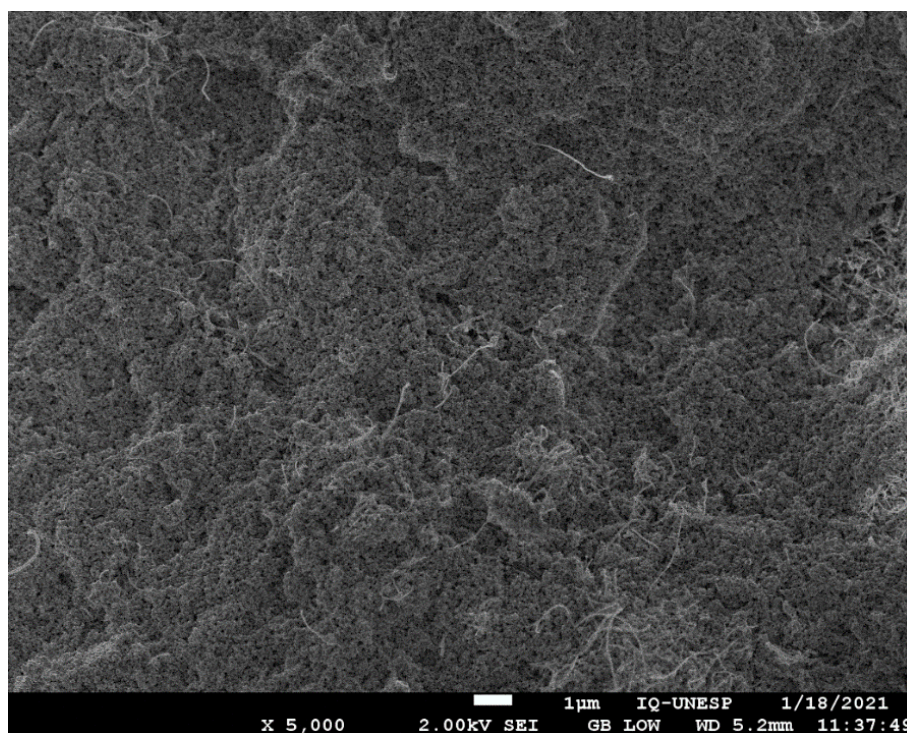
Figura 81: Imagem MEV com aumento de 1.500x da superfície de fratura do compósito verde Z05.



Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 81 traz uma melhor noção da distribuição dos NTCs, onde já é possível observar como os mesmos se misturam ao pó compactado, com diversos NTCs aparecendo “saindo” do pó compactado, sugerindo que estão misturados na matriz cerâmica. Na Figura 81 também é possível observar que existem poucos pontos escuros de porosidade que são em pequeno tamanho e também uma região na parte direita da imagem de acúmulo de NTCs.

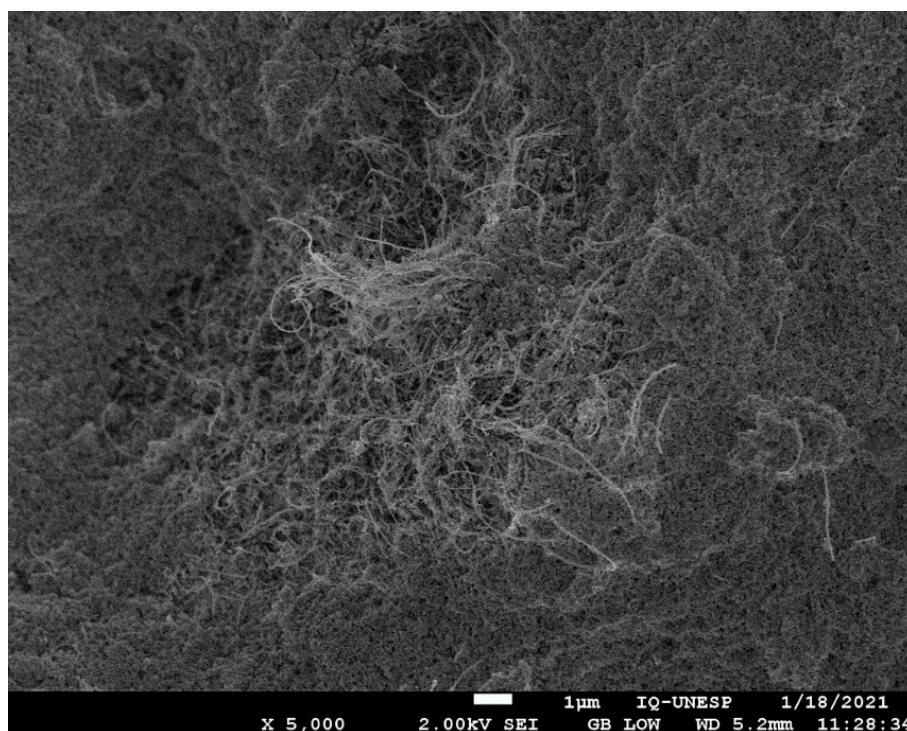
Figura 82: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z05.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao se observar, com o mesmo aumento de 5.000x a região destacada anteriormente na Figura 81, o acúmulo de NTCs é evidenciado, com uma grande quantidade de NTCs se emaranhando mostrados na Figura 82. Nesta Figura é possível observar como os NTCs se acumulam, formando uma região de possível concentração de tensão ou mesmo de porosidade após a sinterização. Este acúmulo não foi observado no pó analisado na seção anterior, mas dificilmente seria causado pela compactação, provavelmente ocorreu do processo de sonicação e mistura, que não foram suficientes para quebrar o acúmulo. Nesta condição Z05 foi um acúmulo pontual, porém pode se transformar em algo mais frequente quanto mais NTCs são adicionados à matriz.

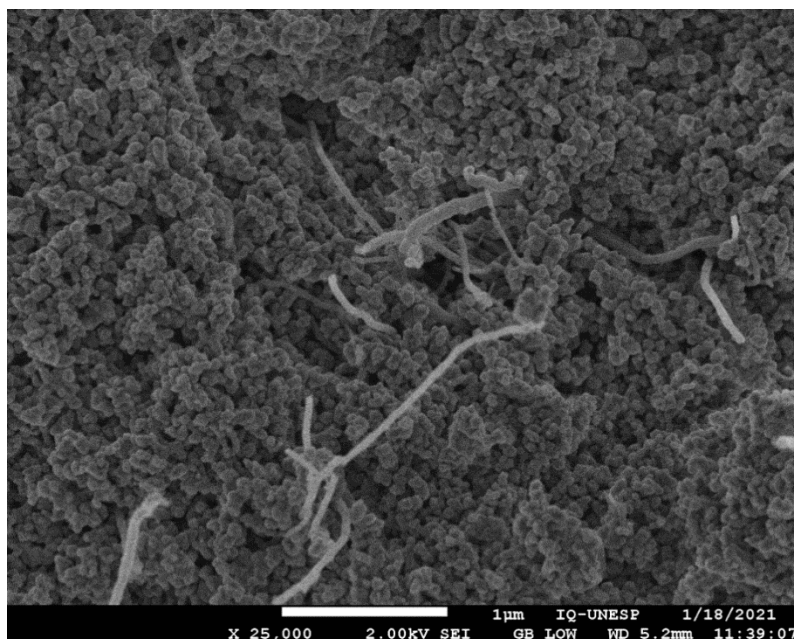
Figura 83: Imagem MEV com aumento de 5.000x detalhando um acúmulo de NTCs no compósito verde Z05.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para observar melhor a compactação e distribuição dos NTCs uma imagem MEV de 25.000x de aumento está na Figura 83 e ela mostra algumas partículas de zircônia já se unindo formando partículas maiores, com essa união causada pela compactação. Nesta imagem é possível observar uma boa compactação das partículas de zircônia e como os NTCs se mantêm na estrutura entre as partículas após o processo de compactação, também é possível se ver com mais clareza as regiões escuras que até o momento se sugeriam ser porosidades. Mas, com este aumento é possível ver que a sinterização pode eliminar esse espaço com a densificação e redução de volume da matriz cerâmica já que os pontos escuros se mostram apenas espaços entre partículas de zircônia.

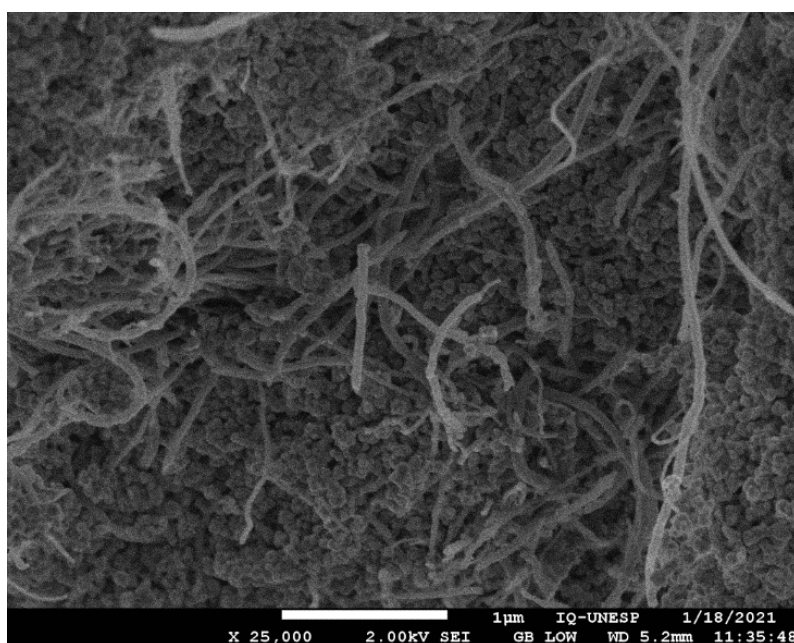
Figura 84: Imagem MEV com aumento de 25.000x da superfície de fratura do compósito verde Z05.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao realizar o mesmo aumento para a região de acúmulo de NTCs fica mais clara a forma como os mesmos se emaranham, na Figura 84 é possível ver tanto nanotubos circundando outros nanotubos como nanotubos empilhados entre si. Essas regiões não são desejáveis, já que podem gerar falta de densificação da cerâmica pontualmente, além de serem concentradores de tensões, podendo fragilizar o material pós-sinterização.

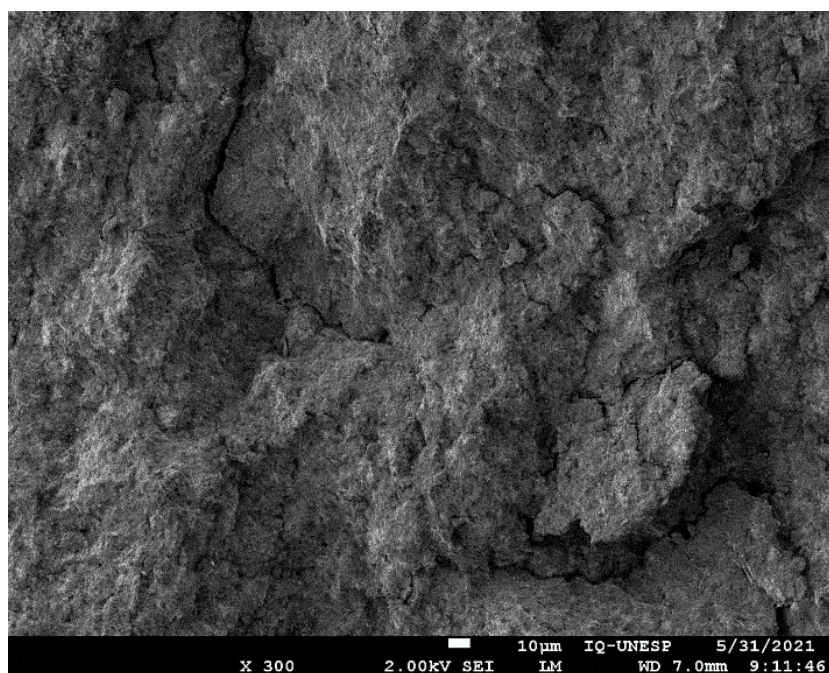
Figura 85: Imagem MEV com aumento de 25.000x detalhando a região de acúmulo de NTCs do compósito verde Z05.



Fonte: Dados do próprio autor.

O segundo compósito verde avaliado foi o da condição Z10 e na Figura 85 com aumento de 300x é possível observar a região de fratura do compósito a verde e o aparecimento de regiões de trincas, com o compósito compactado tendo regiões se desprendendo entre si porém ainda com este aumento não é possível observar a presença de NTCs.

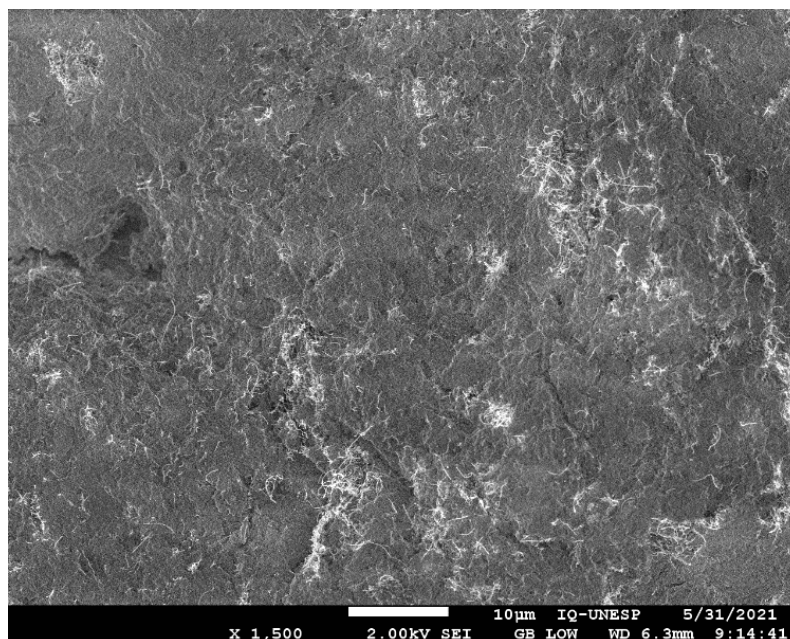
Figura 86: Imagem MEV com aumento de 300x da superfície de fratura do compósito verde Z10.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao se aproximar para 1.500x na Figura 86 já é possível se observar a presença de regiões com presença de nanotubos, em quantidades maiores que a observada na condição Z05 que são as regiões mais claras da Figura, com alguns traços brancos indicando serem de NTCs observados também. Nesta condição não existem tantos pontos escuros quanto na Z05, indicando que existe pouca porosidade, e uma boa compactação desta condição. Também é possível observar uma boa distribuição dos NTCs, com nenhuma região se destacando como sendo acumulados de nanotubos indicando uma boa mistura dos pós que auxilia também na compactação do compósito.

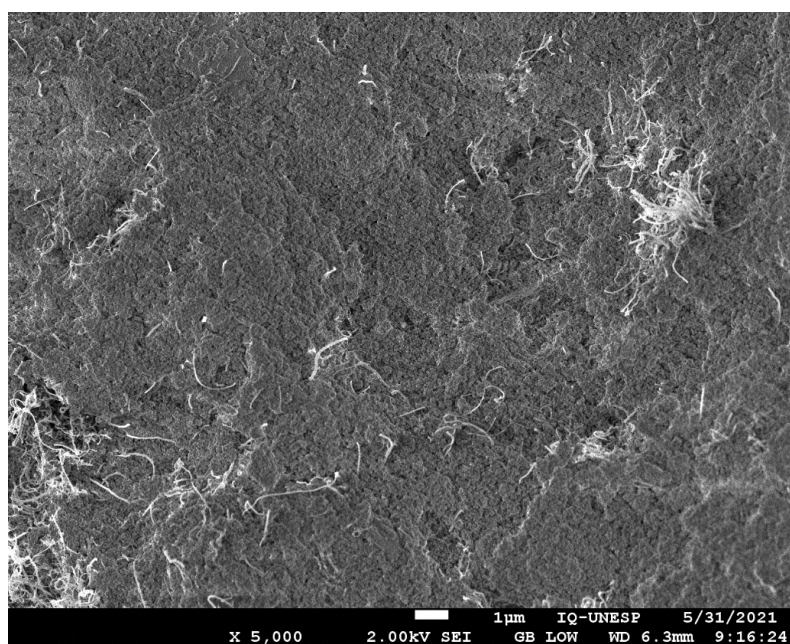
Figura 87: Imagem MEV com aumento de 1.500x da superfície de fratura do compósito verde Z10.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao aproximar para 5.000x, na Figura 87, a presença dos NTCs é notada em diferentes pontos da imagem e, novamente é possível observar que os NTCs estão distribuídos tanto circundando partículas de zircônia como compactados entre elas, como é possível observar por NTCs “saindo” da matriz cerâmica. Duas regiões de concentração de NTCs também são observadas, com poucas regiões aparentemente sem NTCs e com este aumento a distribuição de NTCs é mais evidenciada.

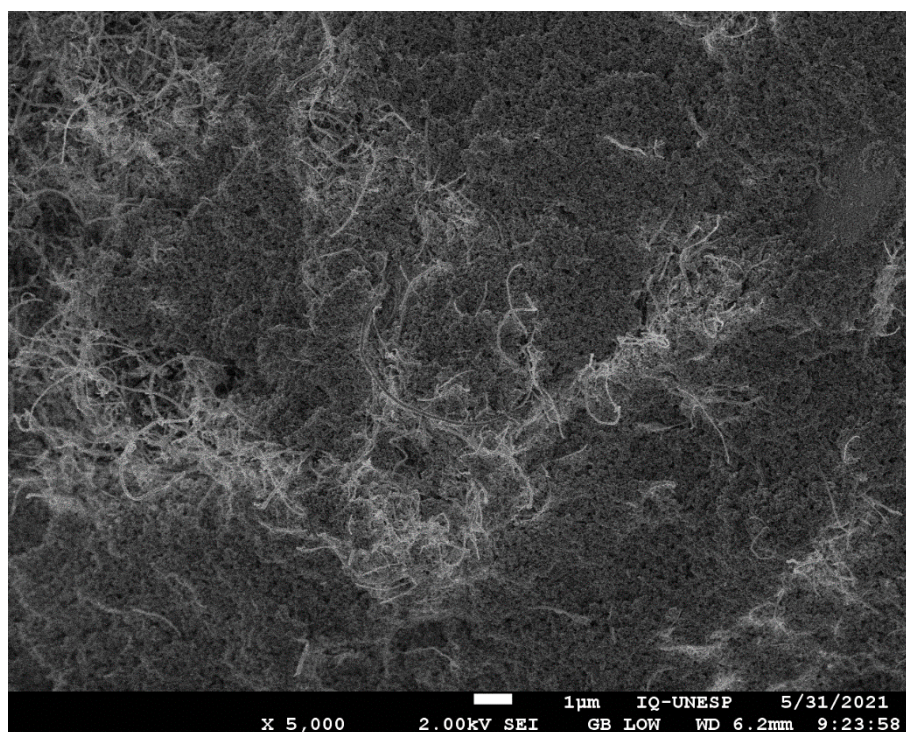
Figura 88: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z10.



Fonte: Dados do próprio autor.

Algumas regiões com maior quantidade de NTCs e de acúmulo dos mesmos é observada na Figura 88 com o mesmo aumento de 5.000x e, nesta Figura já é possível observar maiores regiões de acúmulos de NTCs. A maior quantidade de NTCs força este acúmulo e mostra como que a mistura dos NTCs com a matriz cerâmica deve ser realizada com muito cuidado e visando sempre a total dispersão dos NTCs para evitar estes acúmulos. Nesta Figura, as regiões com altíssima concentração de NTCs evidenciam sua característica de se aglomerar, uma dificuldade do processo de fabricação destes compósitos.

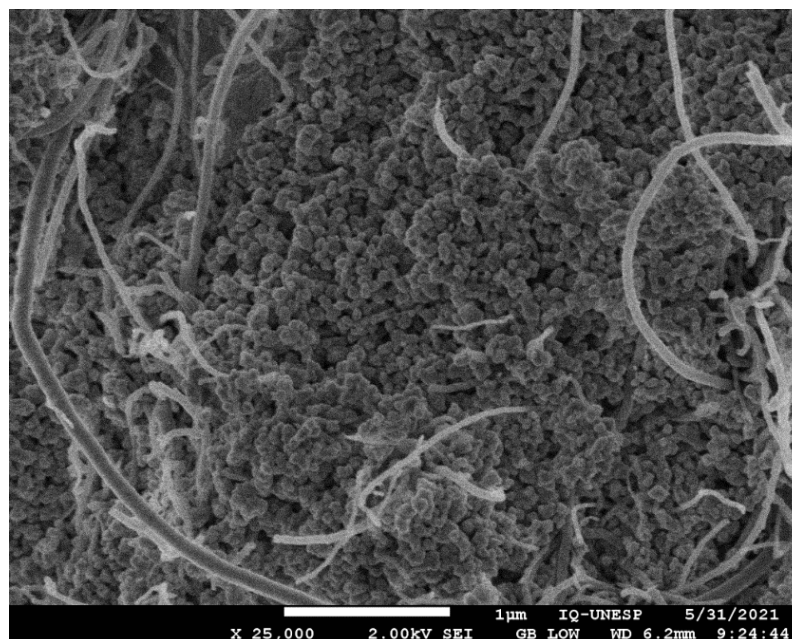
Figura 89: Imagem MEV com aumento de 5.000x detalhando regiões de acúmulo de NTCs na superfície de fratura do compósito verde Z10.



Fonte: Dados do próprio autor.

Uma observação bem clara da distribuição e mistura dos NTCs na matriz cerâmica foi observada na Figura 89 com aumento de 25.000x que mostra uma região de alta concentração de NTCs com uma boa distribuição na matriz cerâmica. Com este maior aumento é possível enxergar as diferentes dimensões, principalmente o diâmetro, de diferentes NTCs e como eles se misturam quando uma boa distribuição é atingida, ficando tanto na superfície de aglomerados de zircônia como adentrando estes aglomerados formando uma distribuição tanto externa quanto interna na matriz cerâmica.

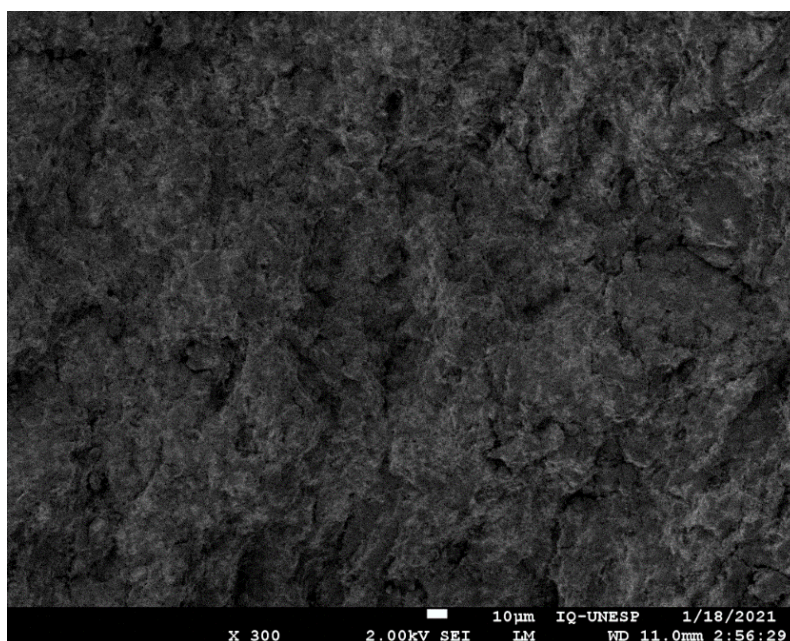
Figura 90: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z10.



Fonte: Dados do próprio autor.

O compósito verde Z15 foi o terceiro a ser analisado e, na imagem de aumento 300x da Figura 90 novamente é possível observar uma região com bastante relevo e bastantes regiões escuras que indicam vazios ou possíveis poros. Mas, já é possível observar maior quantidade de regiões claras indicando a presença de NTCs, mas também mais regiões escuras e até regiões de separação de compactados de material cerâmico entre si.

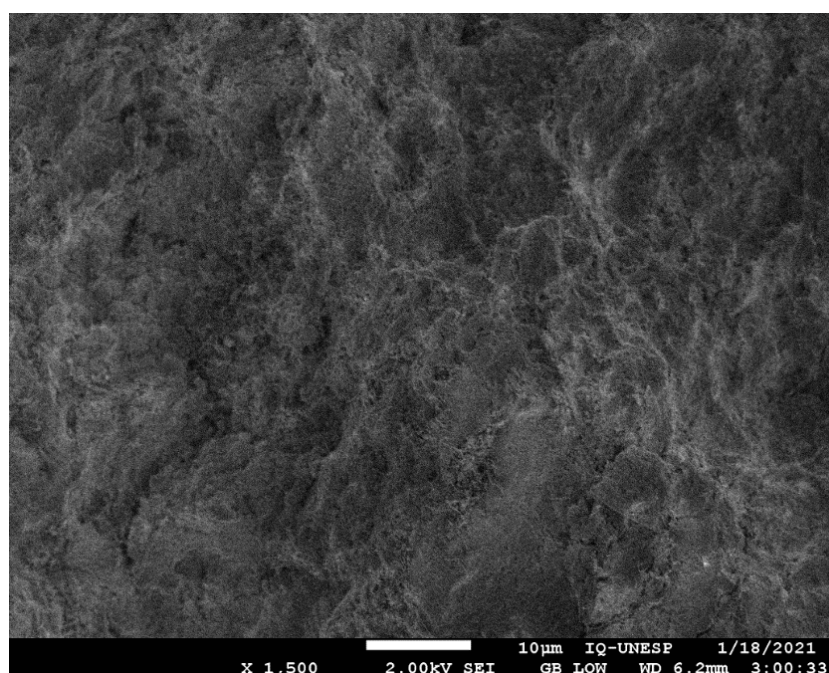
Figura 91: Imagem MEV com aumento de 300x da superfície de fratura do compósito verde Z15.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 1.500x da Figura 91 já ficam mais evidentes as regiões de maior quantidade de NTCs que são as regiões mais claras, mais NTCs que as condições anteriores são observados, além de maior detalhamento das regiões escuras que indicam uma pequena porosidade da amostra compactada. Além da observação dessas regiões, é possível observar, conforme nas condições anteriores, que o pó cerâmico se encontra com boa compactação, formando regiões abundantes de partículas unidas de zircônia.

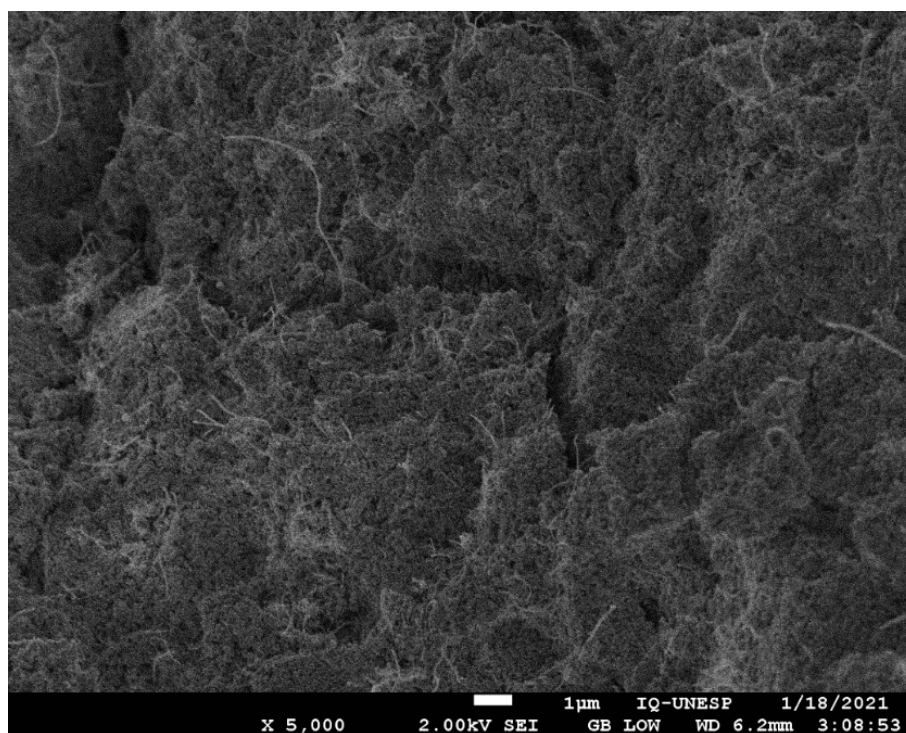
Figura 92: Imagem MEV com aumento de 1.500x da superfície de fratura do compósito verde Z15.



Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 92 mostra uma imagem MEV com aumento de 5.000x e, com este aumento, é mais evidente a distribuição dos NTCs, que são mais presentes e estão com uma boa distribuição. Nesta imagem apenas uma região de acúmulo dos NTCs é observado, porém com a maior quantidade de NTCs, mais regiões de acúmulo podem aparecer e também as regiões sem NTCs ou partículas de zircônia, que podem ser porosidades ou, no caso da Figura 92 pela geometria do vazio parece um pequeno início de contorno de grão.

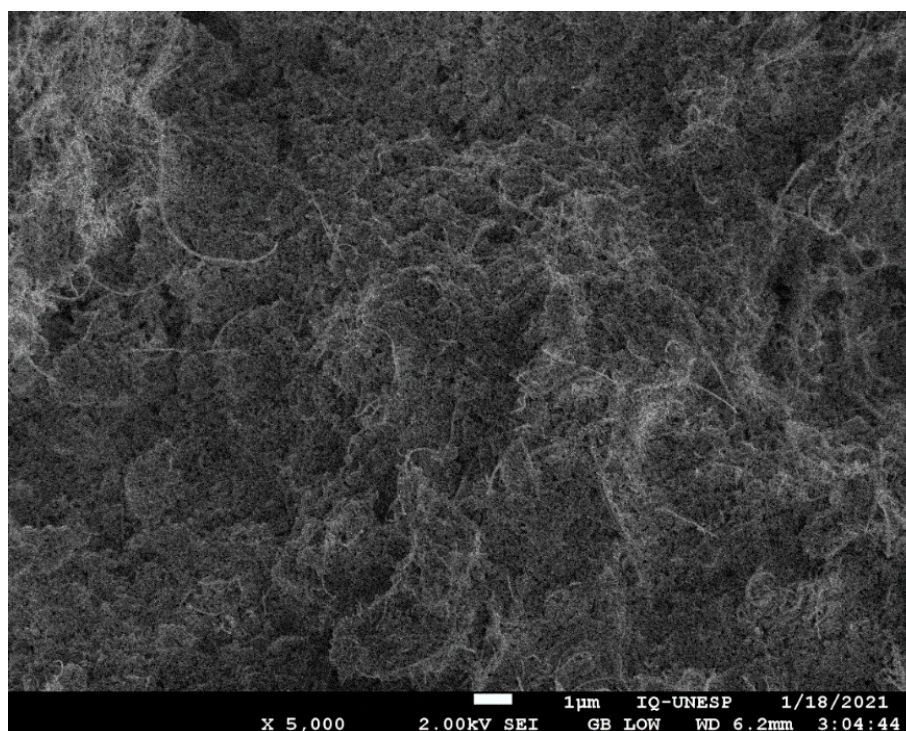
Figura 93: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z15.



Fonte: Dados do próprio autor.

Porém, ao se estudar mais a superfície da cerâmica verde Z15 é possível observar, com o mesmo aumento de 5.000x, regiões de acúmulos de NTCs, na Figura 93. Uma região principal, a superior esquerda da Figura contém um grande acúmulo de NTCs além de duas regiões secundárias com menor acúmulo na região central e central direita da Figura. Esta observação demonstra a facilidade com que os NTCs podem se acumular e formar aglomerados, criando regiões indesejadas após o processo de compactação.

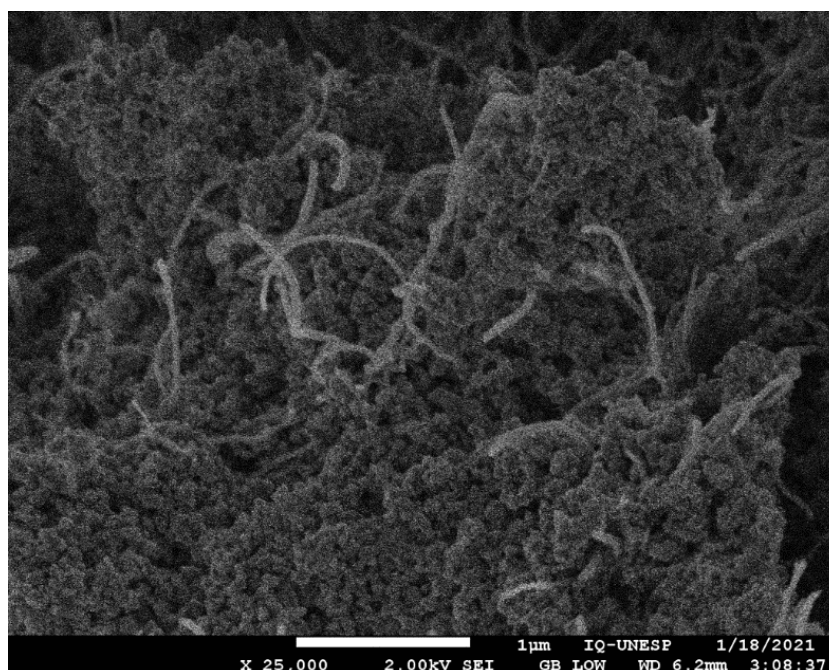
Figura 94: Imagem MEV com aumento de 5.000x detalhando aglomerados de NTCs do compósito verde Z15.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 25.000x da Figura 94 é possível detalhar uma região com boa distribuição de NTCs, onde também é possível observar a maior quantidade de NTCs em relação às condições Z05 e Z10. Aqui os NTCs seguem a mesma maneira de se misturar à matriz de zircônia que nas condições anteriores ficando tanto dentro dos compactados de zircônia quanto nos contornos dos mesmos, com uma boa dispersão. Também a zircônia apresenta o mesmo tamanho de partículas do pó, porém com maior união das partículas causada pela compactação.

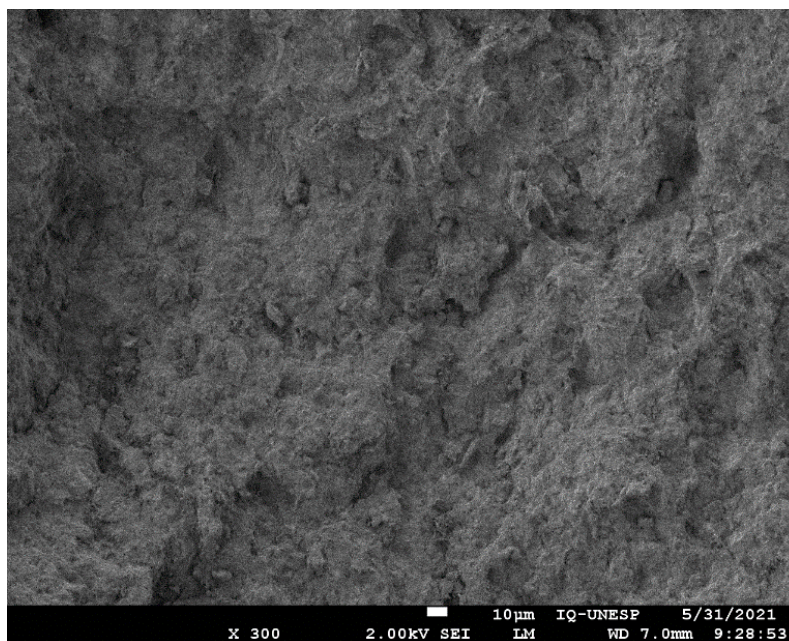
Figura 95: Imagem MEV com aumento de 25.000x da superfície de fratura do compósito verde Z15.



Fonte: Dados do próprio autor.

O último compósito verde analisado foi o Z20 com 2,00% de NTCs em massa, com a primeira imagem MEV com aumento de 300x presente na Figura 95. Nesta Figura é possível observar o mesmo tipo de relevo encontrado na superfície de fratura dos compósitos a verde das condições anteriores com a diferença em relação à condição Z10 por exemplo que não existiu separação de partes compactadas de zircônia. Também nesse caso poucos pontos escuros ou vazios sem material aparecem, indicando novamente uma boa compactação neste caso do compósito a verde.

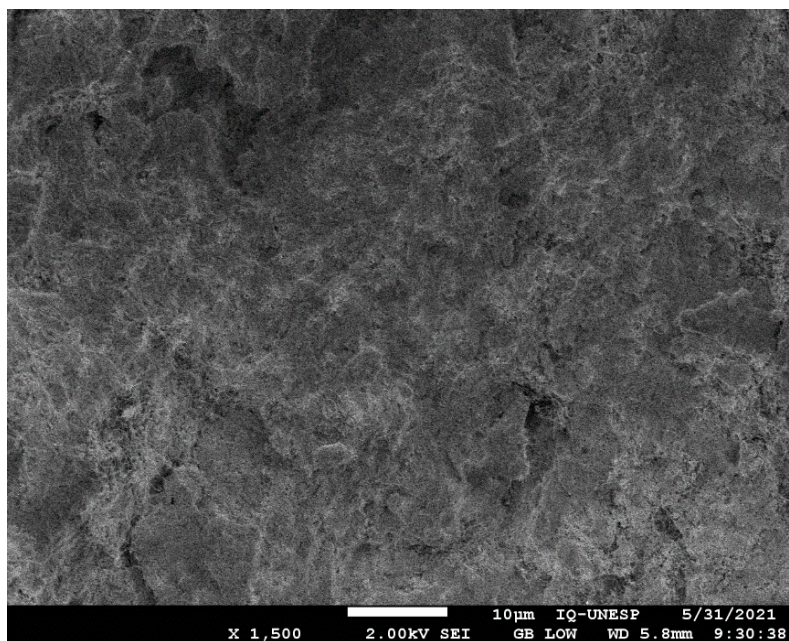
Figura 96: Imagem MEV com aumento de 300x da superfície de fratura do compósito verde Z20.



Fonte: Dados do próprio autor.

Quando o aumento chegou a 1.500x na Figura 96 já é possível observar duas regiões de vazios ou porosidades maiores nas regiões superior e inferior esquerda da Figura, indicando pontos de interesse. Ainda não é possível se enxergar com clareza os NTCs porém regiões mais claras e com aparente maior altura como se fossem picos sugerem que existe maior concentração de NTCs nestes pontos.

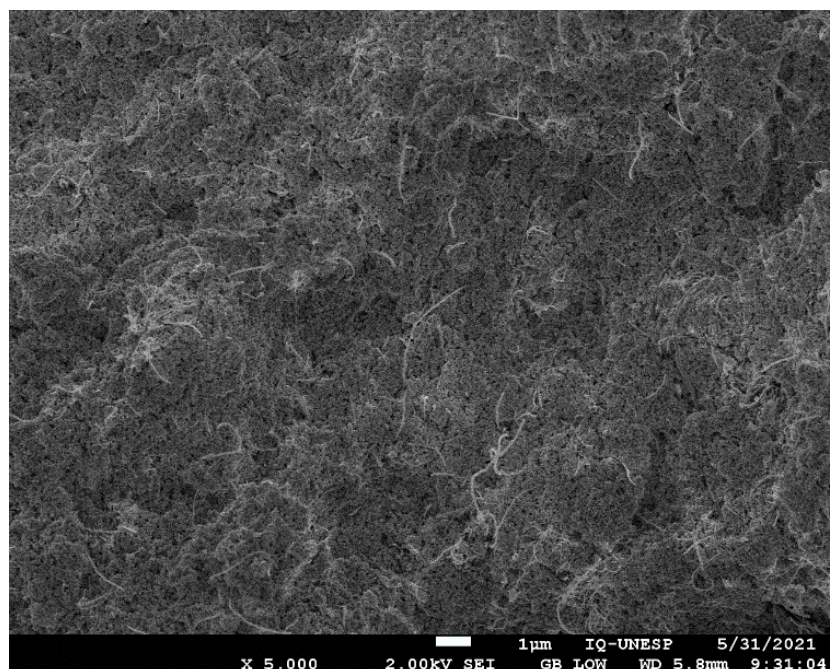
Figura 97: Imagem MEV com aumento de 1.500x da superfície de fratura do compósito verde Z20.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 5.000x da Figura 97 fica possível observar os NTCs, com uma maior quantidade de NTCs observada e uma boa distribuição, mostrando uma quantidade muito maior de NTCs que das composições com menor porcentagem de NTCs. Nesta Figura apenas uma região de acúmulo de NTCs, na região central esquerda da imagem é observada, indicando uma boa dispersão dos NTCs, mesmo com maior quantidade da presença deles na matriz cerâmica. Novamente a condição de mistura com os NTCs tanto na superfície quanto internamente à matriz cerâmica foi observada e também mostra uma manutenção da integridade dos NTCs após a compactação.

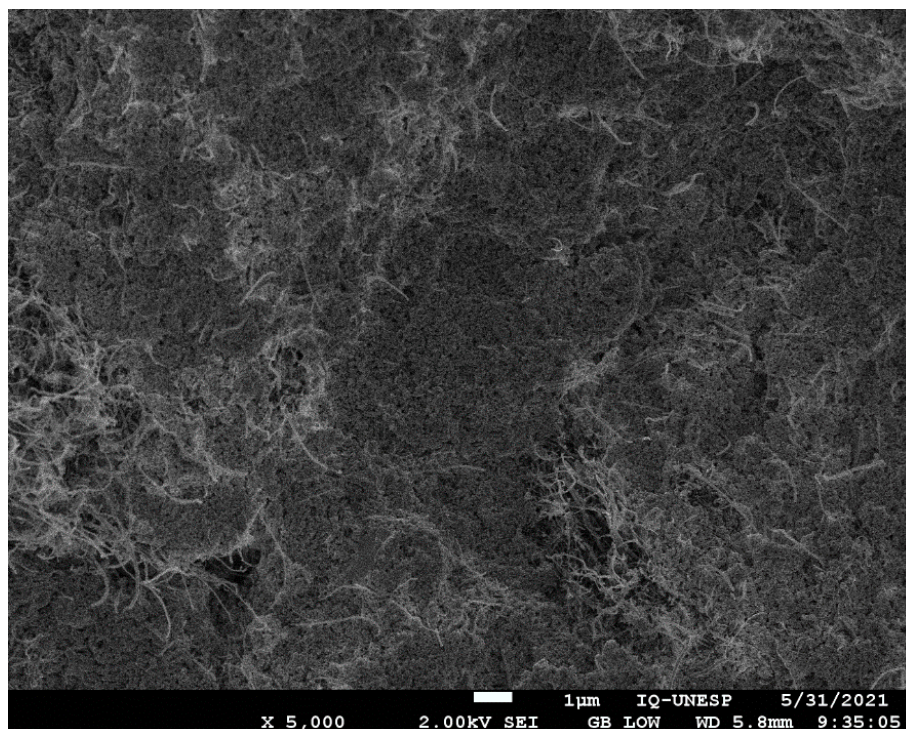
Figura 98: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z20.



Fonte: Dados do próprio autor.

Porém, com maior quantidade de NTCs, também foram observadas regiões de acúmulos de NTCs, como a mostrada na Figura 98 de mesmo aumento 5.000x, com regiões com grande quantidade de NTCs entrelaçados, que podem gerar regiões de baixa densificação. Esses acúmulos de NTCs não são desejáveis e são o maior desafio ao se produzir um compósito com NTCs, mostrando que em quase todas condições apresentadas os acúmulos acontecem, mesmo em pequena quantidade na matriz.

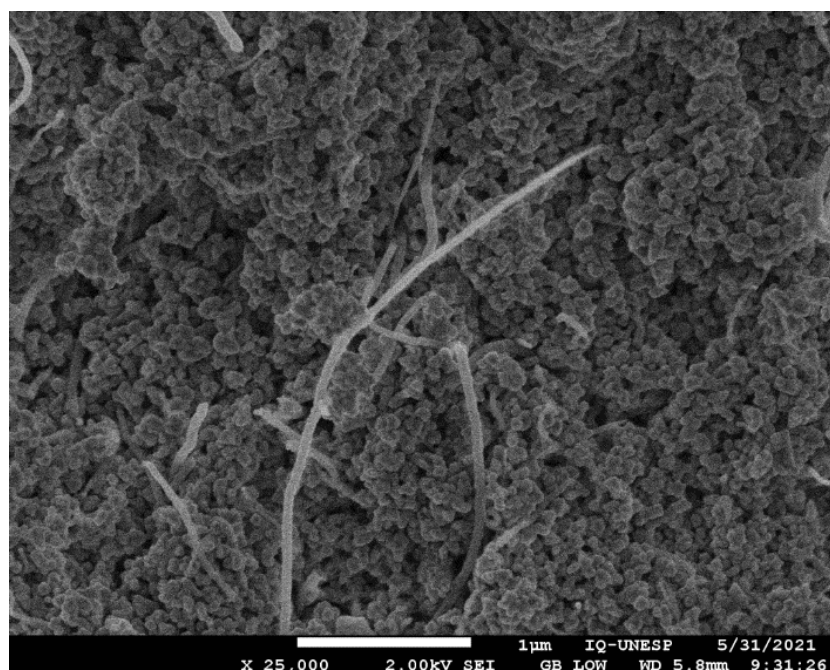
Figura 99: Imagem MEV com aumento de 5.000x detalhando aglomerados de NTCs do compósito verde Z20.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para avaliar a mistura dos NTCs na matriz cerâmica, uma última imagem MEV com aumento de 25.000x está na Figura 99 e mostra novamente o modo de mistura dos NTCs na matriz, tanto na superfície da imagem quanto em diversas regiões dentro do pó cerâmico compactado. Diferentes nanotubos podem ser vistos saindo de dentro dos aglomerados de partículas de zircônia, mostrando que os nanotubos estão dentro da matriz cerâmica em direções aleatórias e também aleatoriamente dispersos, sendo que não é possível se observar direcionamento na posição nem no acúmulo dos NTCs.

Figura 100: Imagem MEV com aumento de 5.000x da superfície de fratura do compósito verde Z20.



Fonte: Dados do próprio autor.

Por fim, com a análise dos compósitos à verde é possível afirmar que o processo de mistura dos NTCs na matriz cerâmica foi satisfatório, sendo que os NTCs foram não só mantidos misturados na matriz como também tiveram sua integridade estrutural mantida. O processo de mistura, principalmente com concentrações acima de 1,00% em massa, caracterizou aparecimento de grandes acúmulos ou aglomerados de NTCs causados pela dificuldade em se separar os nanotubos que ficam entrelaçados quando estão a seco e em pó em recipientes fechados. Com maiores concentrações maior o aparecimento destes aglomerados que podem ser pontos fragilizadores e concentradores de tensão após o processo de sinterização dos compósitos.

A compactação dos compósitos se apresenta também de maneira satisfatória, com as partículas de zircônia bem compactadas e formando regiões com alta concentração de partículas de zircônia que auxiliam no processo de sinterização. Também a compactação fez com que os NTCs se mantivessem na matriz de zircônia, não sendo possível observar nenhuma interação química entre os compostos mas com uma presença notável e distribuída dos NTCs na matriz cerâmica. O processo de compactação garantiu que os compósitos seguissem para a sinterização em boas condições de mistura entre zircônia e nanotubos de carbono com alta concentração e compactação das partículas de zircônia e

com os NTCs misturados tanto ao redor das partículas como entre grandes regiões de partículas de zircônia.

4.3. ANÁLISE DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS

A análise dos corpos de prova foi realizada em duas etapas principais, primeiro a caracterização mecânica dos compósitos sinterizados, levantando diferentes propriedades físicas (retração linear e densidade relativa) e mecânicas (resistência à flexão, dureza e tenacidade à fratura). Foram produzidos e sinterizados 43 corpos de prova com formato de barrinhas descrito na seção 3.3.1.3 sendo que a especificação da quantidade de corpos para cada condição de compósito está na Tabela 4.

Tabela 4: Quantidades de corpos de prova produzidos para cada condição.

CONDIÇÃO	QUANTIDADE DE CORPOS SINTERIZADOS
Z00	11
Z05	8
Z10	11
Z15	7
Z20	6

Fonte: Dados do próprio autor.

Após a sinterização, os corpos foram submetidos às análises que serão detalhadas neste capítulo, a Figura 100 traz uma foto com 3 tipos de corpos de prova sinterizados (Z00, Z10 e Z20) tirada logo após a sinterização dos corpos para mostrar o estado pré-ensaios, estes corpos foram utilizados durante as análises. Os ensaios e análises apresentados nesta seção estão na ordem de sua realização durante a produção deste trabalho.

Figura 101: Foto dos corpos de prova sinterizados.



Fonte: Dados do próprio autor.

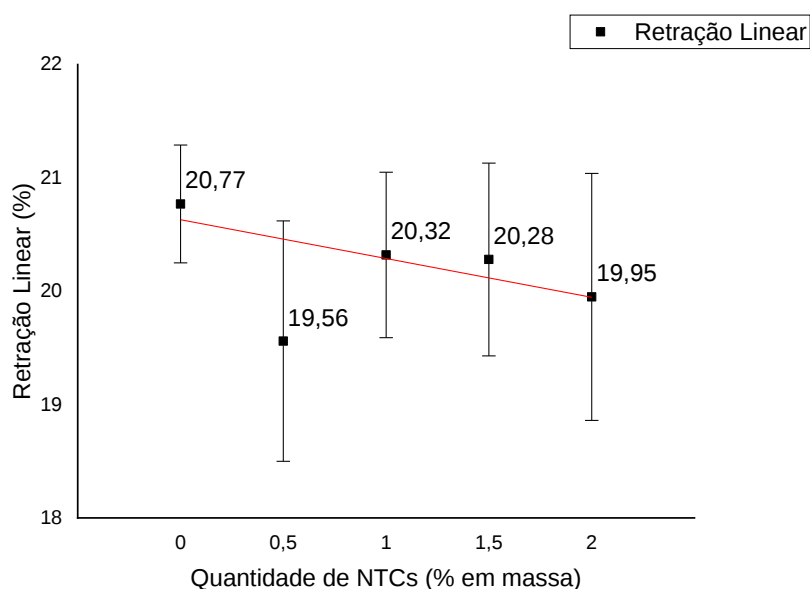
4.3.1. Caracterização física

A caracterização física foi realizada para se obter duas importantes informações referentes aos compósitos quando comparados com a zircônia pura, a retração linear ocorrida após a sinterização e a densidade relativa, e estão detalhados os resultados para cada propriedade analisada.

4.3.1.1. Retração linear

Para avaliar o processo de sinterização, uma das medidas necessárias foi a das dimensões dos corpos de prova e também da retração linear após a sinterização, principalmente para comparação entre as amostras de zircônia pura e as de compósito. A retração linear foi calculada pela equação (1) presente na seção 3.1.1.1. e os resultados estão apresentados na Figura 101 com uma linha de tendência em vermelho para representar melhor o comportamento da retração para diferentes condições.

Figura 102: Retração Linear dos corpos de prova sinterizados.



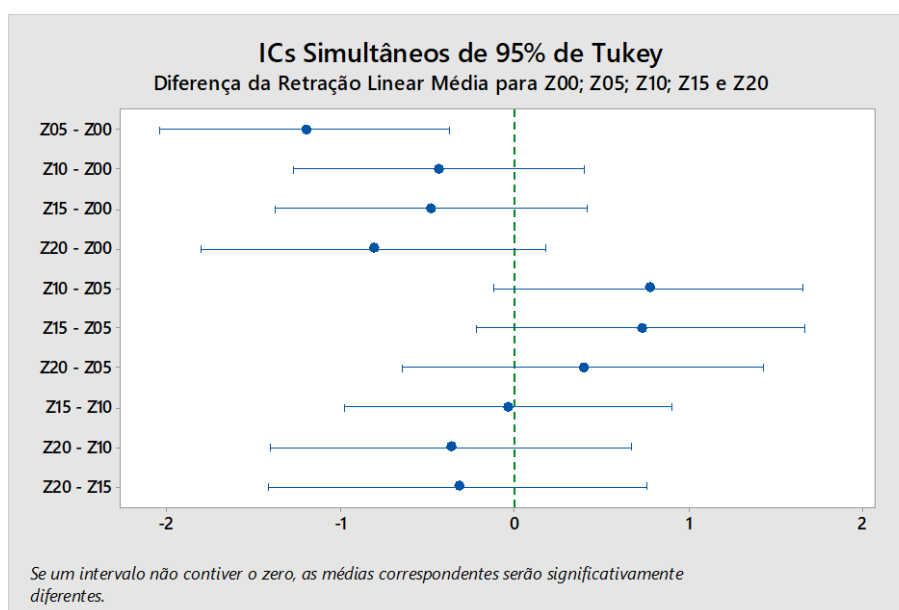
Fonte: Dados do próprio autor.

A retração linear do material Z00 foi de 20,77% no material sinterizado comparado com o material apenas compactado, valor muito próximo com as outras condições de compósitos, sendo que a média de todos compósitos ficou entre 19,5 e

20,3% de retração linear. Esta retração em torno de 21% é bastante parecida com outros trabalhos na literatura como o de Chen *et al.* (2018) que encontrou retração média de 21,96% para a 3Y-TZP em um processo de sinterização convencional a 1.500 °C. Ao se observar a linha de tendência, é possível observar que todas 5 condições de corpos sinterizados mantiveram uma região de valores similares.

A retração é causada pela queima dos ligantes presentes no pó de zircônia para facilitar o processo de sinterização utilizado em todas condições, além da eliminação de poros e rearranjo de partículas durante a sinterização assim como com a densificação do material e, se a retração foi mantida para todos os compósitos representa uma boa repetitividade dos processos de compactação e sinterização. Para comprovar que não houve uma variação significativa entre os valores médios de retração para cada condição, uma análise ANOVA de um fator foi realizada e uma curva de intervalos de confiança (IC) de Tukey foi gerada na Figura 102.

Figura 103: Análise ANOVA de Intervalos de Confiança de Tukey para a retração linear.



Fonte: Dados do próprio autor.

A análise estatística das medidas de retração linear mostra que ao se comparar cada condição entre si, não há uma diferença estatística significante, indicando que os valores médios de todas medidas de cada condição estão muito próximos entre si. A única exceção ocorre ao se comparar o par Z05-Z00 que indica que a retração de Z05 teve diferença significativa ao comparar com Z00, o que está condizente com o resultado apresentado na Figura 101 já que a retração de Z05 foi a menor do grupo.

Com a comprovação estatística de que a retração linear pouco mudou da zircônia pura para os compósitos, é possível afirmar que as características dos compósitos não mudaram muito em relação à zircônia pura, e também sugerem que não ocorreu oxidação dos NTCs durante o processo de sinterização. A baixa retração encontrada (com compactação do pó a verde próxima a 80%) mostra que o processo de compactação foi bem-sucedido, com a garantia de fluidez do pó durante a compactação, facilitando-a.

O processo de obtenção dos pós auxiliou na qualidade da compactação e é um indício da boa qualidade do processo, com as etapas realizadas, foi possível se obter uma alta densidade à verde, ocasionando uma baixa retração pós sinterização. Mesmo com algumas características do pó compósito sendo diferentes do pó de zircônia puro como mostrado e discutido na seção 4.1. deste capítulo, como a geometria indefinida das partículas do pó compósito, ocorreu uma boa compactação que pode auxiliar na qualidade da sinterização.

4.3.1.2. Densidade

As densidades médias medidas pelo princípio de Arquimedes de todas as condições estudadas estão na Tabela 5. O valor da densidade de cada amostra foi comparado com a densidade teórica fornecida pelo fornecedor do pó Tosoh® que é de 6,05 g/cm³ para a 3Y-TZP pura. A tabela apresenta a densidade aparente média para cada condição e a densidade relativa de todas as amostras produzidas.

Tabela 5: Valores de densidade aparente e densidade relativa.

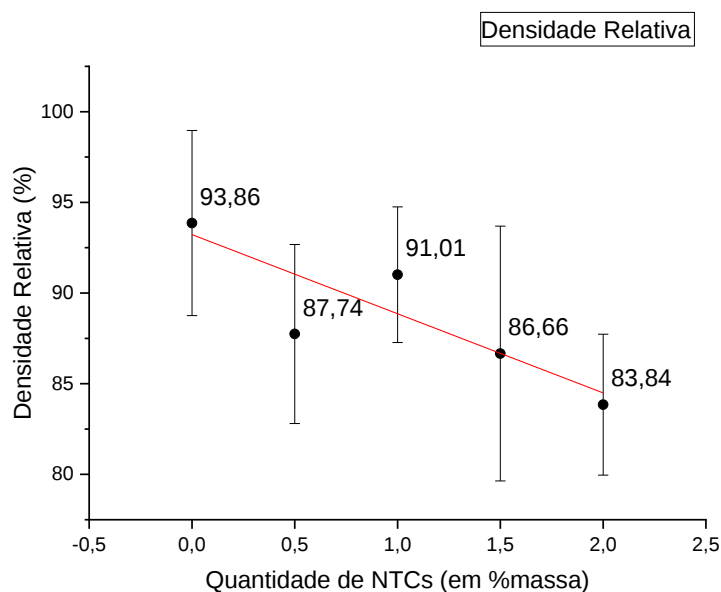
CONDIÇÃO	Z00	Z05	Z10	Z15	Z20
DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)	5,68	5,31	5,51	5,24	5,10
DENSIDADE RELATIVA (%)	93,86	87,74	91,01	86,66	83,84

Fonte: Dados do próprio autor.

Pelos dados da tabela é possível observar que a densidade relativa média das amostras estudadas e a Figura 103 mostra em um gráfico todas as densidades relativas com seus respectivos desvios. A condição Z00 teve densidade relativa média de 93,86% e é menor à encontrada em trabalhos com sinterização convencional da 3Y-TZP como o

de Reyes-Rojas *et al.* (2018), e sugere uma possível presença de porosidade nas amostras após o processo de sinterização.

Figura 104: Densidade relativa média de todas condições.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao analisar a densidade da condição Z05, uma queda de aproximadamente 6,00% foi observada em relação à condição Z00 para 87,74%, queda considerável e pode indicar a presença de porosidade na amostra, já que a menor quantidade de NTCs foi adicionada à esta condição. Uma queda de densidade era esperada já que a densidade dos NTCs é bem menor que a da zircônia pura, porém uma queda muito grande foi observada o que leva a identificar possíveis porosidades. Ao comparar com diferentes autores, a densidade média da condição Z05 foi menor, como no caso de Melk *et al.* (2015) que alcançou densidade relativa média de 99,20% utilizando de *Spark Plasma Sintering* para amostras de pequenas dimensões.

Quando se analisa a densidade relativa das amostras Z10, a média teve um aumento para 91,01% em relação à Z05, um aumento não esperado pois geralmente se observa uma queda da densidade relativa média quando do aumento da quantidade de NTCs (Reyes-Rojas *et al.* (2018) e Mazaheri *et al.* (2011)). Porém, em relação à condição Z00 houve uma pequena queda, de 2,85% e com a linha de tendência da Figura 103 também é possível observar que não existe uma diferença estatística aparente entre as

condições Z00 e Z10 e entre Z05 e Z10, que sugere praticamente um mesmo valor médio de densidade relativa ao se comparar os valores máximo e mínimo junto da média.

Uma queda brusca na densidade relativa ocorreu na condição Z15 quando comparada com a Z00, a média de 86,66% é 7,20% menor, uma queda que condiz com a mudança do material, de uma cerâmica pura para um compósito com mais NTCs. A grande queda na densidade relativa com maior quantidade de NTCs pode estar ligada tanto à diferença de densidade dos materiais base do compósito quanto da possibilidade do aparecimento de porosidade nas amostras sinterizadas, hipótese que pode ser checada posteriormente com a análise microestrutural dos compósitos.

Já na condição Z20 ocorreu uma queda considerável da densidade relativa média para 83,84%, queda esperada pela maior quantidade de NTCs (2,0% em massa) desta condição, também foi a condição com maior diferença entre os valores máximo e mínimo, sugerindo uma grande influência da maior quantidade de NTCs na matriz de 3Y-TZP. Comparando-se os valores médios das 5 condições, existe uma tendência de queda na densidade relativa, queda esperada já que a densidade relativa é comparada com a densidade teórica da 3Y-TZP pura fornecida pelo fabricante, não contando com a presença de outros elementos de menor densidade na estrutura.

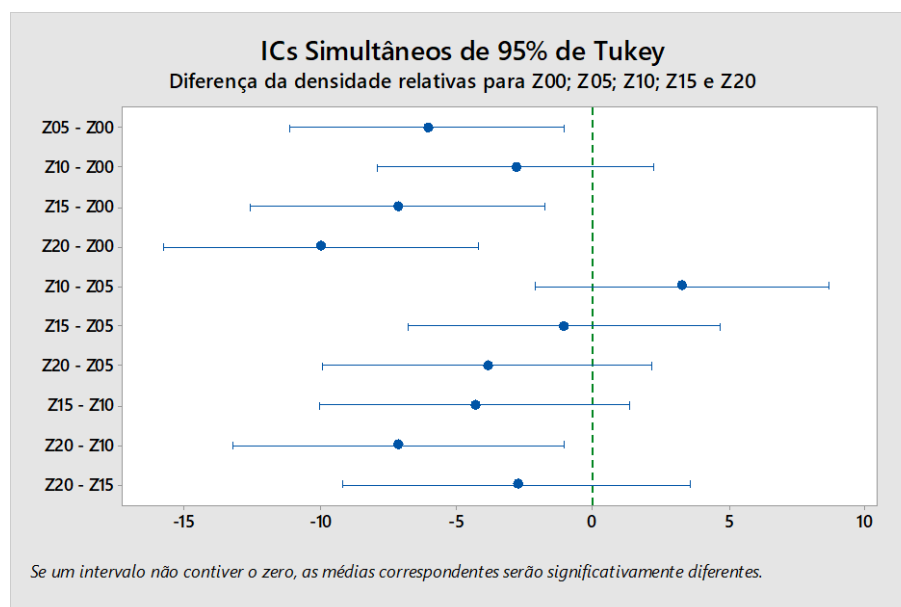
Ao se comparar os resultados da densidade relativa média à alguns da literatura como os de Zahedi *et al.* (2015) e Hassan *et al.* (2017), a densidade relativa média das 5 condições estudadas é próxima à encontrada pelos autores, mesmo os trabalhos citados utilizando de métodos não convencionais de sinterização como o Spark Plasma Sintering (SPS). Mesmo utilizando de uma técnica menos convencional, os trabalhos citados obtiveram densidade média para a 3Y-TZP pura de 93 a 94%. Também observaram que houve um aumento da densidade para amostras com pouca quantidade de NTCs (1,3% e 3% em volume respectivamente) com a densidade média aumentando para 95 a 97%.

Outra questão ao comparar com a literatura estas amostras são as dimensões, que neste trabalho tem barras de dimensões bem maiores que as dos trabalhos citados. Ao se comparar os resultados obtidos da densidade relativa após a sinterização das amostras com autores que utilizaram métodos convencionais de sinterização como Chen *et al.* (2018), melhores resultados para a densidade foram obtidos com Chen conseguindo densidade média de 85% para a 3Y-TZP pura, bastante abaixo da obtida neste trabalho.

Para analisar melhor estatisticamente os resultados da densidade relativa, uma análise ANOVA de um fator foi feita e está mostrada na Figura 104. Com a análise ANOVA é possível observar que existe uma diferença significativa das condições Z05,

Z15 e Z20 quando comparamos o resultado médio da densidade relativa, sendo que as densidades das condições dos compósitos são significativamente menores que a da zircônia pura Z00.

Figura 105: Análise ANOVA de Intervalos de Confiança de Tukey para a retração linear.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao comparar a condição Z10 com a condição Z00 não existem diferenças significativas entre elas, com a densidade relativa média delas não ter mudado, o que mostra que a melhor condição de densidade dos compósitos é a com 1,00% de NTCs em massa, algo observado também por autores como Reyes-Rojas *et al.* (2018) e Mazaheri *et al.* (2011). Com a análise ANOVA também é possível comparar as densidades médias relativas dos compósitos sendo que apenas uma combinação de condições tem diferenças significativas entre si, a comparação entre Z10 e Z20, que são a maior e menor densidade média dos compósitos respectivamente. Essa diferença significativa é confirmação de que a densidade relativa média de Z10 foi a melhor dos compósitos, já que ela é significativamente maior que a Z20.

A análise ANOVA mostra que os compósitos mesmo apresentando densidades médias diferentes não tem diferença significativa entre si, tendo um comportamento semelhante quanto da mudança de densidade comparada com a cerâmica pura. Mesmo com a tendência de queda da densidade relativa mostrada pela Figura 103, não existe diferença entre os compósitos o que mostra uma conformidade do processo de fabricação dos compósitos.

Para conseguir uma aproximação mais real de como a densidade dos compósitos difere da zircônia pura, uma nova comparação foi feita, considerando agora como base a densidade média da zircônia pura sinterizada obtida. Portanto, a comparação não mais seria com a teórica fornecida pelo fabricante mas com a densidade média obtida com a cerâmica pura seguindo o processo de fabricação demonstrado na seção 3.2. Com isso, a densidade base utilizada foi a média da condição Z00 que foi de 5,68 g/cm³ e, para efeito de nomenclatura, a densidade relativa será denominada densidade relativa experimental.

A Tabela 6 traz os valores da densidade relativa experimental para cada condição e também novamente os valores da densidade aparente obtida pelo método de Arquimedes já mostradas nesta seção. Essa comparação é comum ao se utilizar compósitos de ZrO₂-NTC e foi utilizada por Sun *et al.* (2005), Gallardo-López *et al.* (2016) e Poyato *et al.* (2017) para avaliar a densificação dos compósitos.

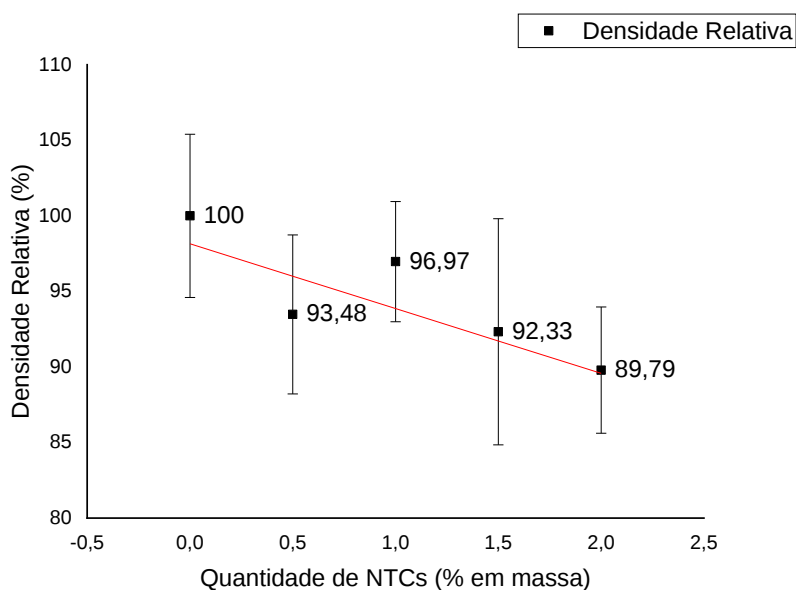
Tabela 6: Valores da densidade relativa experimental.

CONDIÇÃO	Z00	Z05	Z10	Z15	Z20
DENSIDADE APARENTE (g/cm³)	5,68	5,31	5,51	5,24	5,10
DENSIDADE RELATIVA EXPERIMENTAL (%)	100	93,48	96,97	92,33	89,79

Fonte: Dados do próprio autor.

Com os valores em mãos, a curva da Figura 105 foi construída, com os valores médios da densidade relativa experimental e seus respectivos desvios-padrão para cada condição Zxx. O comportamento e tendência de queda da densidade com o aumento dos NTCs novamente acontece evidenciado pela linha de tendência da curva, porém os valores médios da densidade relativa experimental aumentaram em relação à comparação com a densidade teórica da zircônia. A densidade relativa experimental ficou acima dos 90% para quase todas condições, exceção da condição Z20 que é a com maior quantidade de NTCs.

Figura 106: Densidade relativa experimental média de todas condições.



Fonte: Dados do próprio autor.

Estes valores de densidade relativa experimental estão mais próximos dos que os conseguidos por autores da bibliografia como Zahedi *et al.* (2015) que encontrou uma densidade relativa média de 93,38% para um compósito com 1,30% de NTCs em massa e um pouco abaixo dos 91,68% com 2,00% de NTCs em massa. Os resultados obtidos neste trabalho mostram o mesmo comportamento de queda brusca da densidade relativa quando com mais de 1,00% de NTCs em massa, culminando na menor densidade para a condição Z20.

A análise da densidade relativa experimental mostra um melhor desempenho da densificação ao se comparar com a densidade teórica da zircônia, deste modo uma avaliação mais direta e real da densificação dos compósitos produzidos é alcançada. A densidade obtida para os compósitos é menor que a da zircônia pura, uma vez que os NTCs adicionados possuem uma densidade muito menor (aproximadamente 30% do valor da densidade da zircônia) fazendo com que a densidade combinada do compósito fique menor que a da cerâmica pura.

Por fim, a densificação não foi total para os compósitos, o que pode ser causado pelo aparecimento de porosidade do material sinterizado, ponto que somente poderá ser confirmado quando da avaliação microestrutural dos compósitos. A menor densidade relativa (tanto a convencional quanto a experimental) encontrada tanto dos compósitos como da zircônia pura produzidos foi maior do que alguns autores que utilizaram

sinterização convencional como Duszová *et al.* (2008) e Chen *et al.* (2018). Porém, ao comparar com métodos como o SPS utilizado por Kasperski *et al.* (2015) e Lamnini *et al.* (2019) que chegaram a densidades relativas de 98 e 112% (a densidade maior que 100% aparece pois a densidade teórica utilizada não é a teórica da zircônia, mas sim uma teórica calculada pelos autores com base na quantidade de NTCs na zircônia) para compósitos com até 1,00% de NTCs em massa. Em ambos casos a densidade foi calculada utilizando-se do princípio de Arquimedes, mas a densidade teórica utilizada foi diferente para a zircônia (6,05 g/cm³) do que para os compósitos (que utilizaram em ambos trabalhos citados uma relação entre a zircônia pura e a densidade teórica de 1,80 g/cm³ para os NTCs). Porém ao se analisar compósitos com maior quantidade de NTCs (acima de 2,00 e até 10,00%), os valores de densidade caíram para valores abaixo de 85,00% nos compósitos.

4.3.2. Caracterização mecânica

A caracterização mecânica foi realizada para obter as propriedades dos compósitos e compará-las com a zircônia pura, foram obtidas as seguintes propriedades mecânicas: Módulo de Elasticidade (dinâmico e à flexão) e Resistência à Flexão.

4.3.2.1. Módulo de Elasticidade dinâmico

O módulo de elasticidade dinâmico (E_D) foi obtido pelo método da impulsão e seus valores médios com os respectivos desvios-padrão estão contidos na Tabela 7, sendo escolhida uma amostra para cada condição de compósito e da zircônia pura. O resultado de E_D médio para a zircônia pura foi de 207,57 GPa, bem próximo do módulo esperado pelos dados teóricos e do fabricante do pó utilizado.

Tabela 7: Módulo de elasticidade dinâmico médio com seu desvio padrão.

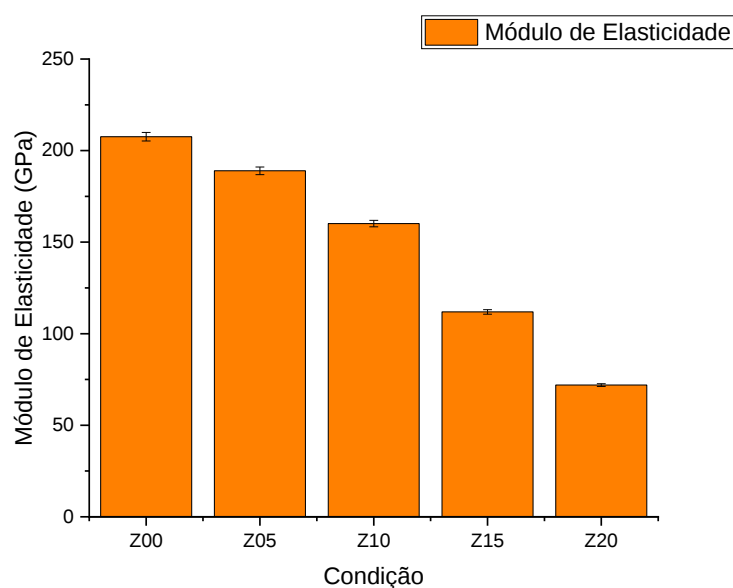
CONDIÇÃO	E_D (GPa)
Z00	207,57 ± 2,35
Z05	188,96 ± 2,11
Z10	160,11 ± 1,77
Z15	111,89 ± 1,21
Z20	71,95 ± 0,76

Fonte: Dados do próprio autor.

O valor médio de E_D da zircônia pura ficou muito próximo de autores como Chintapalli *et al.* (2012) e Mohapatra *et al.* (2015) que obtiveram 221 e 197 GPa respectivamente, ambos utilizando aproximações realizadas em um ensaio de nanoindentação. Conforme foram adicionados NTCs nos compósitos, se observou uma queda gradativa de E_D , sendo que a condição Z20 obteve o menor resultado, de 71,95 GPa. A redução observada no módulo de elasticidade foi gradual e mostra uma influência dos NTCs nas propriedades da zircônia.

A Figura 106 mostra os valores com os respectivos desvios e evidencia a queda do módulo de elasticidade dinâmico dos compósitos, esta queda não foi observada por Mohapatra *et al.* (2015) que encontrou aumento do módulo de elasticidade dinâmico com adição de NTCs realizando a medida por via de ensaio de nanoindentação.

Figura 107: Valores médios de E_D com o desvio padrão para cada condição.



Fonte: Dados do próprio autor.

A queda do módulo de elasticidade dinâmico mostrada pelo método do impulso indica mudanças na estrutura interna do material, uma vez que o material compósito mudou a resposta do ensaio, tendo valores menores. Os menores valores de módulo de elasticidade sugerem presença de porosidades nos compósitos também, porém dão indícios de manutenção dos NTCs, uma vez que quanto maior a quantidade de NTCs, menor o módulo de elasticidade. O resultado da zircônia pura mostra uma boa qualidade

do material sinterizado, com um bom valor de E_D e mostra que a cerâmica pura teve uma boa densificação.

4.3.2.2. Flexão 3 pontos

Os ensaios de flexão foram realizados para levantar duas principais propriedades, o Módulo de Elasticidade (E_f) e a Tensão Limite de Resistência à Flexão (σ_{RF}) para cada uma das 43 amostras obtidas na fabricação dos compósitos. Os valores médios com desvio padrão calculado de E_f e σ_{RF} para cada uma das condições estão presentes na Tabela 8.

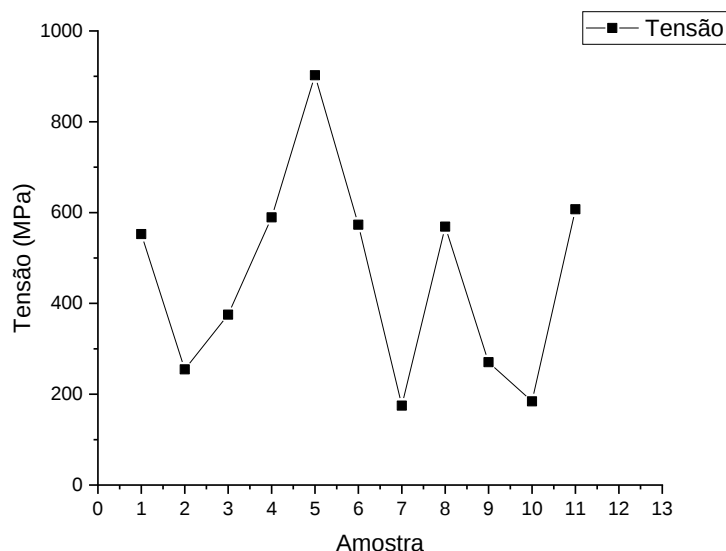
Tabela 8: Valores médios de σ_{RF} e E_f com seus desvios.

CONDIÇÃO	TENSÃO LIMITE DE FLEXÃO (σ_{RF}) [MPa]	MÓDULO DE ELASTICIDADE (E_f) [GPa]
Z00	459,37 ± 225,88	84,63 ± 8,59
Z05	266,48 ± 69,71	70,26 ± 12,69
Z10	485,97 ± 39,48	74,39 ± 24,30
Z15	237,69 ± 27,90	60,93 ± 4,19
Z20	255,10 ± 51,25	56,22 ± 19,08

Fonte: Dados do próprio autor.

A zircônia pura (Z00) associa-se ao valor médio de σ_{RF} de 459,37 MPa, a Figura 107 mostra os valores de σ_{RF} para cada uma das amostras ensaiadas. No caso da condição Z00, o valor médio de σ_{RF} foi maior que os valores médios encontrados na literatura, como os de Gallardo-López *et al.* (2016) e Datye *et al.* (2010), que obtiveram valores médios de resistência à flexão de 400,00 e 368,50 MPa respectivamente. Ao se comparar o valor médio encontrado neste trabalho, pode-se observar que os valores estão melhores que os da literatura, com diversas amostras com valor acima dos 500 MPa de tensão limite de resistência à flexão.

Figura 108: Valores de σ_{RF} para a condição Z00.

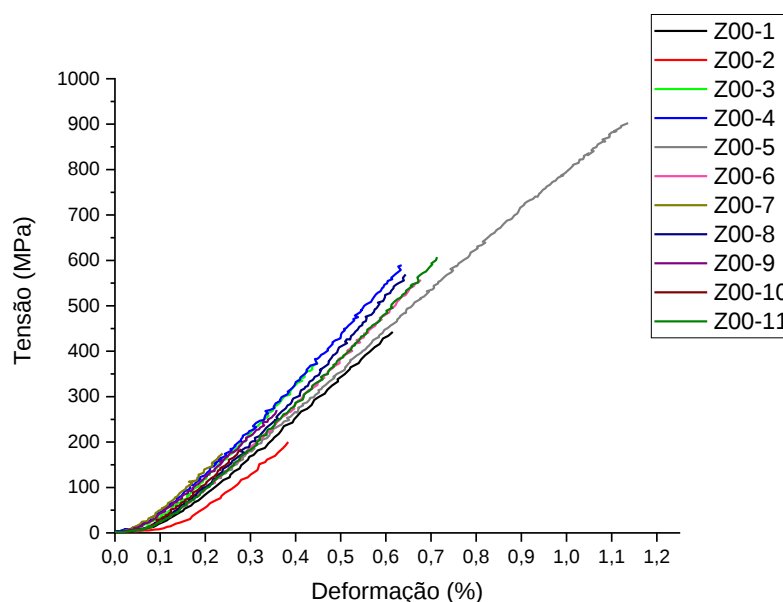


Fonte: Dados do próprio autor.

Alguns autores como Kasperski *et al.* (2015) obtiveram valores mais altos de tensão limite de resistência à flexão, chegando a 690,00 MPa de valor médio. Todos os valores comparados de σ_{RF} citados utilizaram como método de sinterização o SPS e corpos de prova para o ensaio de flexão em três pontos, de dimensões aproximadamente 50% menores que a deste trabalho. Mesmo com os diferentes métodos de sinterização dos trabalhos citados em relação aos utilizados neste trabalho, é possível observar uma conformidade dos resultados para a zircônia pura com a bibliografia para o limite de resistência à flexão.

A Figura 108 traz as curvas de tensão x deformação para os corpos de prova ensaiados da condição Z00, mostrando um comportamento semelhante durante o ensaio para praticamente todas as amostras, com a amostra Z00-6 rompendo com menor tensão e deformação. As curvas também mostram uma maior facilidade da amostra Z00-2 em se deformar a uma menor tensão, evidenciando um menor módulo de elasticidade, porém com inclinações semelhantes de todas outras curvas, mostrando novamente a repetitividade do processo de produção das amostras.

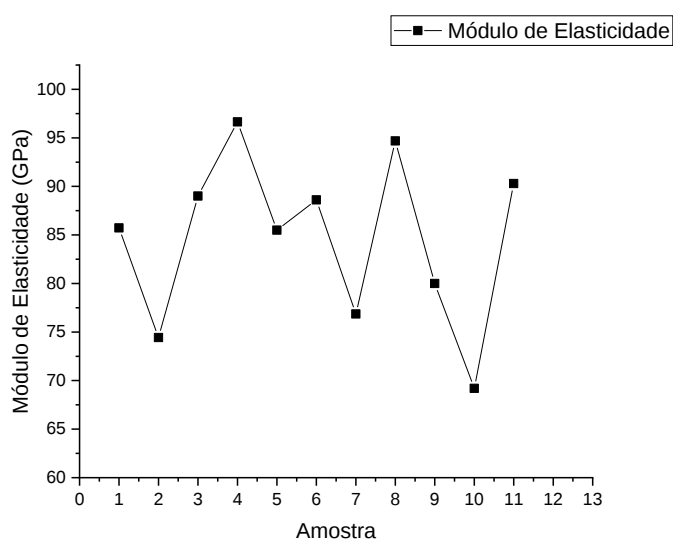
Figura 109: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z00.



Fonte: Dados do próprio autor.

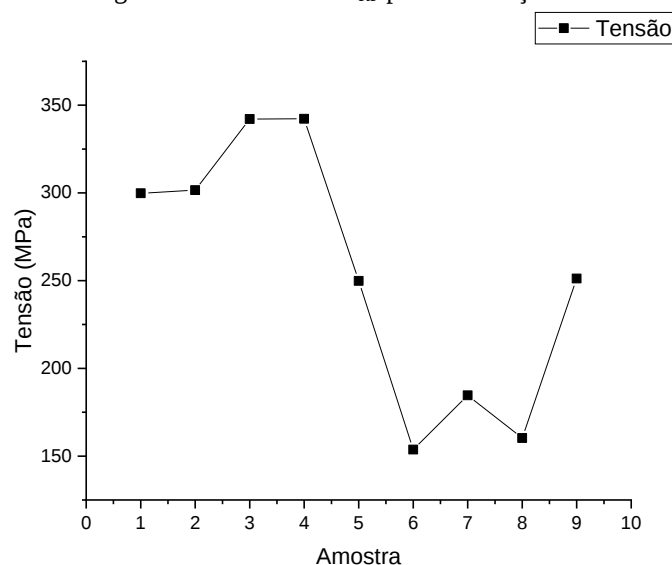
Ainda em relação à condição Z00, o módulo de elasticidade médio de 84,63 GPa é menor que o esperado (em torno de 200 GPa) e mesmo o valor máximo, de 96,65 GPa pode ser considerado baixo para a 3Y-TZP pura, ambos valores mostrados na Figura 109. Esse valor menor que o esperado e também menor que os da literatura indicando uma baixa densificação das amostras pós-sinterização, podendo também ser um indício de porosidade nas amostras.

Esse comportamento do valor de E_f não está condizente com o resultado da resistência à flexão, e está bem abaixo de valores encontrados por Chintapalli *et al.* (2012) e Mazaheri *et al.* (2011) que obtiveram valores de 221 e 198 GPa respectivamente, porém, ambos autores utilizaram o ensaio de microdureza para estimar o módulo de elasticidade. O valor encontrado neste trabalho é em torno de metade do encontrado por Hassan *et al.* (2017) de 150 GPa que também utilizou a microdureza para estimativa do módulo de elasticidade.

Figura 110: Valores de E_f para a condição Z00.

Fonte: Dados do próprio autor.

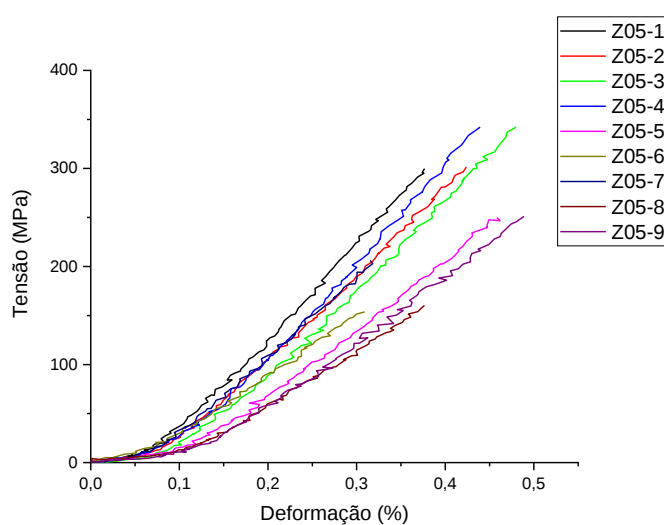
A condição com 0,50% em massa de NTCs (Z05) teve um valor médio de limite de resistência à flexão 42% menor que o da zircônia pura, mostrando uma fragilização do compósito em relação à cerâmica pura. Os valores de tensão limite de resistência para cada amostra está na Figura 110, e é possível observar a variação para cada amostra, sendo que o maior valor de tensão limite de resistência encontrado foi de 342 MPa. Os valores foram diferentes dos encontrados por Kasperski *et al.* (2015) que encontrou uma manutenção da resistência a flexão para o compósito com 0,5% de NTCs comparada com sua zircônia pura, com valor de 694 MPa. Já em comparação com Datye *et al.* (2010), o valor da condição Z05 teve valor médio maior (266,48 MPa contra 245 MPa), porém no trabalho citado, a resistência à flexão aumentou no compósito comparado com a zircônia pura.

Figura 111: Valores de σ_{RF} para a condição Z05.

Fonte: Dados do próprio autor.

A queda do limite de resistência à flexão mostra uma mudança entre o compósito para com a cerâmica pura, podendo indicar presença de porosidade com a fragilização do compósito, ou uma influência direta dos NTCs, causando essa fragilização. A Figura 111 mostra todas as curvas tensão-deformação das amostras Z05, que mostra, assim como na condição Z00 uma proximidade nas curvas, indicando uma repetitividade do comportamento das amostras à flexão. Esse comportamento, mostra que a condição teve mesmas propriedades entre suas amostras, com mesma deformação e também proximidade nos valores de resistência à flexão.

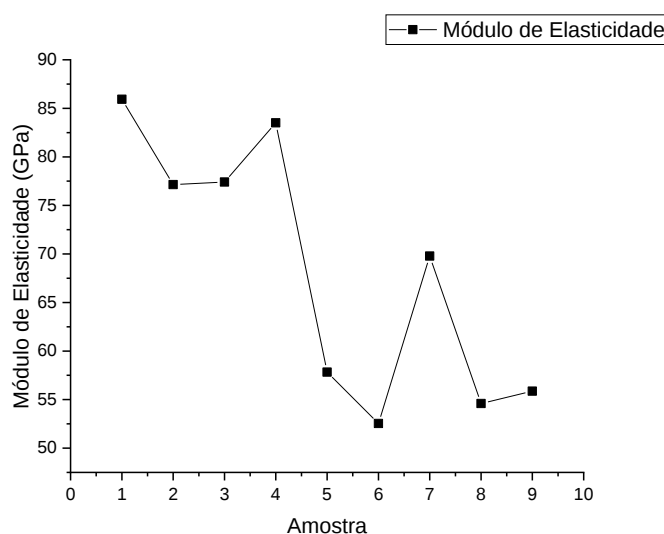
Figura 112: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z05.



Fonte: Dados do próprio autor.

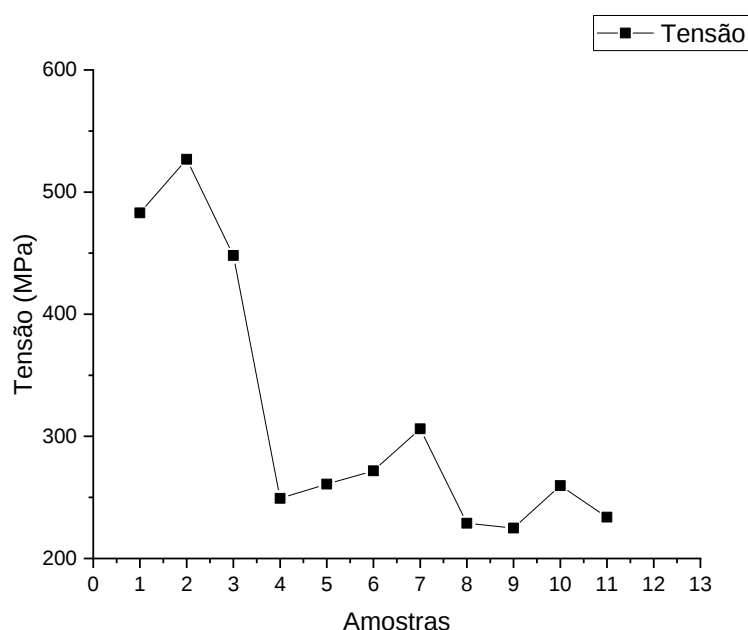
Em relação ao módulo de elasticidade, o valor médio para a condição Z05 é novamente baixo, 70,26 GPa, bem menor que o encontrado pelo método dinâmico de 188,96 GPa. Este valor baixo segue a tendência encontrada na condição Z00 e está também abaixo do desejado, mesmo seu maior valor de 85,94 GPa é baixo, porém está próximo dos valores encontrados em Z00, com uma ligeira queda. A Figura 112 mostra todos valores de E_f para a condição Z05, com um comportamento semelhante ao dos valores de resistência à flexão.

Figura 113: Valores de E_f para a condição Z05.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para a condição Z10 o valor médio de σ_{RF} foi de 485,97 MPa, um aumento de aproximadamente 6% ao se comparar com a condição Z00, indicando uma melhora na resistência mecânica do compósito em relação à 3Y-TZP pura. Com um valor máximo de 526,88 MPa maior que a média da condição Z00, como pode ser observado na Figura 113 com todos os valores da condição Z10. Para o cálculo da média foram excluídos os valores menores que 300 MPa que não reproduziram com clareza as características do compósito e apresentaram indícios de problemas na sinterização. Este aumento na resistência à flexão da condição Z10 sugere que não ocorreu perda dos NTCs por oxidação e que os nanotubos foram mantidos no compósito, influenciando a resistência mecânica do mesmo.

Figura 114: Valores de σ_{RF} para a condição Z10.

Fonte: Dados do próprio autor.

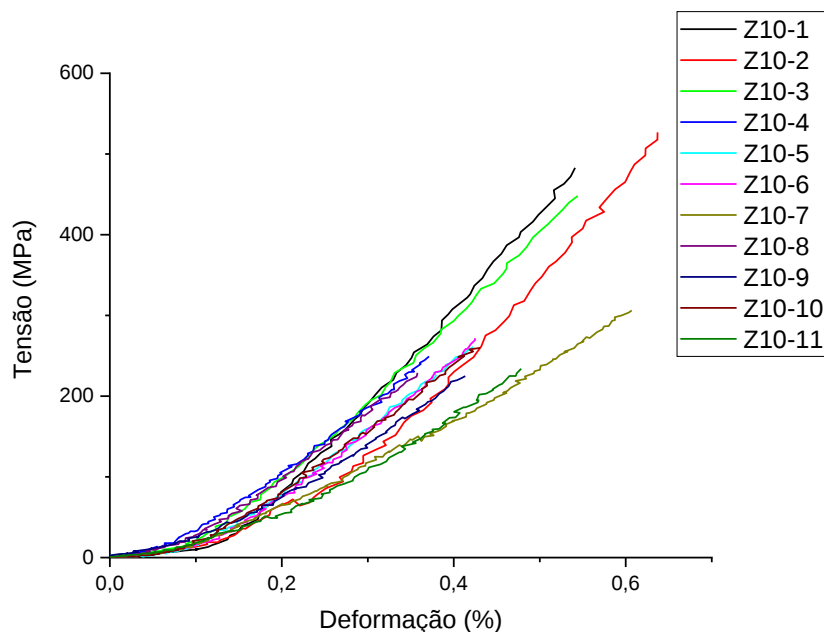
Datye *et al.* (2010) encontrou um mesmo comportamento de aumento gradativo da resistência à flexão com 1,00% em massa de NTCs e atribuiu este comportamento à diminuição do tamanho de grão causado pela presença dos NTCs na matriz cerâmica. Já Kasperski *et al.* (2015) não encontrou variação significativa da resistência à flexão para amostras de mesma quantidade de NTCs, porém, os autores justificam esta manutenção pela perda da integridade dos NTCs após o processo SPS. Uma queda de 61,25% nos valores de σ_{RF} foi observada por Hassan *et al.* (2017) após a realização de seus ensaios, mas os autores afirmam em seus trabalhos que a presença de aglomerados de NTCs foram o principal responsável pela queda na resistência.

O aumento na resistência à flexão encontrado neste trabalho comparado ao comportamento dos trabalhos citados sugere uma boa dispersão dos NTCs na matriz assim como a manutenção de sua integridade. O processo de fabricação sugerido indica ser eficiente ao manter os NTCs na matriz e dispersá-los com qualidade, influenciando na energia total para fraturar o corpo de prova, obtendo assim um aumento na resistência mecânica.

As curvas tensão x deformação para as amostras da condição Z10, mostradas na Figura 114, mostram novamente repetitividade no comportamento à tensão das amostras, com as curvas apresentando inclinações semelhantes. A curva da amostra Z10-2 evidencia a maior resistência à flexão, e uma inclinação bem diferente em relação às

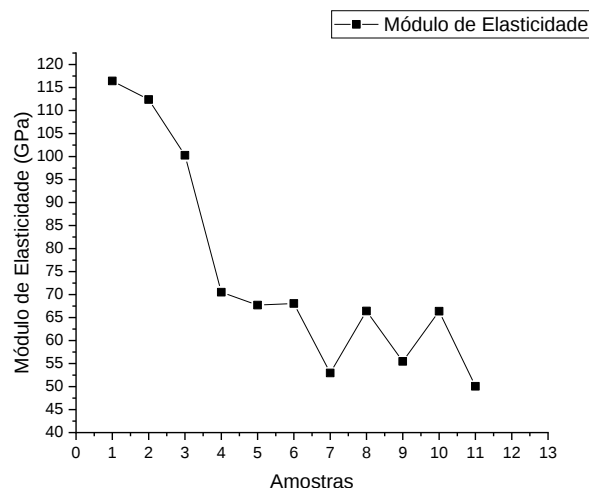
outras amostras, sendo que por ter um maior valor de módulo de elasticidade era esperado esta curva ter maior inclinação, o que não é evidente na comparação das curvas.

Figura 115: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z10.



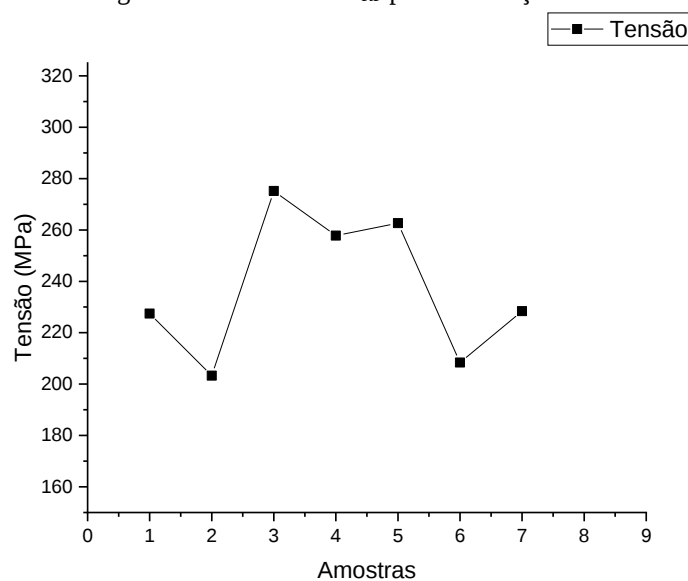
Fonte: Dados do próprio autor.

Ao se analisar o módulo de elasticidade da condição Z10, uma queda de 12% foi observada em relação ao módulo da condição Z00, diferente do encontrado na resistência à flexão, que foi de aumento. Os valores de E_f estão mostrados na Figura 115 e novamente para o valor médio apenas as 4 primeiras amostras foram consideradas e os quatro primeiros pontos mostram uma média condizente com os valores, porém, as amostras de 5 a 11 mostram, similarmente à condição Z05, uma queda brusca nos valores de E_f . Comparando os resultados com a literatura, um comportamento contrário foi encontrado já que Chintapalli *et al.* (2012), Hassan *et al.* (2017) e Mazaheri *et al.* (2011) encontraram um aumento médio de 20% do módulo de elasticidade ao se comparar com a zircônia pura.

Figura 116: Valores de E_f para a condição Z10.

Fonte: Dados do próprio autor.

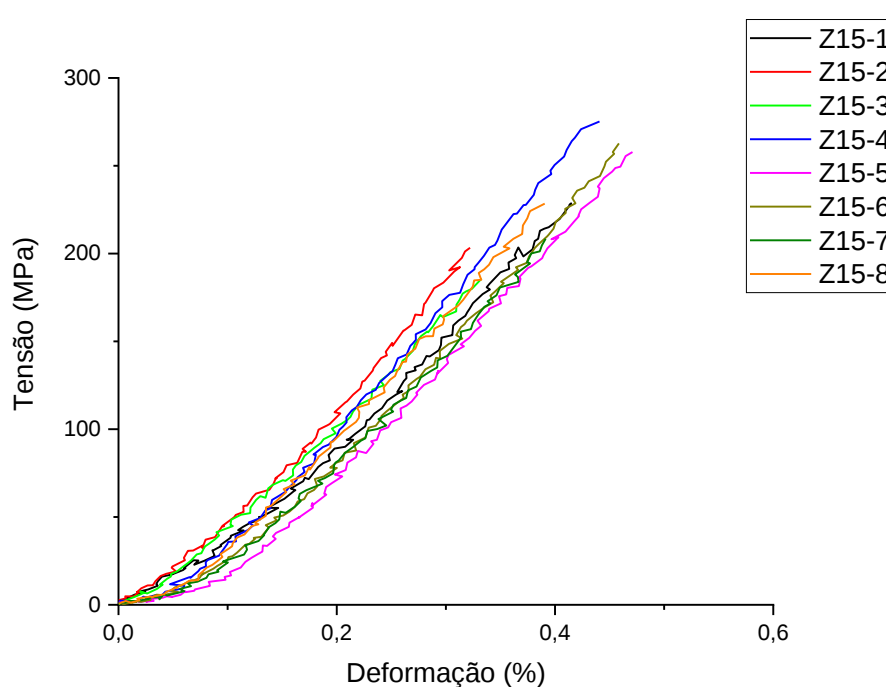
Já na condição Z15 o valor médio da resistência teve uma grande queda para 237,69 MPa ou 48% menor que a encontrada para a condição Z00, um comportamento esperado e observado por exemplo por Kasperski *et al.* (2015) que encontrou uma diminuição de 27% da resistência para um compósito com semelhante quantidade de NTCs. No caso da condição Z15 não houve grande diferença entre todas as amostras, como mostrado pela Figura 116 e todas foram consideradas para o cálculo do valor médio. A queda da resistência mecânica não ocorreu com Datye et al. (2010) de uma condição com 1,5% de NTCs em massa comparada com a zircônia pura, porém seu valor médio foi de aproximadamente 250 MPa, bem próximo do encontrado nesta condição ensaiada.

Figura 117: Valores de σ_{RF} para a condição Z15.

Fonte: Dados do próprio autor.

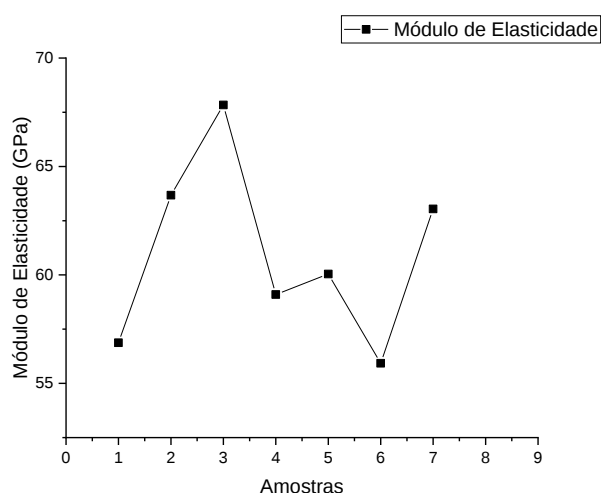
A queda na resistência à flexão era esperada pela maior quantidade de NTCs, que podem se aglomerar e fragilizar o compósito, também sendo possível o aparecimento de porosidades não visíveis no ensaio flexão 3 pontos. As curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z15 estão presentes na Figura 117 e assim como nas outras condições mostra um comportamento semelhante de todas amostras, com uma boa repetitividade do comportamento nos ensaios, sugerindo conformidade do processo de fabricação das amostras.

Figura 118: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z15.



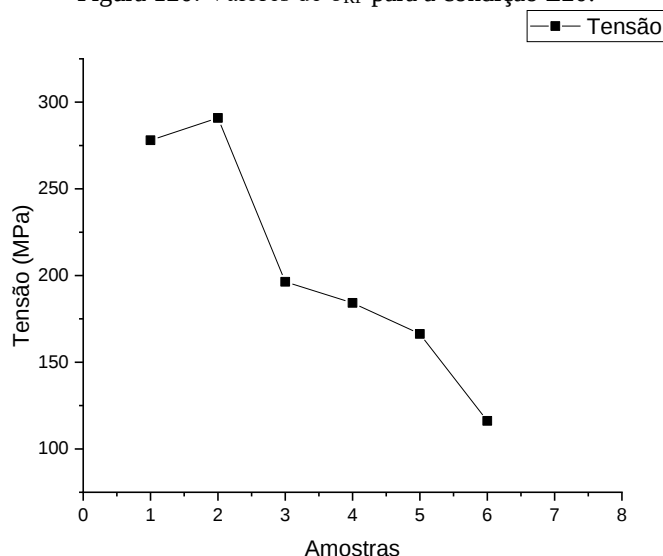
Fonte: Dados do próprio autor.

Analisando o módulo de elasticidade da condição Z15, uma queda de 28% foi encontrada em relação à condição Z00, uma queda considerável, e evidencia o comportamento de menor rigidez e maior fragilidade do compósito em relação à zircônia pura. Os valores médios de E_f estão na Figura 118 e, assim como no caso de σ_{RF} os valores não diferiram muito entre si, sendo todos utilizados para obtenção do valor médio.

Figura 119: Valores de E_f para a condição Z15.

Fonte: Dados do próprio autor.

Para a condição Z20, uma queda de 44% na resistência mecânica foi observada ao se comparar com a condição Z00, queda brusca e que representou o menor valor de resistência entre as condições testadas. Mesmo ao se avaliar o valor máximo de 290,88 MPa para a condição Z20, a resistência mecânica ficou muito abaixo da condição Z00 com os valores sendo mostrados na Figura 119. Esta queda na resistência sugere uma fragilização dos corpos com a maior quantidade de NTCs na matriz cerâmica, como esta condição foi a que teve menor densidade relativa, uma possível presença de porosidade poderia explicar esta queda, assim como acúmulo de NTCs que não dispersaram corretamente na matriz cerâmica.

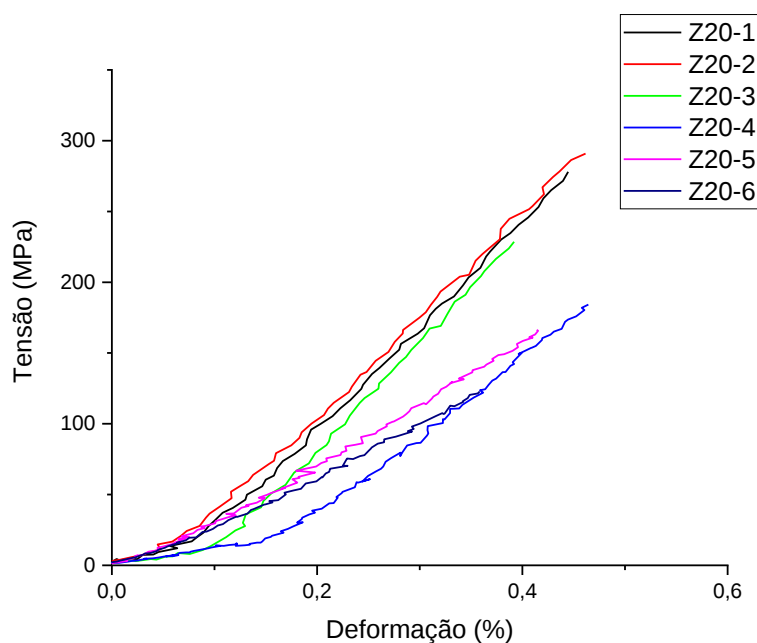
Figura 120: Valores de σ_{RF} para a condição Z20.

Fonte: Dados do próprio autor.

O comportamento de queda com quantidades maiores de NTCs foi também observado por Hassan *et al.* (2017) e Kasperski *et al.* (2015) que tiveram queda de 61,00 e 27,00% no valor de σ_{RF} com quantidades semelhantes de NTCs. Ambos autores sugerem a fragilização causada principalmente pelo acúmulo de NTCs, causando pontos concentradores de tensão e fragilizando o compósito. Datye *et al.* (2010) encontrou um comportamento diferente, de aumento da resistência mecânica acompanhando o aumento da quantidade de NTCs até 4,00% em massa, porém todos seus valores, mesmo máximos, foram menores que os encontrados comparando com este trabalho e os outros citados.

As curvas de tensão x deformação da condição Z20 estão apresentadas na Figura 120 e mostram um comportamento bastante semelhante entre as 6 amostras ensaiadas, com inclinações parecidas e, as amostras 4, 5 e 6 com menor deformação, corroborando com os menores módulo de elasticidade e resistência à flexão. A semelhança das curvas sugere uma boa repetitividade dos ensaios e das amostras novamente, como observado para as outras duas condições estudadas neste trabalho.

Figura 121: Curvas de tensão x deformação para as amostras da condição Z20.

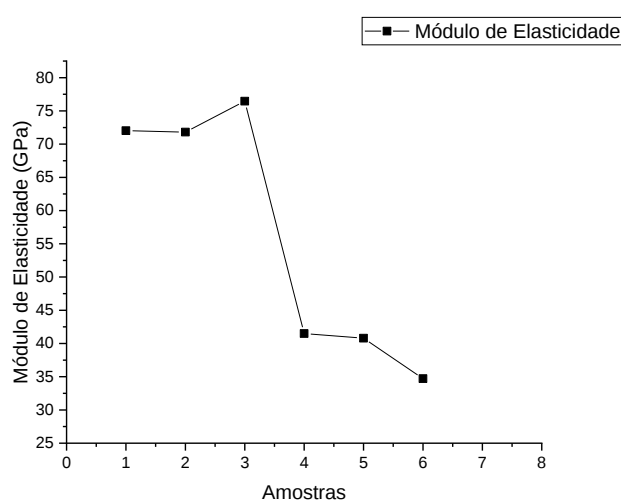


Fonte: Dados do próprio autor.

No caso Z20, o módulo de elasticidade também teve alta queda, com valor médio de 56,22 GPa, 33% menor que Z00, com os valores mostrados na Figura 121. Neste caso,

o comportamento de fragilidade acompanhou o da resistência à flexão, mostrando a aparente fragilidade da condição. A fragilidade maior era esperada pela maior quantidade de NTCs, que são conhecidos por fragilização em maiores quantidades já que podem se aglomerar criando pontos de concentração de tensão. Entretanto, este valor não foi observado tanto por Chintapalli *et al.* (2012) e Mazaheri *et al.* (2011) que obtiveram valores de 234 e 241 GPa para quantidades de 2,00 e 3,00% em massa de NTCs. O valor do módulo de elasticidade medido pelos autores foi bem maior que o encontrado neste trabalho, mas com a ressalva de diferença de métodos de medição utilizado pelos autores.

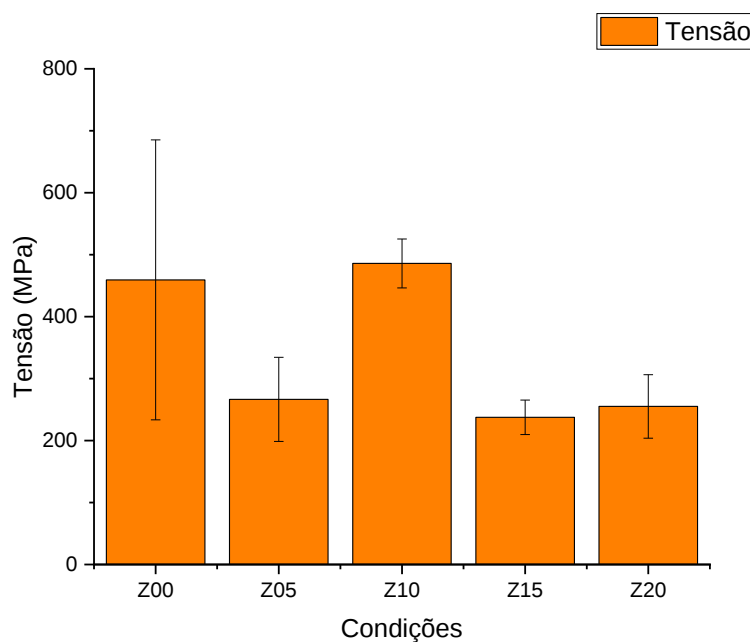
Figura 122: Valores de E_f para a condição Z20.



Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 122 traz os valores médios de todas as condições Zxx deste trabalho, com seus respectivos desvios padrão mostrados, e nela é possível observar que a condição Z10 teve o melhor resultado médio, mesmo estando dentro da região do desvio padrão também da condição Z00. Uma queda média de 45% foi observada das condições Z05, Z15 e Z20 em relação à zircônia pura, com a pior condição no quesito resistência mecânica foi a Z20, uma condição que se mostrou bastante fragilizada na caracterização mecânica.

Figura 123: Valores médios de σ_{RF} com seus desvios-padrão.



Fonte: Dados do próprio autor.

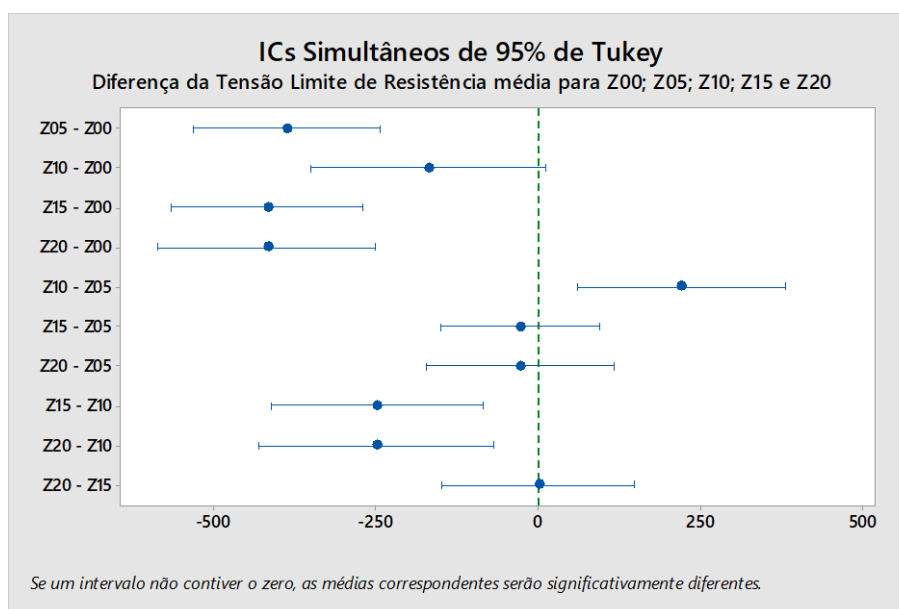
O comportamento de aumento da resistência mecânica até uma certa quantidade de NTCs era o esperado, principalmente ao se comparar com trabalhos como os de Gallardo-Lopéz *et al.* (2016), Hassan *et al.* (2017) e Kasperski *et al.* (2015). Este comportamento é causado, segundo os autores, a uma presença benéfica dos NTCs em baixa quantidade na matriz cerâmica causando um aumento na energia de ruptura do material, seja por mecanismos de influência na propagação de trinca ou na influência do tamanho de grão da cerâmica.

Já a fragilização, ao se aumentar a quantidade de NTCs, é bastante causada pela presença de aglomerados de NTCs na matriz durante o processo de fabricação, que geram pontos concentradores de tensão e causam fragilidade. Um outro motivo sugerido pelos autores citados é o da perda ou danos estruturais dos NTCs aglomerados causados pelo processo SPS utilizado pelos autores. Neste trabalho a integridade dos NTCs será analisada micro estruturalmente, porém, com o comportamento semelhante relativo à resistência mecânica com maiores quantidades de NTCs na matriz cerâmica, é possível que tenha ocorrido tanto a oxidação dos NTCs quanto o aparecimento de porosidade, principalmente nas 3 condições com menores valores de resistência mecânica.

Datye *et al.* (2010) foi um autor que encontrou um comportamento diferente, com aumento gradativo da resistência à flexão com o aumento da quantidade de NTCs, porém, em todos os casos (da 3Y-TZP pura até para a quantidade de 5,00% de NTCs) a resistência foi menor que a encontrada neste trabalho, com o máximo valor de σ_{RF} sendo de 310 MPa para a condição de 5,00% em massa de NTCs. Os resultados encontrados neste trabalho se mostram em consonância com os da literatura citados neste capítulo, indicando a manutenção dos NTCs dentro da matriz cerâmica.

Para comparar os valores de cada condição entre si e compreender se estatisticamente as condições se diferem foi realizada uma análise ANOVA de um fator, com a comparação das médias sendo mostrada na Figura 123. Quando comparando as condições de compósitos com a zircônia pura, as condições Z05, Z15 e Z20 se mostram significativamente menores que Z00, corroborando com o visto na Figura 122 e nos resultados expostos nesta seção. A outra condição de compósito (Z10) se mostrou estatisticamente igual a Z00, sem uma diferença significativa entre suas médias, indicando que a resistência mecânica das duas condições permanece em um mesmo gradiente de tensões.

Figura 124: Análise ANOVA de Intervalos de Confiança de Tukey para σ_{RF} .



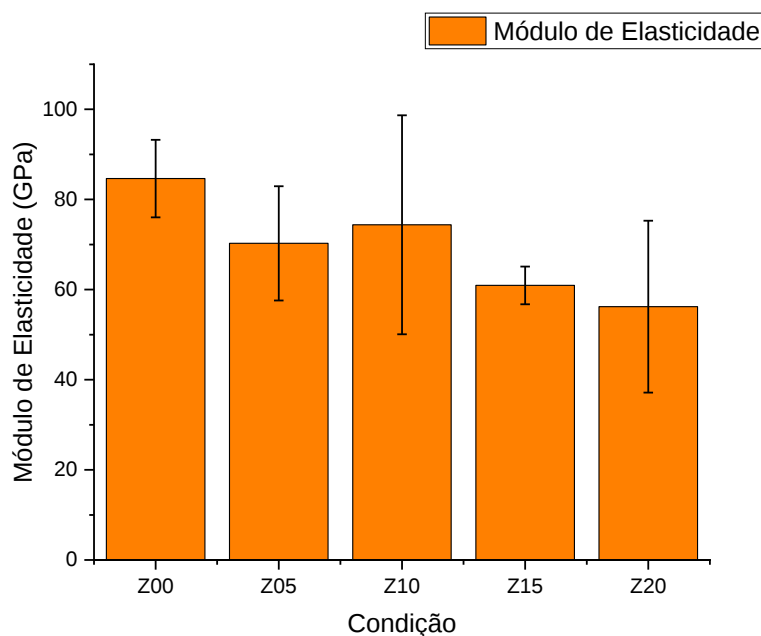
Fonte: Dados do próprio autor.

Ao se observar a comparação entre as condições de compósitos entre si, não é possível observar diferenças significativas entre as condições Z05, Z15 e Z20 entre si, comprovando o observado anteriormente nesta seção. Porém, apenas as condições Z15 e

Z20 deveriam ser significativamente menores que as outras condições de compósitos, indicando que a condição Z05 teve o resultado mais anômalo, sendo uma condição que pode ter sofrido problemas em seu processo de sinterização. Quando observamos a condição Z10 entre as outras, ela se mostra significativamente maior que Z05, Z15 e Z20, mostrando que a condição teve um desempenho melhor em relação aos outros compósitos em sua resistência mecânica.

O comportamento do módulo de elasticidade (E_f) partindo da condição Z00 até a condição Z20 teve viés de queda considerável como mostrado na Figura 124, que indica uma alta fragilização dos compósitos a medida que se adicionam os NTCs. Com base nos resultados de E_f , uma fragilização contínua dos compósitos é observada, mesmo com os desvios-padrão de cada condição fazendo com que seja possível se traçar uma linha de tendência onde uma variação não seria sensivelmente observada, a queda de E_f é clara na observação da Figura. A queda no módulo de elasticidade não foi encontrada nos trabalhos estudados anteriores a este como os de Chintapalli *et al.* (2012) e Mazaheri *et al.* (2011) que encontraram um aumento gradativo do módulo de elasticidade com o aumento da quantidade de NTCs.

Figura 125: Valores médios de E_f com seus respectivos desvios-padrão.

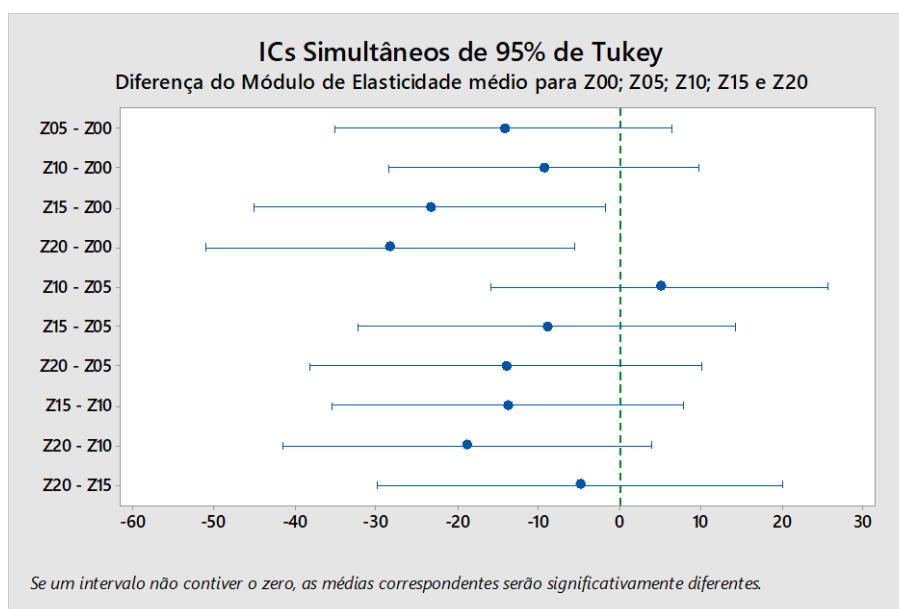


Fonte: Dados do próprio autor.

Esta queda observada pode indicar um fator não interessante durante o processo de fabricação das amostras de material compósito, podendo ter ocorrido a perda da integridade dos NTCs durante a sinterização, criando porosidades internas no material sinterizado. A possível perda dos NTCs foi analisada com auxílio de MEV para verificar a manutenção dos NTCs e os resultados e discussão estão na seção 4.3.3.1. Outro ponto a ser observado é analisar os valores máximos de Z05 e Z10, que mostram no primeiro caso um valor próximo do módulo de elasticidade médio de Z00 e em Z10 mostra até mesmo uma melhora do valor do módulo de elasticidade desta condição.

Uma avaliação estatística dos resultados de E_f foi realizada com uma análise ANOVA de um fator para todos os valores médios, comparando, primeiro os compósitos com a cerâmica pura e depois os compósitos entre si, como mostrado na Figura 125. A análise de Tukey mostra que entre as condições Z00, Z05 e Z10 não existe uma diferença significativa, ao se levar em conta o desvio padrão das amostras, mesmo que os valores médios (pontos) de E_f para Z05 e Z10 sejam menores que o de Z00. Ao analisar as condições Z15 e Z20 é possível observar que as duas são significativamente menores que Z00, mostrando que a queda de E_f é comprovada.

Figura 126: Análise ANOVA de Intervalos de Confiança de Tukey para E_f .



Fonte: Dados do próprio autor.

Analisando as condições de compósitos entre si, é possível observar que não existe uma diferença significativa entre as condições de compósitos ensaiadas em relação ao valor de E_f . Mesmo que duas condições de compósitos (Z05 e Z10) tendo comportamento

quase igual ao de Z00, entre os compósitos não existe uma grande diferenciação nos valores de E_f . O que pode sugerir uma boa conformidade do processo de produção dos compósitos, porém, os baixos resultados do módulo de elasticidade encontrados sugerem que a sinterização pode ter sofrido problemas de contaminação de atmosfera ou algum problema na mistura dos NTCs gerando fragilização.

Após a realização de todos ensaios de flexão, foi possível observar o comportamento tanto da zircônia pura quanto dos compósitos à flexão, a zircônia pura teve um bom resultado de resistência mecânica, porém seu módulo de elasticidade obtido no ensaio de flexão apresentou um resultado muito abaixo do esperado, mesmo que o módulo dinâmico tenha sido satisfatório e muito maior que o módulo estático à flexão. Para os compósitos, os melhores resultados gerais foram da condição Z10, com 1,00% de NTCs em massa, o que era um resultado esperado pela revisão bibliográfica realizada, com a condição Z10 se mostrando em alguns casos melhor que a pura (Z00) na resistência mecânica e com uma manutenção do módulo de elasticidade entre as duas condições.

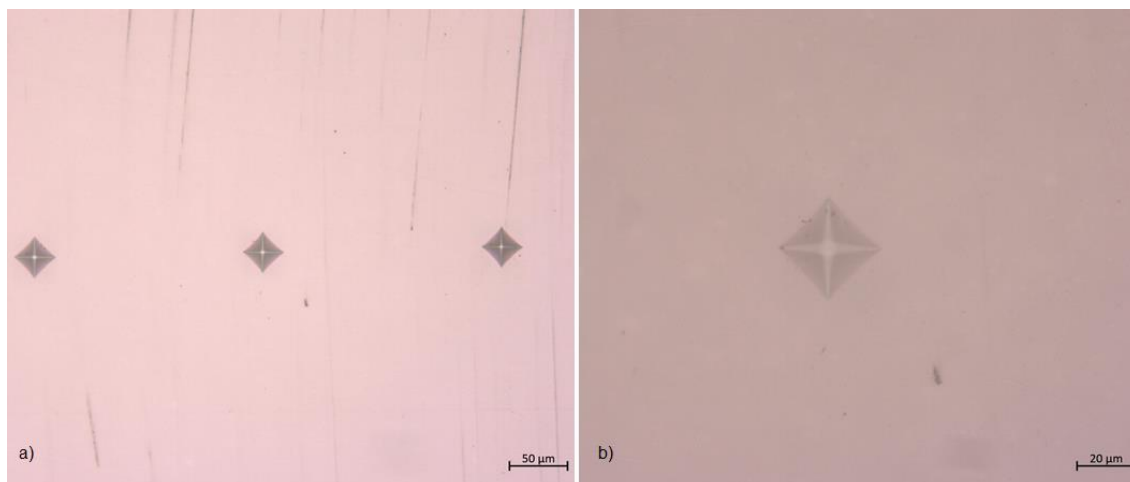
A resistência mecânica dos compósitos excluindo a condição Z10 teve um resultado insatisfatório, indicando que podem ter ocorrido problemas na produção destes compósitos, uma vez que sua resistência mecânica ficou muito abaixo do esperado. O mesmo pode se dizer do módulo de elasticidade para todos compósitos, mas a condição Z20 como esperado teve o pior resultado, já que tinha a maior quantidade de NTCs dentro de sua matriz, o que gera maior influência dos mesmos nas propriedades mecânicas. A alta fragilização de Z20 pode indicar problemas de mistura dos NTCs na matriz de zircônia, conforme observado na análise micro estrutural dos pós e dos compósitos a verde, que já indicavam presença de aglomerados de NTCs. A presença de aglomerados foi mais evidente em Z15 e Z20, que tiveram os piores resultados quanto às propriedades mecânicas, o que pode mesmo indicar o observado por outros autores citados nesta seção de que, uma grande quantidade de NTCs pode fragilizar a zircônia quando da presença de aglomerados ou de porosidade.

4.3.2.3. Dureza

Os resultados de dureza estão nesta seção e primeiro serão mostrados os resultados da dureza adimensional obtida por meio da equação (5), sendo que uma amostra de cada condição de material produzido foi analisada. Apenas os valores médios da dureza obtida para cada tipo de amostra Z_{xx} está mostrada nesta seção, considerando o exposto no

capítulo 3, com 12 endentações sendo eliminadas a de maior valor de dureza e a de menor valor, para se tirar a média com 10 endentações. Para exemplificar as endentações, a Figura 126 traz duas imagens mostrando endentações em sequência utilizadas para medida de dureza (126-a) e uma endentação em detalhe na Figura 126-b

Figura 127: a) Imagens das endentações em série e b) endentação em detalhe.



Fonte: Dados pelo próprio autor.

Os valores médios obtidos para a dureza Vickers em GPa com seus respectivos desvios padrão estão mostrados na Tabela 9, sendo que o maior valor de dureza, 13,71 GPa foi encontrado na condição Z00. O valor da dureza média para a zircônia pura está um pouco maior que o indicado pelo fabricante que seria em torno de 12,50 GPa, mas está próximo aos obtidos por Kasperski *et al.* (2015) e Lamnini *et al.* (2019) que obtiveram dureza média de 13,80 e 13,49 GPa respectivamente.

Tabela 9: Valores médios da dureza Vickers em GPa.

CONDIÇÃO	DUREZA VICKERS (GPa)
Z00	13,71 ± 0,31
Z05	12,62 ± 0,37
Z10	10,58 ± 0,68
Z15	8,65 ± 0,66
Z20	11,32 ± 0,59

Fonte: Dados do próprio autor.

Pelos valores médios obtidos para a dureza dos compósitos é possível já se observar a menor dureza dos compósitos quando comparados com a zircônia pura, sendo que para o compósito com 2,00% em massa de NTCs a dureza caiu para 11,32 GPa, uma queda de 17,43%. Esta proporção de queda aconteceu nos trabalhos estudados na bibliografia, com uma queda de 10,74% na dureza encontrada por Chintapalli *et al.* (2012) e de 15,22% por Kasperski *et al.* (2015) quando observados os compósitos com mesma quantidade de NTCs. Esta queda na dureza vai de encontro com o comportamento do material à flexão com diminuição drástica da resistência mecânica e também da dureza, mostrando um material fragilizado quando com 2,00% de NTCs em massa.

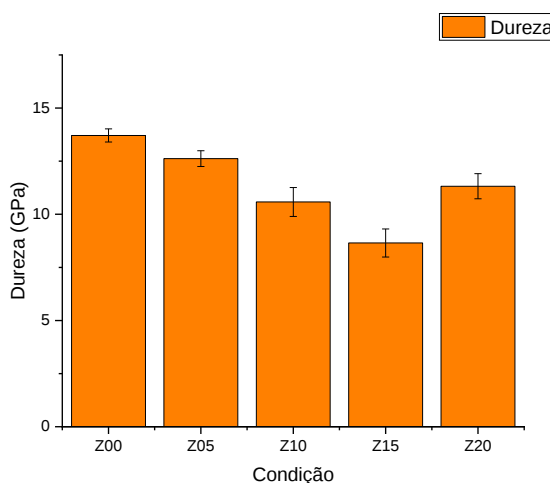
Uma dureza muito baixa foi encontrada na condição Z15, assim como nos resultados de resistência mecânica foi o compósito mais frágil e, pela diferença e menor dureza mesmo quando comparado com os outros compósitos produzidos, uma provável oxidação e perda dos NTCs durante a sinterização explicaria esta fragilidade excessiva do compósito Z15.

Uma queda da dureza quando da adição dos nanotubos é observada pelos valores médios colocados na tabela 10, um comportamento bem semelhante ao encontrado na bibliografia e que mostra uma influência direta dos nanotubos na dureza da zircônia. Essa queda pode ocorrer pela natureza “mais mole” ou de menor dureza dos nanotubos em relação à 3Y-TZP sinterizada, fato este também encontrado por Poyato *et al.* (2017) Gallardo-López *et al.* (2016) e que aparece também nos resultados obtidos neste trabalho. Gallardo-López *et al.* (2016) sugerem ainda que, quando os NTCs estão localizados principalmente nos contornos de grão da 3Y-TZP, e provavelmente aglomerados, influenciam na dureza, diminuindo-a. A queda maior de 10% nas condições Z10 e Z20 era esperada pela maior quantidade de NTCs na matriz, assim como a pequena queda observada da condição Z05, com menor quantidade de NTCs, a queda foi de apenas 7,95%

Ao observarmos a Figura 127 se observa como a dureza se comportou para as diferentes condições de compósitos, com o menor valor e que se destaca sendo o da condição Z15 que fica evidentemente abaixo de todos. Mas, o comportamento de queda da dureza dos compósitos em relação à zircônia pura fica claro, sendo que mesmo na condição Z05 que ficou mais próxima da dureza da zircônia pura e seu valor médio, mesmo considerando seu desvio, é menor. A menor dureza dos compósitos em relação à zircônia pura está corroborando com o menor módulo de elasticidade dos compósitos que foi caindo conforme a quantidade de nanotubos aumentava, um comportamento bastante

semelhante ao encontrado pelos autores citados anteriormente e que pesquisam estes mesmos compósitos.

Figura 128: Dureza média em GPa para todas as condições.

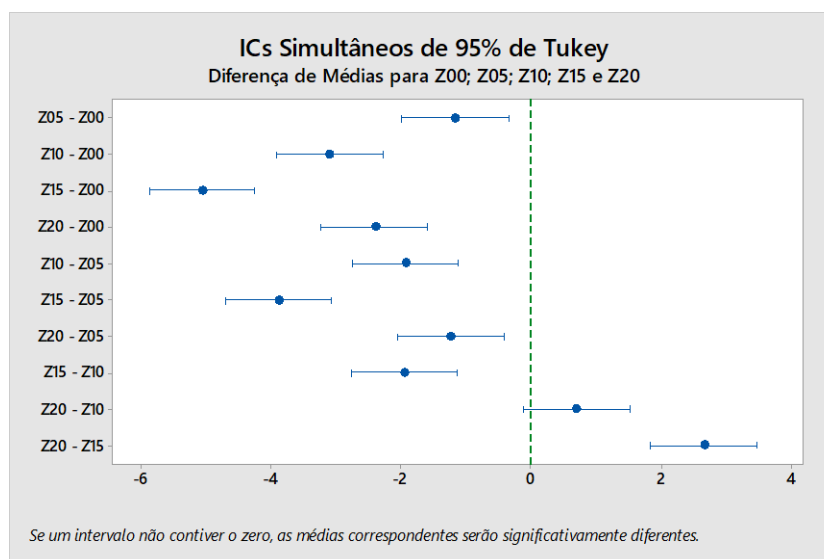


Fonte: Dados do próprio autor.

Em relação aos compósitos, o aumento da dureza da condição Z20 em relação à Z10 mostra um comportamento adverso do compósito, já que a tendência de queda não se confirma entre os dois compósitos. Apesar de seus valores médios estarem próximos e até mesmo se coincidirem se for considerado o desvio padrão para cada caso, o aumento da dureza em Z20 indica uma mudança do comportamento esperado, até mesmo pelo observado no comportamento dos compósitos quando dos ensaios de flexão e queda na resistência mecânica.

Para compreender se há variação real entre os compósitos uma análise ANOVA de um fator foi realizada para as condições estudadas, com a Figura 128 mostrando esta análise. A análise ANOVA mostra que como esperado os valores de dureza para todas condições de compósitos, Z05, Z10, Z15 e Z20 são significativamente menores que a dureza da zircônia pura, com todos valores, mesmo os máximos, estando abaixo do valor médio de Z00. Ao avaliarmos os compósitos entre si, não existe diferença significativa entre os valores de dureza média para as condições Z10 e Z20, que mostra não haver uma queda da dureza para a condição Z20, já a condição Z15 se mostra menor que todas condições de compósitos, sendo significativamente menor sua dureza que todas outras condições avaliadas.

Figura 129: Análise ANOVA de um fator para a dureza média de todas condições.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após a realização dos ensaios de dureza, a influência dos nanotubos de carbono nas propriedades da zircônia fica mais uma vez evidente, sendo que a queda de dureza para todos compósitos em relação à zircônia pura ficou comprovada. A natureza aleatória da mistura dos NTCs também pode ser um ponto de variação da dureza, já que aglomerados de nanotubos, se presentes na superfície ou logo abaixo dela, podem gerar regiões de baixa dureza localizada, já que os nanotubos não são ligados entre si e podem indicar uma menor dureza localizada.

Mesmo com a queda dos valores de dureza para os compósitos, os valores de dureza foram menores que os encontrados por diferentes autores (Sun *et al.* (2005), Kasperski *et al.* (2015) e Lamnini *et al.* (2019)) e indicam que houve uma boa densificação dos compósitos. A dureza média dos compósitos apresentou um comportamento bastante semelhante ao da resistência à flexão, que mostra que os nanotubos exercem uma influência direta nas propriedades mecânicas, porém ao se alcançar uma quantidade muito grande de NTCs, a fragilização dos compósitos fica clara e pode causar problemas de uso destes compósitos.

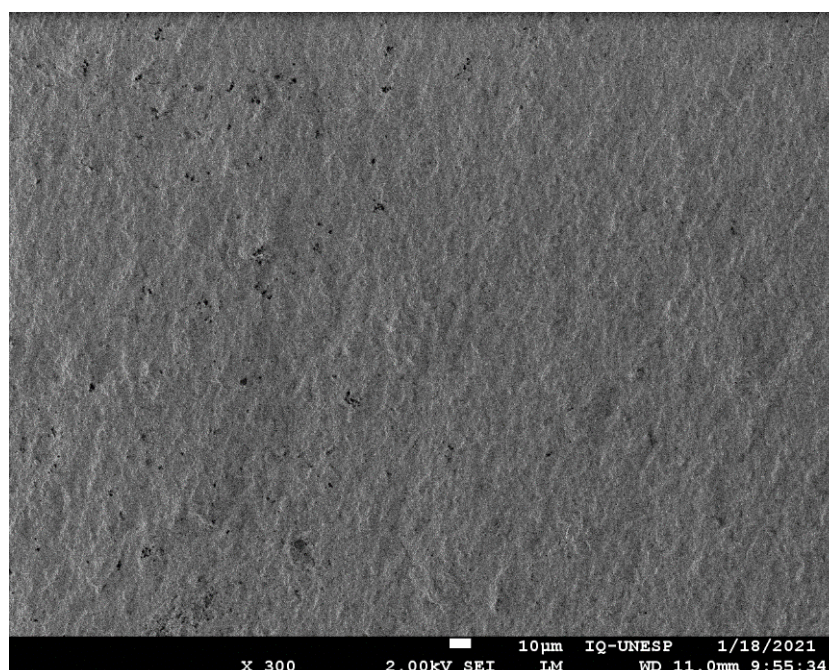
4.3.3. Caracterização micro estrutural

A caracterização micro estrutural foi realizada com a análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens MEV dos corpos sinterizados foi realizada nas superfícies de fratura dos materiais submetidos ao ensaio de flexão para compreender os mecanismos de fratura e avaliar a manutenção dos NTCs na matriz cerâmica.

4.3.3.1. Análise MEV

As fractografias de todas as condições de compósito estudadas estão nessa seção, começando pela zircônia pura (Z00) e, logo na primeira imagem MEV com aumento de 300x é possível observar a presença de porosidade na superfície de fratura, com os pontos escuros da Figura 129 representando pontos de ausência de material. Essa porosidade pode explicar a densificação abaixo dos 95% obtida na cerâmica sinterizada e também explica a menor resistência à flexão encontrada, como também o menor módulo de elasticidade encontrado.

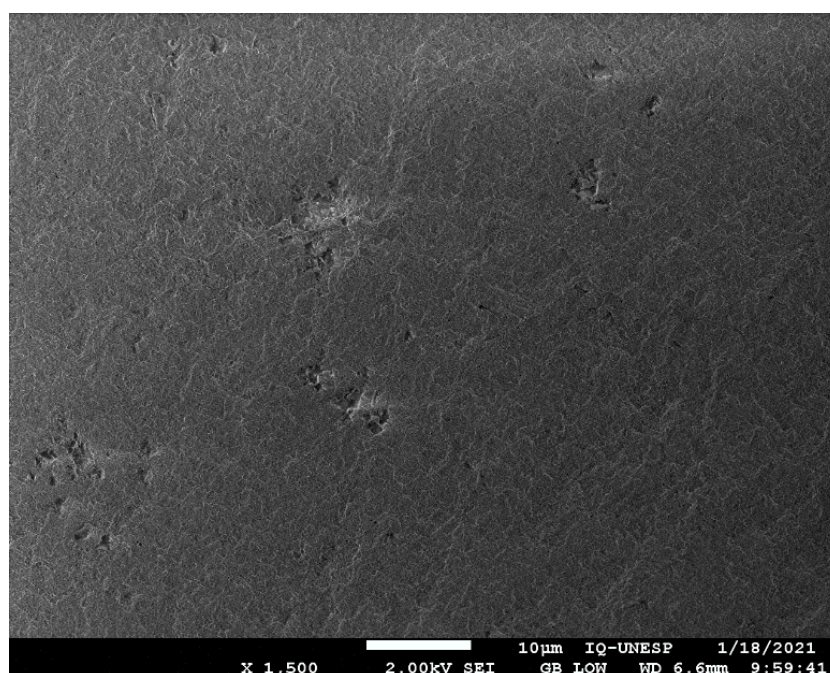
Figura 130: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z00 com aumento de 300x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Os pontos de porosidades não são abundantes, mas estavam presentes em toda região de fratura, indicando que a porosidade realmente foi presente e influenciou no processo de fratura da cerâmica pura. Ao aproximar para o aumento de 1.500x na Figura 130 fica mais clara a dimensão e distribuição das porosidades que muito provavelmente fragilizaram a amostra, diminuindo tanto a resistência mecânica quanto a rigidez da zircônia. Essa porosidade pode ser causada pela queima dos ligantes existentes no pó de zircônia antes do processo de sinterização, tendo em vista que a cerâmica pura não foi misturada com nenhum solvente, ou também de problemas no processo de compactação como falta de preenchimento total do molde. Como as porosidades foram internas, não perceptíveis na superfície dos corpos, a hipótese da queima dos ligantes é mais provável.

Figura 131: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z00 com aumento de 1.500x.

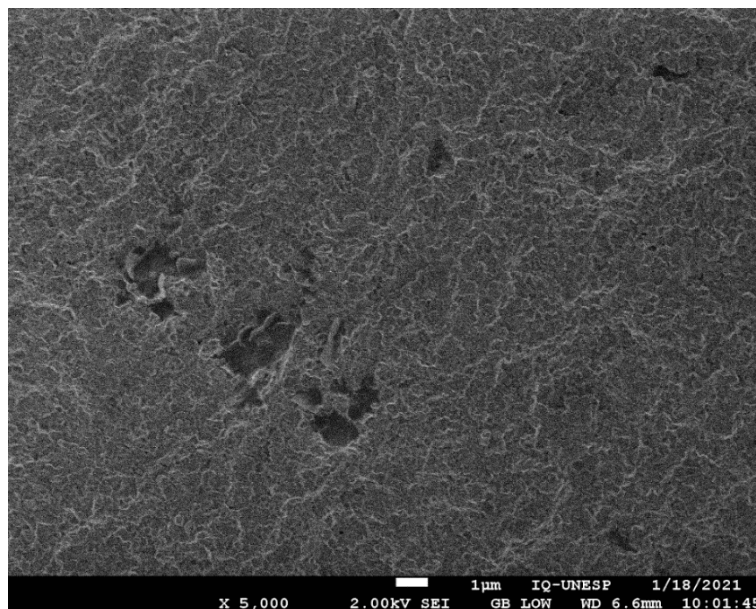


Fonte: Dados do próprio autor.

Com um aumento maior, de 5.000x na Figura 131 é possível se observar o meio de fratura, que foi predominantemente frágil, e com os pontos mais escuros sendo porosidades. Nesta imagem é possível observar os contornos de grão ainda presentes da zircônia, mostrando a fratura que foi intergranular, sem fratura de grãos e as porosidades que chegaram a aproximadamente 3 μm de diâmetro. Também nesse aumento uma homogeneidade nos grãos de zircônia é observada, indicando que a cerâmica sofreu uma

boa sinterização, nas regiões onde existia somente ZrO_2 e sugerindo que a estrutura predominante não variou, sendo provavelmente mantida como tetragonal.

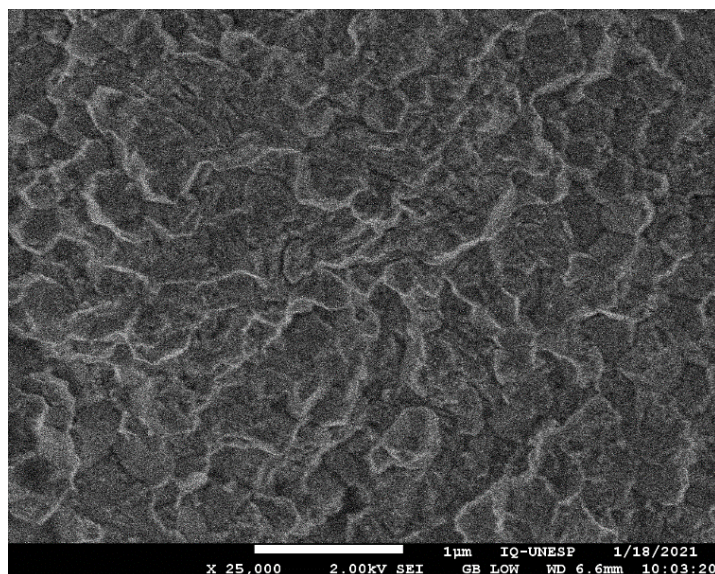
Figura 132: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z00 com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao se chegar no maior aumento obtido, o de 25.000x na Figura 132 os contornos de grão da zircônia ficam mais evidentes e com uma boa imagem, evidenciando o já mostrado no aumento de 5.000x. Uma homogeneidade do tamanho de grão da zircônia é observado assim como a predominância de um processo de fratura intergranular, entre os contornos de grão da zircônia. Este comportamento de fratura é o esperado de um material cerâmico como a zircônia e, será usado como base para avaliar a fratura dos compósitos que foram analisados após a zircônia pura.

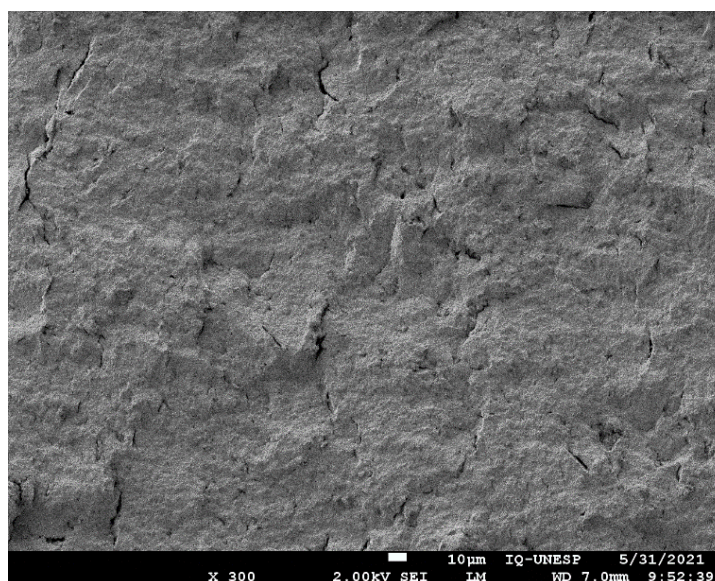
Figura 133: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z00 com aumento de 25.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

O primeiro compósito avaliado fractograficamente foi o da condição Z05 com sua primeira imagem MEV com aumento de 300x sendo mostrada na Figura 133. Já na primeira Figura é possível observar a morfologia da fratura, com um relevo claro e mais acidentado que o da condição Z00, mesmo que a condição tenha piores resultados de resistência mecânica indicando que a fratura seria de aparência mais frágil. Mas, na Figura existem muitos pontos de porosidade e até mesmo de grandes trincas aparecendo na superfície de fratura. Como esta condição teve um resultado baixo de resistência mecânica, estas porosidades podem explicar a fragilidade do compósito comparado com a cerâmica pura.

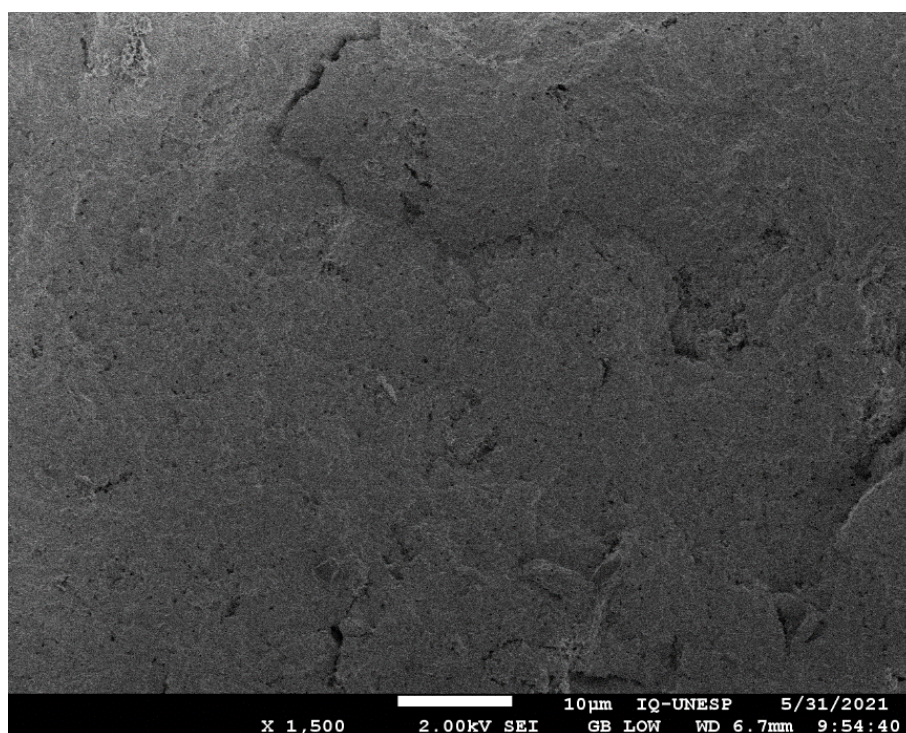
Figura 134: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z05 com aumento de 300x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Ao aproximar com um aumento de 1.500x na Figura 134 é possível observar com mais clareza a dimensão e quantidade da porosidade encontrada na superfície de fratura que foi considerável e provavelmente influenciou muito na baixa resistência mecânica do compósito. Com o aumento de 1.500x não é possível observar a presença dos NTCs, porém não são visíveis também indícios dos acúmulos de NTCs ou de distribuição dos mesmos observadas nas amostras a verde e, a grande quantidade e dimensão das porosidades observadas aliadas com a fragilidade do material compósito levantaram a possibilidade de perda dos NTCs durante a sinterização.

Figura 135: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z05 com aumento de 1.500x.

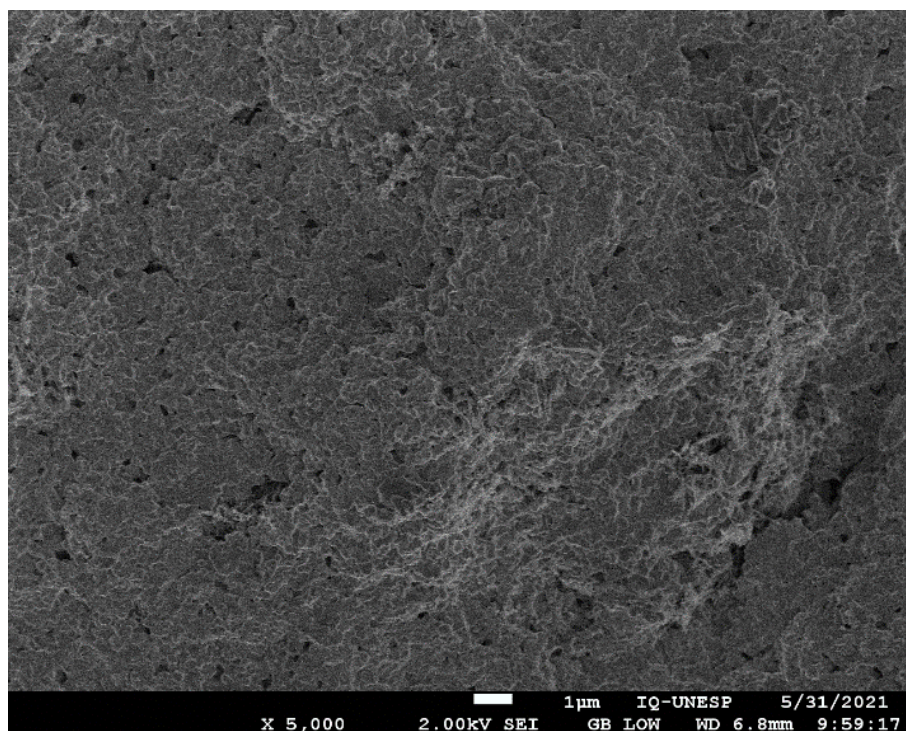


Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 5.000x da superfície de fratura na Figura 135 as porosidades são novamente observadas e uma ausência da presença dos NTCs, observados com o mesmo aumento na imagem MEV do compósito a verde, é observada, indicando que os NTCs sofreram oxidação durante o processo de sinterização. Essa oxidação provavelmente foi causada por falha no fechamento dos recipientes de sinterização, permitindo que o ar do forno adentrasse ao recipiente e o oxigênio do ar reagindo com os nanotubos, formando CO_2 e fazendo com que os mesmos desaparecessem do compósito. Como não há indícios da presença dos NTCs na superfície de fratura, é muito provável

que a oxidação tenha ocorrido, causando aparecimento de porosidades que fragilizaram o componente, hipótese que justifica a menor resistência mecânica do compósito Z05 em relação à cerâmica pura.

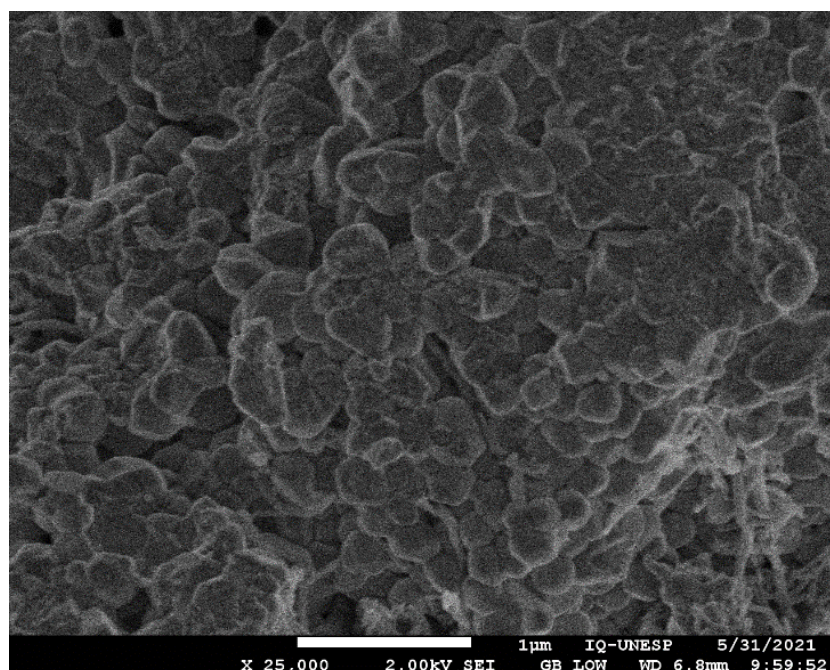
Figura 136: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z05 com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para conferir a ausência de NTCs, uma imagem MEV com aumento de 25.000x mostrada na Figura 136 confirma a ausência dos NTCs na superfície de fratura, mas uma pequena região na parte inferior direita da Figura mostra resíduos de NTCs ainda mantidos na superfície de fratura. A situação de aparente resíduos dos NTCs observados nesta região mostra que a oxidação deve ter ocorrido, fazendo com que a condição Z05 ficasse fragilizada e tivesse pior resistência mecânica que a cerâmica pura. Com o aumento de 25.000x foi possível confirmar que os NTCs sofreram algum problema durante a sinterização, sendo danificados e oxidados, desaparecendo em grande parte do compósito sinterizado.

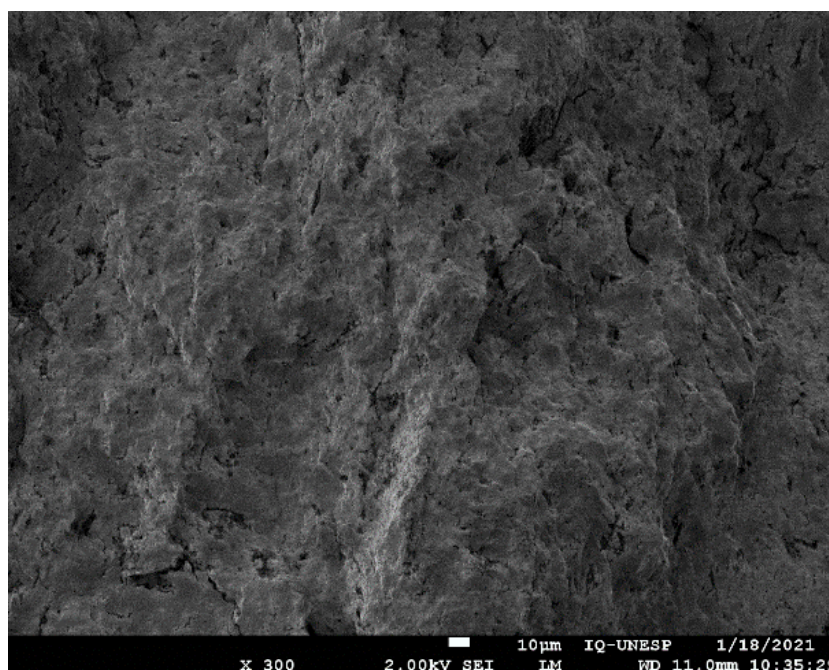
Figura 137: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z05 com aumento de 25.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

A segunda condição analisada foi a Z10, e a primeira imagem MEV com aumento de 300x está na Figura 137, já sendo possível observar a diferença de fratura em relação à Z00 com um relevo definido e que mostra que a fratura teve mecanismo diferente. Com este aumento não é possível observar os nanotubos, mas as regiões de vazios que indicam porosidade aparecem também nesta imagem e nesta condição de compósito. O diferente mecanismo de fratura se alia à maior resistência mecânica obtida na condição Z10, indicando que houve alguma influência da presença dos NTCs no compósito sinterizado.

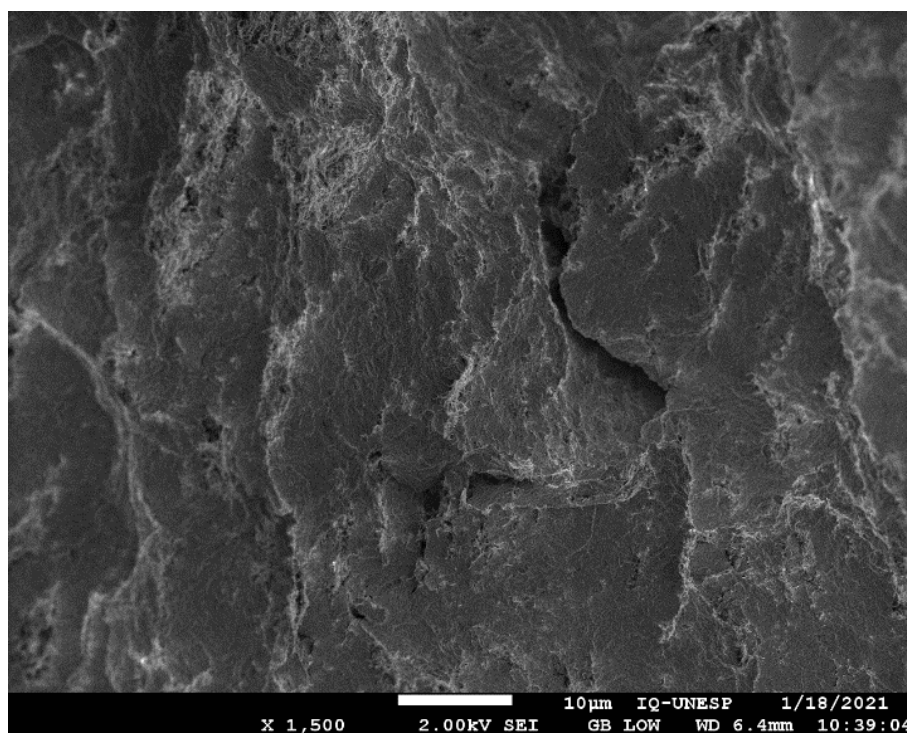
Figura 138: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z10 com aumento de 300x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 1.500x mostrado na Figura 138 já é possível observar regiões mais claras que indicam a presença dos NTCs mantidos após a sinterização, mas também são observadas com mais clareza regiões de ausência de material, que indicam porosidade. Na região central da imagem uma grande região sem material que indica uma grande porosidade dentro da amostra é observada, assim como outras pequenas áreas, porém, também podem ser regiões de arrancamento de material que estariam na outra face da fratura. Um bom indício é a da manutenção dos NTCs, diferente do observado em Z05 e também do diferente mecanismo de fratura observado neste aumento.

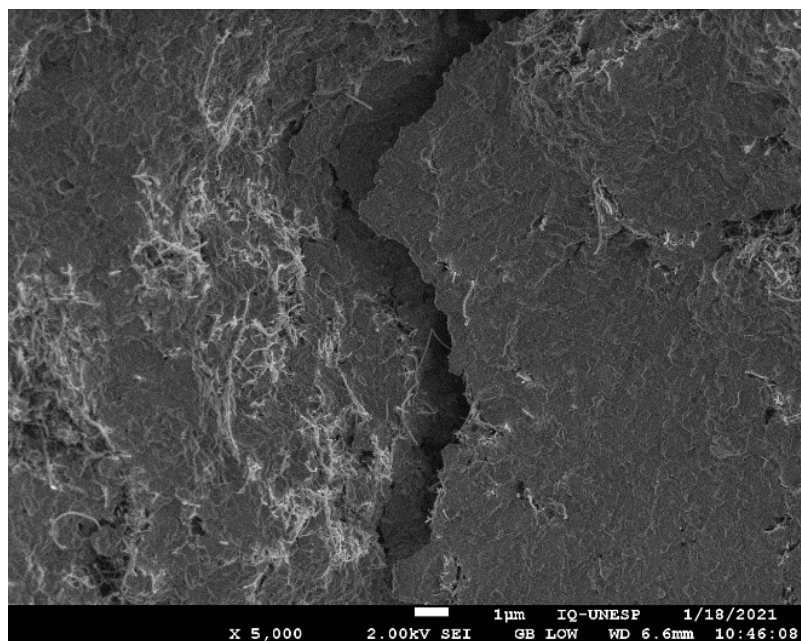
Figura 139: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z10 com aumento de 1.500x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Uma observação melhor dos NTCs mantidos após a sinterização está na Figura 139 com aumento de 5.000x, que aproxima na região de trinca maior mostrada na Figura 138 e mostra além dela a grande presença e uma razoável distribuição dos NTCs na matriz do compósito. A manutenção dos NTCs é importante e com a melhor resistência mecânica desta condição é possível afirmar que os NTCs tiveram influência direta nas propriedades do compósito ao ser comparado com a zircônia pura, com a distribuição dos NTCs sendo semelhante àquela encontrada na superfície de fratura da amostra a verde. Mesmo com o aparecimento de regiões com acúmulos de NTCs, essa condição teve uma melhora na resistência mecânica, indicando que regiões de acúmulos não devem ser em maioria na matriz cerâmica podendo indicar boa distribuição dos NTCs. Também na região central da Figura é possível observar um nanotubos entre duas áreas de fratura, podendo indicar até mesmo um mecanismo passivo de influência na propagação de trinca do processo de fratura do compósito.

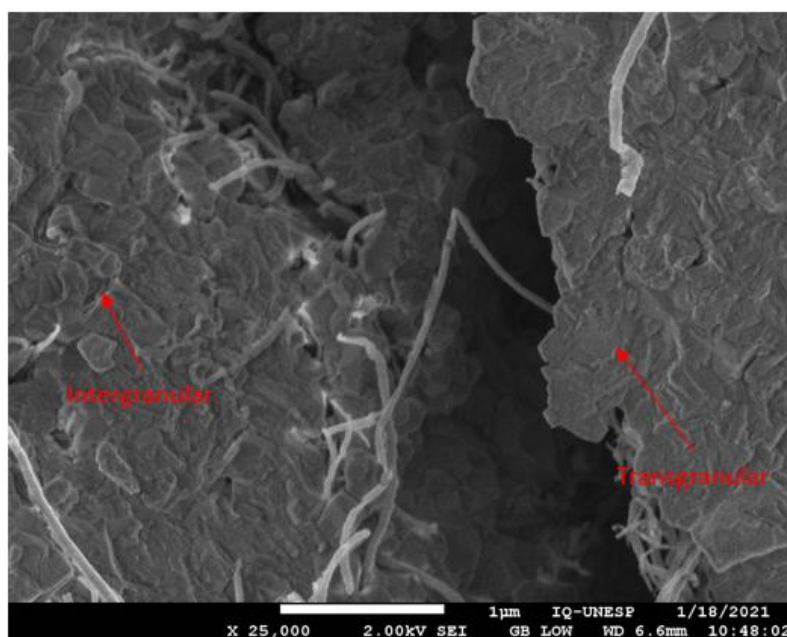
Figura 140: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z10 com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o último aumento utilizado, de 25.000x da Figura 140 é possível observar com detalhe um nanotubo colocado entre duas faces de uma trinca, evidenciando a manutenção da integridade do NTC. Outra observação da Figura é a do formato da fratura, sendo possível observar que há uma transição de diferentes mecanismos (intergranular e transgranular) e também de como os NTCs estão misturados com os grãos de zircônia, influenciando no processo de fratura do compósito.

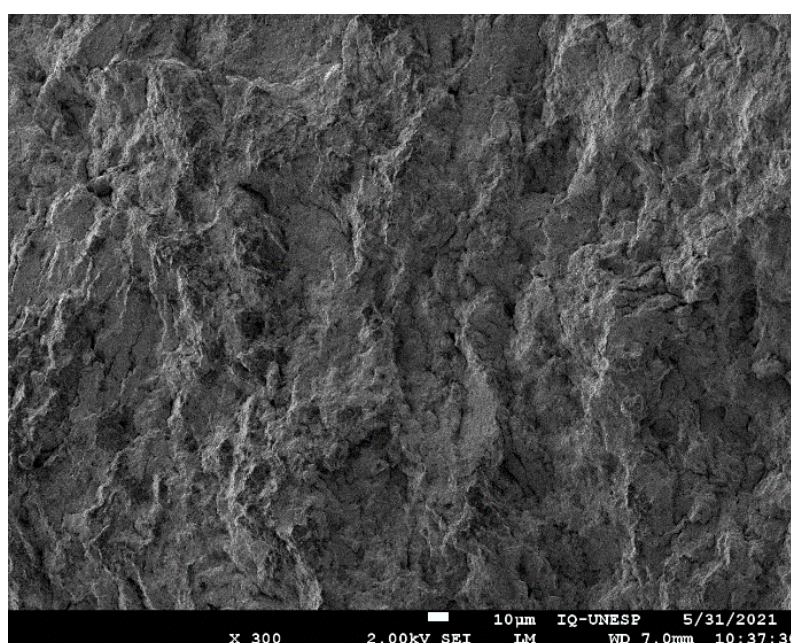
Figura 141: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z10 com aumento de 25.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Seguindo a avaliação fractográfica dos compósitos se deu a análise da condição Z15, iniciando com a imagem de 300x de aumento na Figura 141, em que a morfologia da fratura é semelhante à encontrada nos compósitos anteriores assim como os pontos escuros e de ausência de material indicando presença de porosidade na superfície de fratura. A presença de porosidade é pronunciada e provavelmente influenciou a resistência mecânica do compósito, que assim como na condição Z05 teve uma queda considerável da resistência mecânica, podendo também indicar que houve problema com perda de NTCs.

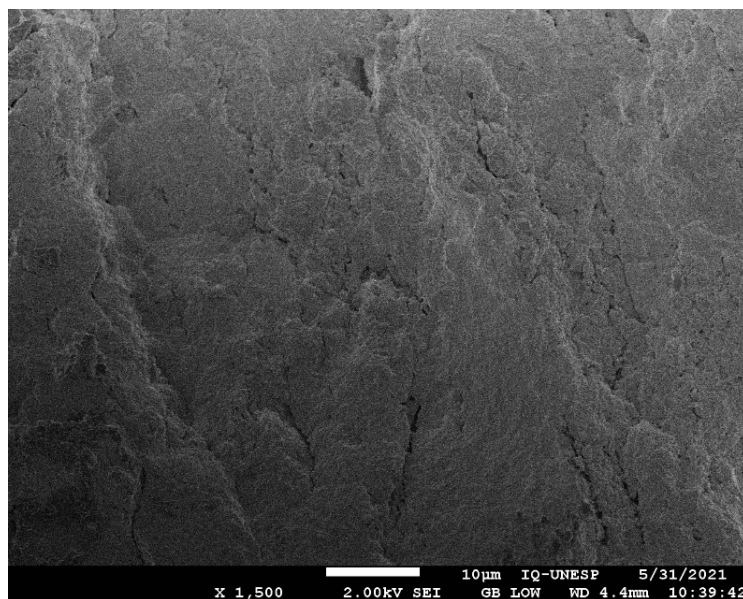
Figura 142: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z15 com aumento de 300x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 142 o aumento foi de 1.500x e mostra uma grande presença de porosidades, corroborando com a fragilidade encontrada nos ensaios de flexão 3 pontos da condição compósita. Ainda não é possível afirmar se os NTCs se mantiveram no compósito, porém, pela semelhança dos resultados com a condição Z05, indica que o mesmo problema pode ter ocorrido nesta condição, com perda e oxidação dos NTCs após a sinterização. Outro ponto é que nesta Figura a dimensão das porosidades é mais clara, indicando alta porosidade desta condição.

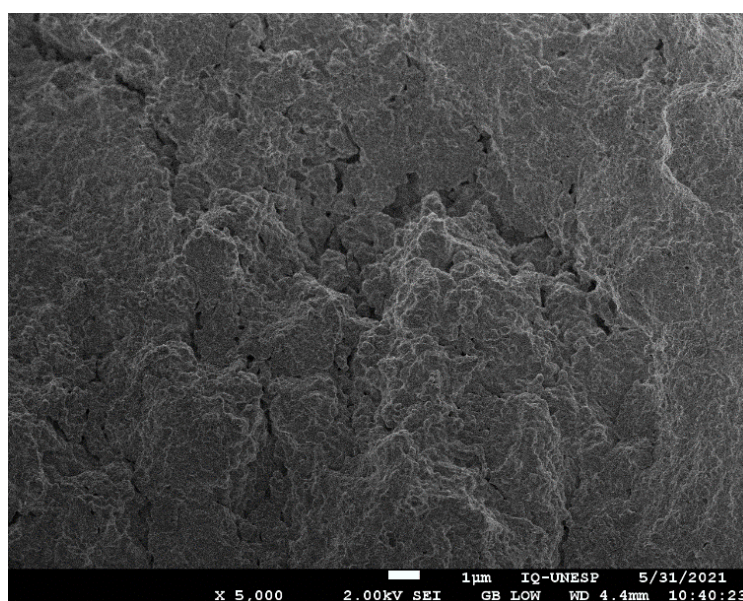
Figura 143: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z15 com aumento de 1.500x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 5.000x da Figura 143 fica evidente a ausência de NTCs, que provavelmente tiveram o mesmo problema da condição Z05, com oxidação e perda dos NTCs na matriz cerâmica, além de pontos que mostram presença de porosidade na superfície de fratura. Como a condição Z15 teve uma baixa resistência mecânica, essa ausência dos NTCs indica que essa oxidação dos NTCs gerou porosidades que fragilizaram a condição, indicando problemas no processo de sinterização. A varredura da superfície de fratura não indicou a presença de NTCs, mostrando que esta condição não teve uma produção satisfatória, perdendo os NTCs durante a sinterização.

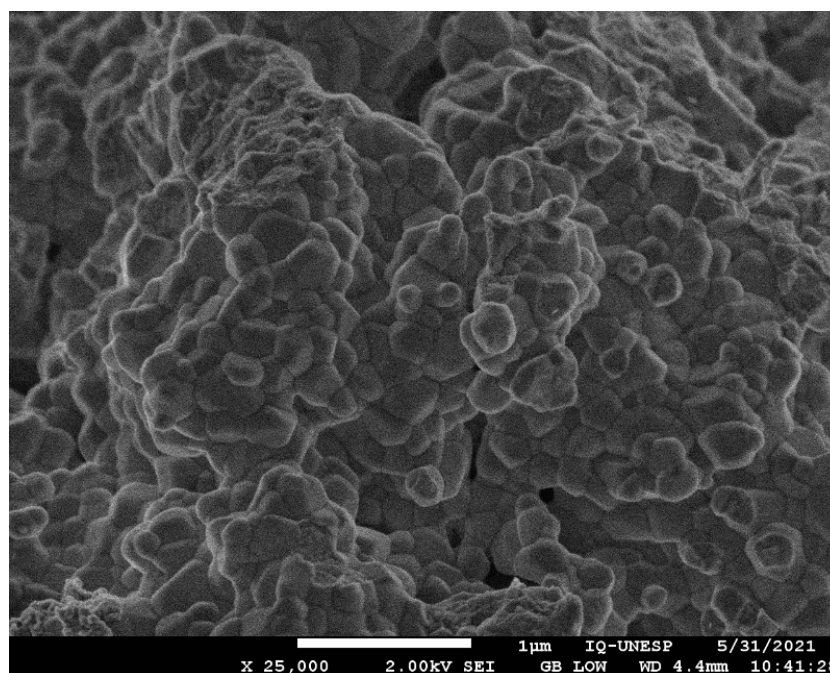
Figura 144: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z15 com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

A última imagem MEV da condição Z15, com 25.000x de aumento da Figura 144 apenas confirma a ausência dos NTCs, sem quase nenhum vestígio dos NTCs na matriz cerâmica, apenas alguns pontos que sugerem grãos de zircônia fraturados, sem a presença dos nanotubos. As imagens da condição Z15 não foram muito conclusivas, porém é possível afirmar que os NTCs não permaneceram após a sinterização, causando porosidade e fragilização do compósito, justificando suas baixas propriedades mecânicas.

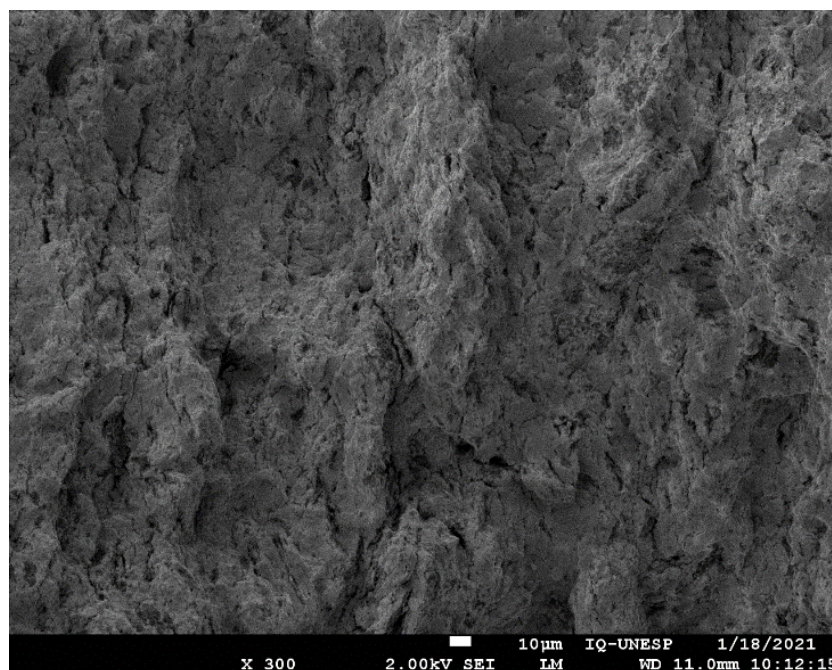
Figura 145: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z15 com aumento de 25.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

A última análise fractográfica foi a da condição Z20 e a primeira Figura 145, com aumento de 300x é possível observar a morfologia com bastante relevo da fratura, semelhante à das outras condições de compósitos, assim como a presença de diversas regiões escuras que sugerem ser porosidade. Ainda com esse aumento não é possível se visualizar os NTCs, porém a morfologia da superfície de fratura muito diferente da condição Z00 mostra que houve uma fratura diferente e portanto os NTCs devem ter sido mantidos nesta condição.

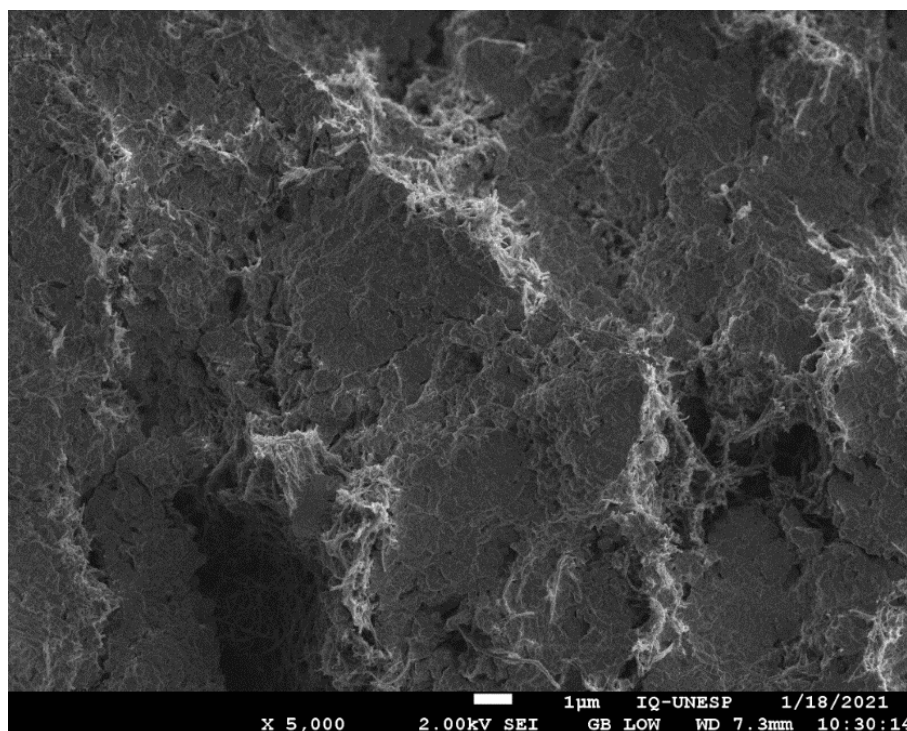
Figura 146: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z20 com aumento de 300x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com a imagem MEV de aumento 1.500x na Figura 146 já é possível observar regiões mais claras e que formam picos indicando regiões ricas de NTCs que indicam ser um dos mecanismos que formaram o relevo da fratura. Também são perceptíveis os tamanhos das porosidades presentes na condição e isso aliado à presença de regiões que sugerem acúmulo de NTCs, justifica a menor resistência mecânica do compósito ao ser comparado tanto com a condição pura (Z00) quanto a melhor condição compósita (Z10). Por ser a condição com maior quantidade de NTCs o acúmulo desses elementos se apresenta como uma desvantagem, fragilizando o compósito e também pode criar regiões de dificuldade de densificação da zircônia, já que os nanotubos criam uma região entre si de vazios de material que não deixam os grãos crescerem nas regiões que estão acumulados. Entretanto, o indício da presença de NTCs mesmo com o aumento de 1.500x é evidente, mostrando que não houve oxidação dos nanotubos durante a sinterização.

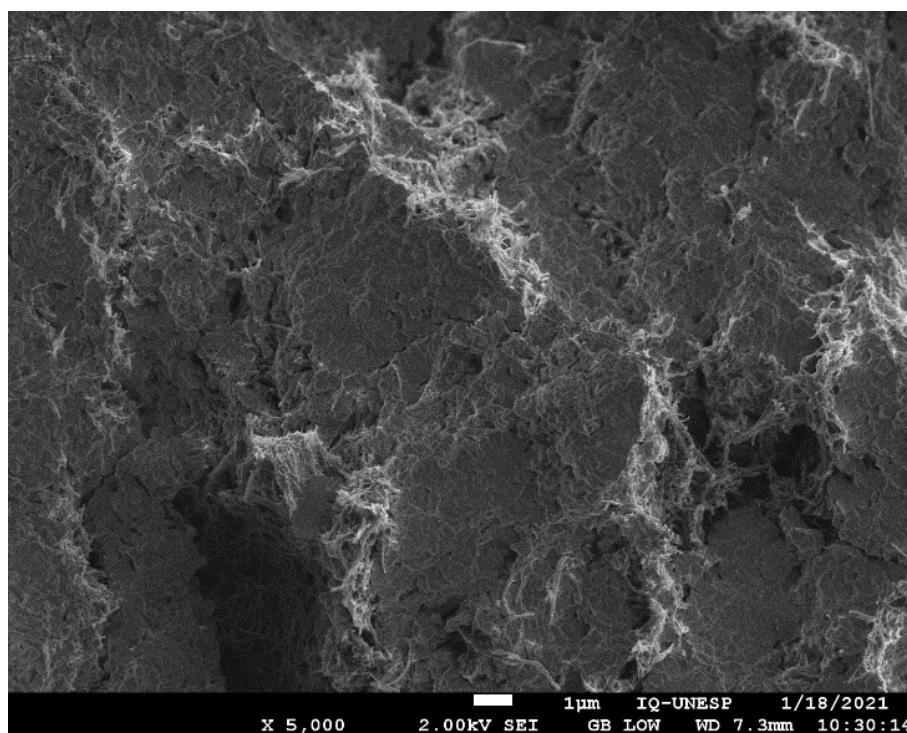
Figura 147: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z20 com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Com o aumento de 5.000x aplicado em uma região com alto acúmulo de NTCs da Figura 147 é possível observar regiões de alto acúmulo de NTCs, algo esperado ao se analisar o comportamento dos NTCs nas condições de menor quantidade, já que a natureza de se acumularem os NTCs já foi observada. Uma região de interesse, na parte inferior direita da Figura mostra o efeito do acúmulo de NTCs gerando o que se assemelha a um poro, já que a maneira que os nanotubos se acumularam formou uma região interna aos nanotubos com ausência de material, provavelmente causada pela dificuldade das partículas de zircônia adentrarem à região, criando um poro. Também na região inferior esquerda da Figura é possível observar o mesmo mecanismo de geração de porosidade, com a observação da região mostrando que houve dificuldade da densificação e crescimento de grão de zircônia nesta região específica de acúmulo de NTCs.

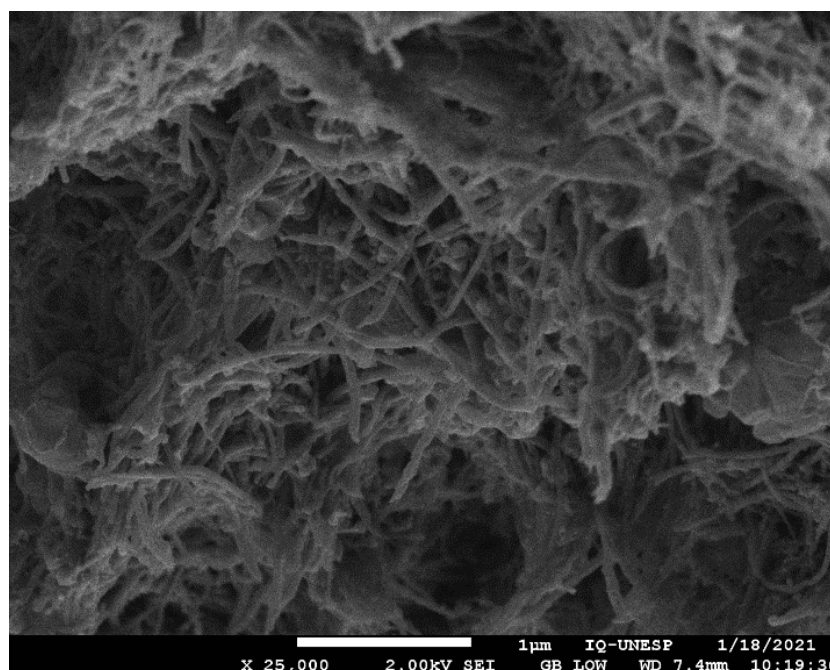
Figura 148: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z20 com aumento de 5.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para finalizar a análise fractográfica da condição Z20 uma imagem MEV com aumento de 25.000x foi realizada em uma região de acúmulo de NTCs, mostrando na Figura 148 como eles estão aglomerados e emaranhados, com pouca quantidade de zircônia na região. Estas regiões de acúmulo são uma preocupação em compósitos com NTCs, pois como discutido e mostrado por Duszová *et al.* (2008) e Reyes-Rojas *et al.* (2018) podem gerar pontos de fragilização e prejudicar as propriedades mecânicas dos compósitos.

Figura 149: Imagem MEV da superfície de fratura da condição Z20 com aumento de 25.000x.



Fonte: Dados do próprio autor.

Após a realização de todas as análises com imagens MEV dos compósitos e da cerâmica pura, foi possível observar primeiramente a grande influência dos NTCs no processo e nos mecanismos de fratura dos compósitos ao se comparar com a cerâmica de zircônia pura. Uma mudança na morfologia e aspecto da fratura foi observada principalmente nas condições Z10 e Z20 nas quais ocorreram evidências da permanência dos NTCs na matriz cerâmica, no caso de Z10, a boa distribuição corrobora com os bons resultados de resistência mecânica e módulo de elasticidade encontrados do compósito ao comparar com a zircônia pura.

No caso das condições Z05 e Z15, uma avaliação mais profunda da fractografia revelou que a fragilidade dos dois compósitos se deu principalmente pela oxidação e consequente perda dos NTCs na matriz cerâmica. Um problema provavelmente causado por contaminação da atmosfera controlada dos recipientes de sinterização por ar atmosférico, dando uma atmosfera interna enriquecida também com oxigênio, causando a oxidação dos NTCs. A fragilização observada na condição Z20 em relação às propriedades mecânicas pode ser explicada pelo grande acúmulo de NTCs observado, criando regiões de concentração de tensão assim como de aparecimento de porosidade. Estes acúmulos foram mais pronunciados e evidentes na condição Z20 mas são um problema recorrente dos compósitos, levantando a necessidade de se realizar um maior

controle do processo de mistura dos pós compósitos para uma melhor distribuição dos NTCs, posterior melhores sinterização e densificação para atingir melhores propriedades mecânicas.

Em síntese, é possível afirmar que os NTCs influenciaram diretamente tanto nas propriedades mecânicas dos compósitos quanto no seu comportamento à fratura, ficando evidente que os compósitos mudaram de comportamento, propriedades e mecanismos de fratura em relação à zircônia pura. Se garantida a manutenção dos NTCs na matriz cerâmica, influência direta tanto no processo de fratura quanto nas propriedades mecânicas acontecem, com melhores propriedades com 1,0% de NTCs em massa na matriz cerâmica. O processo de sinterização das amostras precisa também de uma atenção no controle da atmosfera, tendo em vista que duas condições apresentaram problemas com a atmosfera e NTCs foram perdidos, fragilizando as condições Z05 e Z15, mas, quando a sinterização não apresenta problemas, como no caso de Z10 principalmente, a influência e melhora nas propriedades mecânicas do compósito foi observada.

5. CONCLUSÕES

Com todas as atividades realizadas nesta tese e analisando os resultados é possível afirmar que a produção de um compósito de zircônia com nanotubos de carbono por métodos convencionais de sinterização foi bem-sucedida, conseguindo produzir compósitos com diferentes quantidades de NTCs na matriz cerâmica mesmo após o processo de sinterização. A produção dos compósitos foi satisfatória, com a garantia da manutenção dos NTCs mesmo após o processo de sinterização, com os NTCs tendo influência direta nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Mesmo com alguns casos de perda de NTCs causada por oxidação e devido a falta de vedação dos recipientes de sinterização, foi possível manter, quando bem vedados, os NTCs após a sinterização mostrando não só como eles se distribuem na matriz cerâmica mas também a sua tendência a se aglomerar, podendo causar fragilidade dos compósitos. É possível concluir então com base nos resultados da análise dos compósitos sinterizados que, com um bom controle de atmosfera os nanotubos de carbono são mantidos mesmo após a sinterização e também influenciam nas propriedades dos compósitos, diferenciando-os da zircônia e comprovando a hipótese levantada neste trabalho.

Em relação às propriedades mecânicas obtidas, uma melhora sensível foi observada para compósitos com 1,00% de NTCs em massa, porém uma fragilização foi encontrada para maiores quantidades, com uma queda considerável principalmente do módulo de elasticidade dos compósitos com mais de 1,00% de NTCs. Também é possível concluir que a medida de propriedades como o módulo de elasticidade é mais satisfatória em métodos dinâmicos ou não-destrutivos, provavelmente pela característica menos agressiva do método de medição (com impulsos ao invés de uma aplicação de cargas que aumenta gradativamente a uma velocidade relativamente alta de aplicação). Porém, uma análise mais profunda dos métodos de ensaios é necessária para se entender exatamente os diferentes valores obtidos.

Em relação à dureza dos compósitos, ficou evidente a influência de diminuição da dureza para os compósitos comparados com a zircônia pura, sendo que a presença dos NTCs a diminuiu conforme a quantidade deles aumentou na matriz cerâmica. A melhora na resistência mecânica principalmente com 1,00% em massa de NTCs mostra que a influência deles é direta nas propriedades mecânicas, assim como no processo de densificação do compósito, com os NTCs influenciando na densidade final e nas propriedades mecânicas dos compósitos em que se mantiveram os NTCs intactos.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização desta tese e das conclusões alcançadas, é possível indicar algumas sugestões de continuidade desta linha de pesquisa e abaixo estão os principais tópicos levantados e que merecem futuras pesquisas.

- Estudo da tenacificação da zircônia quando da adição de NTCs, realizando-se ensaios tanto via endentação quanto de tenacidade à fratura;
- Avaliação dos diferentes métodos de medição das propriedades mecânicas dos compósitos, em especial o Módulo de Elasticidade e suas medições entre ensaios destrutivos e não-destrutivos;
- Otimização do tempo e da potência do sonificador quando do processo de mistura dos pós dos compósitos;
- Otimização da secagem do solvente, visando alcançar um tempo ideal para garantir a eliminação de todo solvente dos pós compósitos sem a degradação dos NTCs;
- Estudo do processo de densificação tanto da zircônia quanto dos compósitos com NTCs de modo a otimizar o processo de sinterização, em especial a temperatura ótima de sinterização e;
- Avaliação de diferentes modos de obter uma atmosfera redutora, tendo em vista a alta reatividade dos NTCs com o ar atmosférico, principalmente oxidando-se na presença de oxigênio.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Muhammad; AHMAD, Jamil; MEHMOOD, Mazhar. Synthesis of Al₂O₃ whisker-reinforced yttria-stabilized-zirconia (YSZ) nanocomposites through in situ formation of alumina whiskers. **Ceramics International**, [s.l.], v. 37, n. 7, p.2621-2624, set. 2011. Elsevier BV.

ARENA, Antonio; PRETE, Francesca; RAMBALDI, Elisa; BIGNOZZI, Maria Chiara; MONACO, Carlo; FIORE, Adolfo di; CHEVALIER, Jérôme. Nanostructured Zirconia-Based Ceramics and Composites in Dentistry: a state-of-the-art review. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 1393, 29 set. 2019. MDPI AG.

ASTM INTERNATIONAL. **C373 – 18**: Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products. West Conshohocken, Pa: ASTM International, 2018. 7 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C1161 – 18**: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. West Conshohocken: Astm International, 2018. 19 p.

ASTM INTERNATIONAL. **C1259-15**: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration. West Conshohocken: Astm International, 2015.

ASTM INTERNATIONAL. **C1327-15**: Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. West Conshohocken: Astm International, 2019. 10 p.

BAO, Lei; LIU, Jingxiao; SHI, Fei; JIANG, Yanyan; LIU, Guishan. Preparation and characterization of TiO₂ and Si-doped octacalcium phosphate composite coatings on zirconia ceramics (Y-TZP) for dental implant applications. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 290, p. 48-52, jan.2014.Elsevier BV.

BOCH, Philippe; NIEPCE, Jean-Claude. **Ceramic Materials**: processes, properties and applications. Londres: Iste Ltd, 2001. 573 p.

CHEN, Fen; WU, Jia-min; WU, Huan-qi; CHEN, Ying; LI, Chen-hui; SHI, Yu-sheng. Microstructure and mechanical properties of 3Y-TZP dental ceramics fabricated by selective laser sintering combined with cold isostatic pressing. **International Journal Of Lightweight Materials And Manufacture**, [s.l.], v. 1, n. 4, p. 239-245, dez. 2018. Elsevier BV.

CHEVALIER, Jérôme; OLAGNON, Christian; FANTOZZI, Gilbert. Crack propagation and fatigue in zirconia-based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 525-530, abr. 1999. Elsevier BV.

CHEVALIER, Jérôme. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, [s.l.], v. 27, n. 4, p. 535-543, fev. 2006. Elsevier BV.

CHINTAPALLI, Ravi Kiran; MARRO, Fernando Garcia; MILSOM, Ben; REECE, Michael; ANGLADA, Marc. Processing and characterization of high-density zirconia-carbon nanotube composites. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 549, p. 50-59, jul. 2012. Elsevier BV.

CLAUSSEN, Nils; RUHLE, Manfred; HEUER, A.H.. **Science and Technology of Zirconia II**. 12. ed. Columbus: American Ceramic Society, 1984.

DATYE, Amit; WU, Kuang-Hsi; GOMES, George; MONROY, Viviana; LIN, Hua-Tay; VLEUGELS, Jozef; VANMEENSEL, Kim. Synthesis, microstructure and mechanical properties of Yttria Stabilized Zirconia (3YTZP) – Multi-Walled Nanotube (MWNTs) nanocomposite by direct in-situ growth of MWNTs on Zirconia particles. **Composites Science And Technology**, [S.L.], v. 70, n. 14, p. 2086-2092, nov. 2010. Elsevier BV.

DELLA BONA, Alvaro; PECHO, Oscar; ALESSANDRETTI, Rodrigo. Zirconia as a Dental Biomaterial. **Materials**, [S.L.], v. 8, n. 8, p. 4978-4991, 4 ago. 2015. MDPI AG.

DUSZOVÁ, Annamária; DUSZA, Ján; TOMÁLEK, Karol; BLUGAN, Gurdial; KUEBLER, Jakob. Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 28, n. 5, p. 1023-1027, jan. 2008. Elsevier BV.

FANG, Y.; ZHANG, Y.; HU, L.. Preparation of crystal-controlled Y-TZP/Al₂O₃ nanocomposites. **Materials Science-Poland**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 348-354, dez. 2012. Walter de Gruyter GmbH.

FERREIRA, Filipe V.; FRANCESCHI, Wesley; MENEZES, Beatriz R.C.; BIAGIONI, Audrey F.; COUTINHO, Aparecido R.; CIVIDANES, Luciana S.. Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes. **Carbon-Based Nanofillers And Their Rubber Nanocomposites**, [S.L.], p. 1-45, 2019. Elsevier.

FIOCCHI, Arthur Alves. **Ciência e tecnologia da manufatura de ultraprecisão de cerâmicas avançadas: Lapidorretificação Ud de superfícies planas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria**. 2014. 327 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

FORTULAN, C. A.; PEDROSO, M. P. G.; PENAZZI, L. A.; PURQUERIO, B. M.. Prensa isostática de vasos gêmeos: projeto. **Cerâmica**, [S.L.], v. 60, n. 354, p. 199-204, jun. 2014. FapUNIFESP (SciELO).

GALLARDO-LÓPEZ, Angela; MORALES-RODRÍGUEZ, Ana; VEGA-PADILLO, J.; POYATO, Rosalía; MUÑOZ, A.; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, Arturo. Enhanced carbon nanotube dispersion in 3YTZP/SWNTs composites and its effect on room temperature mechanical and electrical properties. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 682, p. 70-79, out. 2016. Elsevier BV.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GARMENDIA, Nere; SANTACRUZ, Isabel; MORENO, Rodrigo; OBIETA, Isabel. Slip casting of nanozirconia/MWCNT composites using a heterocoagulation process. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 29, n. 10, p. 1939-1945, jul. 2009. Elsevier BV.

GARMENDIA, Nere; SANTACRUZ, Isabel; MORENO, Rodrigo; OBIETA, Isabel. Zirconia-MWCNT nanocomposites for biomedical applications obtained by colloidal processing. **Journal Of Materials Science: Materials in Medicine**, [S.L.], v. 21, n. 5, p. 1445-1451, 17 fev. 2010. Springer Science and Business Media LLC.

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic Steel? **Nature**, [s.l.], v. 258, n. 5537, p. 253-257, dez. 1975.

GREEN, David J.; HANNINK, R.H.; SWAIN, M.V. **Transformation Toughening of Ceramics**. Boca Raton: Crc Press, 1989.

GUAZZATO, Massimiliano; ALBAKRY, Mohammad; RINGER, Simon P; SWAIN, Michael V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. **Dental Materials**, [S.L.], v. 20, n. 5, p. 449-456, jun. 2004. Elsevier BV.

GUPTA, T. K.; BECHTOLD, J. H.; KUZNICKI, R. C.; CADOFF, L. H.; ROSSING, B. R.. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 12, n. 12, p. 2421-2426, dez. 1977. Springer Science and Business Media LLC.

GUPTA, T. K.; LANGE, F. F.; BECHTOLD, J. H.. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 13, n. 7, p. 1464-1470, jul. 1978. Springer Science and Business Media LLC.

HABERKO, K.; PAMPUCH, R.. Influence of Yttria content on phase composition and mechanical properties of Y-PSZ. **Ceramics International**, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 8-12, jan. 1983. Elsevier BV.

HANNINK, Richard H. J.; KELLY, Patrick M.; MUDDLE, Barry C.. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal Of The American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 461-487, 21 dez. 2000. Wiley.

HASSAN, Rubia; NISAR, Ambreen; ARIHARAN, S.; ALAM, Fahad; KUMAR, Anil; BALANI, Kantesh. Multi-functionality of carbon nanotubes reinforced 3 mol% yttria stabilized zirconia structural biocomposites. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 704, p. 329-343, set. 2017. Elsevier BV.

HEUER, A. H.. Transformation toughening in ZrO₂-containing ceramics. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 70, n. 10, p. 689-698, out. 1987.

HEUER, A. H.; CLAUSSEN, N.; KRIVEN, W.m.; RUHLE, M.. Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 65, n. 12, p. 642-650, dez. 1982. Wiley.

IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, [S.L.], v. 354, n. 6348, p. 56-58, nov. 1991. Springer Science and Business Media LLC.

INAM, Fawad; YAN, Haixue; REECE, Michael J; PEIJS, Ton. Dimethylformamide: an effective dispersant for making ceramic-carbon nanotube composites. **Nanotechnology**, [S.L.], v. 19, n. 19, p. 195710, 8 abr. 2008. IOP Publishing.

LAMNINI, Soukaina; BALÁZSI, Csaba; BALÁZSI, Katalin. Wear mechanism of spark plasma sintered MWCNTs reinforced zirconia composites under dry sliding conditions. **Wear**, [S.L.], v. 430-431, p. 280-289, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2019.05.020>.

LIU, Jian; GUO, Hengkai; SU, Ying; WANG, Libo; WEI, Liao; YANG, Gang; YANG, Yi; JIANG, Kyle. Spark plasma sintering of graphene platelet reinforced zirconia composites with improved mechanical performance. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 688, p. 70-75, mar. 2017. Elsevier BV.

KASPERSKI, A.; WEIBEL, A.; ALKATTAN, D.; ESTOURNÈS, C.; LAURENT, Ch.; PEIGNEY, A.. Double-walled carbon nanotube/zirconia composites: preparation by spark plasma sintering, electrical conductivity and mechanical properties. **Ceramics International**, [S.L.], v. 41, n. 10, p. 13731-13738, dez. 2015. Elsevier BV.

KELLY, J ; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dental Materials**, [s.l.], v. 24, n. 3, p. 289-298, mar. 2008. Elsevier BV.

MA, R. Z.; WU, J.; WEI, B. Q.; LIANG, J.; WU, D. H.. Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 33, n. 21, p. 5243-5246, 1998. Springer Science and Business Media LLC.

MANICONE, Paolo Francesco; IOMMETTI, Pierfrancesco Rossi; RAFFAELLI, Luca. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. **Journal Of Dentistry**, S.l., v. 7, n. 35, p.819-826, jul. 2007.

MAZAHERI, Mehdi; MARI, Daniele; SCHALLER, Robert; BONNEFONT, Guillaume; FANTOZZI, Gilbert. Processing of yttria stabilized zirconia reinforced with multi-walled carbon nanotubes with attractive mechanical properties. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 31, n. 14, p. 2691-2698, nov. 2011. Elsevier BV.

MAZAHERI, Mehdi; MARI, Daniele; HESABI, Zohreh Razavi; SCHALLER, Robert; FANTOZZI, Gilbert. Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: outstanding mechanical properties in a wide range of temperature. **Composites Science And Technology**, [S.L.], v. 71, n. 7, p. 939-945, maio 2011. Elsevier BV.

MELK, Latifa; ROVIRA, Joan Josep Roa; ANTTI, Marta-Lena; ANGLADA, Marc. Coefficient of friction and wear resistance of zirconia-MWCNTs composites. **Ceramics International**, [S.L.], v. 41, n. 1, p. 459-468, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.092>.

MILSOM, Ben; PORWAL, Harshit; VIOLA, Giuseppe; GAO, Zhipeng; REECE, Micheal J.. Understanding and quantification of grain growth mechanism in ZrO₂-carbon nanotube composites. **Materials & Design**, [S.L.], v. 133, p. 325-331, nov. 2017. Elsevier BV.

MINITAB. **O que é ANOVA?** 2019. Disponível em: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/supporting-topics/basics/what-is-anova/>. Acesso em: 04 jun. 2021.

MOHAPATRA, Pratyasha; RAWAT, Siddharth; MAHATO, Neelima; BALANI, Kantesh. Restriction of Phase Transformation in Carbon Nanotube-Reinforced Yttria-Stabilized Zirconia. **Metallurgical And Materials Transactions A**, [S.L.], v. 46, n. 7, p. 2965-2974, 21 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC.

NETTLESHIP, Ian; STEVENS, Ronald N.. Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) - A Review. **International Journal Of High Technology Ceramics**, Leeds, v. 1, n. 3, p.1-32, jan,1987.

NAVARRO, M. et al. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of The Royal Society Interface**, Londres, v. 5, n. 2008, p.1137-1158, jun. 2008.

NEVAREZ-RASCON, Alfredo; AGUILAR-ELGUEZABAL, Alfredo; ORRANTIA, Erasmo; BOCANEGRA-BERNAL, Miguel H.. Al₂O₃(w)-Al₂O₃(n)-ZrO₂ (TZ-3Y)_n multi-scale nanocomposite: an alternative for different dental applications?. **Acta Biomaterialia**, [S.L.], v.6, n. 2, p. 563-570, fev. 2010. Elsevier BV.

NEVAREZ-RASCON, Alfredo; AGUILAR-ELGUEZABAL, Alfredo; ORRANTIA, Erasmo; BOCANEGRA-BERNAL, Miguel H.. Compressive strength, hardness and fracture toughness of Al₂O₃ whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: weibull analysis. **International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials**, [S.L.], v. 29, n. 3, p. 333-340, maio 2011. Elsevier BV.

PATEL, Nitesh R.; GOHIL, Piyush P.. A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance. **International Journal Of Emerging Technology And Advanced Engineering**, New Delhi, v. 4, n. 2, p.91-101, abr. 2012.

PICONI, C.; MACCAURO, G.. Review: Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, New York, v. 12, n. 20, p.1-25, dez. 1999.

POYATO, R.; MORALES-RODRÍGUEZ, A.; GUTIÉRREZ-MORA, F.; MUÑOZ, A.; GALLARDO-LÓPEZ, Á.. Effect of acid-treatment and colloidal-processing conditions on the room temperature mechanical and electrical properties of 3YTZP/MWNT ceramic nanocomposites. **Ceramics International**, [S.L.], v. 43, n. 18, p. 16560-16568, dez. 2017. Elsevier BV.

PRASEK, Jan; DRBOHLAVOVA, Jana; CHOMOUCKA, Jana; HUBALEK, Jaromir; JASEK, Ondrej; ADAM, Vojtech; KIZEK, Rene. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. **Journal Of Materials Chemistry**, [S.L.], v. 21, n. 40, p. 15872, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC).

REYES-ROJAS, A.; DOMINGUEZ-RIOS, C.; GARCIA-REYES, A.; AGUILAR-ELGUEZABAL, A.; BOCANEGRA-BERNAL, M. H. Sintering of carbon nanotube-reinforced zirconia-toughened alumina composites prepared by uniaxial pressing and cold isostatic pressing. **Materials Research Express**, [S.L.], v. 5, n. 10, p. 105602, 24 ago. 2018. IOP Publishing.

SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. **Journal of Materials Science**, [S.L.], v. 10, n. 9, p. 1527-1535. set. 1975.

SUN, Jing; GAO, Lian; IWASA, Mikio; NAKAYAMA, Tadachika; NIIHARA, Koichi. Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites. **Ceramics International**, [S.L.], v. 31,n.8, p.1131-1134, jan.2005. Elsevier BV.

SWAIN, M. V.; ROSE, L. R. F.. Strength Limitations of Transformation-Toughened Zirconia Alloys. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 69, n. 7, p. 511-518, jul. 1986. Wiley.

THOSTENSON, Erik T; REN, Zhifeng; CHOU, Tsu-Wei. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science And Technology**, [S.L.], v. 61, n. 13, p. 1899-1912, out. 2001. Elsevier BV.

VIGOLO, Brigitte; PÉNICAUD, Alain; COULON, Claude; SAUDER, Cédric; PAILLER, René; JOURNET, Catherine; BERNIER, Patrick; POULIN, Philippe. Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes. **Science**, [S.L.], v. 290, n. 5495, p. 1331-1334, 17 nov. 2000.

YI, Jian; WANG, Ting; XIE, Zhipeng; XUE, Weijiang. Zirconia-based nanocomposite toughened by functionalized multi-wall carbon nanotubes. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 581, p. 452-458, dez. 2013. Elsevier BV.

ZAHEDI, A.M.; GONZALEZ-JULIAN, J.; MAZAHARI, M.; JAVADPOUR, J.; REZAIE, H.R.; GUILLON, O.. Field-assisted/spark plasma sintering behavior of CNT-reinforced zirconia composites: a comparative study between model and experiments. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 35, n. 15, p. 4241-4249, dez. 2015. Elsevier BV.