

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS
LAMINARES À BASE DE ALUMINA E ZIRCÔNIA**

Rafael Vieira Camerini

Tese de doutorado

Porto Alegre, dezembro de 2013

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS
LAMINARES À BASE DE ALUMINA E ZIRCÔNIA**

Rafael Vieira Camerini

Tese realizada sob a orientação da Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto e coorientação do Prof. Dr. Altair Sória Pereira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2013

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha mãe Maria Lúcia, ao meu pai Paulo e à minha madrinha Lúcia. Estes que, além de serem os principais responsáveis pela minha formação, são meus maiores apoiadores sempre.

AGRADECIMENTOS

Foram muitas as contribuições que recebi de pessoas que deram importantes sugestões e suporte técnico no decorrer deste trabalho. Mas também houve quem, sem se preocupar diretamente com o estudo em si, tenha acabado por contribuir decisivamente para o seu andamento. Quero, aqui, deixar meus sinceros agradecimentos:

Ao meu primo Alessandro Camerini e aos meus amigos Sandro Bonotto e Diego Camargo, pelos momentos de descontração, mas também pelos tantos momentos de reflexão.

À Roberta Zanona, pelo carinho e companheirismo.

Aos meus pais e irmãos. Penso em vocês todos os dias.

À minha madrinha Lúcia pela constante preocupação em me ajudar.

Aos meus caríssimos orientadores, Dra. Naira Maria Balzaretto e Dr. Altair Soria Pereira, que propiciaram o ambiente necessário não só para que esse trabalho fosse realizado, mas principalmente para que uma semente de empreendedorismo germinasse e se tornasse uma empresa de base tecnológica atuante.

À minha sócia Liciane Bertol, que deu apoio fundamental na etapa final desse trabalho, além do suporte inestimável nas coisas da nossa empresa enquanto eu me dedicava a escrever.

Ao meu amigo e ex-sócio Rodrigo Buchfink, que, especialmente na etapa inicial desse trabalho, ajudou a manter o clima mais descontraído e leve.

Aos engenheiros Felipe Vogt e Daniel Pereira, que participaram intensamente de diversas etapas desse trabalho e se integraram em projetos de pesquisa da Jomon Cerâmicas Avançadas.

Ao engenheiro Felipe Luz, pelo valioso auxílio nas simulações computacionais.

À Dra. Janete Zorzi da UCS e ao Dr. Marcos Vasconcelos da UFRGS pelo auxílio nos testes instrumentados de dureza.

Aos órgãos financiadores CNPQ, CAPES, FINEP e FAPERGS. A todos que de alguma forma ajudaram a viabilizar este trabalho.

LISTA DE TRABALHOS

Artigos Publicados:

Camerini, Rafael Vieira; de Souza, Rodrigo Buchfink; de Carli, Felipe; Pereira, A. S.; Balzaretti, N. M. Ball cratering test on ductile materials. Wear (Lausanne), v. 271, p. 770-774, 2011.

Camerini, Rafael Vieira; de Souza, Rodrigo Buchfink; Rodrigues, R. I.; Camerini, C. S.; Balzaretti, Naira Maria; Pereira, A. S. Proteção Contra o Desgaste – Por Que Usar Materiais Cerâmicos?. Cerâmica Industrial, v. 18, p. 42, 2013.

Artigos aceitos para publicação:

Pereira, D. ; Biasibetti, G. R. S. ; Camerini, Rafael Vieira ; Pereira, A. S. Sintering of mullite by different methods. Materials and Manufacturing Processes, 2013.

Trabalhos completos publicados em anais de congresso:

Souza, Ricson Rocha; Camerini, Rafael Vieira; Oliveira, Ricardo Vinicius Bof. Ceramic Injection Molding of Blasting Nozzles with High Wear Resistance. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011.

Orientações e supervisões:

Guilherme Costi Sgiers. O efeito da variação de dispersante na composição da suspensão de zircônia parcialmente estabilizada com ítria.

2013. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Orientador: João Henrique Z. dos Santos. Coorientador: Rafael Vieira Camerini.

Felipe Vogt. Avaliação da relação custo/benefício da adição de MgO na sinterização de alumina. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Orientador: Altair Soria Pereira. Coorientador: Rafael Vieira Camerini.

Guilherme Roberto Dos Santos Biasibetti. Estudo Frente ao Choque Térmico de Cerâmicas Avançadas. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Orientador: Altair Soria Pereira. Coorientador: Rafael Vieira Camerini.

Daniel Pereira. Estudo de Diferentes Rotas de Obtenção de Mulita. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Orientador: Altair Soria Pereira. Coorientador: Rafael Vieira Camerini.

Cursos e palestras ministradas:

Correlação Entre Aspectos Microestruturais e Propriedades Mecânicas de Cerâmicas Avançadas. Curso de curta duração ministrado no XII Congresso de Estudantes de Ciências e Engenharia de Materiais do MERCOSUL, CECEMM. Porto Alegre– 8 horas – julho/2010

Oportunidades para a indústria de base tecnológica no país – VI Simpósio Brasileiro de Engenharia Física – Porto Alegre – novembro/2010

Participação em projetos de inovação:

Pappe-Inova PE-RS 2010, Jomon Cerâmicas Avançadas

Entidades financiadoras: FINEP e SEBRAE-RS

Título: Desenvolvimento de sistemas de contato de alta performance para PIG (Pipeline Inspection Gauge); Autor do projeto: Rafael Vieira Camerini

Pappe-Inova PE-RS 2009, Jomon Cerâmicas Avançadas

Entidade financiadora: FINEP

Título: Desenvolvimento de material conjugado de alto desempenho composto por um elastômero poliuretânico e cerâmicas avançadas; Autor do projeto: Rafael Vieira Camerini

Participação em congressos:

International Conference on Advanced Materials (ICAM). Correlation between abrasive wear and microstructure of zirconia and alumina. 2009.

Pedidos de patente:

Camerini R. V.; Bertol L. S.; “Aperfeiçoamento em Sondas de Inspeção de Dutos de Petróleo e Derivados”; Pedido de patente PI102012018532-6, 2012.

Sumário

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS.....	4
LISTA DE TRABALHOS	6
RESUMO.....	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. ALUMINA (Al_2O_3)	15
2.2. ZIRCÔNIA (ZrO_2)	18
2.3. ALUMINA-ZIRCÔNIA (ZTA).....	22
2.4. PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS AVANÇADAS	26
2.5. TÉCNICA DE COLAGEM DE BARBOTINA.....	29
2.6. TRATAMENTOS TÉRMICOS	33
2.7. COMPÓSITOS LAMINARES - ESTADO DA ARTE.....	35
3. METODOLOGIA	45
3.1. ENSAIOS DE FLEXÃO A QUATRO PONTOS	48
3.2. MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA DO RUBI.....	48
3.3. TESTES INSTRUMENTADOS DE DUREZA.....	50
3.4. SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS	51
3.5. MEDIDAS DE DUREZA VICKERS	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. ESTUDOS E CARACTERIZAÇÕES PRELIMINARES	55
4.2. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	63
4.3. ENSAIO DE FLEXÃO	64

4.4. TESTES INSTRUMENTADOS DE DUREZA.....	66
4.5. SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS	69
4.6. MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA DO RUBI.....	74
4.7. ANÁLISE DAS IMPRESSÕES DE DUREZA	76
4.8. ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA.....	81
4.9. DISCUSSÃO INTEGRADA DOS RESULTADOS	83
5. CONCLUSÕES.....	86
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
7. BIBLIOGRAFIA.....	89

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas estruturas cerâmicas laminares formadas por lamelas de alumina de alta pureza e lamelas do compósito alumina/zircônia parcialmente estabilizada. Estas estruturas foram conformadas por colagem de barbotina sequencial. Nas lamelas constituídas pelo compósito alumina/zircônia foi investigado o efeito do teor de zircônia parcialmente estabilizada nas propriedades do compósito laminar. Depois de dominada a técnica de produção dos compósitos, as propriedades mecânicas destas cerâmicas foram caracterizadas e otimizadas. Foi verificada a influência da espessura relativa entre as camadas no campo de tensões residuais formado.

Um estudo sistemático foi desenvolvido para relacionar as propriedades mecânicas dos compósitos laminares com mecanismos microscópicos existentes neste tipo de cerâmicas. Neste estudo foram realizados testes instrumentados de dureza, ensaios de flexão, medidas de fluorescência de rubi para avaliação do nível de tensionamento interno, ensaios de dureza, análises por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica, e simulações computacionais por elementos finitos.

Os resultados mostraram que, além da influência da espessura relativa entre as lâminas, há uma forte influência da razão de aspecto ($RA=L/d$, onde L é a largura da lâmina e d seu comprimento).

ABSTRACT

In this study, laminar ceramic structures formed by layers of high purity alumina and alumina/partially stabilized zirconia composite layers were investigated. These structures were formed by sequential slip casting. In the alumina/zirconia layers it was investigated the effect of partially stabilized zirconia content on the composite properties. After mastering the experimental technique to produce the laminar ceramic composites, their mechanical properties were characterized and optimized. The influence of the thickness of adjacent layers on the residual stress fields formed was investigated.

A systematic study was settled to correlate the mechanical properties of laminar composites with microscopic mechanisms peculiar of this type of ceramics. The samples were characterized by hardness instrumented tests (HIT), bending tests, fluorescence measurements, hardness tests, scanning electron microscopy and optical microscopy, and computational simulations using finite elements.

The results showed that, besides the influence of the relative thickness between the layers there was a strong influence of the aspect ratio ($AR = W / d$, where W is the width of the layer and d its length).

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas avançadas se destacam por serem produzidas a partir de matérias primas de elevada pureza e de processos rigorosamente controlados, conferindo-lhes microestrutura e propriedades diferenciadas para uma série de aplicações tecnológicas [1]. Entretanto, um dos maiores problemas enfrentados em aplicações estruturais de materiais cerâmicos é o comportamento naturalmente frágil desses materiais. As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos são fortemente influenciadas pelas fortes ligações interatômicas iônicas e/ou covalentes, que prevalecem nesses materiais. Mecanismos de deslizamento de planos cristalinos, que possibilitam a deformação plástica em materiais metálicos, são relativamente escassos nas cerâmicas e a falha pode ocorrer com pequena deformação plástica [2]. Os exigentes requisitos de projetos aplicados implicam limitações potenciais para a utilização de materiais cerâmicos devidas a essa fragilidade inerente. Como a presença de defeitos em materiais cerâmicos é, na maioria dos casos, inevitável, a busca por projetos de materiais cerâmicos com maior tolerância à falha tem sido o foco de muitas pesquisas nas últimas décadas.

Uma possível solução tecnológica para este problema é o desenvolvimento de materiais conjugados do tipo cerâmica/metal ou cerâmica – polímero. Um exemplo deste tipo de solução é o uso de conjugados de alumina e polímeros em sondas de inspeção de dutos de petróleo [3]. Outro exemplo é o desenvolvimento de placas de proteção balística [4].

Nos últimos anos, o estudo de compósitos cerâmica/cerâmica vem sendo aprofundado e estruturas laminares têm sido produzidas por colagem de fita, deposição eletroforética, colagem de barbotina sequencial, além de diversas variações de técnicas coloidais [5]. Estas estruturas apresentam diferentes mecanismos de dispersão da energia das trincas que ainda não são completamente entendidos. Delaminação e deflexão/bifurcação de trincas na interface e no interior das lamelas são alguns dos mecanismos que acabariam por aumentar a tenacidade à fratura do compósito cerâmico [6][7][8]. Existem

diversos exemplos de arquiteturas laminares naturais, tais como a configuração microestrutural da madrepérola ou a estrutura dos dentes [9].

Em estruturas cerâmicas laminares sintéticas o efeito sinérgico resultante da sobreposição de camadas permitiria a manipulação das propriedades do material compósito [5] - [15].

O estudo sobre os mecanismos responsáveis pelo aumento da tenacidade em compósitos cerâmicos ainda é inconclusivo. O presente trabalho busca investigar esses mecanismos em compósitos de alumina e zircônia. Para isso, foram estudadas estruturas cerâmicas laminares compostas por lamelas de alumina de alta pureza e lamelas do compósito alumina – zircônia parcialmente estabilizada. Foram avaliadas diferentes arquiteturas de compósitos laminares com diferentes concentrações de zircônia nas lamelas de alumina-zircônia. Os mecanismos de aumento de tenacidade foram analisados e um novo mecanismo foi sugerido.

No próximo capítulo serão apresentados os materiais cerâmicos utilizados neste trabalho (alumina, zircônia e compósitos de alumina – zircônia). Serão abordadas as principais características, propriedades, processo de fabricação e aplicações desses materiais. Também serão apresentadas no próximo capítulo as características da técnica de conformação e do tipo de tratamento térmico utilizados. Em seguida, será apresentado o estado da arte dos compósitos laminares, dando ênfase aos avanços feitos na área de compósitos laminares constituídos de alumina e zircônia.

No capítulo 3 serão apresentadas de forma sucinta as técnicas analíticas e ensaios, bem como o método de simulação utilizado no decorrer deste estudo.

No capítulo 4 serão abordados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho para cada técnica de análise utilizada, sendo que ao final deste capítulo será feita uma discussão integrada, na qual os resultados serão compilados e relacionados entre si e com os resultados existentes na literatura. O quinto capítulo contém o apanhado de conclusões do presente estudo e o sexto capítulo contém sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As cerâmicas avançadas são produzidas a partir de matérias primas de natureza sintética, de alta pureza e através do controle rigoroso de todas as etapas do processo, desde a produção do pó até a peça final. A seguir, serão abordadas as características particulares dos materiais cerâmicos utilizados neste trabalho.

2.1. ALUMINA (Al_2O_3)

O óxido de alumínio (Al_2O_3) ou alumina é um dos representantes de maior destaque do grupo dos materiais cerâmicos de alto desempenho. Isso porque, além de apresentar propriedades favoráveis, tais como alta dureza, estabilidade térmica, resistência ao desgaste e inércia química este é um material cerâmico abundante e de custo relativamente baixo quando comparado a outras matérias primas cerâmicas especiais [2]. Essas características fazem da alumina um dos materiais cerâmicos especiais de maior aplicação na atualidade.

A principal matéria-prima para a obtenção da alumina é a bauxita. O Processo Bayer (Figura 1), que consiste em digestão da bauxita em soda cáustica seguida de precipitação de hidróxido de alumínio, é a rota preferencialmente utilizada na obtenção de alumina comercial [16][17]. Graças ao uso de soda cáustica (NaOH) no processo, a principal impureza da alumina comercial é o óxido de sódio. As aluminas calcinadas são divididas em alta soda, média soda e baixa soda devido a essa contaminação. O maior inconveniente deste processo é o seu resíduo, conhecido como lama vermelha. A lama vermelha é um resíduo insolúvel de elevada alcalinidade gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer e que não pode ser descartado sem tratamento, sendo normalmente disposto em lagoas projetadas especialmente para este fim [17].

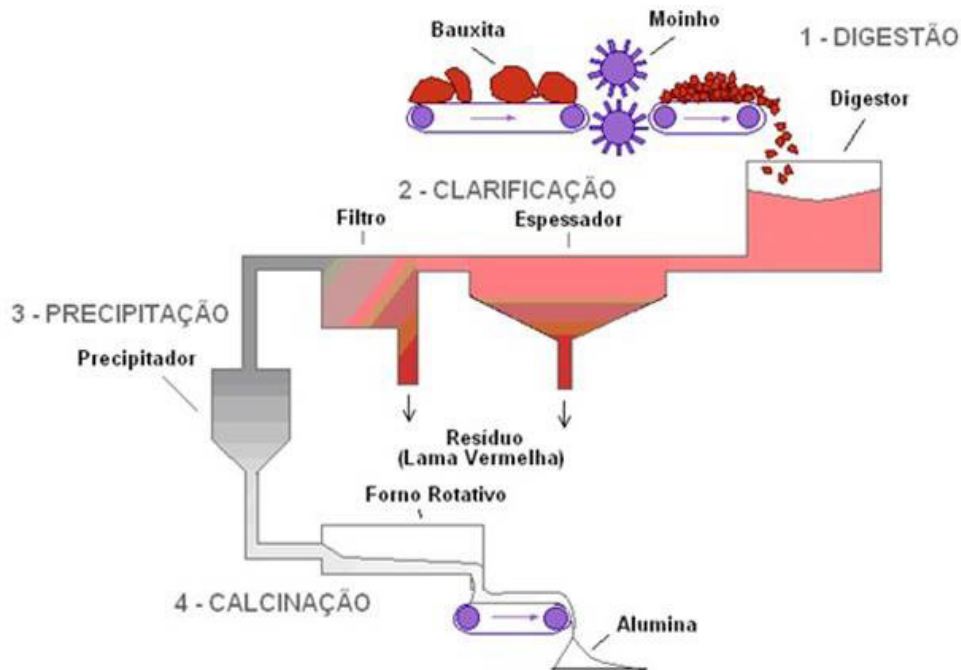


Figura 1: Representação esquemática do processo Bayer [17].

A fase de maior estabilidade termodinâmica da alumina é a alfa-alumina. Suas ligações são predominantemente iônicas e a estrutura é hexagonal compacta [18].

As principais características da alumina são a alta resistência à compressão, alta dureza, resistência à abrasão, inércia química, refratariedade e alta resistividade elétrica mesmo em altas temperaturas.

Aplicações

A excelente relação custo – benefício apresentada pela alumina faz dela uma das cerâmicas técnicas mais utilizadas pela indústria. Entre as diversas aplicações industriais da alumina estão revestimentos para evitar o desgaste abrasivo, componentes de isolamento térmico em altas temperaturas, substratos para a indústria microeletrônica, selos mecânicos e blindagem balística [1]. A (Figura 2) mostra algumas peças de alumina de alta pureza para aplicações diversas produzidas pela Jomon Cerâmicas Avançadas.



Figura 2: Peças para aplicações industriais produzidas com alumina de alta pureza por diferentes técnicas (prensagem uniaxial, injeção em baixa pressão, colagem de barbotina).

A alumina é de longe o material cerâmico mais utilizado como substrato na indústria microeletrônica, pois é superior à maioria dos outros óxidos cerâmicos nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. As matérias primas são abundantes e de baixo custo, e o material é passível de fabricação de uma ampla variedade de técnicas [2].

No que se refere à resistência ao desgaste, a alumina apresenta desempenho significativamente melhor do que os aços, embora seja superada por outras cerâmicas avançadas [19]. Apesar disso, em razão da excelente relação custo/benefício, este material encontra aplicação como pastilha de revestimento de máquinas e equipamentos para mineradoras, olarias, indústrias petroquímicas, entre outras. Ainda como material de proteção contra o desgaste, a alumina é utilizada na forma de paletas e bicos em equipamentos de jateamento abrasivo, ponteiros em equipamentos de inspeção de dutos de petróleo e buchas para equipamentos de separação de resíduos e tratamento de efluentes.

Como blindagem balística a alumina é utilizada na forma de chapa, como um dos componentes de placas de proteção. A chapa de alumina tem como principal função causar a fratura do projétil, e, normalmente, é combinada com chapas de materiais macios de maior tenacidade, formando um material conjugado na forma de sanduíche, a chapa de alumina tem como principal função causar a fratura do projétil [1][20].

A alumina é também utilizada como biomaterial em implantes ortopédicos e odontológicos [21], embora venha perdendo espaço para a zircônia e os compósitos de alumina-zircônia (ZTA) [22][23].

Além das aplicações industriais, a alumina é também utilizada na fabricação de cadinhos de alta pureza e produtos de uso laboratorial.

2.2. ZIRCÔNIA (ZrO_2)

A zircônia é um material cerâmico de alto desempenho que encontra aplicações na indústria biomédica e de energia devido à sua combinação ímpar de resistência, tenacidade à fratura, condutividade iônica e baixa condutividade térmica. Estas propriedades estão em grande parte associadas com a estabilização das fases tetragonal e cúbica através de ligações com íons aliovalentes (de valências diferentes). A grande concentração de vacâncias introduzidas para compensar o desbalanceamento de carga ocasionado pela ligação aliovalente é responsável tanto pela condutividade iônica excepcionalmente elevada, como pela excepcionalmente baixa condutividade térmica.

Até 1170°C a zircônia tem simetria monoclínica. De 1170°C a 2370°C a fase estável é a tetragonal. A partir de 2370°C até seu ponto de fusão (2680°C), a fase estável é cúbica. Uma vez que a fase de baixa temperatura tem, excepcionalmente, maior volume e que a temperatura de sinterização é expressivamente maior do que 1170°C, a produção de corpos sinterizados de zircônia pura é até hoje inviável. O uso de diferentes aditivos, tais como MgO, CaO e Y_2O_3 permite a formação de zircônia parcialmente ou totalmente estabilizada [24].

A Figura 3 mostra o diagrama de equilíbrio ZrO_2 - Y_2O_3 (zircônia-ítria), aditivo empregado na estabilização da zircônia utilizada neste trabalho. Para produção de zircônia parcialmente estabilizada com ítria utilizam-se de 3 a 5% de aditivo estabilizante.

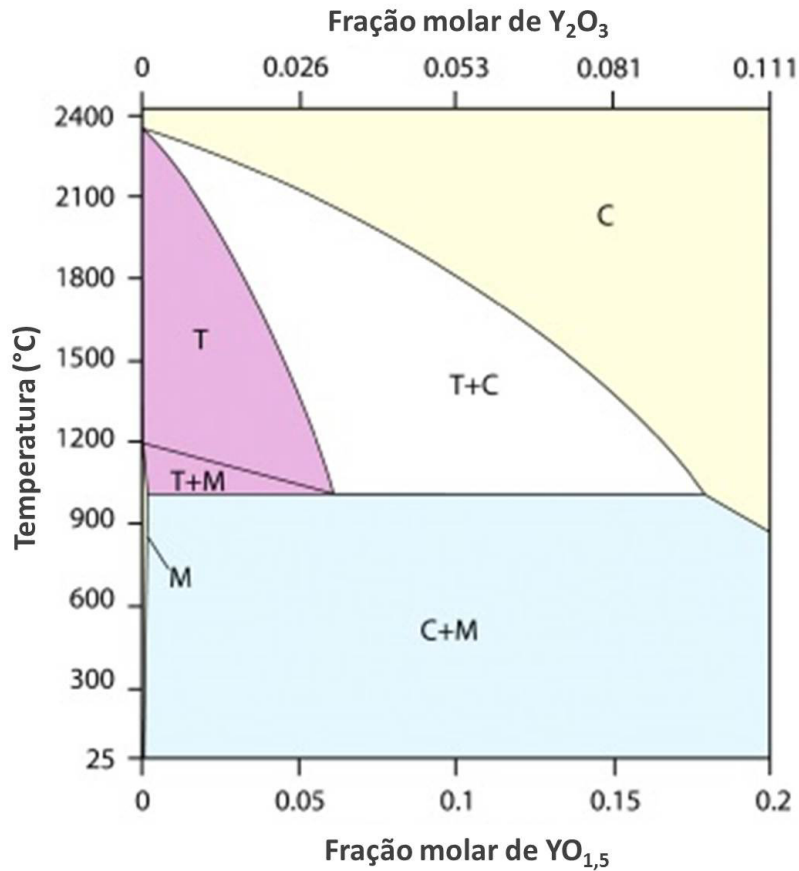


Figura 3: Diagrama de fases zircônia-ítria para frações molares de até 10% de Y_2O_3 . Adaptado de [24]. T representa a fase tetragonal, C a cúbica e M a monoclínica.

A alta tenacidade de alguns compostos de zircônia é atribuída à restrição da transformação de fase tetragonal para monoclínica ($T \rightarrow M$) e a sua posterior liberação, que ocorre durante a propagação da trinca [24]. Esse mecanismo de aumento de tenacidade por transformação de fase (conhecido pela expressão em inglês "*transformation toughening*") é causado pela transformação martensítica da fase tetragonal – retida em estado metaestável a partir do uso dos aditivos mencionados anteriormente (MgO , CaO , Y_2O_3) – para a fase monoclínica, de maior volume. Com a propagação de trincas no

corpo cerâmico ocorre a transição de fase das partículas de zircônia na região próxima da ponta de trinca, que passam da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica estável através de transformação martensítica. Esta transformação ocorre com aumento de volume das partículas por aproximadamente 3 a 5 % e produz tensões de compressão que dificultam a passagem da trinca (Figura 4). A produção de microtrincas e o processo de dispersão de energia associado também pode permitir um mecanismo adicional de aumento de tenacidade do material.

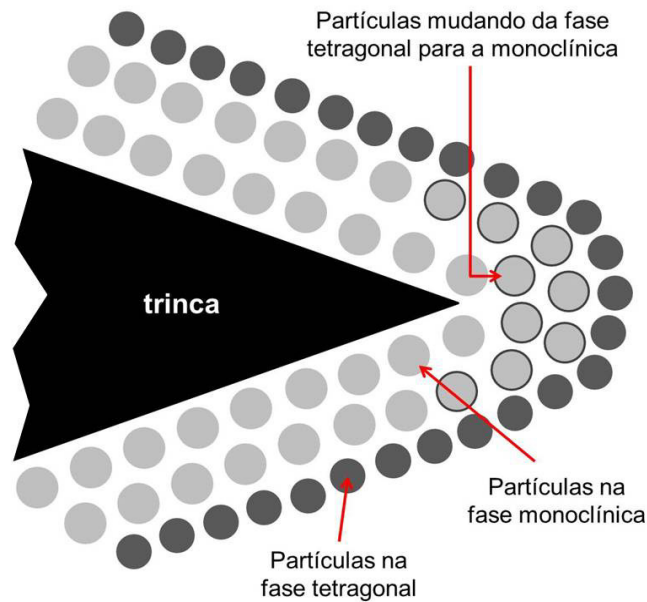


Figura 4: Representação esquemática da transformação de fase martensítica que ocorre em virtude da concentração de tensões na ponta de uma trinca que se propaga em um corpo de zircônia parcialmente estabilizada.

Uma vez que a excepcionalmente alta tenacidade da zircônia parcialmente estabilizada se dá pela transformação martensítica $T \rightarrow M$, e que o aumento na fração molar de ítria favorece a estabilização da fase cúbica em detrimento da estabilização da fase tetragonal (Figura 3), a tenacidade diminui com o aumento do teor de ítria. Além disso, o aumento da temperatura de sinterização favorece a formação da fase cúbica, e pode, conseqüentemente, levar a uma redução de tenacidade. A zircônia parcialmente estabilizada pode apresentar degradação catastrófica em atmosferas secas e úmidas na faixa de

temperatura entre 65 e 500 °C em virtude da desestabilização da fase tetragonal para monoclínica (processo de envelhecimento) [24].

Do ponto de vista de processo de fabricação, o uso de minérios como a badeleíta ou a zirconita (zircão) não é viável para a produção de matérias primas de alta pureza. Nesse contexto, processos de síntese de alta tecnologia são empregados para produzir pós de zircônia de elevado grau de pureza, com morfologia e teor de estabilizantes rigidamente controlados. Um dos processos utilizados atualmente é o de co-precipitação / cloração.

Aplicações

Em virtude de propriedades como baixo coeficiente de atrito, elevada dureza, elevada condutividade iônica, baixa condutividade térmica e alta tenacidade, a zircônia é utilizada em aplicações que vão desde sensores de oxigênio e células a combustível de eletrólito sólido [25], até componentes de bombas e válvulas mecânicas, cutelaria, matrizes de conformação de metais, próteses ortopédicas e dentárias [26]. A (Figura 5) mostra algumas peças de zircônia parcialmente estabilizada para aplicações diversas.



Figura 5: Peças de zircônia parcialmente estabilizada para aplicações diversas.

A zircônia totalmente estabilizada é utilizada como sensor de oxigênio, eletrólito sólido em células a combustível e em outras aplicações nas quais a propriedade de maior interesse seja a elevada condutividade iônica. Em aplicações nas quais a resistência mecânica seja a principal propriedade de interesse, é utilizada a zircônia parcialmente estabilizada. Facas cerâmicas, esferas para tratamento de superfície (*shot peening*), matrizes de conformação de metais e próteses ortopédicas são algumas das aplicações deste material.

Do ponto de vista de mercado, a desvantagem deste material é que não existe fabricante nacional, o que torna a matéria prima mais cara.

2.3. ALUMINA-ZIRCÔNIA (ZTA)

O compósito alumina-zircônia, também conhecido pela sua sigla em inglês ZTA (*Zirconia Toughened Alumina*), é de grande interesse científico e tecnológico devido ao efeito sinérgico dos seus componentes, que faz com que este compósito apresente propriedades como alta resistência ao desgaste e boa tenacidade aliada a uma elevada dureza [19]. Pelos mesmos mecanismos já descritos para a zircônia parcialmente estabilizada, a presença de ilhas de zircônia tetragonal pode oferecer a uma matriz de alumina um ganho considerável em tenacidade.

A zircônia possui baixa solubilidade na alumina, o que é conveniente, uma vez que a intenção é obter uma mistura de fases de alumina e zircônia e não uma solução sólida. Isso permite que os pequenos grãos de zircônia (normalmente bem menores quando comparados aos grãos de alumina) preencham espaços vazios, reduzindo a porosidade intergranular e tornando a peça mais densa. Além disso, como será mostrado mais adiante nos resultados deste trabalho, as partículas de zircônia barram o crescimento de grão da alumina durante a sinterização, fazendo com que o compósito apresente microestrutura mais fina.

Motivados pelo grande potencial desse compósito cerâmica – cerâmica diversos estudos vêm sendo propostos nas últimas décadas.

Kurtz et al. [27] estudaram o uso do ZTA em próteses de quadril com juntas cerâmica/cerâmica, nas quais a cabeça do fêmur e o acetábulo (Figura 6) são produzidos em ZTA, e em próteses de quadril com juntas cerâmica/polietileno, onde a cabeça do fêmur é produzida em ZTA e o acetábulo é produzido em polietileno de ultra alto peso molecular. O estudo foi realizado com base em uma revisão de casos da literatura, trabalhos científicos e informações dos fabricantes dessas próteses. Eles concluíram que os componentes de ZTA oferecem redução nas limitações das próteses de quadril quando comparados a componentes fabricados em outros materiais (alumina pura e zircônia pura, por exemplo) em virtude da sua alta resistência à fratura e elevada resistência ao desgaste.

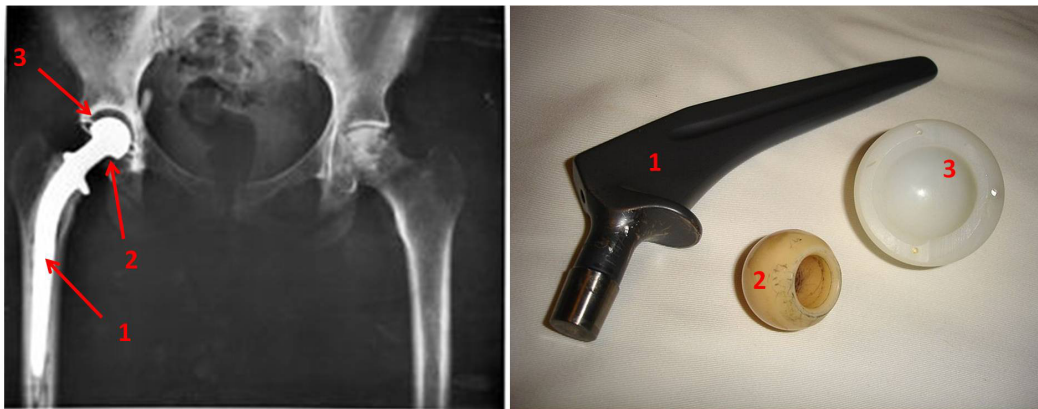


Figura 6: Imagens de prótese de quadril formada por três componentes: 1) Haste de titânio; 2) Cabeça cerâmica; 3) Acetábulo (que nesse caso é produzido em polietileno). À esquerda uma radiografia mostrando em detalhe a prótese implantada e, à direita, imagem da prótese com os seus três elementos. Adaptado de [28].

Bartolomé et al. [29] investigaram as tensões residuais em ZTA com diferentes teores de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (1,7%_{vol.}, 14%_{vol.} e 22%_{vol.}) por difração de nêutrons. Os autores concluíram que dentro da faixa investigada, a tensão isostática nas fases alumina e zircônia varia de forma linear com o teor de zircônia. Segundo eles, esse comportamento pode ser explicado pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre os dois materiais.

Magnani et al. [30] estudaram diferentes composições de ZTA, examinando propriedades mecânicas como dureza e tenacidade à fratura. Além disso, neste trabalho também foram realizadas medidas de tensão

residual nos compósitos em função do teor de zircônia e da rota de queima utilizada. Eles encontraram os melhores valores de tenacidade à fratura para as amostras sinterizadas sem uso de pressão, aditivadas com uma pequena fração de óxido de cromo e que utilizaram zircônia parcialmente estabilizada com a menor fração de ítria (2%_{mol}). O estudo concluiu, também, que as tensões compressivas nos grãos de alumina são linearmente dependentes da fração de zircônia monoclinica presente, e que essas tensões podem ser parcialmente reduzidas pelas tensões de tração originadas pela transformação da fase tetragonal para a monoclinica.

Mandal et al. [31] estudaram o uso de ferramentas de corte de ZTA na usinagem de aço AISI 4340, baseado no fato de que os insertos de ZTA têm resultados melhores do que os apresentados por outros materiais cerâmicos em virtude da sua alta tenacidade à fratura. Os autores concluíram que a profundidade de corte é o parâmetro que mais contribui para o desgaste desse tipo de ferramenta.

Azhar et al. [32] estudaram o efeito da adição de óxido de cromo nas propriedades mecânicas de ferramentas de usinagem de ZTA. As ferramentas de corte de ZTA (20% de zircônia) contendo entre 0% e 1%_{peso} de Cr₂O₃ foram produzidas por prensagem uniaxial e sinterizadas a 1600°C ao ar. Os resultados mostraram que a microestrutura do compósito é significativamente afetada por pequenos teores de cromia (0,6%_{peso}) e que há um aumento de tenacidade de 26,7% em comparação ao ZTA sem cromia quando as ferramentas são usadas para usinar aço 316L a seco.

Em outro trabalho, Azhar et al. [33] estudaram o efeito do uso de MgO em diferentes granulometrias como aditivo no ZTA para a mesma aplicação (insertos de usinagem). Eles verificaram que a adição de MgO com tamanho de grão nanométrico melhorou significativamente as propriedades mecânicas e de resistência ao desgaste das pastilhas de corte de ZTA-MgO. Segundo os autores, fatores como características microestruturais, densidade e dureza são propriedades importantes que influenciam grandemente o desempenho desses insertos. Assim, um tamanho de partícula fina de MgO é necessário para fabricar ferramentas densas, de alta dureza e elevada resistência ao desgaste.

Pabst et al. [34] estudaram compósitos alumina – zircônia em toda a faixa de composições (de 100% alumina a 100% zircônia parcialmente estabilizada, com passo de 10%_{vol.}). As amostras foram produzidas por colagem de barbotina e sinterizadas a 1350°C ao ar. Os autores fizeram medidas de módulo de elasticidade, densidade e atrito interno das partículas após a sinterização. Eles observaram que a densidade relativa à verde diminuiu de aproximadamente 61%, para alumina pura, para 49%, para zircônia pura (Figura 7) e que a retração na sinterização variou entre 14% e 21%, com uma tendência crescente com o aumento do teor de zircônia. O módulo de elasticidade variou de 218 GPa a 397 GPa.

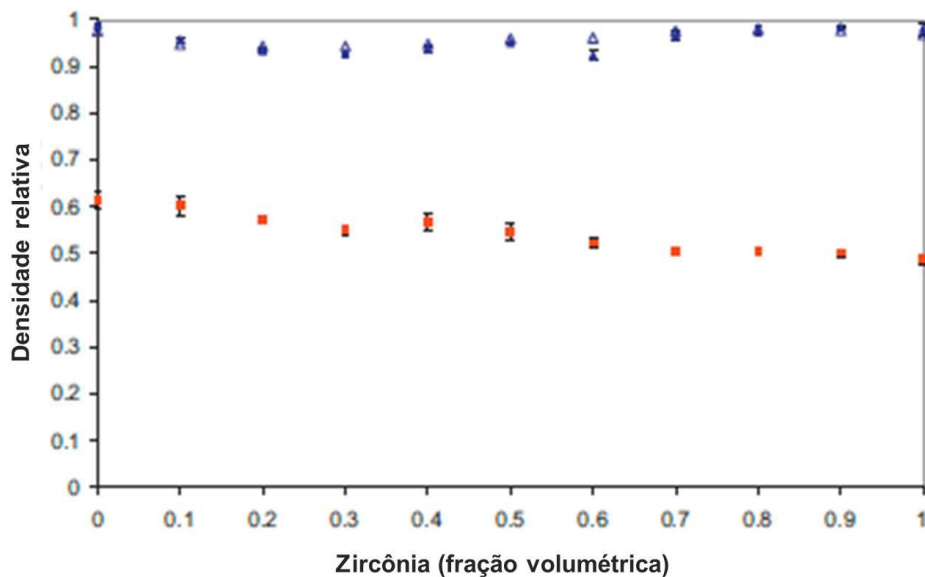


Figura 7: Densidade relativa dos compósitos alumina – zircônia no estado à verde (quadrados vermelhos) e após a sinterização (triângulos azuis) [34].

Aplicações

Os compósitos alumina-zircônia (ZTA) são utilizados na fabricação de pastilhas de usinagem, de componentes diversos de proteção contra o desgaste abrasivo (placas, buchas e ponteiros, entre outras) [19], além de ter grande potencialidade como biomaterial, uma vez que apresentam excelente biocompatibilidade e estabilidade química [27][30].

2.4. PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS AVANÇADAS

O processamento de cerâmicas avançadas pode ser genericamente descrito pelo fluxograma da Figura 8. Partindo de matérias primas em forma de pó é feita a conformação do material utilizando técnicas de conformação como prensagem (uniaxial ou isostática, a quente ou a frio), colagem de barbotina, injeção (em alta ou baixa pressão), extrusão, deposição eletroforética, colagem de fita, entre outras. Normalmente, na etapa de conformação são utilizados diversos aditivos orgânicos (ligantes, plastificantes, dispersantes) em proporções que variam dependendo da técnica utilizada.

Os aditivos têm como principais funções:

- Melhorar a resistência mecânica do produto conformado, modificar as propriedades reológicas do sistema ligante - partícula para facilitar a conformação;
- Estabilizar a suspensão através do aumento das forças de repulsão entre as partículas;
- Reduzir a tensão superficial promovendo o colapso de bolhas de ar e evitar a formação de poros macroscópicos.

A conformação da peça dá origem ao corpo à verde, que consiste em um agregado de partículas cerâmicas normalmente ligadas por matéria orgânica e água. De modo geral, a maior parte da matéria orgânica presente no corpo à verde cumpre a função de ligante (aditivo utilizado para melhorar a resistência mecânica da peça conformada). O tipo de sistema ligante é determinado pela técnica de conformação adotada, mas normalmente são polímeros de baixo peso molecular como parafinas, óleos, resinas e polímeros solúveis em água, como o polietileno-glicol (PEG) e o álcool polivinílico (PVA).

O corpo à verde pode passar por processos de acabamento que variam conforme a técnica de conformação e os aditivos utilizados.

Normalmente, peças com maior resistência mecânica à verde podem ser usinadas, fresadas e desbastadas.



Figura 8: Fluxograma simplificado do processo de fabricação de cerâmicas avançadas.

A etapa seguinte no processo de fabricação é a remoção da matéria orgânica e da água presente no material. Existem diferentes formas de eliminar os aditivos do corpo à verde e a escolha de uma delas depende especialmente do tipo de sistema ligante utilizado. Algumas técnicas de remoção de ligantes são:

1 - Extração química:

É normalmente utilizada quando o sistema ligante utiliza polímeros de maior peso molecular misturados a polímeros de menor peso molecular, o que

é mais comum nos processos de injeção [35][36]. A remoção da matéria orgânica é feita através da imersão da peça em solvente (normalmente hexano ou água) com ou sem aquecimento (Figura 9). Tem como função remover os polímeros de menor peso molecular, promovendo a abertura de microcanais que permitirão a extração dos polímeros de maior peso molecular.



Figura 9: Bico de jateamento produzido em alumina por injeção em alta pressão (corpo à verde) durante a remoção química dos polímeros de baixo peso molecular utilizando hexano como solvente a 60°C.

2 – Extração por plasma:

Nesse caso, o ligante é bombardeado por elétrons, o que proporciona uma maior taxa da extração em comparação a outras técnicas [37][36]. Os ligantes na superfície das peças são bombardeados por elétrons, o que proporciona a quebra das cadeias poliméricas, resultando em gases que são facilmente removidos (Figura 10).

A pré-sinterização ativada por plasma é um processo desenvolvido no Brasil no final da década de 1990, a partir de uma parceria da Universidade Federal de Santa Catarina com a Steellnject, empresa do grupo Lupatech [38][39][40].



Figura 10: Reator para pré-sinterização híbrida (remoção dos ligantes via ataque por plasma e via tratamento térmico) [40].

3 – Extração térmica

A extração térmica dos aditivos orgânicos permite que as etapas de remoção de ligantes e sinterização sejam realizadas em um passo único [36], desde que a peça não precise receber acabamento antes de ser sinterizada. O processo consiste na termólise e evaporação do material orgânico via aquecimento controlado. A remoção de ligantes por tratamento térmico é muitas vezes chamada de pré-sinterização porque a interação partícula-ligante é gradualmente substituída pela força de coesão entre as partículas a partir de difusão atômica, o que caracteriza o início do processo de sinterização (processo que leva à coesão das partículas e formação de um monólito, como será mostrado mais adiante).

2.5. TÉCNICA DE COLAGEM DE BARBOTINA

Existem diferentes técnicas para produção de peças cerâmicas, tais como colagem de fita, colagem de barbotina, deposição eletroforética, prensagem e extrusão [1]. Nesta seção será apresentada uma descrição mais detalhada sobre a técnica utilizada para produzir as amostras analisadas neste trabalho, a colagem de barbotina.

Colagem de barbotina

A técnica de colagem de barbotina é muito utilizada na produção de peças cerâmicas, especialmente quando se trata de conformação de peças ocas, devido à sua relativa simplicidade e baixo custo. A técnica consiste na consolidação das partículas cerâmicas de uma suspensão coloidal através da remoção da parte líquida por um molde absorvente [42].

A barbotina é uma suspensão coloidal composta basicamente de pó cerâmico (de 50% a 70% em volume), água e aditivos (dispersante, antiespumante, ligante, plastificante, entre outros). O molde poroso, normalmente de gesso, absorve a água da suspensão por meio de pressão capilar, promovendo a aproximação das partículas de pó em sua superfície. Após a formação da parede com a espessura desejada, o eventual excedente de barbotina é drenado, como mostra a Figura 11

Durante a secagem dentro do molde a pré-forma da peça – que normalmente é uma casca cerâmica, mas também pode ser uma peça maciça – retrai de 1% a 3%, o que facilita a sua desmoldagem. Esta pré-forma é conhecida como corpo a verde e o que a mantém coesa, uma vez que ainda não há nenhum tipo de conexão química direta entre as partículas de pó, são aditivos conhecidos por ligantes. O corpo a verde passa, então, por um ou mais tratamentos térmicos que permitem a transformação do agregado inicial de partículas de pó cerâmico em um corpo monolítico, por meio de um processo conhecido por sinterização, que será tratado mais adiante neste capítulo.

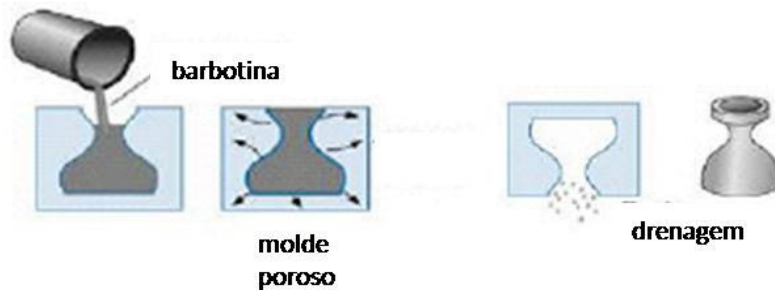


Figura 11: Figura esquemática mostrando o processo de colagem de barbotina. Adaptado de [16].

Normalmente a colagem de barbotina é realizada em meio aquoso, sendo a aglomeração e a decantação evitadas com o uso de dispersantes [43]. Dessa forma, para desenvolvimento de uma suspensão adequada, uma das avaliações de maior importância é a do seu potencial Zeta.

O potencial Zeta é o potencial eletrocinético medido em sistemas coloidais. Ele descreve a intensidade do campo elétrico no limite entre um grão e o fluido onde ele se encontra (plano de cisalhamento) [44]. Desse modo, o potencial Zeta é uma propriedade da suspensão e depende tanto do pó cerâmico como do meio líquido.

A camada de Stern possui uma alta densidade de contra-íons que atraem co-íons. Afastando-se da superfície, os co-íons se repelem entre si formando uma camada difusa. A camada difusa, a superfície carregada e a camada de Stern formam a dupla camada elétrica [44] (Figura 12).

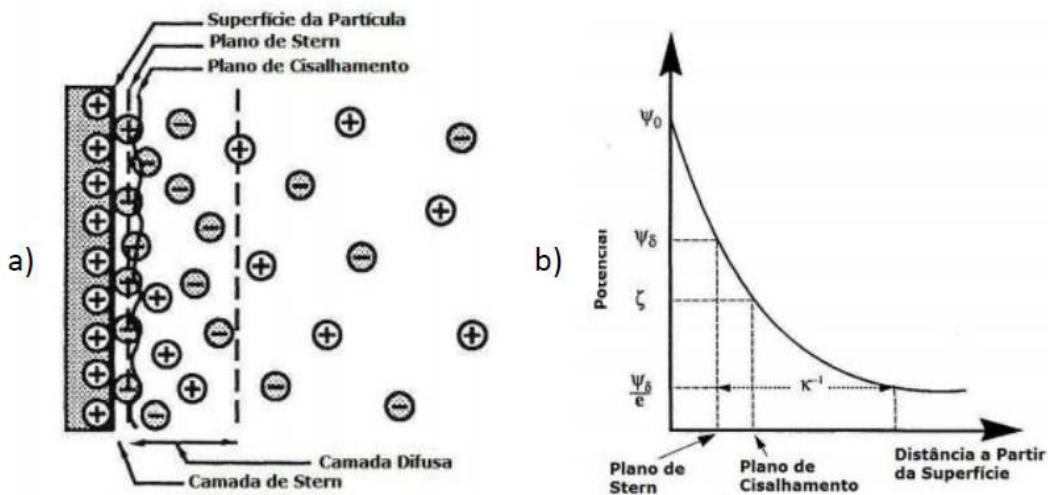


Figura 12: Representação esquemática da dupla camada elétrica: a) Interação entre os íons em solução e a superfície da partícula; b) Variação do potencial ao longo da dupla camada elétrica. Adaptado de [44].

O pH no qual o potencial Zeta é nulo é chamado de ponto isoelétrico. Neste pH a repulsão entre as partículas é mínima e a suspensão flocula resultando em uma suspensão muito viscosa. Quanto maior a distância desse

ponto, maior a repulsão entre as partículas e melhor a dispersão do sistema. O ponto isoelétrico da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ varia entre 8 e 9 [45].

Produção de compósitos cerâmicos laminares por colagem de barbotina sequencial

A técnica é uma derivação do processo de colagem de barbotina, na qual suspensões com diferentes pós cerâmicos são vazados em sequência em um mesmo molde com o objetivo de formar peças com configuração laminar [6] - [14]. Uma variação desta técnica é o uso de barbotinas com diferentes aditivos orgânicos para produzir lamelas com diferença de densidade entre si [15]. A técnica de colagem de barbotina sequencial também é empregada na conformação de materiais com gradiente de funcionalidade associado a uma variação de densidade ou de composição [46][47].

Como exemplo de aplicação da técnica de colagem de barbotina sequencial, pode-se usar o caso hipotético da produção de um compósito estrutural formado pela interposição de lamelas de “cerâmica A”, produzidas com a barbotina A e lamelas de “cerâmica B”, produzidas com a barbotina B. O processo consiste em verter a barbotina A, aguardar o tempo necessário para a formação de parede na espessura desejada e drenar o excesso. Após um curto período de secagem, a barbotina B é vertida sobre o corpo à verde formado na etapa anterior e novamente aguarda-se que a lamela de cerâmica B seja formada. Repetindo esse processo podem-se intercalar inúmeras lamelas de diferentes materiais cerâmicos.

Um dos desafios dessa técnica é o controle da espessura das lamelas. Uma vez que o crescimento da parede é função do tempo e que cada suspensão pode apresentar uma função de crescimento de parede ($F(t)$) distinta, isso implica que $F_A(t)$ pode ser diferente de $F_B(t)$. De acordo com os mecanismos cinéticos da filtração, a espessura dos corpos (e) é proporcional à raiz quadrada do tempo de vazamento (t), através da equação [48]:

$$e = kt^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Além disso, quando lamelas de materiais cerâmicos distintos são sobrepostas há uma probabilidade bastante grande de que as retrações desses materiais e, portanto, das lamelas, durante a sinterização, sejam distintas. Essa diferença de retração entre as lamelas induz tensões durante a sinterização que podem ter como consequência o acúmulo de tensões residuais no corpo sinterizado.

2.6. TRATAMENTOS TÉRMICOS

A sinterização é um processo de união das partículas do pó via tratamento térmico que resulta em redução de porosidade e coalescência das partículas, provocando aumento na resistência mecânica e redução do volume. A força motriz do processo de sinterização é a redução da energia superficial do pó. A energia superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula, assim, partículas menores, com maior energia de superfície por unidade de volume, sinterizam mais rapidamente [49][50]. Simultaneamente, ainda, pode ocorrer crescimento de grão, fenômeno concorrente e normalmente indesejável.

O processo de sinterização pode ser classificado em três tipos:

1. Sinterização em estado sólido;
2. Sinterização em presença de fase líquida;
3. Sinterização reativa.

A sinterização em estado sólido ocorre em temperaturas da ordem de 70% da temperatura absoluta de fusão do material, condição que permite significativa difusão. Este processo é muito usado na produção de cerâmicas avançadas e está representado na Figura 13.

Os mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização em estado sólido são: difusão do contorno de grão para pescoço pelo reticulado, difusão do contorno de grão pelo contorno de grão, escoamento viscoso, difusão da superfície pela superfície da partícula, difusão da superfície pelo reticulado, evaporação/condensação e difusão gasosa. Porém, desses

mecanismos, considera-se que somente os três primeiros contribuem para a retração. Kang [51] desenvolveu equações para modelar a sinterização de acordo com cada um desses mecanismos.

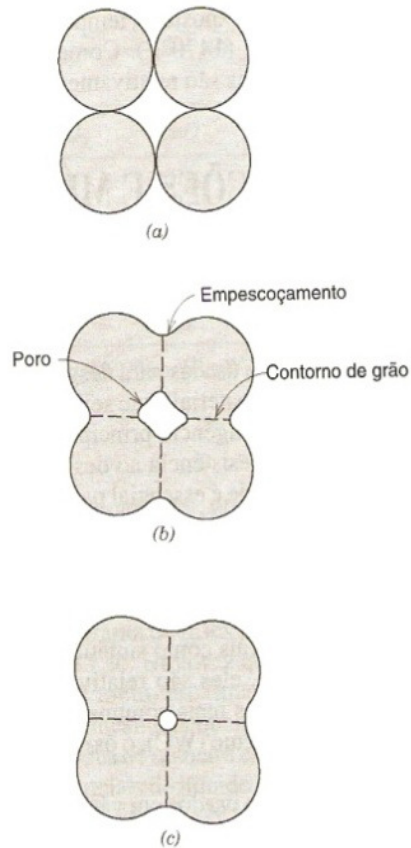


Figura 13: Etapas da sinterização. a) Partículas do pó à verde. b) Coalescência das partículas, formação de poros e dos pescoços. c) Progressão do processo: muda os poros de tamanho e forma [1].

Na sinterização em presença de fase líquida, um material cerâmico de temperatura de fusão inferior (fundente) é adicionado à formulação cerâmica para gerar fase líquida no aquecimento, promovendo o molhamento das partículas cerâmicas sólidas e acelerando o processo de ligação entre elas. Isso ocorre porque a difusão é facilitada na fase líquida. Este tipo de sinterização é muito utilizado na indústria de cerâmicas tradicionais, por reduzir a temperatura de sinterização, permitir o uso de pó com partículas mais

grosseiras e reduzir significativamente a porosidade. Entretanto, a matriz vítrea decorrente desse processo leva à redução da resistência mecânica.

Existem, ainda, outros tipos de tratamentos térmicos que levam à sinterização, como o de sinterização reativa, que é um processo pelo qual os pós de partida (reagentes) combinam-se durante o processo difusivo, originando um novo material (produto). Em geral, a energia liberada no processo de transformação é utilizada para atingir a temperatura necessária para que a reação ocorra. Por isso é fundamental o controle estrito da temperatura e da atmosfera durante o processo [16].

2.7. COMPÓSITOS LAMINARES - ESTADO DA ARTE

Nas últimas décadas uma variedade de compósitos cerâmicos laminares produzidos por diferentes técnicas vêm sendo estudada. Entre as técnicas normalmente utilizadas para produzir compósitos laminares estão colagem de fita [8][14][52], colagem de barbotina sequencial [9][11][13] e deposição eletroforética [53][54].

Kuo et al. [8] estudaram um compósito produzido pelo empilhamento sequencial, por colagem de fita, de três diferentes materiais (YPO_4 , ZTA e zircônia parcialmente estabilizada com ítria), e processado por prensagem a quente. Eles concluíram que a delaminação pronunciada entre as camadas do compósito é o principal mecanismo de aumento da “tolerância ao dano” deste compósito¹.

Bueno et al. [9] estudaram um compósito formado por lâminas de alumina com 10% e 30% de TiO_2 , intercaladas entre si, formando lâminas com diferentes teores de titanato de alumínio (Al_2TiO_5). O compósito conformado por colagem de barbotina sequencial e processado por sinterização reativa também apresenta o efeito de delaminação localizada, que combinado com o a dissipação da energia das trincas causada pela pré-existência de microtrincas

¹ A expressão “tolerância ao dano” refere-se à habilidade do compósito em, ao trincar, manter um grau de integridade suficiente para que possa continuar sendo utilizado. Isto é, apesar de apresentar um comportamento catastrófico do ponto de vista microestrutural, o material apresenta propriedades macroscópicas de falha não-catastrófica.

nas lâminas com maior teor de titanato de alumínio, são os principais mecanismos de aumento da sua “tolerância ao dano”.

Zhang et al. [14] estudaram compósitos formados por lâminas SiC e SiC-C, conformadas por colagem de fita. A delaminação, nesse caso, ocorre nas camadas de SiC-C e é causada pela adição do carbono, que gera uma fase fraca. Segundo o autor, quando a espessura da camada mais fraca (SiC-C) é ideal, a delaminação deflete a trinca, causando um dano parcial, o que aumenta a “resistência ao dano” do compósito.

No âmbito dos compósitos laminares formulados com alumina e zircônia, diferentes estudos vêm sendo propostos. O interesse nesses materiais está em uma composição de fatores, entre os quais podem ser destacados:

- A alta tenacidade da zircônia parcialmente estabilizada.
- A alta dureza da alumina.
- A boa interação entre esses dois materiais – compósitos de alumina com diferentes teores de zircônia (ZTA) são bem conhecidos e apresentam uma grande variedade de aplicações.
- A formação de interfaces fortes – a formação de uma matriz de alumina contínua garante uma forte interconexão entre as lâminas do material compósito.
- O aumento de tenacidade da lamela de ZTA pela presença da fase dispersa (zircônia parcialmente estabilizada).
- O aumento da resistência mecânica da lamela de ZTA: os grãos submicrométricos de zircônia dificultam o movimento dos contornos de grão da matriz, reduzindo, assim, o crescimento dos grãos de alumina. A redução do tamanho médio de grão tem como consequência direta o aumento na densidade de fronteiras de grão, que são zonas de dissipação da energia das trincas.

Diversos tipos de compósitos laminares produzidos com alumina e diferentes tipos de zircônia podem ser criados, fazendo ou não uso do compósito alumina/zircônia (ZTA) em suas lamelas. As combinações possíveis são inesgotáveis. Os mecanismos que explicam as propriedades desses

compósitos laminares normalmente dependem diretamente do processo de fabricação, da formulação e da arquitetura escolhida. Todavia, alguns mecanismos se destacam:

1 – Efeito das tensões residuais.

Uma vez que as camadas (lâminas) estão fortemente ligadas, a camada formada pelo material que apresenta maior retração durante a sinterização induz tensões compressivas na lâmina formada pelo material com menor retração. O mecanismo análogo explicaria o fato das lamelas formadas pelo material com maior retração apresentarem tensões residuais trativas após a sinterização. Dessa forma, o acúmulo de tensões residuais nas lâminas dependeria da diferença de retração durante a sinterização dos materiais que as formam e da força coesiva entre as lamelas. Além disso, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais que formam as lâminas também desempenha um papel importante no campo de tensões residuais do compósito laminar após a sinterização e durante o resfriamento [55].

Considerando que a interface seja o “elo mais fraco” – o que ocorre para diversos tipos de compósitos laminares, conforme citado anteriormente neste capítulo – então, segundo a Teoria de Griffith da fratura frágil [56], se a energia acumulada entre as lâminas em virtude do campo de tensões superar a energia de interface entre elas, uma trinca se formará na interface. Como a propagação de trincas na interface imediatamente alivia as tensões entre as lâminas, há uma tensão crítica que pode ser induzida, a partir da qual ocorre a propagação de trincas na interface (delaminação).

Por outro lado, assumindo que o compósito laminar apresenta interfaces fortemente ligadas – o que normalmente se aplica a compósitos de alumina/ZTA – a fratura essencialmente irá ocorrer em regiões que apresentam acúmulo de tensões residuais trativas. Se assumirmos que as regiões tracionadas surgirão preferencialmente nas lamelas com maior retração na sinterização, uma forma de evitar a falha do compósito pela evolução de trincas nas regiões tracionadas é aumentar a espessura dessas lamelas.

Alguns estudos sugerem que as tensões residuais também influenciam nos mecanismos de dispersão da energia das trincas nas interfaces e no interior das lamelas, determinando o modo de propagação da trinca [57][58].

Tomaszewski H. [57] estudou compósitos formados por: (i) lâminas de zircônia parcialmente estabilizada e lâminas de alumina; e (ii) lâminas de zircônia parcialmente estabilizada e lâminas de alumina com zircônia (50%_{vol.}). Os compósitos foram conformados por centrifugação sequencial seguida de prensagem isostática a frio. O autor concluiu que o perfil de tensões residuais ao longo da espessura das lâminas de alumina (compósitos do tipo (i)) é dependente não só da espessura da camada, mas também da posição ao longo da sua espessura (Figura 14). Já no caso das lâminas de alumina com zircônia (50%_{vol.}) nos compósitos do tipo (ii), não ocorreu essa variação (Figura 15).

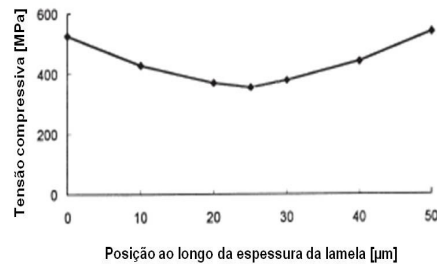


Figura 14: Distribuição das tensões compressivas ao longo da espessura da lamela de alumina em um compósito laminar composto por lâminas de zircônia parcialmente estabilizada e lâminas de alumina. Adaptado de [57].

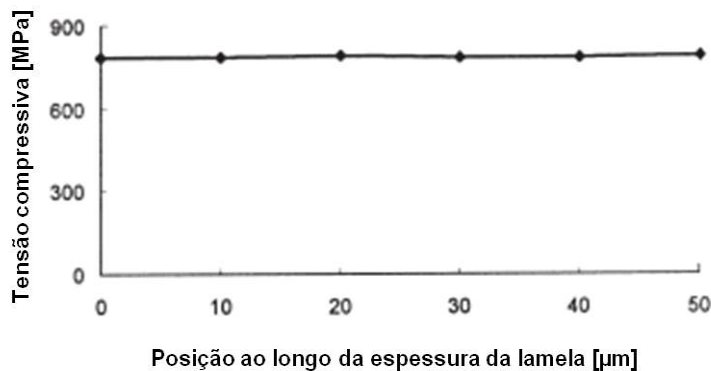


Figura 15: Distribuição das tensões compressivas ao longo da espessura da lamela de alumina/zircônia em um compósito laminar composto por lâminas de zircônia parcialmente estabilizada e lâminas de alumina com zircônia (50%_{vol.}). Adaptado de [57].

Náhlík et al. [58] estudaram compósitos formados pelo empilhamento de lâminas de alumina com 5% de zircônia parcialmente estabilizada e lâminas de alumina com 30%_{peso} de ZrO₂ na fase monoclinica (m) conformados por colagem de barbotina sequencial. Segundo os autores, devido principalmente à transformação de fase tetragonal → monoclinica da zircônia, um campo de tensão compressiva relativamente alto se desenvolve nas lâminas de alumina com 30 %_{peso} m-ZrO₂, enquanto que tensões trativas relativamente baixas se desenvolvem nas lâminas de alumina com 5% de zircônia parcialmente estabilizada. Ainda segundo os autores, “quando a trinca entra em uma lamela tracionada a tenacidade à fratura aparente do laminado diminui, isto é, a trinca tende a se propagar mais (efeito anti-blindagem). No entanto, quando a trinca entra em uma lamela que apresenta tensões residuais compressivas, a tenacidade à fratura aparente do laminado aumenta conforme a trinca se propaga (efeito de blindagem).” A tenacidade à fratura aparente atinge um valor máximo quando a trinca atinge a interface. Além disso, o aumento da tenacidade aparente do compósito pode ocorrer devido a outros mecanismos de tenacificação, tais como a bifurcação das trincas no centro das lamelas sob tensão residual compressiva, ou a delaminação quando a trinca atinge a interface.

A. J. Sanchez-Herencia et al. [59] e M. Lugovy et al. [60] estudaram a bifurcação de trincas em compósitos formados por alumina e zircônia. A. J. Sanchez-Herencia et al. analisaram compósitos laminares contendo uma única lâmina central de alumina com 50%_{volumen} m-ZrO₂ sandwichada entre lâminas de alumina pura muito mais espessas do que esta (de 12,5 a 500 vezes mais espessa). Os compósitos foram produzidos por colagem de barbotina sequencial. Segundo os autores, a bifurcação das trincas ocorre próximo à interface assim que a trinca entra em uma lamela sob tensão compressiva, e há uma espessura mínima desta lamela abaixo da qual a bifurcação não ocorre.

George D. Quinn et al. [52] estudaram um compósito formado pelo empilhamento de lâminas de alumina e lâminas de ZTA (60%v Al₂O₃ + 40%v Y-PSZ). O compósito foi conformado por colagem de fita, sendo que cada lamela

foi conformada separadamente e só então a configuração final foi estabelecida pelo empilhamento das fitas (lâminas) e posterior tratamento térmico. Ao submeter diferentes configurações do laminado a testes de lascamento próximo à borda os autores concluíram que “muitas lamelas finas alternadas são tão eficazes quanto algumas lamelas mais espessas”. Segundo os autores, “em princípio, as lamelas de alumina estão sob compressão e as lamelas de alumina/zircônia estão sob tração”, mas “a magnitude das tensões residuais varia drasticamente com a espessura e a localização das lamelas”. Ainda segundo este trabalho, há uma importante diferença entre as tensões no interior e próximo à superfície livre do compósito laminar. Os autores concluíram, também, que as trincas são defletidas nas imediações das interfaces entre lamelas.

Zhu et al. [55] estudaram o campo de tensões residuais geradas em compósitos laminares formados pelo empilhamento de lâminas de alumina e de ZTA (50%peso Al_2O_3 + 50%peso Y-PSZ) conformadas por colagem de fita. Os autores calcularam as tensões e confirmaram os resultados através de análises por espectroscopia de fluorescência confocal. A Figura 16 mostra a distribuição de tensões residuais calculadas a partir da borda do laminado.

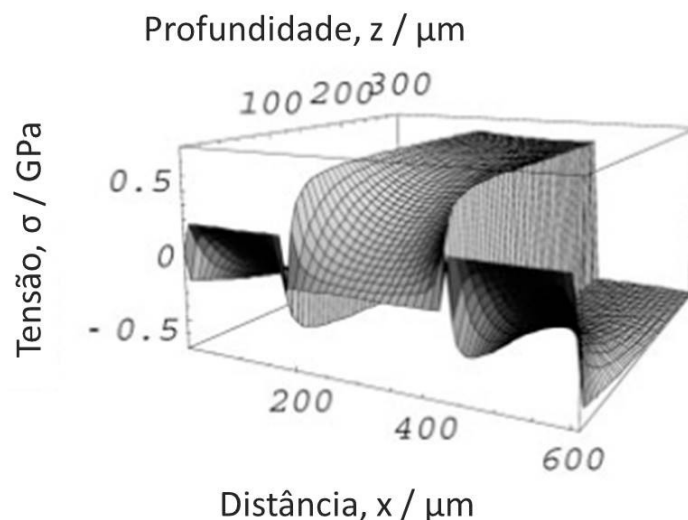


Figura 16: Distribuição de tensões na borda do laminado alumina / ZTA. Adaptado de [55].

Portu et al. [61] estudaram a mudança no coeficiente de desgaste das lâminas de alumina no mesmo tipo de compósitos estudados por George D. Quinn et al. [52]. Eles concluíram que há uma redução no coeficiente de desgaste, o que evidencia um aumento de tenacidade do material. Além disso, a partir de medidas realizadas na seção transversal dos compósitos laminares (perpendicular ao plano das lâminas), eles construíram perfis de tensões para três diferentes laminados (variando as razões entre as espessuras das camadas), e concluíram que o campo de tensões se torna mais homogêneo com o aumento da razão de espessuras AZ/A, onde AZ é a lâmina de alumina/zircônia e A é a lâmina de alumina (Figura 17).

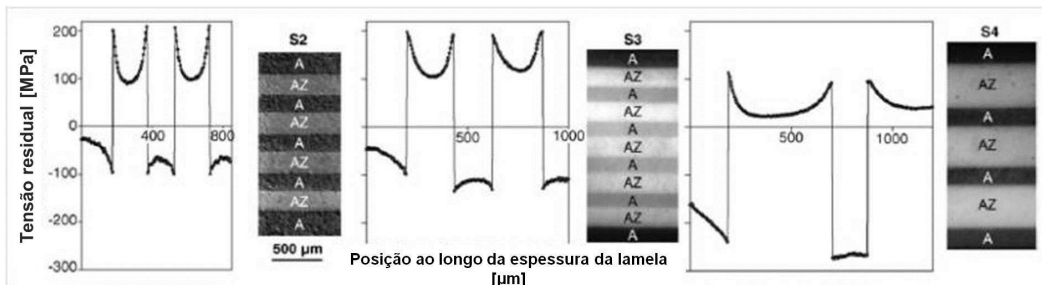


Figura 17: Perfil de tensões ao longo da espessura de compósitos laminares de alumina (A) e alumina/zircônia (AZ) para três diferentes razões de espessura AZ/A: S2 (AZ/A=1,12), S3 (AZ/A=1,36) e S4 (AZ/A=2,82). Adaptado de [61].

Jiménez-Melendo et al. [11], estudaram a deformação plástica em altas temperaturas de compósitos formados pelo empilhamento de lâminas de alumina e ZTA (85_{vol.%} Al₂O₃+ 15_{vol.%} Y-PSZ), conformados por colagem de barbotina sequencial. Os compósitos foram solicitados em compressão tanto no sentido paralelo como no perpendicular ao plano das lamelas. Depois do ensaio, as interfaces mantiveram a sua integridade estrutural. Segundo os autores, os compósitos laminados apresentam uma maior ductilidade (característica do ZTA monolítico) e resistência à fluência (característica da alumina monolítica) simultaneamente. Ainda segundo o estudo, a melhoria das propriedades mecânicas está essencialmente relacionada com a presença de interfaces fortes nos compósitos laminares.

Bermejo et al. [13] estudaram o mesmo tipo de compósito laminar avaliado no trabalho de Náhlík et al. [58]. Neste trabalho, a tensão residual foi

avaliada através de medidas de dureza e simulação por elementos finitos. O autor associa o ganho de tenacidade dos compósitos laminares ao aprisionamento das trincas na primeira camada de compressão (alumina). Segundo os autores, embora haja um aparente decréscimo de tenacidade dentro da camada de tração, se observa um aumento significativo de tenacidade quando a trinca entra na camada compressiva. Em outro trabalho [48] os autores sugerem que, no caso de lamelas de alumina e zircônia e em compósitos onde se busca uma geometria de placa com espessura final da ordem de milímetros, a razão entre as espessuras, R , deve estar entre 2 e 4 para que haja um equilíbrio entre os fatores listados acima.

Em resumo, existe um consenso que as lamelas constituídas pelo material cerâmico com maior retração na sinterização apresentarão tensões residuais trativas, enquanto que as lamelas constituídas pelo material cerâmico com menor retração na sinterização apresentarão tensões residuais compressivas. Esses campos de tensões irão desempenhar um papel chave na determinação da tenacidade do compósito laminar, mas considerando o que sugere a bibliografia [11][13][57][58], a arquitetura desse compósito deve ser definida levando-se em consideração dois efeitos concorrentes:

- Quanto maior a espessura das lamelas com tensão residual compressiva, maior o efeito de blindagem.
- Quanto menor a razão entre a espessura da lamela tracionada e a espessura da lamela comprimida ($R = e_t / e_c$), menores serão as tensões compressivas e maiores serão as tensões trativas.

2 – Efeito de refração das trincas na interface

Além do efeito associado à presença de tensões residuais, o aumento da tenacidade em compósitos laminares tem uma contribuição causada simplesmente pela mudança de meio, que faz com que a trinca sofra desvios de sua trajetória ao atravessar uma interface. Isso faz com que percorra um caminho linear, na direção perpendicular às interfaces, menor que ocorreria no caso de trincas geradas em materiais monolíticos.

Hynek Hadraba et al. [53] estudaram um compósito formado por lâminas de alumina intercaladas por lâminas de zircônia tetragonal, conformado por deposição eletroforética. Os autores concluíram que trincas propagadas da lamela de alumina para a lamela de zircônia defletem em direção à interface (afastam-se da normal à interface), enquanto que trincas propagadas da lamela de zircônia para a lamela de alumina defletem para longe da interface (aproximam-se da normal à interface). Essa refração das trincas foi percebida em toda gama de ângulos de incidência (0° a 90°) e, segundo os autores, independe da magnitude da tensão residual nas lamelas.

A refração de uma trinca que se propaga em um compósito cerâmico laminar, que ocorre quando esta cruza a interface entre duas lâminas, provoca um desvio na trajetória da trinca, podendo diminuir o alcance da mesma na direção perpendicular à interface (Figura 18).

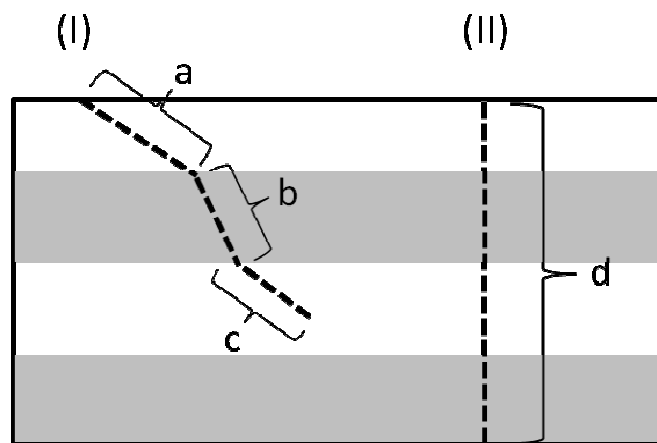


Figura 18: Representação esquemática mostrando a refração de uma trinca (linha tracejada) em um material laminado: (I) Propagação com refração; (II) Propagação sem refração ($d = a + b + c$ é o tamanho das trincas).

Levando em conta os resultados e os fenômenos discutidos nesta seção, a proposta do presente trabalho é a produção de cerâmicas laminares à base de alumina e zircônia parcialmente estabilizada com ítria, com os seguintes objetivos específicos:

- dominar o processo de produção destas cerâmicas laminares;
- caracterizar as propriedades mecânicas destas cerâmicas, verificando a influência da espessura relativa entre as camadas;

- relacionar as propriedades mecânicas com mecanismos microscópicos existentes neste tipo de cerâmicas, no contexto da Ciência dos Materiais;
- utilizar simulação por elementos finitos para testar as previsões do modelo proposto.

3. METODOLOGIA

Foram estudados, inicialmente, os processos de fabricação de cerâmicas laminares à base de alumina e zircônia parcialmente estabilizada com Ítria a fim de dominar as técnicas e entender os problemas básicos que envolvem a fabricação desse tipo de compósito. Neste processo foram dominadas as técnicas de colagem de barbotina sequencial e produção de compósitos de alumina – zircônia (ZTA) com alto grau de homogeneidade e dispersão das fases. O passo seguinte foi definir arquiteturas a serem estudadas (ordenamento, número e espessura de lamelas). A partir desse conhecimento adquirido, foram preparadas amostras de compósitos laminares, como ilustra genericamente a Figura 19. Nestas amostras foram realizados ensaios de flexão, microdureza, espectroscopia de fluorescência, testes instrumentados de dureza, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

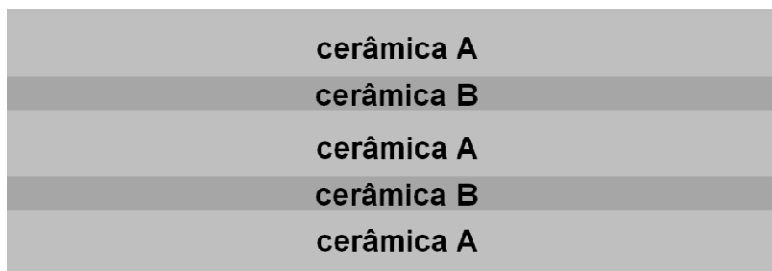


Figura 19: Representação esquemática da arquitetura do compósito cerâmico proposto.

Além disso, foram realizadas simulações computacionais para auxiliar na compreensão dos mecanismos que explicam o comportamento dos compósitos laminares, especialmente no que diz respeito às suas propriedades mecânicas.

A Figura 20 mostra como a metodologia de estudo foi estruturada e executada.

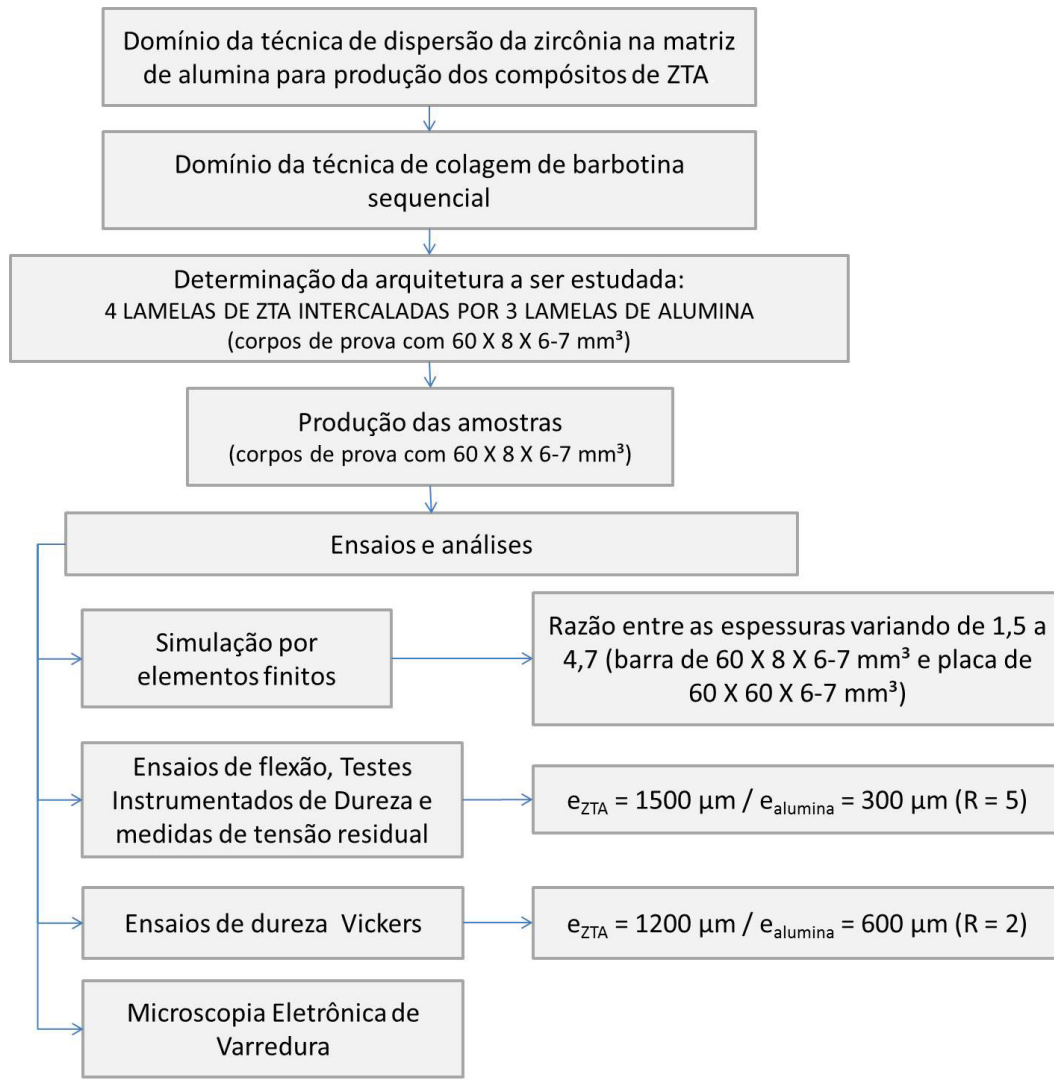


Figura 20: Fluxograma da metodologia aplicada.

Os pós de partida utilizados nas formulações foram alumina e zircônia parcialmente estabilizada com Ítria, cujas informações técnicas dos fabricantes estão listadas abaixo:

- Alumina CT 3000 LS SG da marca Almatis, que apresenta área específica de 7,80 m²/g, D50 de 0,5 μm;
- Zircônia parcialmente estabilizada com Ítria TZ-3Y (Tosoh Co.), que apresenta área específica de 15 m²/g, D50 de 40 nm e massa específica de 5,90 g/cm³.

Foram realizadas medidas de distribuição granulométrica por difração a laser em um equipamento modelo Cilas 1180 Liquid, no Laboratório de Cerâmicas (LACER) da UFRGS. A granulometria dos pós de partida foi analisada, ainda, por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Imagens de MEV foram utilizadas, ainda, para investigar as superfícies de fratura dos compósitos, as trincas geradas a partir das impressões de dureza Vickers e a dispersão da zircônia na matriz de alumina nos compósitos de ZTA.

Estudos preliminares foram realizados para alcançar um grau adequado de estabilidade das suspensões de alumina com diferentes teores de zircônia. Foram definidas as quantidades de dispersante e ácido a serem utilizados para manter o potencial Zeta das barbotinas em um nível adequado. Como ponto de partida desse estudo, foram utilizados os teores de dispersante em uso na linha de produção da Jomon Cerâmicas Avançadas, em barbotinas de alumina e de zircônia parcialmente estabilizada. Os aditivos (dispersantes, ácidos e plastificantes) utilizados serão omitidos por serem informações estratégicas da empresa.

A rota de preparo da suspensão de ZTA foi investigada, uma vez que os primeiros testes mostraram que o processo de dispersão da zircônia na alumina não é trivial e deve ser tratado com extremo cuidado, pois pode ter influência direta nas propriedades finais do compósito. Dessa forma, foram estudadas três diferentes rotas de preparo da suspensão em moinho de bolas:

1. Mistura direta dos pós de alumina e zircônia com plastificante, água e dispersante, utilizando moinho de bolas por 15 horas.
2. Mistura direta dos pós de alumina e zircônia com plastificante, água e dispersante, utilizando moinho de bolas por 20 horas.
3. Mistura prévia dos pós de alumina e zircônia com água e dispersante (sem o plastificante), utilizando moinho de bolas por 24 horas. Após esse período foi adicionado o plastificante e o moinho foi ligado novamente por mais 5 horas.

3.1. ENSAIOS DE FLEXÃO A QUATRO PONTOS

O comportamento tensão-deformação de materiais cerâmicos é normalmente avaliado a partir de ensaios de flexão transversal, onde um corpo de prova na forma de uma barra com seção reta, circular ou retangular, é flexionado até a sua fratura, utilizando uma técnica de carregamento em três ou quatro pontos [1]. Durante o carregamento, a parte superior do corpo de prova encontra-se em compressão, enquanto que a parte inferior encontra-se em tração. Como os materiais cerâmicos apresentam limite de resistência à tração aproximadamente dez vezes inferior ao limite de resistência à compressão, a falha ocorre na face do corpo de prova que está sendo submetida à tração. A tensão é calculada a partir da espessura do corpo de prova, do momento fletor e do momento de inércia da seção reta.

A tensão no momento da fratura é conhecida como resistência à flexão ou módulo de ruptura e, para uma seção retangular, é calculada através da equação (2), onde F é a carga aplicada no momento da fratura, L é a distância entre os pontos de suporte, b é a espessura do corpo de prova e d, a sua largura.

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (2)$$

O ensaio de flexão a quatro pontos foi utilizado neste trabalho como parte da caracterização dos compósitos, com o objetivo de auxiliar na compreensão das propriedades mecânicas desses materiais laminares, especialmente no que diz respeito à variação no teor de zircônia das lamelas de ZTA.

3.2. MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA DO RUBI

Em 1975, Piermarini et al. [62] introduziram a utilização da técnica de fluorescência do rubi, que se baseia na utilização da linha R1 de fluorescência do rubi, como calibrante de pressão. Em condições de temperatura e pressão

ambiente, a linha R1 do duplete de fluorescência do rubi apresenta um comprimento de onda de 694,2 nm. Esta linha apresenta um deslocamento linear com a pressão até aproximadamente 20 GPa.

Piermarini et al. estabeleceram a seguinte expressão para a pressão em função do deslocamento do pico de fluorescência:

$$P = 0,274(\lambda - \lambda_0) \quad (3)$$

Nesta expressão, P é a pressão dada em GPa, λ é o comprimento de onda dado em Angstroms da linha R1 do espectro de fluorescência do rubi na pressão P, e λ_0 é o comprimento de onda desta linha à pressão ambiente.

O rubi é óxido de alumínio na fase α (α -alumina), na qual uma pequena fração de íons Al^{3+} é substituída por íons Cr^{3+} . A técnica de medida do deslocamento da linha R1 de fluorescência do rubi com a pressão se mostra útil para medir tensão diretamente sobre amostras de alumina, pois átomos de cromo são encontrados como impurezas na rede do Al_2O_3 , o que permite que a fluorescência do rubi seja detectada. No entanto, a medida de pressão pelo simples deslocamento da linha R1 é válida quando a amostra é submetida a pressões isostáticas. Quando o campo de tensões atua de maneira não-isotrópica, ocorre adicionalmente um considerável alargamento desses picos (Figura 21).

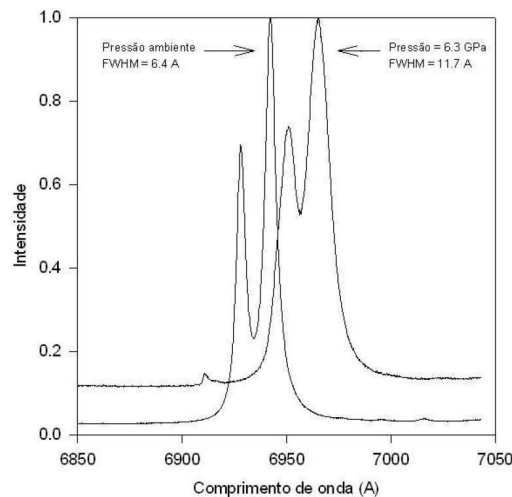


Figura 21: Evolução do duplete de fluorescência do rubi (da esquerda para a direita: R2 e R1, respectivamente) com a pressão [62].

Neste trabalho foram realizadas medidas de alargamento dos picos de fluorescência como forma de caracterizar a presença de tensões residuais nos compósitos laminares.

3.3. TESTES INSTRUMENTADOS DE DUREZA

Os testes instrumentados de dureza (HIT - Hardness Instrumented Tests) são utilizados na avaliação de propriedades mecânicas superficiais de materiais, uma vez que a baixa carga aplicada permite que sejam obtidas profundidades de impressão pequenas (da ordem de nanômetros). Para realização deste ensaio, são utilizados penetradores com geometrias conhecidas, sendo eles constituídos, em geral, de diamante. Os parâmetros utilizados (como taxa de aplicação de carga e profundidade máxima de penetração) são definidos previamente a partir da avaliação de parâmetros conhecidos da amostra, que definirão, por exemplo, a carga máxima a ser aplicada. A medida inicia após o contato do penetrador com a amostra, sendo aplicada uma carga mínima, para identificação do ponto inicial. Após a definição deste ponto, a aplicação de carga é realizada de forma dinâmica, ou seja, a aplicação e remoção da carga são realizadas de acordo com o número de passos ou tempo definido, gerando os valores de dureza e módulo de elasticidade e uma curva de carga e descarga como a apresentada na Figura 22.

Os testes instrumentados de dureza foram realizados no contexto deste trabalho com o objetivo principal de medir o módulo de elasticidade (E) nas diferentes lamelas do compósito laminar, bem como em diferentes pontos de uma mesma lamela. O teste foi utilizado também para medir a dureza dos compósitos e a sua variação em função da posição e do teor de zircônia nas lamelas de ZTA.

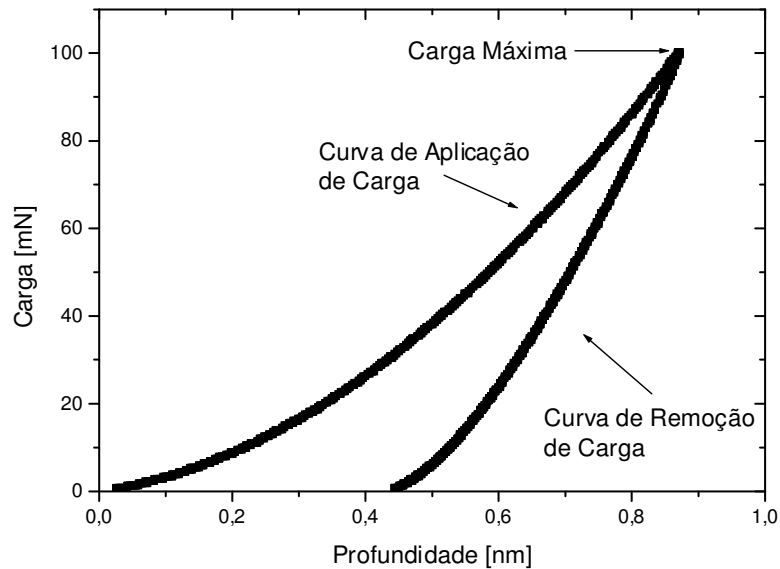


Figura 22: Curva de carga e descarga obtida no teste instrumentado de dureza (HIT).

3.4. SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS

Os métodos de simulação computacional baseados em cálculos matemáticos foram viabilizados a partir do aumento da capacidade de processamento dos computadores, que permitiram que situações reais mais complexas fossem analisadas. O ponto de partida de qualquer método numérico é o modelo matemático, um conjunto de equações diferenciais parciais e condições de contorno que regem o processo [63]. Para reduzir o tempo de processamento, a escolha de um modelo apropriado para a aplicação alvo pode conter simplificações das leis de conservação. Um método numérico é normalmente desenvolvido para encontrar uma solução aproximada de um conjunto particular de equações.

O método de discretização determina o modo pelo qual as equações diferenciais são aproximadas por um sistema de equações algébricas para as variáveis do problema, que serão obtidas em localizações discretas no espaço e no tempo [64]. Os métodos mais conhecidos são: Método das Diferenças Finitas (MDF), Método dos Volumes Finitos (MVF) e Método dos Elementos Finitos (MEF).

A malha é uma representação discretizada do domínio geométrico no qual o problema será resolvido. A malha divide o domínio da solução em um número finito de subdomínios e sua unidade fundamental é denominada célula. Cada célula possui como limites as faces em cujos vértices encontram-se os nós. Em três dimensões as faces são superfícies limitadas por “bordas” e em duas dimensões faces e “bordas” são rigorosamente análogas (Figura 23).

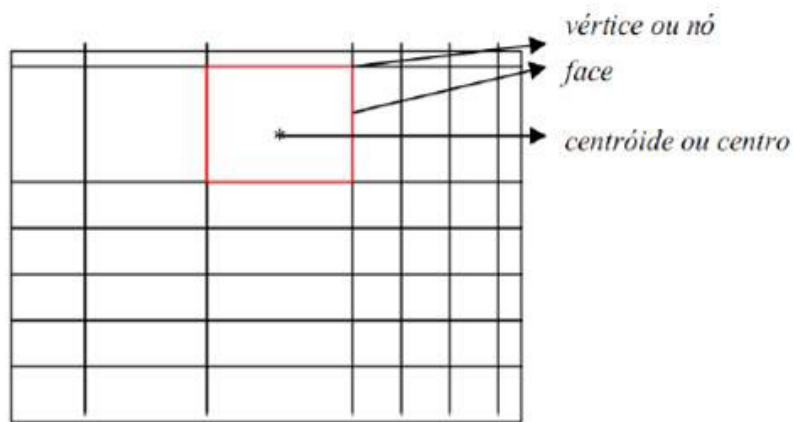


Figura 23: Representação dos elementos de uma malha bidimensional [65].

Um dos principais métodos para discretização de problemas é o Método dos Elementos Finitos (MEF). Nele o domínio é dividido em um conjunto discreto de elementos. Na forma mais simples do MEF, a solução é aproximada por uma função linear com os elementos de modo a garantir a continuidade da solução através das fronteiras dos elementos.

Simulações utilizando o MEF foram utilizadas neste trabalho para estudar a distribuição do campo de tensões residuais sobre cada amostra e o seu efeito nas propriedades dos compósitos laminares. Nessas simulações, os parâmetros variados foram: a espessura das lamelas (levando a diferentes razões de espessura) e a geometria da peça, como mostrado na Figura 20.

3.5. MEDIDAS DE DUREZA VICKERS

A dureza é uma propriedade mecânica cujo conceito está relacionado à resistência do material à deformação plástica. Ela é consequência da estrutura particular de um material, podendo ser afetada por uma série de fatores

dependentes do processo de fabricação e do tipo de ligação química. Ligações covalentes e iônicas podem formar materiais de elevada dureza.

A medida absoluta mais usual de dureza consiste em pressionar um penetrador (ponteira) com geometria conhecida sobre a superfície plana e polida do material. Desta forma, o penetrador causa na amostra uma deformação plástica que recebe o nome de impressão de dureza (Figura 24).

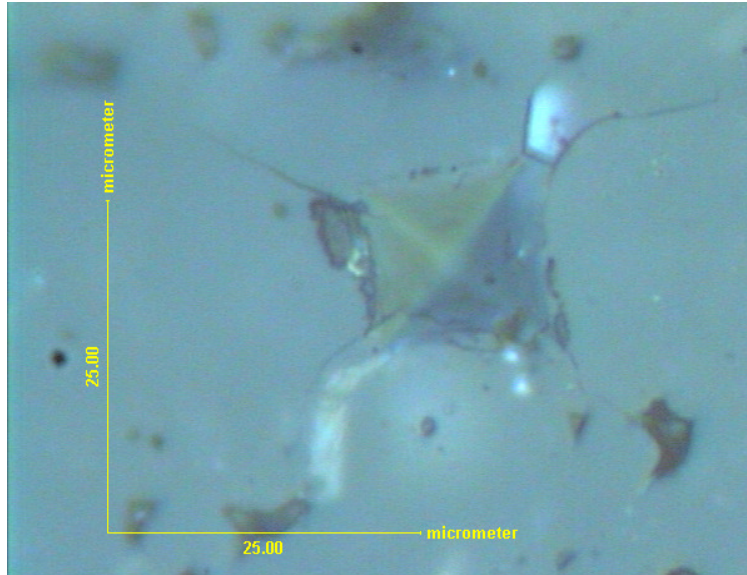


Figura 24: Imagem de impressão de dureza Vickers em uma amostra de alumina.

O valor de dureza do material está relacionado com a carga aplicada na ponteira e as dimensões da impressão formada em virtude da deformação plástica. No caso da dureza Vickers, a ponteira de diamante possui geometria piramidal de base quadrada com ângulo de diedro de 136° . A dureza é determinada através da equação (4), onde P é o valor da carga utilizada e d é o comprimento médio das diagonais da impressão gerada.

$$HV = \frac{2.P.\text{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \quad (4)$$

Os materiais cerâmicos apresentam elevada dureza e baixa tenacidade quando comparados a outras classes de materiais, como os metais, por exemplo. Como mostra a Figura 24, a impressão de dureza em um material

cerâmico pode causar, além de deformação plástica, trincas. A análise do padrão de trincas geradas em um material cerâmico a partir de impressões de dureza Vickers pode ser utilizada para avaliar a sua tenacidade. Na Figura 25 estão ilustrados os principais tipos de trincas que podem surgir durante um ensaio com penetradores piramidais Vickers. Na literatura especializada verifica-se que a alumina apresenta a formação do sistema de trincas radial-mediana no ensaio Vickers, especialmente quando são utilizadas cargas elevadas [66][67].

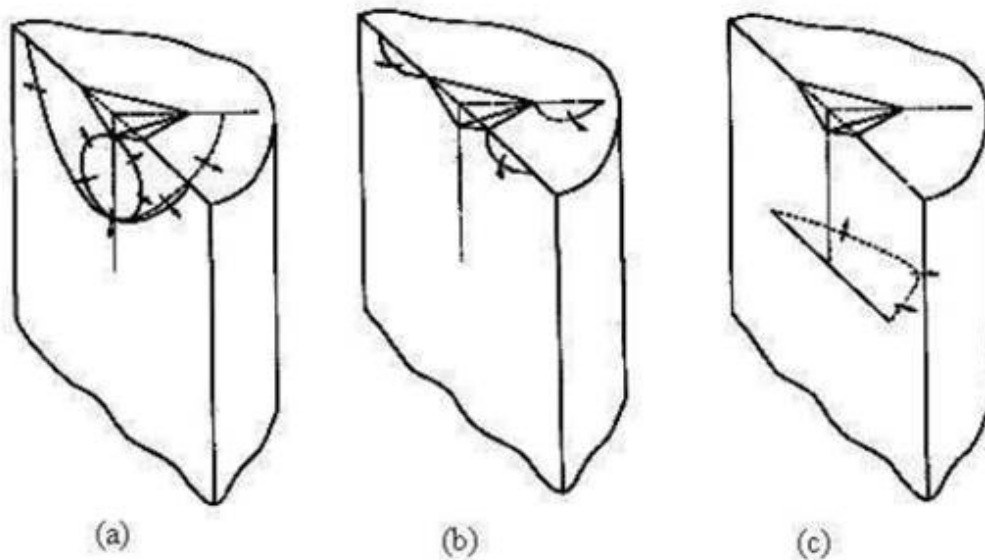


Figura 25: Representação esquemática dos tipos de trincas geradas em impressões de dureza: (a) trincas mediana e radial-mediana; (b) trincas radiais Palmqvist; e, (c) trinca lateral [66].

No contexto desse trabalho, as medidas de dureza foram realizadas com o objetivo principal de analisar o padrão das trincas geradas a partir das impressões, e relacionar essas informações com as demais medidas para avaliar a distribuição do campo de tensões residuais no compósito laminar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos, simulações e análises realizadas nas amostras. A apresentação destes resultados começará pela produção das amostras, seguida da caracterização das mesmas.

4.1. ESTUDOS E CARACTERIZAÇÕES PRELIMINARES

Os resultados das análises de distribuição granulométrica dos pós de partida foram comparados às informações dos fabricantes e mostraram que a distribuição granulométrica é unimodal, com $D50^2$ de $0,7 \mu\text{m}$ para a alumina e de 40 nm para a zircônia. O resultado da medida de distribuição granulométrica por difração a laser da amostra de zircônia foi $D50$ de $0,8 \mu\text{m}$, porém, a análise por MEV mostrou que o tamanho de partícula é da ordem de 40 nm . O resultado da medida de distribuição granulométrica por difração a laser se deve à dificuldade de dispersão do pó nanométrico, que apresenta alta reatividade devido à sua elevada área específica ($15 \text{ m}^2/\text{g}$).

Três diferentes rotas de preparo da suspensão de ZTA em moinho de bolas foram investigadas:

1. Mistura direta dos pós de alumina e zircônia com plastificante, água e dispersante, utilizando moinho de bolas por 15 horas.
2. Mistura direta dos pós de alumina e zircônia com plastificante, água e dispersante, utilizando moinho de bolas por 20 horas.
3. Mistura prévia dos pós de alumina e zircônia com água e dispersante (sem o plastificante), utilizando moinho de bolas por 24 horas. Após esse período foi adicionado o plastificante e o moinho foi ligado novamente por mais 5 horas.

² $D50$ é o diâmetro pelo qual passam cinquenta por cento das partículas.

A Figura 26 mostra o resultado típico encontrado nas amostras sinterizadas de ZTA, produzidas a partir das rotas 1 e 2, descritas acima. A micrografia de uma superfície de fratura mostra uma série de aglomerados de zircônia, consequência da baixa dispersão desta na matriz de alumina. Esta baixa dispersão se deve à elevada reatividade do pó de zircônia, formado por partículas de elevada área específica. Uma vez que a zircônia apresenta retração na sinterização significativamente maior do que a retração da alumina, os aglomerados acabam por se descolarem da matriz em alguns pontos da interface, o que pode reduzir significativamente a resistência mecânica do compósito.

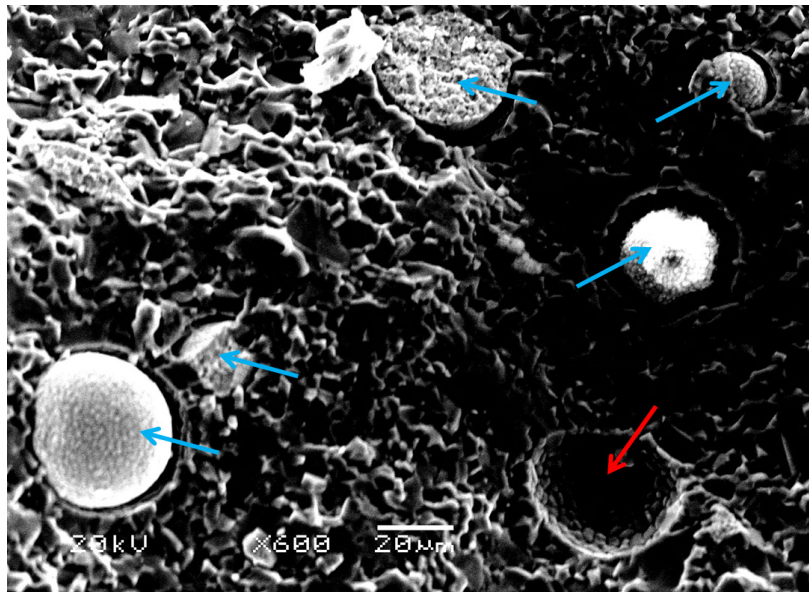


Figura 26: Micrografia feita em MEV da superfície de fratura de uma amostra de ZTA com baixa dispersão da zircônia na matriz de alumina. As setas azuis mostram os aglomerados de zircônia e a seta vermelha mostra um vazio causado pelo arrancamento de um aglomerado.

A Figura 27 mostra o resultado típico encontrado nas amostras de ZTA sinterizadas, produzidas a partir da rota 3. Na micrografia é possível perceber a alta dispersão das partículas de zircônia na matriz de alumina. Isso se deve ao fato de que os dois pós foram misturados em meio aquoso sem a presença do plastificante por 24 horas. O plastificante dificulta a dispersão das partículas,

uma vez que aumenta consideravelmente a viscosidade do meio. Na rota 3 a dispersão é facilitada pela redução de viscosidade do meio e pela ação do dispersante, que aumenta a repulsão entre as partículas, facilitando o acesso do solvente. O aumento da molhabilidade das partículas de zircônia na rota 3 permitiu uma maior dispersão e homogeneização destas na matriz de alumina.

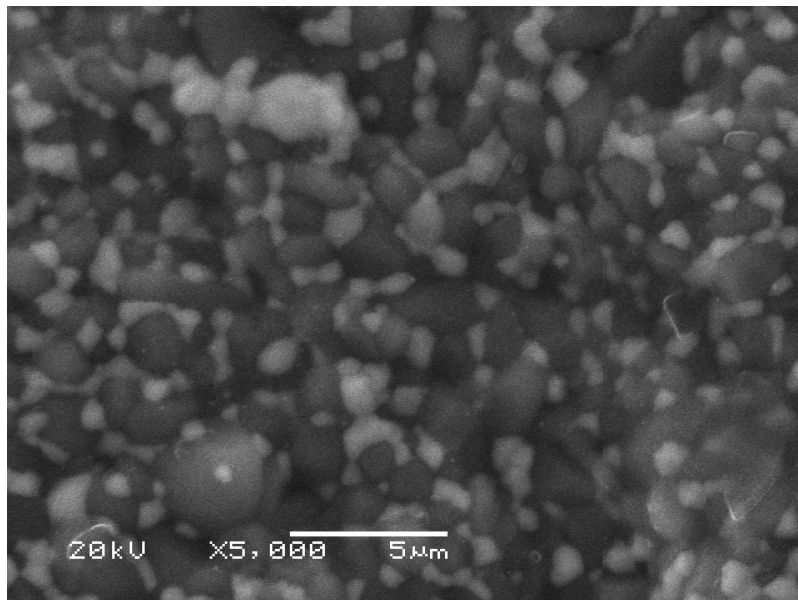


Figura 27: Micrografia feita em MEV da superfície de fratura de uma amostra de ZTA com alta dispersão da zircônia na matriz de alumina.

Os primeiros avanços no sentido de dominar a técnica de produção de compósitos laminares foram realizados a partir da produção de um compósito com uma lamela de alumina entre duas lamelas de ZTA (alumina + 10% em volume de zircônia parcialmente estabilizada com ítria). Os corpos de alumina produzidos por colagem apresentam 16% de retração linear na sinterização, enquanto que os compósitos de ZTA apresentam retração linear de 18,5% [68].

As curvas de crescimento de parede para as suspensões de alumina e de ZTA (alumina + 20% em volume de zircônia parcialmente estabilizada com ítria) foram levantadas experimentalmente e são mostradas na Figura 28 abaixo. O gráfico mostra que não há diferença perceptível na taxa de crescimento de parede, $F(t)$, da alumina e do compósito ZTA, ou seja, $F_{alumina}(t) \approx F_{ZTA}(t)$. Levando em conta a equação (1), os dados experimentais foram

utilizados para determinar a constante k de cada curva, que resultou em $k = 0,5$ $\text{mm}/\text{min}^{1/2}$.

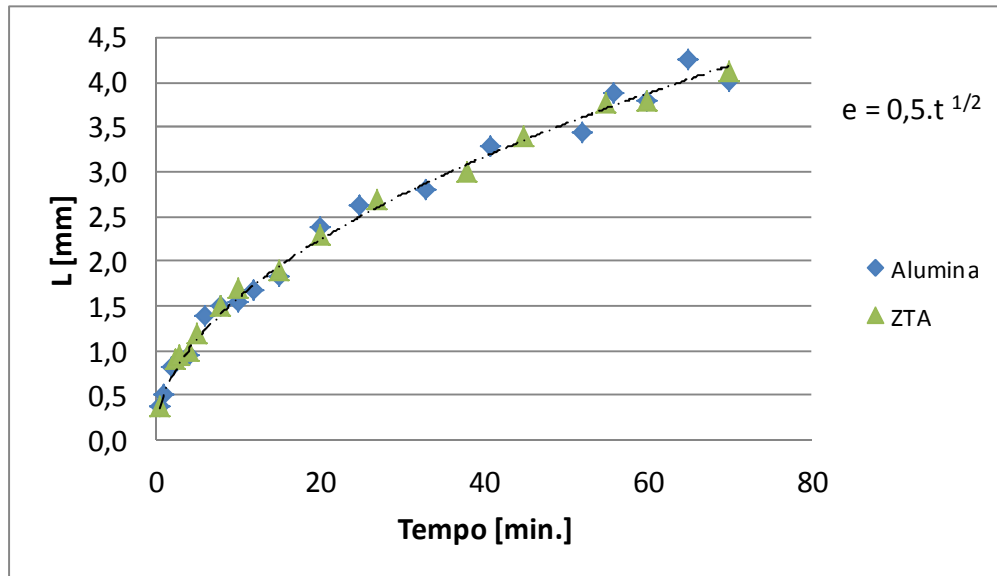


Figura 28: Curvas de crescimento de parede para as suspensões de alumina e ZTA utilizadas.

Foram produzidos corpos laminados com $R = 1$, onde R é a razão entre a espessura das lâminas, ou seja, nesses laminados todas as camadas tinham a mesma espessura. As amostras deste compósito foram sinterizadas a 1600°C por 1,5 hora. A Figura 29 mostra a interface entre duas lamelas do compósito.

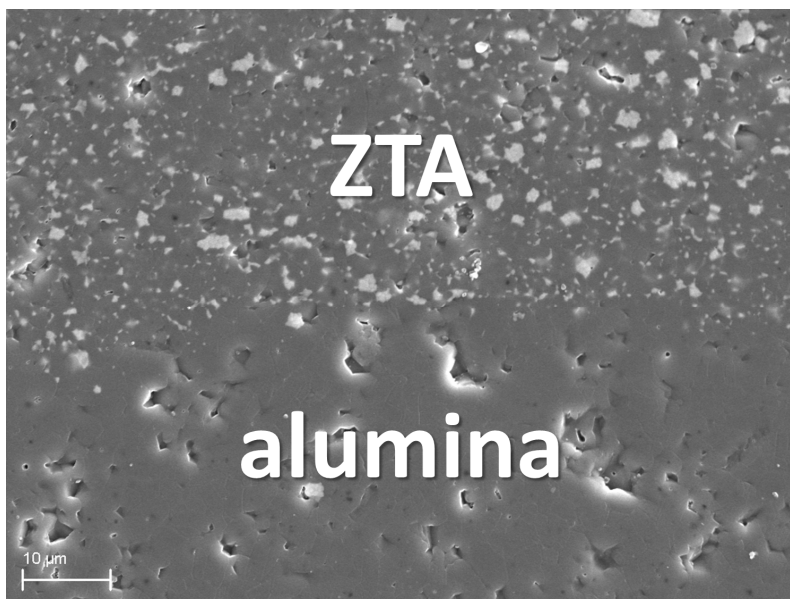


Figura 29: Fronteira entre uma lamela de ZTA e uma lamela de alumina no compósito laminar ZTA – alumina – ZTA (R = 1).

O sistema ZTA – alumina é particularmente interessante para produção de compósitos laminares, pois a contínua matriz de alumina garante a forte interconexão entre as lamelas. A Figura 30 mostra, ainda, outro efeito da fase dispersa que pode contribuir no aumento da resistência mecânica da lamela de ZTA: os grãos submicrométricos de zircônia dificultam o movimento dos contornos de grão da matriz reduzindo, assim, o crescimento dos grãos de alumina. A redução do tamanho médio de grão tem como consequência direta o aumento na densidade de fronteiras de grão, que são zonas de dissipação da energia das trincas.

A tensão residual nas lamelas de ZTA, causada pela maior retração desse material em comparação à alumina (material que constitui a lamela central), levou ao surgimento de trincas macroscópicas nas superfícies dos corpos sinterizados (Figura 31).

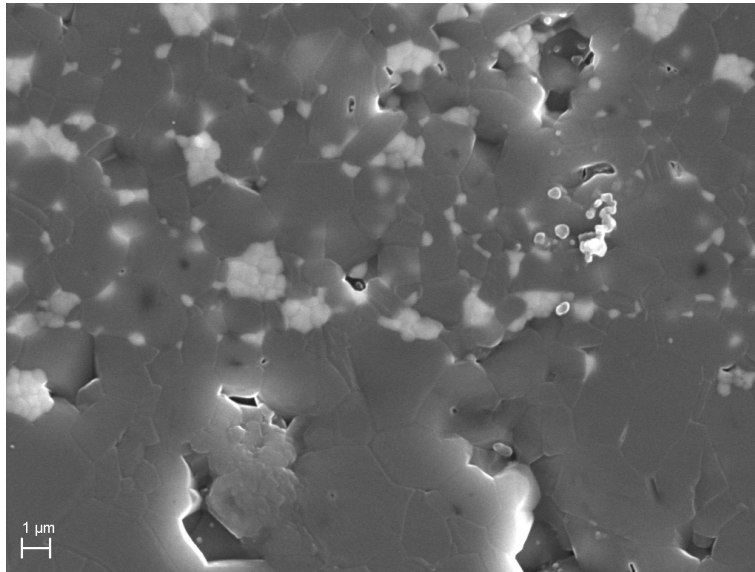


Figura 30: Imagem de microscópio eletrônico de varredura do compósito laminar ZTA – alumina – ZTA ($R = 1$), mostrando a interface entre duas lamelas e a diferença no tamanho médio de grão de alumina.

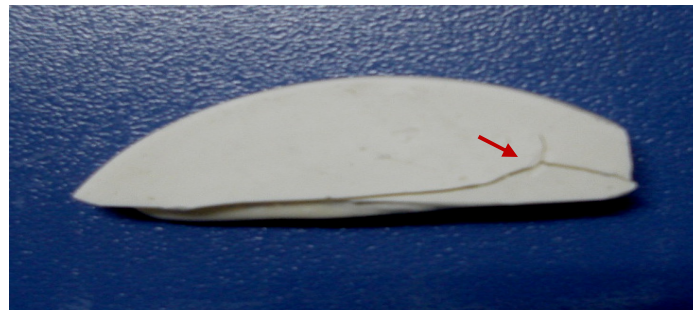


Figura 31: Imagem de topo de parte de um compósito laminar ZTA – alumina – ZTA ($R = 1$), que mostra trincas macroscópicas na superfície do corpo sinterizado.

Em seguida foi testada uma arquitetura análoga, também com três lâminas e $R = 1$, porém com uma lâmina de ZTA entre duas lâminas de alumina. Nesse compósito não houve trincamento, ou seja, as lâminas externas resistiram às tensões residuais.

Ainda na fase de desenvolvimento dos corpos de prova e da arquitetura dos compósitos, também foram desenvolvidos dois compósitos laminares utilizando ZTA com diferentes quantidades relativas de fase dispersa para testar a capacidade de dispersão do processo e a capacidade de resolução das interfaces. Os compósitos eram formados por:

1. Lâminas de ZTA contendo 3%, 5%, 7%, 10% e 15% em volume de zircônia parcialmente estabilizada;
2. Lâmina de alumina + lâminas de ZTA contendo 3%, 7% e 10% de zircônia parcialmente estabilizada.

Nesses compósitos também foi utilizado $R=1$, sendo uma lâmina de cada composição. Esse tipo de configuração é utilizado nos chamados materiais compósitos funcionais [69][70][71]. As amostras foram sinterizadas a 1600°C com patamar de 1,5 horas. Os resultados são mostrados na Figura 32. Nesses corpos de prova não foram encontradas trincas macroscópicas, nem mesmo microtrincas. Também não houve infiltração perceptível de partículas de zircônia nas lamelas de alumina durante o processo de colagem de barbotina sequencial, como mostram as micrografias apresentadas. Dessa forma, como mostra a Figura 29, há um linha bem definida de fronteira entre as lamelas de ZTA e de alumina. Também por esse motivo, é possível notar facilmente a diferença de concentração da fase dispersa na matriz de alumina na Figura 32.

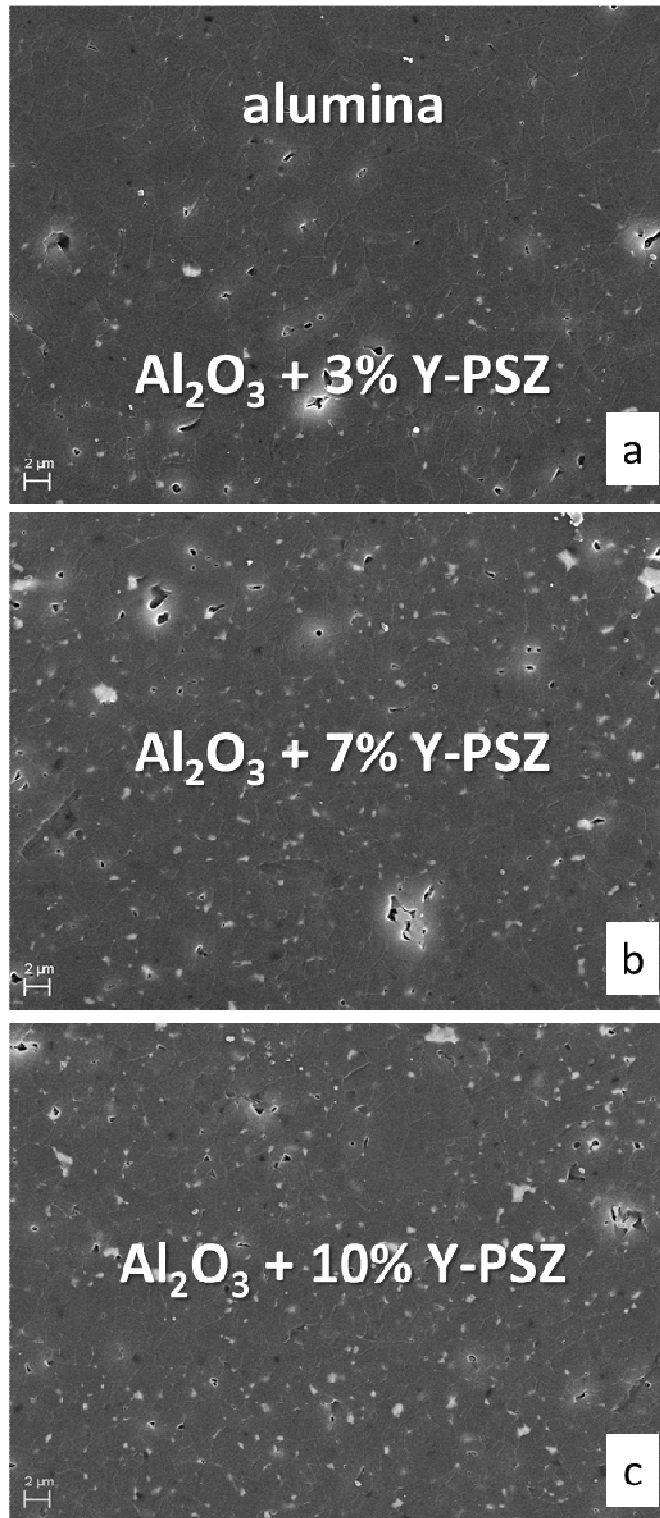


Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um compósito laminar com 2 mm de espessura formado por uma lâmina de alumina + lâminas de ZTA contendo 3%, 7% e 10% de zircônia parcialmente estabilizada. a) Alumina pura e alumina com 3% de zircônia; b) Alumina com 7% de zircônia; c) Alumina com 10% de zircônia.

4.2. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

Com o objetivo de dar seqüência ao estudo proposto, foram produzidos corpos de prova de 60 mm de comprimento por 8 mm de largura. A altura dos corpos de prova variou conforme a razão ($R = e_{ZTA} / e_{alumina}$) entre as lamelas. Para produzir os corpos de prova foram utilizados moldes de gesso. Cada molde de gesso foi utilizado para produzir uma única amostra. Após o processo de colagem de barbotina os corpos a verde foram pré-sinterizados a 1000°C por 30 minutos. A taxa de aquecimento utilizada nesse processo foi de 3,5 °C/min. Após a pré-sinterização os corpos de prova foram lixados para eliminar o efeito de borda nos compósitos laminares, uma vez que a parede cresce a partir da superfície do molde de gesso, (Figura 33).

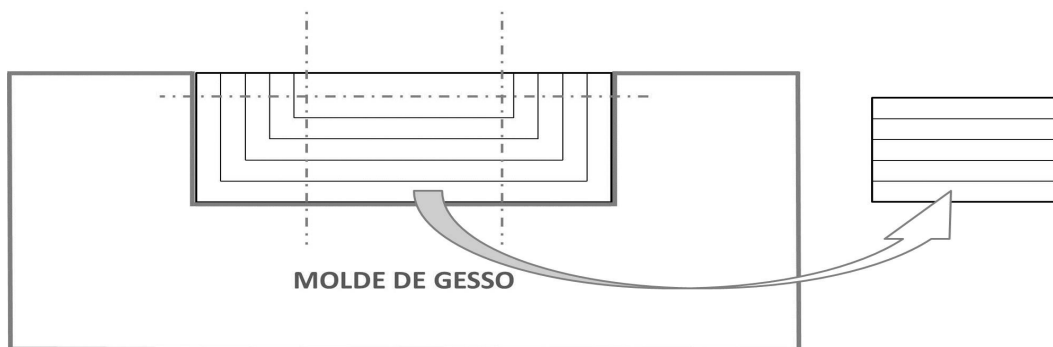


Figura 33: Representação esquemática da produção dos compósitos laminares por colagem de barbotina sequencial. À esquerda, uma vista em corte do corpo a verde dentro do molde de gesso; à direita, após lixamento, a representação do corpo laminar na configuração final.

Para facilitar a compreensão das análises realizadas e a discussão dos resultados desse estudo, as posições e direções nas amostras serão indicadas em relação ao sistema de referência cartesiano indicado na Figura 34.

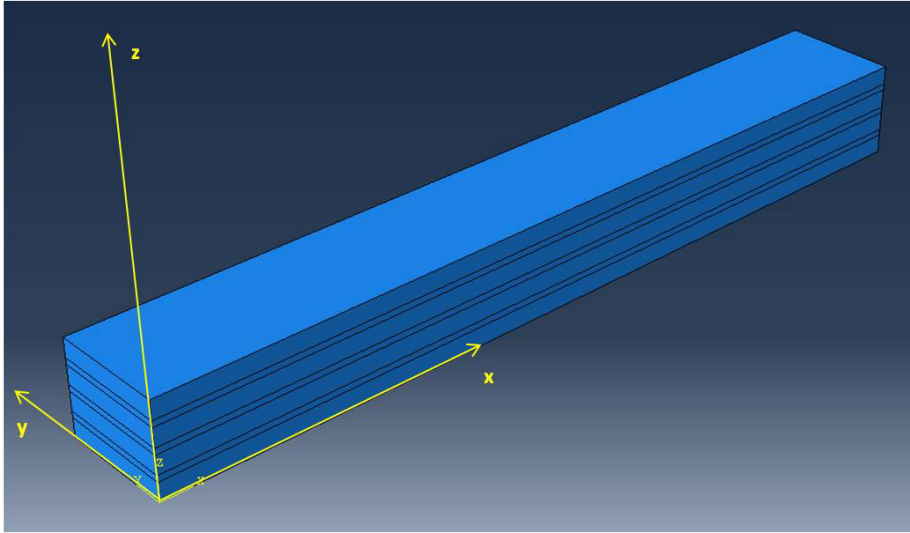


Figura 34: Orientação dos eixos cartesianos (x, y, z) do sistema de referência usado para especificação de posições e direções nas amostras.

4.3. ENSAIO DE FLEXÃO

Cinco grupos de amostras foram produzidos para que fossem realizados os ensaios de flexão e testes instrumentados de dureza. A composição e nomenclatura das amostras utilizadas nestes ensaios estão descritas na Tabela 1. A arquitetura escolhida para essas amostras foi:

- Quatro lâminas de ZTA com espessura média de 1500 μm ;
- Três lâminas de alumina com espessura média de 300 μm ;
- R = 5.

Tabela 1: Nomenclatura das amostras utilizadas.

Amostra	Material	Arquitetura macroestrutural	Arquitetura microestrutural
ALUMINA	Alumina (Al_2O_3)	Monolítica	Monofásica
ZTA15	ZTA com 15% de zircônia	Monolítica	Bifásica
L-ZTA10	Compósito lamelar de alumina com ZTA (10% de zircônia)	Heterolítica	Intercala lamelas de alumina (monofásicas) com lamelas de ZTA (bifásicas)
L-ZTA15	Compósito lamelar de alumina com ZTA (15% de zircônia)	Heterolítica	Intercala lamelas de alumina (monofásicas) com lamelas de ZTA (bifásicas)
L-ZTA20	Compósito lamelar de alumina com ZTA (20% de zircônia)	Heterolítica	Intercala lamelas de alumina (monofásicas) com lamelas de ZTA (bifásicas)

Os ensaios de flexão a quatro pontos foram realizados no Laboratório de Cerâmicas (LACER) da UFRGS em uma máquina universal de ensaios da marca Shimadzu, modelo AG-50KNX. A velocidade de aplicação da carga utilizada foi de 0,5 mm/min. Trinta amostras de cada um dos cinco grupos listados na Tabela 1 foram utilizadas nestes ensaios.

A Tabela 2 mostra os valores médios de resistência à flexão das amostras de alumina pura, ZTA 15% puro, e dos compósitos laminares com ZTA 10%, 15% e 20%. A resistência à flexão da alumina é significativamente maior do que a do compósito ZTA 15%. Esse resultado pode ser explicado pela falta de dispersão completa dos grãos de zircônia na matriz de alumina [72].

Tabela 2: Valores médios de resistência à flexão (tensão máxima) para as amostras ensaiadas.

Alumina [MPa]	ZTA 15% [MPa]	L-ZTA 10% [MPa]	L-ZTA15% [MPa]	L-ZTA 20% [MPa]
312 ± 54	170 ± 14	291 ± 45	339 ± 53	214 ± 40

A Figura 35 mostra os resultados da Tabela 2 na forma de um gráfico, para facilitar a visualização. Entre os compósitos laminares, o que apresentou maior resistência mecânica foi o L-ZTA15%, inclusive maior que a resistência

mecânica da própria alumina, indicando o efeito sinérgico da configuração em lâminas.

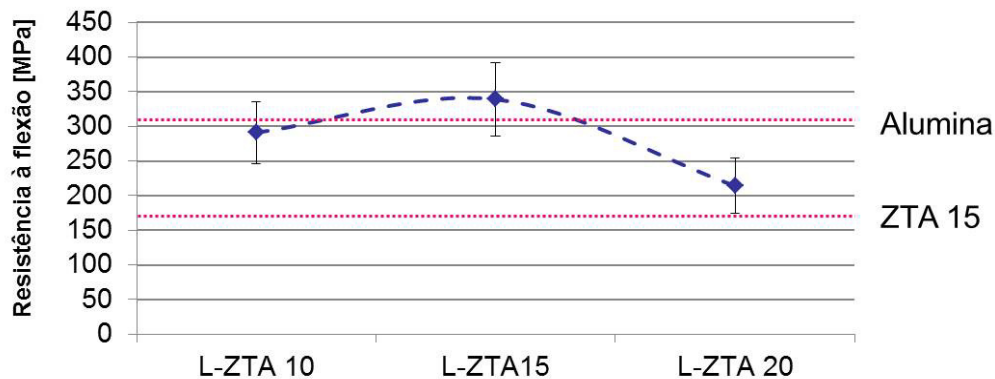


Figura 35: Gráfico de resistência à flexão em função do teor de zircônia nas lamelas de ZTA.

4.4. TESTES INSTRUMENTADOS DE DUREZA

Os tipos de compósitos laminares utilizados neste ensaio são descritos na Tabela 1. A arquitetura escolhida para essas amostras foi a mesma utilizada nos ensaios de flexão. Foi feito um corte transversal nas amostras, ou seja, um corte perpendicular ao eixo x (Figura 34). A amostra foi embutida em resina e a superfície da seção transversal, paralela ao plano yz, foi polida com pasta diamantada. A ponteira de diamante utilizada foi do tipo Berkovich e a carga máxima foi de 1 N. Em cada amostra foram realizadas sessenta e três medidas ao longo do eixo z, seguindo o seguinte critério: compósitos com sete lâminas (quatro de ZTA e três de alumina): três pontos por lâmina (um próximo a cada interface e um na linha média entre elas), três medidas por ponto. Desta forma, foi realizada uma varredura na seção transversal yz em vinte e um pontos ao longo do eixo z de cada laminado e dos materiais monolíticos alumina e ZTA 15%.

A Figura 36 mostra o resultado das medidas para o Módulo de Elasticidade (E) das amostras. Cada valor mostrado corresponde à média aritmética das três medidas realizadas no respectivo ponto. Os resultados indicam que E não varia significativamente entre uma lamela e outra do

compósito, mas que há variação entre um extremo e outro da amostra, mesmo para os materiais monolíticos. Isto pode ser atribuído a tensões residuais provenientes do processo de fabricação, uma vez que há notadamente uma mudança na cinética do processo de deposição do material particulado no molde de gesso durante a colagem de barbotina, conforme mostrado anteriormente (ver seção “2.5. TÉCNICA DE ”).

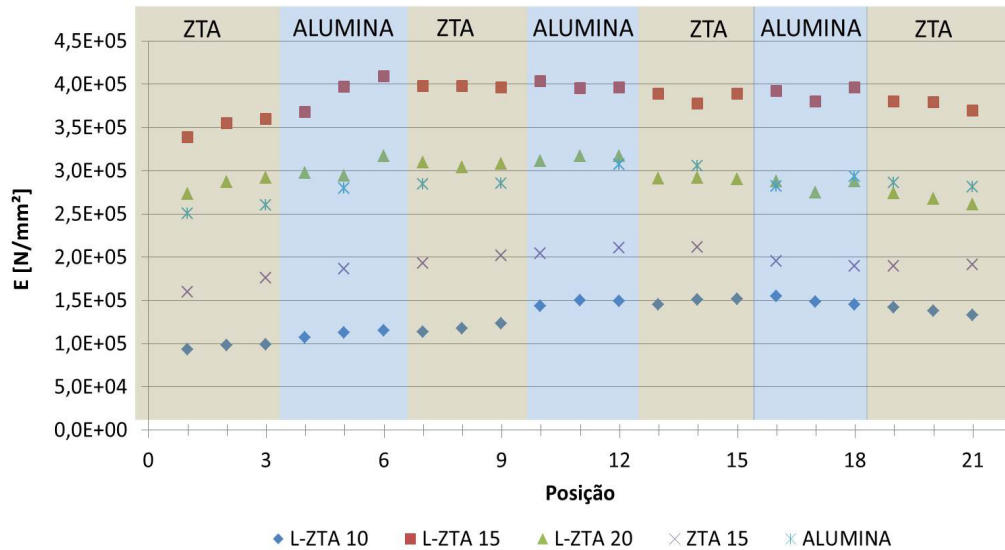


Figura 36: Resultados das medidas de módulo de elasticidade em função da posição (varredura ao longo da seção transversal do laminado). No eixo horizontal, a posição “0” indica a superfície superior da amostra, enquanto a posição “22” indica a posição da lamela que estava em contato com o molde (ao longo do eixo z). No caso dos resultados das amostras monolíticas, ZTA15 e ALUMINA, as indicações de diferentes regiões devem ser desconsideradas.

Analisando o comportamento do módulo de elasticidade, observa-se que o laminado L-ZTA10 apresenta valores menores que os observados para os monólitos de alumina e de ZTA15. Para esta composição o efeito sinérgico da estrutura laminar, portanto, não ocorreu. Provavelmente a microestrutura formada com esta quantidade de zircônia (dispersão e tamanho dos grãos/contornos de grão) não produziu condições favoráveis para o aumento do módulo de elasticidade do material. Esta microestrutura pode ser vista como uma matriz contínua de alumina com faixas alternadas contendo grãos micrométricos de zircônia (concentração de 10%). Aumentando a quantidade de zircônia na camada de ZTA para 20%, entretanto, a microestrutura laminar produzida apresentou valores de módulo de elasticidade muito próximos aos observados para alumina pura, o que também não revela o efeito sinérgico

desejado. A estrutura laminar contendo 15% de ZTA foi a que apresentou os maiores valores de módulo elástico (significativamente superiores aos da alumina pura). Este comportamento em função da concentração de ZTA evidencia a forte influência, não linear, da microestrutura nas propriedades elásticas do compósito.

Neste contexto, o ensaio também mostrou que há uma variação importante de dureza entre os diferentes compósitos laminares e os materiais monolíticos. Na Tabela 3, e na Figura 37 e Figura 38 são apresentados os valores médios do módulo de elasticidade e da dureza de todas as amostras estudadas. Em relação aos dois materiais monolíticos, o laminado L-ZTA 10 apresentou redução no módulo de elasticidade e um valor de dureza intermediário, enquanto que os laminados L-ZTA 15 e L-ZTA 20 apresentaram aumento na dureza e no módulo de elasticidade. A dispersão dos valores medidos para o laminado L-ZTA 10 foi consideravelmente maior do que a encontrada nas medidas realizadas nas demais amostras.

Tabela 3: Valores médios de Módulo de Elasticidade e dureza Vickers para cada tipo de amostra medida.

Amostra	E [GPa]	Dureza [GPa]
L-ZTA 10	140 ± 29	14,3 ± 1,7
L-ZTA 15	380 ± 20	19,5 ± 0,7
L-ZTA 20	293 ± 18	18,4 ± 0,8
ZTA 15	190 ± 18	13,9 ± 1,1
ALUMINA	280 ± 21	15,9 ± 1,1

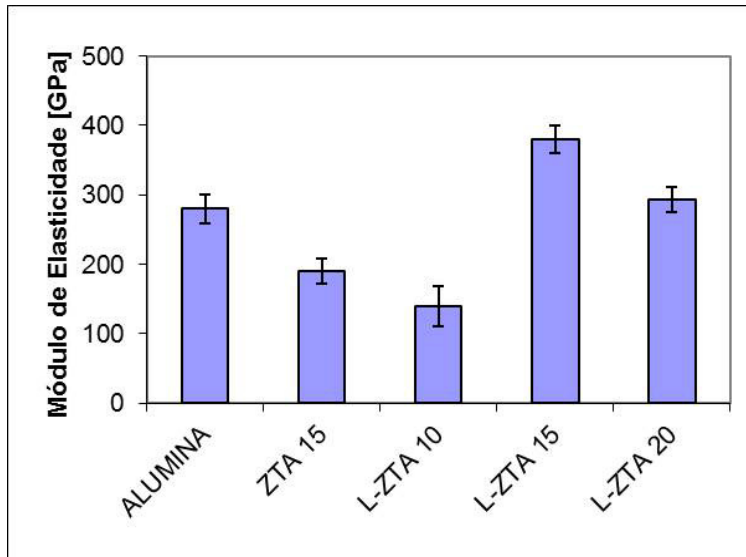


Figura 37: Valores médios para o módulo de elasticidade.

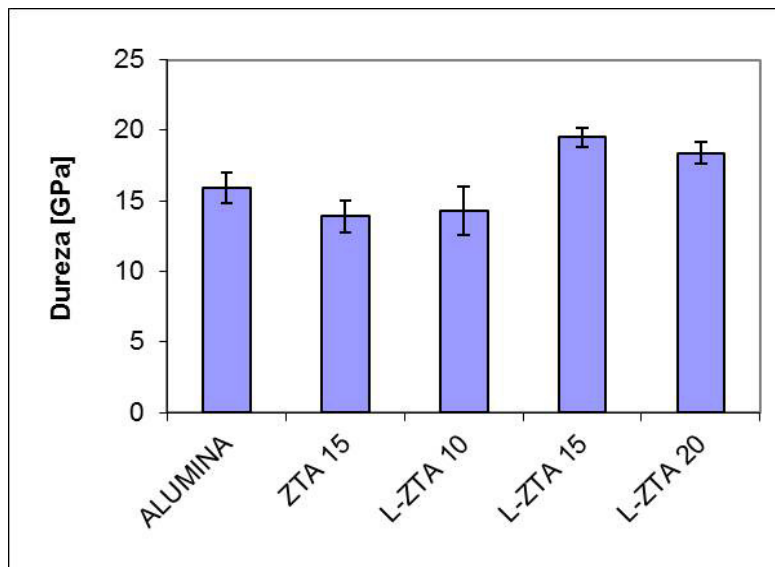


Figura 38: Valores médios de dureza.

Portanto, a partir dos resultados dos ensaios de flexão e testes instrumentados de dureza, a cerâmica laminada que apresentou os maiores valores de módulo elástico e dureza foi a L-ZTA15.

4.5. SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS

Para um melhor entendimento da distribuição do campo de tensões residuais sobre cada amostra e do seu efeito nas propriedades dos compósitos laminares, foram realizadas simulações computacionais utilizando o método dos Elementos Finitos em compósitos com quatro lâminas de ZTA 15% e três lâminas de alumina, com diferentes razões de espessura. Foram calculadas as tensões residuais sobre dois tipos de corpos laminares:

- a) Barras retangulares de $\Delta x = 60$ mm, $\Delta y = 8$ mm, $\Delta z = 6$ mm;
- b) Placas quadradas de $\Delta x = 60$ mm, $\Delta y = 60$ mm, $\Delta z = 6$ mm.

Foram utilizadas as curvas de retração na sinterização para a alumina e o ZTA 15% (dados obtidos experimentalmente neste trabalho), bem como os valores que constam na Tabela 4. Há uma diferença importante entre os valores medidos e os valores utilizados como dados de entrada para os cálculos computacionais (retirados da literatura). Porém, o que se buscou como objetivo principal ao fazer as simulações por elementos finitos foi entender e modelar o comportamento do compósito laminar e não quantificá-lo.

Tabela 4: Propriedades dos materiais utilizados como dados de entrada para as simulações computacionais [1].

	Alumina	ZTA
Módulo de Elasticidade [GPa]	345	351
Coefficiente de Poisson	0,235	0,250

O programa utilizado para fazer as simulações foi o Abaqus, versão 6.10. Para a geração da malha foram utilizados elementos estruturais hexaédricos. No total foram criados 3080 elementos. Foram criados dois passos para calcular o problema. No primeiro passo foi criado um domínio pré-definido com temperatura de 293 K para toda a peça (Figura 39). No passo seguinte, o mesmo foi feito para 1893 K.

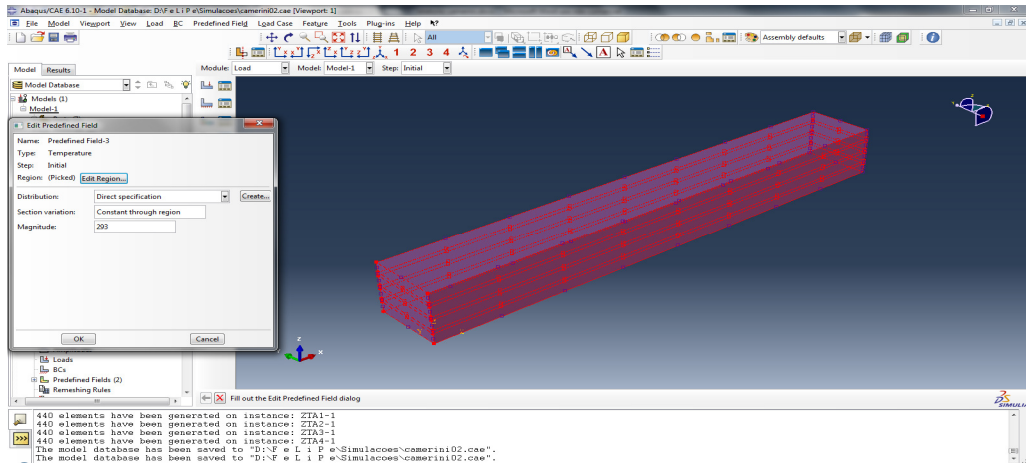


Figura 39: Montagem do problema no software Abaqus v6.10.

Foi informado ao programa que o problema seria não-linear e que o incremento mínimo inicial seria de 0,1.

O programa foi rodado em um computador com processador Intel Core i5 de quatro núcleos de 2,40 GHz e levou aproximadamente 25 minutos para calcular o problema. Os cálculos foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Escola de Engenharia da UFRGS.

A Figura 40 mostra a distribuição de tensões calculada para uma barra de compósito laminar com $R=3$.

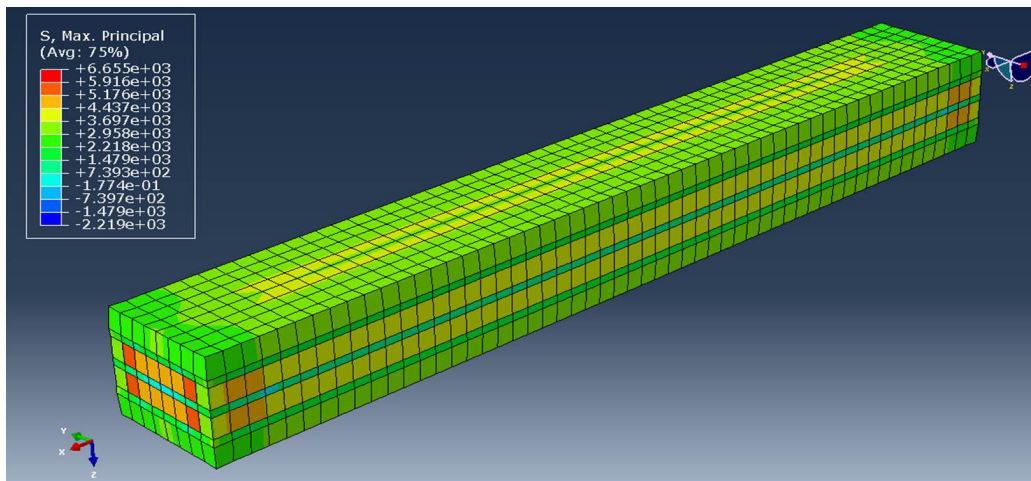


Figura 40: Simulação da distribuição de tensões na barra do compósito laminar após a queima a 1893K.

Após as simulações foram selecionadas duas lâminas centrais – uma de alumina e outra de ZTA – para serem analisadas individualmente. A Figura 40 mostra a distribuição do campo de tensões residuais nas lâminas de alumina sanduichadas considerando o caso de placas quadradas e de barras retangulares com três diferentes razões de espessura ($R = 1,5$; $R = 3$; $R = 4,7$). As tensões compressivas são representadas com valores negativos e as tensões trativas, com valores positivos. Três regiões são claramente identificadas: região de borda, região intermediária e região central. À medida que R aumenta há uma redução na magnitude das tensões na região intermediária, combinada com o crescimento (expansão) dessa região.

Aparentemente, o que ocorre nas barras retangulares é a interferência de duas regiões intermediárias simétricas no centro da lâmina. Nas placas quadradas as três regiões são mais claramente definidas, o que facilita a análise das regiões separadamente.

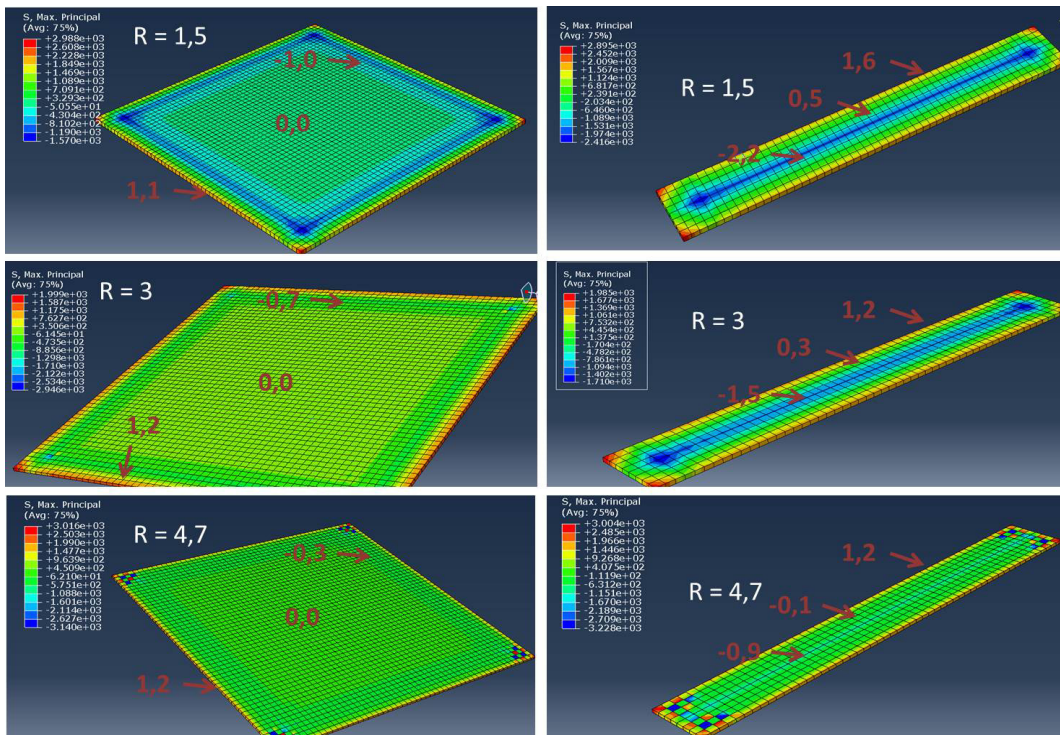


Figura 41: Lâminas centrais de alumina das placas quadradas (à esquerda) e das barras retangulares (à direita) para três diferentes razões de espessura ($R = 1,5$; $R = 3$; $R = 4,7$), mostrando a distribuição do campo de tensões residuais.

Ao contrário do que ocorre na região de borda, o campo de tensões na região intermediária é predominantemente compressivo. Na região central o campo de tensões se torna muito baixo, praticamente nulo.

A Figura 42 mostra a distribuição do campo de tensões residuais nas lâminas de ZTA para placas e barras. As mesmas três regiões (borda, intermediária e central) podem ser vistas.

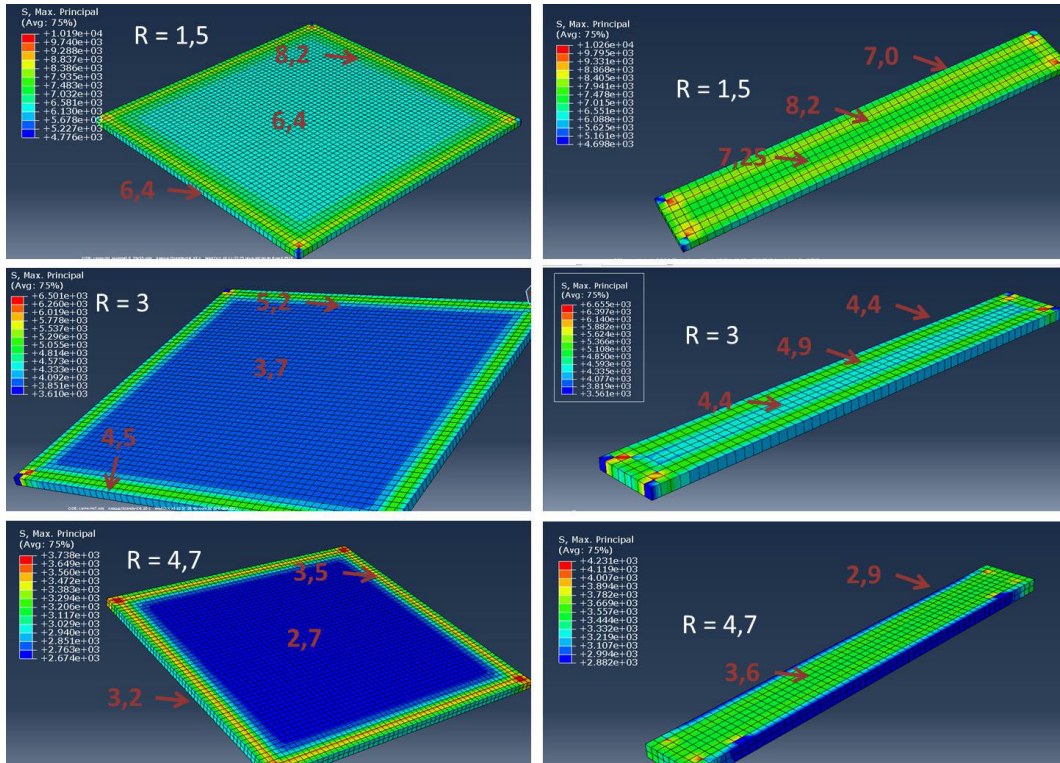


Figura 42: Lâminas centrais de ZTA das placas quadradas (à esquerda) e das barras retangulares (à direita) para três diferentes razões de espessura ($R = 1,5$; $R = 3$; $R = 4,7$), mostrando a distribuição do campo de tensões residuais.

Nas lâminas de ZTA todas as regiões apresentam um campo de tensões trativo.

Tanto para as lâminas de ZTA quanto para as lâminas de alumina, quando R aumenta há uma homogeneização na magnitude das tensões residuais no plano xy , o que provavelmente se deve à possibilidade de distribuição dessas tensões ao longo do eixo z nas lâminas mais espessas, ou seja, nas lâminas de ZTA. Embora a distribuição do campo de tensões ao

longo do plano da lâmina (xy) não tenha sido abordada em outros trabalhos, a distribuição mais homogênea das tensões ao longo do eixo z com o aumento de R já havia sido introduzida por Portu et al. [61].

Neste contexto, fica evidenciado que o campo de tensões nos planos ortogonais às lâminas é heterogêneo. Na Figura 43, as setas mostram as regiões onde as tensões residuais são mais importantes. Deste modo, considerando a tridimensionalidade do campo de tensões residuais atuante sobre essas estruturas, a importância da razão de aspecto deve ser fortemente considerada.

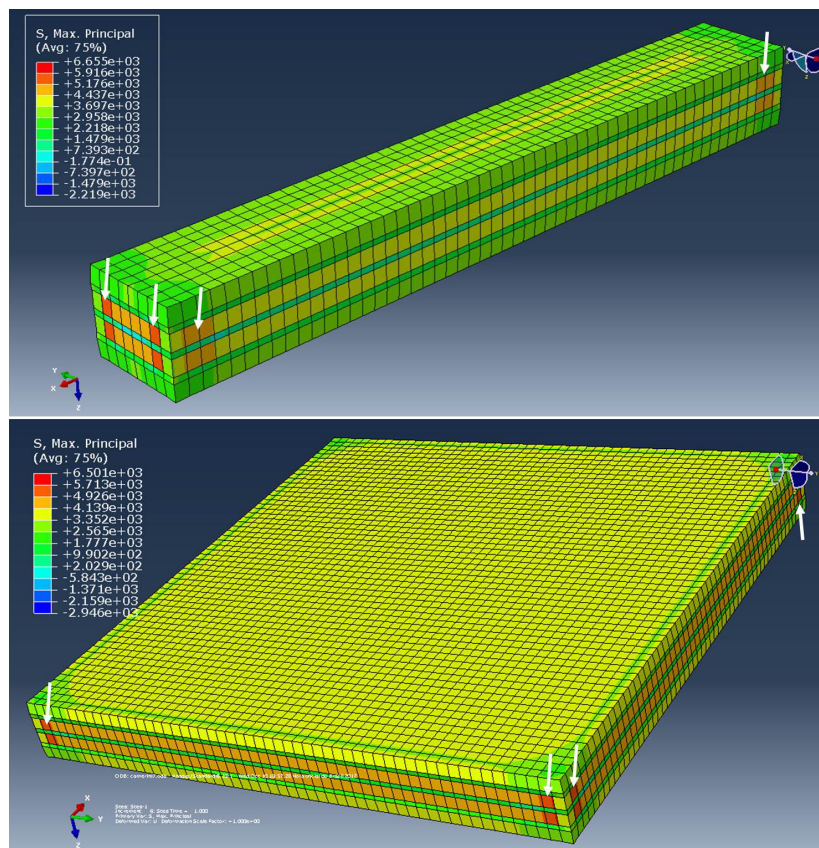


Figura 43: Simulação da distribuição de tensões em uma barra retangular e em uma placa quadrada do compósito laminar após a queima a 1893K. As setas indicam os pontos de maior tensão nos planos xz e yz.

4.6. MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA DO RUBI

As medidas de largura do pico de fluorescência do rubi foram realizadas em amostras de ALUMINA, ZTA15 E L-ZTA15, conforme a Tabela 1. Os valores medidos nos materiais monolíticos (ALUMINA e ZTA15) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Medidas de largura do pico R1 de fluorescência do rubi à meia altura para materiais monolíticos.

Material	Largura à meia altura [Å]
Alumina	6,49 ± 0,05
ZTA15	6,89 ± 0,05

As medidas no compósito laminar foram realizadas em um corte paralelo ao eixo yz, da mesma forma que nos testes instrumentados de dureza. Foram realizadas nove medidas ao longo do eixo z: três pontos por lâmina (um próximo a cada interface e um na linha média entre elas) nas três lâminas centrais (duas de ZTA e uma de alumina). Foram realizadas duas varreduras de nove pontos em lugares distintos da seção transversal: no centro e próximo à borda, conforme ilustra o esquema da Figura 44.

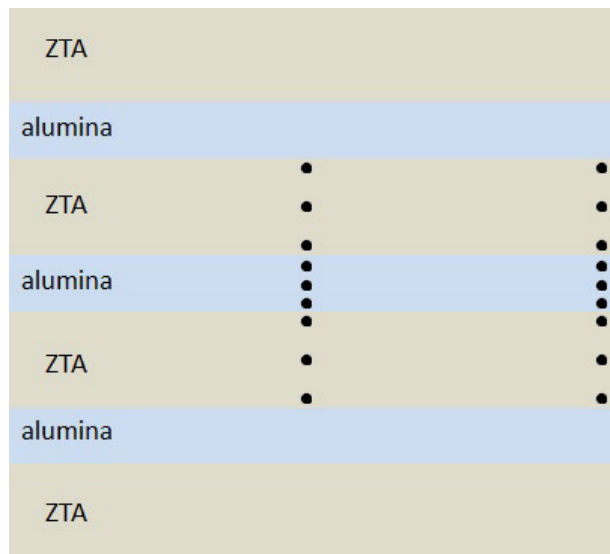


Figura 44: Representação esquemática dos pontos onde foram realizadas as medidas de fluorescência nos compósitos laminares.

Os resultados das medidas são mostrados na Figura 45. Eles evidenciam um aumento na largura dos picos no compósito laminar em comparação com os materiais monolíticos, considerando os valores apresentados na Tabela 5, o que sugere aumento de tensionamento. Além disso, as tensões residuais na borda do laminado são maiores do que no centro. Esse resultado vai ao encontro dos resultados das simulações computacionais realizadas, à medida que mostra que o campo de tensões nos planos ortogonais às lâminas é heterogêneo.

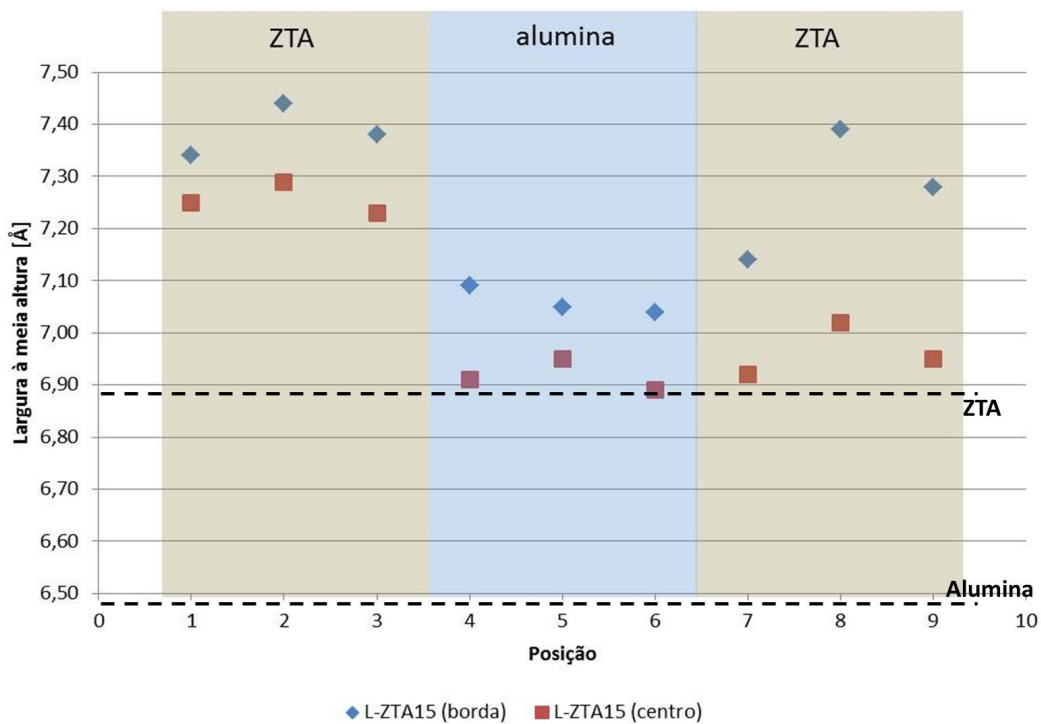


Figura 45: Largura à meia altura do pico de fluorescência do rubi medido no centro e na borda do compósito laminar L-ZTA15. As linhas tracejadas representam a largura à meia altura dos picos dos materiais monolíticos (rubi, ZTA e alumina) medidos.

4.7. ANÁLISE DAS IMPRESSÕES DE DUREZA

Ensaio de microdureza foram realizados em amostras de alumina, ZTA e de laminado L – ZTA15, com R = 2, utilizando uma ponteira Vickers e carga de 1 kg por 15 segundos. A partir da medida do comprimento médio das

diagonais das impressões geradas nestes ensaios foram calculadas as durezas das amostras. Adicionalmente, foi analisado o padrão das trincas geradas nos compósitos laminares. Foram feitas 30 medidas de dureza em cada material monolítico (alumina e ZTA). As medidas nos compósitos laminares foram realizadas em duas amostras (ambas com a mesma configuração). A superfície analisada foi uma seção transversal da amostra, isto é, um corte paralelo ao eixo yz (corte no sentido ortogonal às lâminas). Foram feitas 15 medidas em cada lâmina do compósito, seguindo o seguinte critério: cinco medidas próximas a cada interface e cinco medidas no centro de cada lamela.

A Figura 46 mostra os resultados dos ensaios, onde Laminado_Alumina refere-se ao resultado médio das medidas realizadas nas lamelas de alumina, enquanto Laminado_ZTA é o resultado médio das medidas realizadas nas lamelas de ZTA. Observou-se um aumento de dureza nas lâminas em comparação com o respectivo material monolítico. Além disso, a diferença de dureza entre as lâminas de alumina e de ZTA foi consideravelmente menor do que a diferença entre as durezas dos materiais monolíticos.

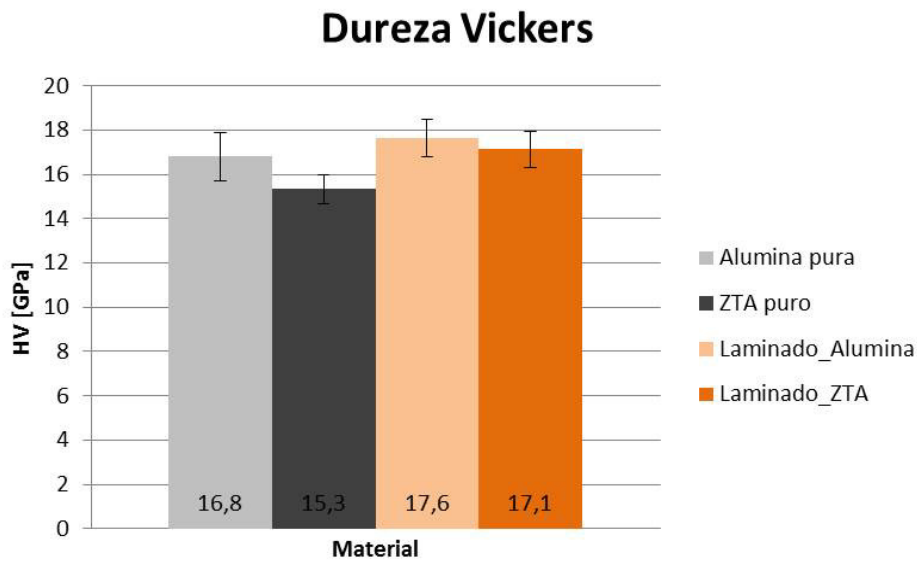


Figura 46: Resultados dos ensaios de microdureza realizados nas amostras de alumina, de ZTA e do compósito laminar. Laminado_Alumina é o resultado médio das medidas realizadas nas lamelas de alumina e Laminado_ZTA é o resultado médio das medidas realizadas nas lamelas de ZTA.

A partir deste ensaio foram analisados os padrões de trincamento nas impressões de dureza gerados nas lâminas de alumina em função da sua localização. Como ilustra a representação esquemática (Figura 47), pode-se observar que:

- a. No centro das lâminas o tamanho das trincas é, em média, igual em todas as direções.
- b. Nas proximidades da interface as trincas paralelas à interface são, em média, maiores do que as trincas perpendiculares a ela. As trincas perpendiculares à interface que se afastam desta (originadas no vértice da impressão mais afastado da interface) são maiores do que aquelas que se aproximam da interface (originadas no vértice da impressão mais próximo à interface). Além disso, nas lamelas de alumina as impressões próximas à interface apresentam maior grau de arrancamento de material ocasionado pela evolução das trincas quanto maior é a proximidade com a interface.
- c. Nas impressões geradas sobre a interface, há um grau importante de trincamento na parte da impressão que fica na lamela de alumina. As trincas paralelas à interface são significativamente maiores do que as perpendiculares à mesma.

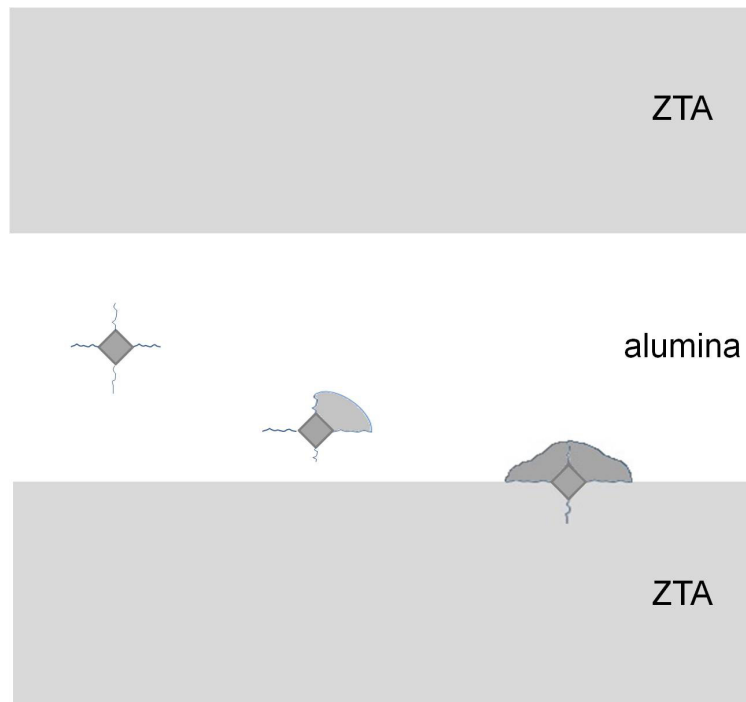


Figura 47: Representação esquemática do perfil das trincas geradas nas impressões de dureza realizadas nas lâminas de alumina de compostos laminares.

Estas observações indicam que o campo de tensões nas vizinhanças da interface age distintamente na direção do plano xy e ao longo do eixo z (Figura 34). Uma vez que tanto durante a sinterização como no resfriamento só há impedimento espacial no plano da interface (plano xy), pois ao longo do eixo z a estrutura está livre, o campo de tensões deve estar alinhado com o plano xy . A função que representa o campo de tensões em função da posição ao longo do eixo z mostra um aumento da tensão à medida que aumenta a proximidade com a interface e é descontínua sobre ela. Essas tensões, que agem no sentido de dificultar a abertura da trinca perpendicular à interface nas lamelas de alumina, devem estar alinhadas com o plano xy .

O aumento no tamanho médio das trincas paralelas à interface, que ocorre à medida que a impressão de dureza se aproxima dela, não é necessariamente efeito de uma eventual variação do campo de tensões na direção do eixo z . É provável que isso ocorra como um efeito secundário da resistência criada para a propagação da trinca na direção perpendicular à

interface e não como um efeito de fragilização do material na direção paralela. Considerando que a alumina apresenta a formação do sistema de trincas radial-mediana, conforme mencionado na seção 3.5 e como mostrado na Figura 25(a), pode-se considerar que há uma conexão entre a trinca que surge no vértice da impressão de dureza que aponta na direção perpendicular à interface (V1 na Figura 48) e a trinca que surge no vértice que aponta na direção paralela a esta (V2 na Figura 48). Na realidade essas duas trincas podem ser vistas como uma única superfície de fratura. Com o aumento da resistência à sua propagação na direção perpendicular à interface, a propagação se dá preferencialmente na direção paralela, como mostra o esquema da (Figura 48).

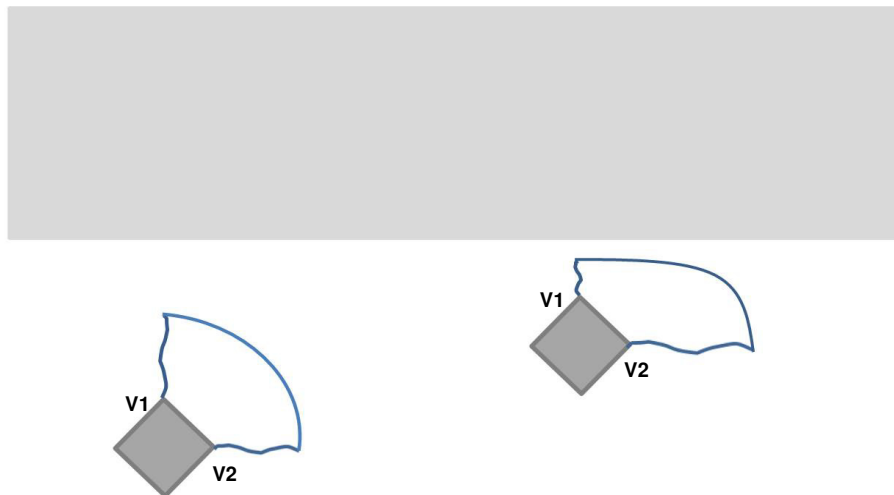


Figura 48: Representação esquemática da mudança de comportamento com a proximidade da interface de trincas do tipo radial-mediana que surgem em impressões de dureza Vickers nas lamelas de alumina. V1 representa o vértice da impressão mais próximo à interface e do qual parte uma trinca perpendicular a ela. V2 representa o vértice da impressão do qual parte uma trinca paralela à interface.

Dessa forma, pode haver uma combinação de dois efeitos que causam a deflexão das trincas nas vizinhanças da interface. Por um lado, as tensões compressivas que agem nas lâminas de alumina, aumentam nessas regiões,

dificultando a evolução da trinca na direção perpendicular à interface. Por outro lado, a função que representa o campo de tensões em função da posição ao longo do eixo z apresenta uma descontinuidade na interface. A Figura 49 mostra em detalhe uma trinca gerada na lamela de alumina, próximo à interface com a lamela de ZTA. A figura evidencia que ao cruzar a interface há uma mudança na direção de propagação da trinca (refração).

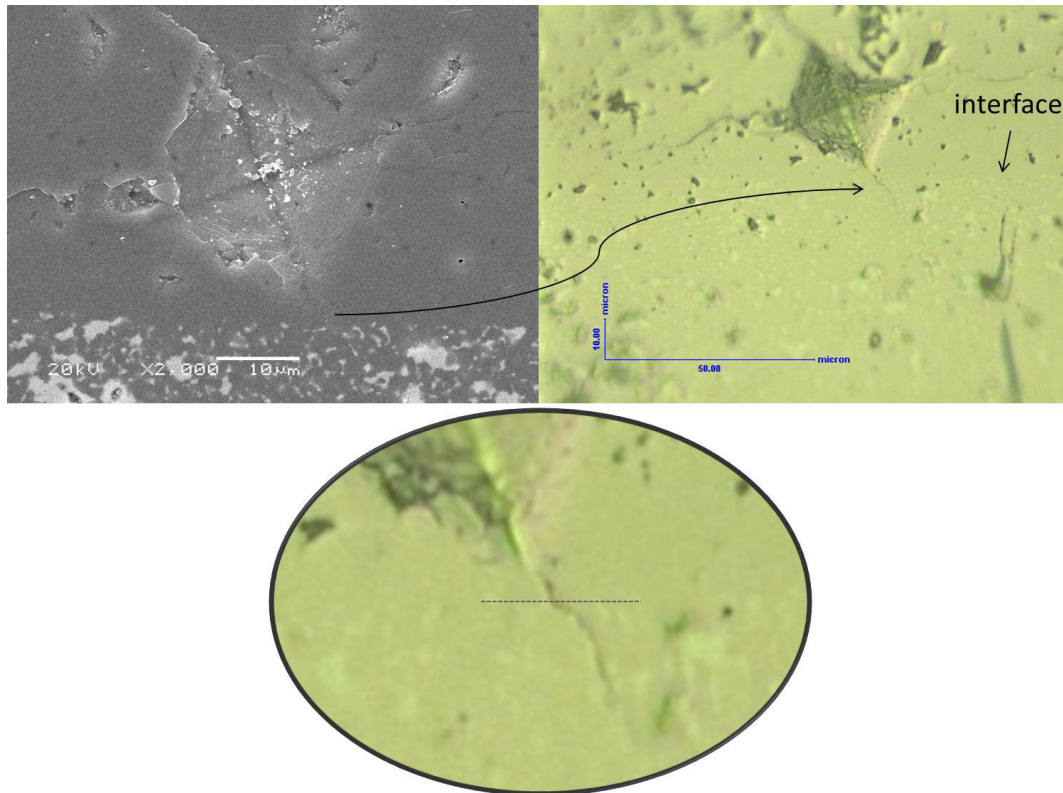


Figura 49: Imagens de uma impressão de dureza Vickers feita na lamela central de alumina, nas imediações da interface com a lamela de ZTA. Em cima, à esquerda: imagem de MEV. Em cima à direita, imagem de microscópio óptico. Embaixo: detalhe da refração da trinca ao cruzar a interface identificada com uma linha pontilhada.

4.8. ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA

As superfícies de fratura de amostras submetidas a ensaios de flexão foram analisadas. A Figura 50 mostra a bifurcação de uma trinca gerada em um compósito laminar com $R = 5$. A trinca se iniciou na parte de baixo da

amostra (superfície oposta à que apresenta a bifurcação). A figura mostra que a bifurcação da trinca ocorreu no interior da lâmina de alumina.

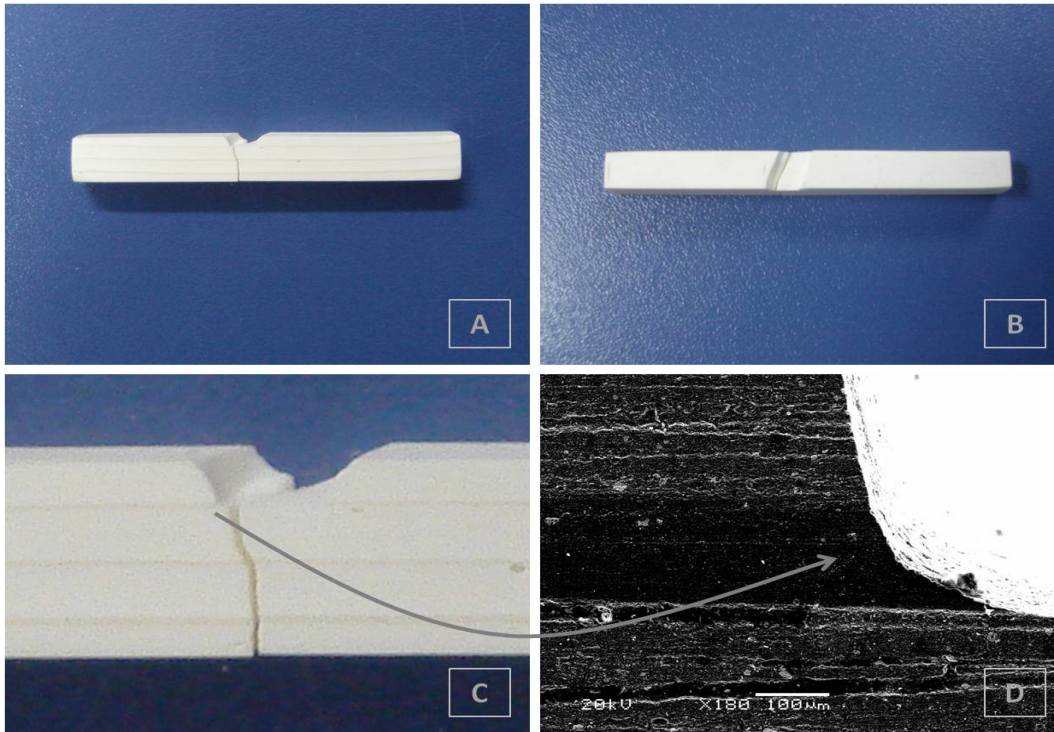


Figura 50: Fratura de um compósito laminar com R=5, sendo A, B e C imagens de microscopia óptica, e D imagem de MEV. A) Vista anterior; B) Vista superior; C) Vista anterior ampliada (detalhe da bifurcação da trinca); D) Detalhe da lâmina de alumina no ponto da bifurcação da trinca.

Corpos de prova de compósitos laminares com R=2 também foram fraturados por flexão para que o comportamento da trinca fosse observado. Nestes a bifurcação das trincas não foi observada. A mudança na direção de propagação das trincas também ocorreu no interior das lâminas de alumina, como mostra a Figura 51, porém de forma menos pronunciada do que nos compósitos com R=5, isto é, para estes compósitos o grau de deflexão das trincas foi menor.

Estes resultados indicam que a capacidade de deflexão das trincas nas camadas de alumina aumenta com o aumento de R.

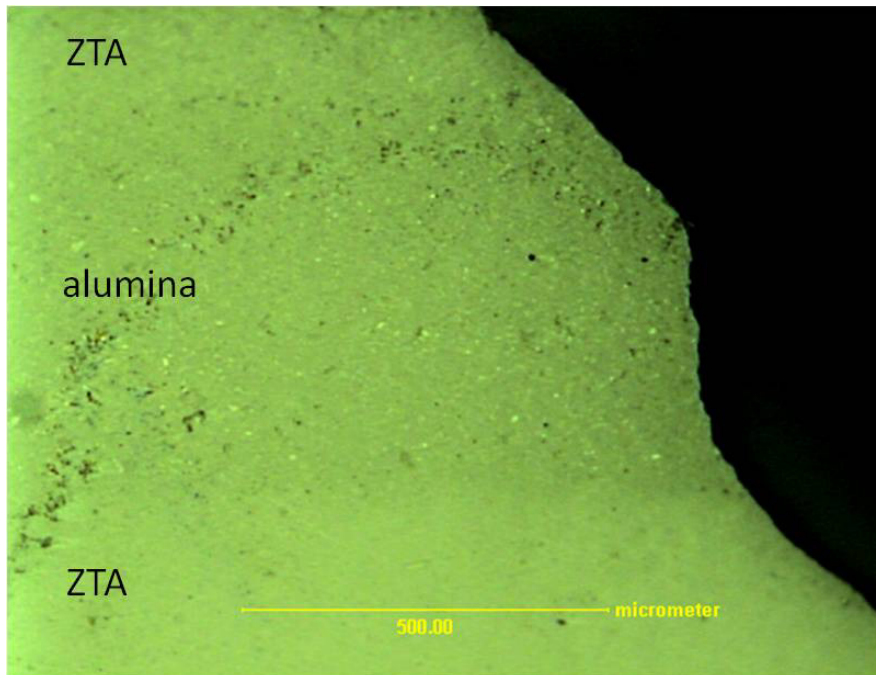


Figura 51: Imagem gerada em microscópio óptico evidenciando a mudança na direção de propagação das trincas no interior da lâmina de alumina em compósito laminar com R=2.

4.9. DISCUSSÃO INTEGRADA DOS RESULTADOS

Os testes instrumentados de dureza mostraram que há um aumento importante no módulo de elasticidade médio e na dureza média dos compósitos laminares com 15% de ZTA em comparação com os materiais monolíticos, o que, provavelmente, leva a um ganho de tenacidade.

Conforme evidenciaram as simulações computacionais, com relação ao campo de tensões residuais, três regiões são claramente identificadas no plano da lâmina: região de borda, região intermediária e região central.

As simulações computacionais mostraram que a distribuição do campo de tensões é fortemente influenciada pela arquitetura do compósito laminar (especialmente pela razão entre as espessuras das lâminas de alumina e ZTA). De fato, tal correlação já havia sido citada na literatura [54][55][57][61]. Entretanto, as simulações computacionais também deram indícios de que a distribuição do campo de tensões é fortemente influenciada pela razão de aspecto ($RA=L/d$, onde L é a largura da lâmina e d seu comprimento). Quando RA é muito grande há uma sobreposição de algumas regiões, que pode mudar

significativamente a distribuição do campo de tensões e, conseqüentemente, afetar os mecanismos de deflexão das trincas.

As medidas de alargamento do pico de fluorescência do rubi deram evidências experimentais de que as tensões residuais não apresentam um valor uniforme ao longo do plano das lâminas, mostrando que, para uma mesma lâmina, há significativa variação no campo de tensões quando as medidas são feitas no centro e na borda da amostra.

A análise das impressões de dureza indicou que o campo de tensões nas vizinhanças da interface age distintamente na direção do plano xy e ao longo do eixo z. Uma vez que só há impedimento espacial no plano da interface (plano xy) durante a sinterização, pois ao longo do eixo z a estrutura está livre, o campo de tensões deve estar alinhado com o plano xy. Além disso, uma vez que o ponto de maior tensão é a interface, pois ela é o limite entre uma região sob tensão compressiva e uma região sob tensão trativa, a magnitude do campo de tensões deve aumentar à medida que aumenta a proximidade com a interface. De fato, esse efeito já havia sido destacado em alguns estudos [57][61].

Entretanto, a intensidade e a distribuição das tensões ao longo da espessura das lâminas variam com a posição na qual as medidas são feitas, como mostraram as medidas de alargamento do pico de fluorescência do rubi. Isso pode ser explicado pelo somatório de dois efeitos. Por um lado, se imaginarmos uma placa infinita, o comportamento esperado seria de aumento constante das tensões com o afastamento do centro da placa, em virtude da diferença de retração entre as lâminas. Por outro lado, para placas finitas deve-se observar o fato de que na superfície externa da placa as tensões são aliviadas, como já havia sido mostrado no trabalho de Zhu et al. [55]. Desta forma, as tensões aumentam do centro da placa para a periferia até o ponto em que o efeito da borda começa a se tornar dominante e as tensões diminuem. Esse comportamento é afetado pela razão entre as espessuras das lâminas (R) e pela razão de aspecto da placa (RA).

A análise das superfícies de fratura de compósitos laminares evidenciou que a deflexão das trincas ocorre no interior das lâminas de alumina

e que ela é mais importante para compósitos com maior R. Para compósitos com $R=5$ pode ocorrer, inclusive, a bifurcação das trincas.

Abaixo estão listados os efeitos já citados na literatura e que foram verificados neste trabalho.

- 1) As tensões residuais aumentam nas proximidades da interface.
- 2) O aumento no valor do E das lamelas do compósito em relação aos materiais monolíticos leva a um ganho de tenacidade à fratura.
- 3) As lamelas sob tensão residual compressiva são responsáveis pelo aumento de tenacidade do compósito

Outros efeitos citados neste trabalho, entretanto, são verificados de maneira inédita.

- 1) O compósito apresenta um E único que pode ser superior ao E dos materiais monolíticos.
- 2) O campo de tensões residuais não é uniforme no plano da lâmina. Ele é dependente da geometria da peça e da razão entre as espessuras das lâminas.
- 3) Há indícios de que o campo de tensões residuais apresenta uma direção preferencial que é a do plano das lâminas.

5. CONCLUSÕES

O estudo de compósitos laminares de alumina – ZTA mostrou que:

- A técnica de colagem de barbotina é um processo simples que pode ser usado para produção de compósitos laminares com propriedades mecânicas superiores (módulo de elasticidade e dureza).

- Os testes instrumentados de dureza e as medidas de microdureza mostraram que há um aumento importante no módulo de elasticidade médio e na dureza média dos compósitos laminares com 15% de ZTA em comparação com os materiais monolíticos, o que, provavelmente, leva a um ganho de tenacidade. Observou-se um aumento de dureza nas lâminas em comparação com o respectivo material monolítico. Além disso, a diferença de dureza entre as lâminas de alumina e de ZTA foi consideravelmente menor do que a diferença entre as durezas dos materiais monolíticos. Já a diferença de módulo de elasticidade entre as lâminas de alumina e de ZTA foi praticamente nula, indicando que o compósito apresenta praticamente um módulo de elasticidade único.

- A análise das impressões de dureza indicou que as tensões residuais são mais importantes nas proximidades com a interface, o que está em acordo com a literatura. Porém, as simulações computacionais e as medidas da largura do pico de fluorescência do rubi realizadas neste trabalho indicam, de forma pioneira, outro fenômeno importante, que é a distribuição não uniforme das tensões residuais no plano da lâmina. Este comportamento pode ser explicado pelo somatório de dois efeitos: por um lado o aumento das tensões com o afastamento do centro da placa, em virtude da diferença de retração entre as lâminas, e por outro lado, o efeito de alívio das tensões nas proximidades da borda. Desta forma, as tensões aumentam do centro da placa para a periferia até o ponto em que o efeito da borda começa a se tornar dominante e as tensões diminuem. Esse comportamento é afetado pela razão entre as espessuras das lâminas (R) e pela razão de aspecto da placa (RA). Ou seja, não está totalmente correto atribuir as propriedades mecânicas

melhoradas apenas à diferença de tensão em uma lâmina e na outra: é importante considerar a falta de homogeneidade no plano da lâmina. Deste modo, considerando a tridimensionalidade do campo de tensões residuais atuante sobre essas estruturas, a razão de aspecto deve ser fortemente considerada nos dados de entrada de projetos que pretendam utilizar esse tipo de material compósito, pois ela afeta a distribuição das tensões residuais na estrutura.

- A análise das superfícies de fratura de compósitos laminares evidenciou que a deflexão das trincas ocorre no interior das lâminas de alumina e que ela é mais importante para compósitos com maior R.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar compósitos laminares com razões de aspecto e geometrias diferentes para explorar o efeito do desenho da peça nas propriedades do compósito laminar;

- Estudar o efeito de diferentes temperaturas de sinterização e taxas de aquecimento no campo de tensões residuais dos compósitos laminares;

- Otimizar o algoritmo utilizado nas simulações computacionais para torná-lo uma ferramenta de projeto.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Callister, Willian. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- [2] Harper, C. A. *Handbook of ceramics, glasses, and diamonds*. Lutherville: McGraw-Hill Professional Publishing, 2001.
- [3] Camerini R. V., Bertol L. S., “APERFEIÇOAMENTO EM SONDAS DE INSPEÇÃO DE DUTOS DE PETRÓLEO E DERIVADOS”; Pedido de patente PI102012018532-6, 2012.
- [4] W.A. Gooch, M. S. Burkins. Development and Ballistic Testing of a Functionally Gradient Ceramic/Metal Applique. *Materials Science Forum*, 308-311 614, 1999.
- [5] Jiménez-Melendo M., Clauss C., Domínguez-Rodríguez A., De Portu G., Roncari E., Pinasco P.. *High Temperature Plastic Deformation Of Multilayered YTZP/ZTA Composites Obtained By Tape Casting*. *Acta Materialia*, 46 3995 – 4004, 1998.
- [6] Chartier T., Rouxel T. *Tape-Cast Alumina-Zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties*. *Journal of the European Ceramic Society*, 17 299 – 308, 1997.
- [7] Marshall D. B., Ratto J. J., Lange F. F. *Enhanced Fracture-Toughness In Layered Microcomposites Of Ce-ZrO₂ and Al₂O₃*. *Journal of the American Ceramic Society*, 74 12 2979 – 2987, 1991.
- [8] Kuo D. H., Kriven W. M. *A strong and damage-tolerant oxide laminate*. *Journal of the American Ceramic Society*, 80 9 2421 – 2424, 1997.
- [9] Bueno S., Baudín C. *Design And Processing Of A Ceramic Laminate With High Toughness And Strong Interfaces*. *Composites: Part A*, 40 137–143, 2009.
- [10] Kuo D. H., Kriven W. M. *Fracture of multilayer oxide composites*. *Materials Science and Engineering*, A241 241–250, 1998.

- [11] Jiménez-Melendo M., Gutiérrez-Mora F., Domínguez-Rodríguez A. *Effect Of Layer Interfaces On The Hightemperature Mechanical Properties Of Alumina/Zirconia Laminate Composites*. Acta Materialia, 48 4715 – 4720, 2000.
- [12] Cutler W. A., Zok F. W., Lange F. F. *Delamination Resistance of Two Hybrid Ceramic Composites*. Journal of the American Ceramic Society, 80 12 3029 – 3037, 1997.
- [13] Bermejo R., Torres Y., Sánchez-Herencia A. J., Baudín C., Anglada M., Llanes L. *Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios*. Acta Materialia, 54 4745 – 4757, 2006.
- [14] Zhang J. X., Jiang D.L., Qin S.Y., Huang Z.R. *Fracture Behavior Of Laminated Sic Composites*. Ceramics International 30 697–703, 2004.
- [15] Ma J., Wang H., Weng L., Tan G.E.B. *Effect Of Porous Interlayers On Crack Deflection In Ceramic Laminates*. Journal of the European Ceramic Society, 24 825 – 831, 2004.
- [16] Kingery, W. D. *Introduction to Ceramics*. New York : John Wiley E Sons, 1976.
- [17] Silva Filho, E. B.; Alves, M.C.M.; Da Motta, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Revista Matéria, v. 12 2 322 – 338, 2007
- [18] Van Vlack, L. H. H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. São Paulo. Blücher Ltda, 1973.
- [19] Camerini, R. V. ; de Souza, R. B.; Rodrigues, R. I. ; Camerini, C. S. ; Balzaretto, N. M. ; Pereira, A. S. Proteção Contra o Desgaste Por Que Usar Materiais Cerâmicos? Cerâmica Industrial, v. 18, p. 42, 2013.
- [20] Colombo, P.; Zordan, F.; Medvedovski, E. Ceramic-polymer composites for ballistic protection. Advances in Applied Ceramics, v. 105 2, 78-83, 2006.
- [21] Anderson, B.; Taylor, A.; Lang, B. R.; Scheller, H.; Schärer, P.; Sorensen, J.; Tarnow, D. Alumina Ceramic Implant Abutments Used for Single-Tooth Replacement: A Prospective 1- to 3-Year Multicenter Study. The International Journal of Prosthodontics, v. 14 5 432-438, 2001.
- [22] Silva, L. H. Novo formato de pilar protético em zircônia estabilizada por itria (Y-TZP) para implantodontia desenvolvido pela técnica de slip casting.

Dissertação de Mestrado, São José dos Campos, Programa de Pós - Graduação em Odontologia Restauradora – UNESP, 2011.

[23] Uribe, J.; Geringer, J.; Gremillard, L.; Reynard, B. Degradation of alumina and zirconia toughened alumina (ZTA) hip prostheses tested under microseparation conditions in a shock device. *Tribology International*, v. 63, 151-157, 2011.

[24] J. Chevalier and L. Gremillard; The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends, *Journal of the American Ceramic Society.*, 92 9 1901–1920, 2009.

[25] Caproni, E.; Muccillo, R. Aplicação da técnica de deposição eletroforética para a obtenção de tubos cerâmicos de zircônia-ítria. *Cerâmica* 58 131-136, 2012.

[26] Yoshimura, H. N.; Molisani, A. L.; Narita, N. E.; Gonçalves, M. P.; de Campos, M. F. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y₂O₃-CaO. *Cerâmica* 53 116-132, 2007.

[27] Kurtz, S. M.; Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, “*in press*”, 2013.

[28] Wikipedia - http://en.wikipedia.org/wiki/Hip_replacement – 28/10/2013.

[29] Bartolomé, J. F.; Bruno, G.; DeAza, A. H. Neutron diffraction residual stress analysis of zirconia toughened alumina (ZTA) composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 28 1809–1814, 2008.

[30] Magnani, G.; Brillante, A. Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia–alumina composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 3383–3392, 2005.

[31] Mandal, N.; Doli, B.; Mondal, B.; Das Reeta. Optimization of flank wear using Zirconia Toughened Alumina (ZTA) cutting tool: Taguchi method and Regression analysis. *Measurement*, 44 2149–2155, 2011.

[32] Azhar, A. Z. A.; Choong, L. C.; Mohamed, H.; Ratnam, M. M. Effects of Cr₂O₃ addition on the mechanical properties, microstructure and wear performance of zirconia-toughened-alumina (ZTA) cutting inserts. *Journal of Alloys and Compounds* 513 91– 96, 2012.

- [33] Azhar, A. Z. A.; Mohamed, H.; Ratnam, M. M.; Ahmad, Z. A. Effect of MgO particle size on the microstructure, mechanical properties and wear performance of ZTA–MgO ceramic cutting inserts. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 29 456–461, 2011.
- [34] Pabst, W.; Gregorová, E.; Malangré, D.; Hostasa, J. Elastic properties and damping behavior of alumina–zirconia composites at room temperature. *Ceramics International* 38 5931–5939, 2012.
- [35] Oliveira, R. V. B.; Soldi, V.; Fredel, M. C.; Pires, A. T. N. Ceramic injection moulding: influence of specimen dimensions and temperature on solvent debinding kinetics. *Journal of Materials Processing Technology* 160 213–220, 2005.
- [36] Extração, assistida por plasma, de ligantes orgânicos de peças produzidas por injeção de pós: estudo da extração dos componentes de baixo peso molecular. Dissertação de Mestrado. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – UFSC, 2008.
- [37] Debinding of injected parts using an abnormal glow discharge. *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing*, v. 407, p. 71-76, 2005.
- [38] <http://www.invencoesbrasileiras.com.br/index.php/inventos/petroleo/34-construcao-civil/193-pre-sintetizacao-ativada-por-plasma> – 30/10/2013.
- [39] <http://labmat.ufsc.br/> – 30/10/2013.
- [40] <http://www.redetec.org.br/inventabrasil/lupatech.htm> – 30/10/2013.
- [41] Lee B. T., Kanga I. C., Gain A. K., Kima K. H., Song H. Y. *Fabrication Of Pore-Gradient Al₂O₃–ZrO₂ Sintered Bodies By Fibrous Monolithic Process*. *Journal of the European Ceramic Society*, 26 3525 – 3530, 2006.
- [42] Hermann, R. *Slip Casting in Practice. Ceramics Monographs - Handbook of Ceramics*. s.l. : 38 4 1421, 1989.
- [43] Keller, J. M.; Ulbrich, R. R.; Haber, R. A. Rheological characterization of slips. *American Ceramic Society Bulletin* v. 76, 87, 1997.
- [44] Shaw, D. J. *Introdução à Química dos Colóides e das Superfícies*. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 1975.
- [45] Catafesta, J.; Andreola, R.; Perottoni, C. A.; Zorzi, J. E. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. *Cerâmica* 53, 29-34, 2007.

- [46] Andertová J., Tláškal L., Maryska M., Havrda J. *Functional Gradient Alumina Ceramic Materials—Heat Treatment Of Bodies Prepared By Slip Casting Method*. Journal of the European Ceramic Society, 27 1325 – 1331, 2007.
- [47] Pena P., Bartolomé J., Requena J., Moya J.S. Mullite-alumina functionally gradient ceramics. Journal De Physique IV, 3 1261 – 1266, 1993.
- [48] Bermejo R., Baudín C., Moreno R., Llanes L., Sánchez-Herencia A. J. *Processing optimisation and fracture behaviour of layered ceramic composites with highly compressive layers*. Composites Science and Technology 67 1930-1938, 2007.
- [49] Varela, J. A., Longo, E. Princípios de Sinterização em Estado Sólido - Parte I: Modelos Teóricos. *Cerâmica*. 1984, Vol. 30, 172, pp. 95-109.
- [50] Zorzi, J. E. Produção de Peças de Cerâmica Avançada com Perfil Complexo. *Tese de Doutorado*. Porto Alegre. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais - Ufrgs, 2001.
- [51] Kang, S.J.L. Sintering - densification, grain growth and microstructure. Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [52] Quinn, G. D.; Melandri, C.; de Portu, G. Edge chipping resistance of alumina/zirconia laminates. Journal of the American Ceramic Society 1-9, 2013.
- [53] Hadraba, H.; Klimes, J.; Maca, K. Crack propagation in layered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites prepared by electrophoretic deposition. Journal of Materials Science 42 6404-6411, 2007.
- [54] Chlup, Z.; Hadraba, H.; Slabáková, L.; Drdlík, D.; Dlouhy, I.; Fracture behaviour of and alumina and zirconia thin layered laminate. Journal of the European Ceramic Society 32 2057-2061, 2012.
- [55] Zhu, W.; Pezzotti, G. Spatially Resolved Stress Analysis in Al_2O_3 _3Y-TZP Multilayered Composite Using Confocal Fluorescence Spectroscopy. Applied Spectroscopy 59 8 1042–1048, 2005.
- [56] Griffith A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. Philosophical Transactions Royal Society of London Ser A221:163–198, 1921.
- [57] Tomaszewski H.; Residual Stresses in Layered Ceramic Composites. Journal of the European Ceramic Society 19, 1329-1331, 1999.

- [58] Náhlík, L., Šestáková L., Hutar P., Bermejo R. Prediction of crack propagation in layered ceramics with strong interfaces. *Engineering Fracture Mechanics* 77 2192-2199, 2010.
- [59] Sanchez-Herencia A. J. James L, Lange F. F, Bifurcation in alumina plates produced by a phase transformation in central, alumina/zircônia thin layers. *Journal of European Ceramic Society*, 20 1297-1300, 2000.
- [60] Lugovy M., Orlovskaya N., Slyunyayev V., Gogotsi G., Kubler J., Sanchez-Herencia A. J., Crack bifurcation features in laminar specimens with fixed total thickness. *Composites Science and Technology*, 62 819-830, 2002.
- [61] Portu, G.; Micele, L.; Prandstraller, D.; Palombarini, G.; Pezzotti, G. Abrasive wear in ceramic laminated composites. *Wear*, 260 1104-1111, 2006.
- [62] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman. Calibration of the pressure dependence of the r1 ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, 46 (6) :2774 - 2780, 1975.
- [63] Li, R.; Chen, Z.; Wu, W. Generalized difference methods for differential equations – numerical analysis of finite volume methods. Marcel Dekker; 2000.
- [64] Blasek, J. *Computational fluid dynamics: principles and applications*. Elsevier, 2nd Edition, 2001.
- [65] Marques, A. C. Desenvolvimento de modelo numérico utilizando o método dos volumes finitos em malhas não-estruturadas. Dissertação de Mestrado. Vitória - ES. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Ufes, 2005.
- [66] Larsson, P.; Giannakopoulos, A. E. Tensile stress and their implication to cracking at pyramid indentation of pressure-sensitive hard metals and ceramics. *Materials Science and Engineering*, A254, 268-281, 1998.
- [67] Dias, A. M. S.; Godoy, G. C.; Modenesi, P. J. Análise numérica do ensaio de indentação em materiais com comportamento frágil. *Revista Matéria*, v. 15 1, 056 – 069, 2010
- [68] Souza, R. B., Desenvolvimento de Elementos Cerâmicos para Uso em Dispositivos de Inspeção de Dutos (PIGS). *Tese de Doutorado*. Porto Alegre - RS. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais - Ufrgs, 2010.
- [69] Li Sun, Adam Sneller, Patrick Kwon, Fabrication of alumina/zirconia functionally graded material: From optimization of processing parameters to

phenomenological constitutive models. *Materials Science and Engineering A* 488 31–38, 2008.

[70] Hassanin H., Jiang K. Functionally graded microceramic components. *Microelectronic Engineering* 87 1610 – 1613, 2010.

[71] Sun L., Sneller A., Kwon P. *Fabrication Of Alumina/Zirconia Functionally Graded Material: From Optimization Of Processing Parameters To Phenomenological Constitutive Models*. *Materials Science and Engineering, A* 488 31 – 38, 2008.

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