

**Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Mecânica
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS PARTICULADOS DE ALUMINA
TENACIFICADA COM ZIRCÔNIA COM OU SEM CAMADAS
INTERMEDIÁRIAS DE Y-PSZ COMO FASE DE REFORÇO**

Marcelo Daniel Barros

Florianópolis, março de 2017

**Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Mecânica
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS PARTICULADOS DE ALUMINA
TENACIFICADA COM ZIRCÔNIA COM OU SEM CAMADAS
INTERMEDIÁRIAS DE Y-PSZ COMO FASE DE REFORÇO**

Marcelo Daniel Barros

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza
Coorientadora: Dra. Priscila Lemes Rachadel

Florianópolis, março de 2017

Barros, Marcelo Daniel
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
PARTICULADOS DE ALUMINA TENACIFICADA COM ZIRCÔNIA
COM OU SEM CAMADAS INTERMEDIÁRIAS DE Y-PSZ COMO
FASE DE REFORÇO / Marcelo Daniel Barros ;
orientador, Dácamir Hotza; coorientador, Priscila
Lemes Rachadel - SC, 2017.
157 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.
Compósitos laminados. 3. Alumina. 4. Zircônia. 5.
Resistência Mecânica. I. Hotza, Dachamir. II. Lemes
Rachadel, Priscila. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais. IV. Título.

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS PARTICULADOS DE ALUMINA
TENACIFICADA COM ZIRCÔNIA COM OU SEM CAMADAS
INTERMEDIÁRIAS DE Y-PSZ COMO FASE DE REFORÇO**

Marcelo Daniel Barros

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do Título de Mestre, Área de Concentração Cerâmica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador – EQA/UFSC

Dra. Priscila Lemes Rachadel
Coorientadora - EMC/UFSC

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Coordenador do PGMAT

Banda Examinadora:

Prof. Dr. Bruno A. P. C. Henriques
(Blumenau/UFSC)

Dr. Daniel Enrique Garcia
(PGMAT/UFSC)

Prof. Dr. Márcio Celso Fredel
(EMC/UFSC)

Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin
Membro Externo (CCT/UEDESC)

Florianópolis, março de 2017

*A meus pais, Carlos Roberto e Maria Lucir
e à minha namorada Letícia.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda a força e energia espiritual que ele é capaz de conceber.

Ao Prof. Dr. Dachamir Hotza, por toda a orientação e atenção dada durante todo esse período. Sou muito grato por desde o início depositar a confiança em meu trabalho. À Dra. Priscila Lemes, por todo o suporte de conversas, atenção, sugestões e orientação sempre que precisei.

Ao PGMAT, por todo o suporte oferecido, disponibilidade para resolver questões importantes e executar as ações necessárias para que tudo corresse bem durante o mestrado. À CAPES pelo incentivo financeiro através da bolsa de estudo fornecida.

A todos os laboratórios e às pessoas envolvidas nos mesmos, que possibilitaram a realização de análises e contribuíram com o seu trabalho para que eu pudesse concluir o objetivo do meu: LPM (EMC/UFSC), LabConf (EMC/UFSC), Policom (EMC/UFSC), Vitrocer (EMC/UFSC), LCME (UFSC), Lamate (EEL/UFSC), Nanotec (ECV/UFSC) e LCM (EMC/UFSC).

A todos os amigos do CERMAT, por todas as conversas, discussões, apoio e companheirismo e amizade. A cafeteira do CERMAT que nunca deixou na mão naqueles momentos que só uma pausa para o café resolvia.

A todos os amigos externos ao laboratório, que também contribuíram com incentivos e momentos de lazer e descontração durante esses meses de mestrado.

À minha namorada Letícia, pelo amor, companheirismo, compreensão, paciência e incentivo.

Aos meus pais, por todo o suporte que me dão e sempre me deram durante as diferentes etapas da vida. Por todo o amor e amizade.

A todos, o meu muito obrigado!

*“Seus sonhos determinam o que você quer.
Suas ações determinam o que você conquista”*

Aldo Novak

RESUMO

Laminados cerâmicos começaram a ser produzidos de forma que interfaces, camadas ou tensões residuais térmicas fossem utilizadas com intuito de se oporem ao início do crescimento de trinca e/ou poderem desenvolver uma resistência limite que deveria ser ultrapassada para que houvesse tal crescimento. O presente estudo teve como objetivo produzir compósitos particulados de alumina tenacificada com zircônia (ZTA, *zirconia-toughened alumina*), nos quais a zircônia empregada é parcialmente estabilizada com ítria (Y-PSZ, *yttria-partially stabilized zirconia*), dotados ou não de camadas intermediárias de Y-PSZ como fase de reforço. O trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte visou desenvolver ZTAs sinterizados com 5 vol% e 30 vol% de Y-PSZ processados via colagem de fitas (*tape casting*) e caracterizá-los microestrutural e mecanicamente. A segunda parte do trabalho teve como objetivo produzir compósitos laminados sinterizados com camadas de ZTA (os mesmos da primeira parte) alternadas com camadas de Y-PSZ produzidas por *tape casting* e centrifugação (*spin coating*), caracterizando sua microestrutura e comportamento mecânico. Os resultados mostraram que a adição de Y-PSZ em 5 vol% na matriz de alumina refinou os grãos de Al_2O_3 , trazendo um consequente aumento da resistência média à flexão de 284,7 MPa para 340,0 MPa. Entretanto, a tenacidade à fratura não variou. A adição de Y-PSZ em 30 vol% resultou numa microestrutura com tamanho médio de grão de alumina ainda menor, com formação de núcleos de zircônia que permitiram a ela ativar seus mecanismos de tenacificação e, dessa forma, aumentar a resistência média à flexão em ~20% e a tenacidade à fratura de $3,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para $4,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ comparados ao ZTA com 5 vol% de Y-PSZ. As fases de reforço produzidas via *tape casting* e *spin coating* aumentaram a resistência média à flexão em ~21% e ~43% respectivamente. Compósitos laminados com camada espessa de ZTA com 30 vol% de Y-PSZ e com camada fina processada por *spin coating* apresentaram maiores valores resistência mecânica média (361,7 MPa) e confiabilidade ($m = 9,8$). O comportamento mecânico dos compósitos se mostrou dependente da microestrutura, dos mecanismos de tenacificação e das tensões residuais térmicas impostas durante o resfriamento após a sinterização.

Palavras chave: Compósitos laminados, ZTA, Y-PSZ, resistência mecânica.

ABSTRACT

Ceramic laminates began to be produced in such a way that interfaces, layers or thermal residual stresses were used in order to oppose the beginning of crack growth and/or to develop a threshold strength that should be exceeded in order to achieve such growth. The aim of the present study was to produce particulate composites of zirconia-toughened alumina (ZTA), in which zirconia was partially stabilized with yttria (Y-PSZ) with or without intermediate Y-PSZ layers as reinforcement phase. The work was divided into two parts. The first part aimed to develop sintered ZTAs with 5 and 30 vol% Y-PSZ processed through tape casting and to characterize them microstructurally and mechanically. The second part of the work had as objective to produce sintered laminated composites with layers of ZTA (the same of the first part) alternated with layers of Y-PSZ produced by tape casting and spin coating, characterizing its microstructure and mechanical behaviour. The results showed that the addition of 5 vol% Y-PSZ in the alumina matrix refined the Al_2O_3 grains, bringing a consequent increase in mean flexural strength from 284.7 MPa to 340.0 MPa. However, fracture toughness did not change. The addition of Y-PSZ in 30 vol% resulted in a microstructure with an even smaller alumina grain size, with formation of zirconia clusters that enabled it to activate its toughening mechanisms and, thus, increase the mean flexural strength in ~20% and fracture toughness from $3.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to $4.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ compared to ZTA with 5 vol% Y-PSZ. The reinforcement phases produced by tape casting and spin coating increased the mean flexural strength in ~21% and ~43% respectively, compared to ZTA without reinforcement layer. Laminated composites with thick ZTA layer with 30 vol% of Y-PSZ and thin layer processed by spin coating presented the highest value of mean flexural strength (361.7 MPa) and reliability ($m = 9,8$). The mechanical behaviour of the composites was shown to be dependent on the microstructure, the toughening mechanisms and thermal residual stress imposed during the cooling.

Keywords: Laminated composites, ZTA, Y-PSZ, mechanical resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo Bayer para obtenção de alumina. ...	4
Figura 2 – Estrutura cristalina da alumina α : (a) íons Al^{3+} colocados em dois terços dos interstícios octaédricos. (b) estrutura hexagonal compacta.	5
Figura 3 - Polimorfismo da zircônia. Sua relação com a temperatura e a expansão volumétrica.....	7
Figura 4 - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.	8
Figura 5 - Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.	8
Figura 6 - Diagrama de fases zircônia-íttria para adições de ítria em até ~10 mol de Y_2O_3 . (T) fase tetragonal, (C) cúbica e (M) monoclinica...	10
Figura 7 - Esquema da tenacificação por transformação de fase induzida por tensão.....	14
Figura 8 - Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal e a ponta da trinca, e a conseqüente transformação para a fase monoclinica.....	15
Figura 9 - Desenvolvimento de tensões compressivas superficiais originadas da transformação de partículas tetragonais metaestáveis para monoclinicas na zircônia.....	16
Figura 10 - Tipos de compósitos baseados na fase de reforço.	17
Figura 11 - Comparação das curvas tensão-deformação entre compósito de matriz cerâmica e cerâmica monolítica em ensaio de tração.....	18
Figura 12 - Esquema da retração no resfriamento de laminados com camadas de alumina e zircônia alternadas, demonstrando as tensões térmicas residuais que atuantes.	24

Figura 13 – Esquema demonstrando a deflexão da trinca em material laminado alumina (A) – zircônia (Z). (a) Propagação com refração; (b) propagação sem refração.	26
Figura 14 - Esquema mostrando as partes de um tape caster.	29
Figura 15 - Fluxograma detalhando as etapas do processo por tape casting	29
Figura 16 - Modelos diferentes de (a) curva de fluxo e (b) curva de viscosidade para o fluido newtoniano, pseudoplástico, dilatante, plástico e plástico de Bingham.	34
Figura 17 - Exemplo do comportamento reológico de um fluido tixotrópico. (a) curva de fluxo: tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento e (b) curva de viscosidade: viscosidade vs. taxa de cisalhamento.....	35
Figura 18 - Esquema sequencial do processo de formação de camadas por spin coating.	37
Figura 19 - Configuração das camadas do compósito final.....	41
Figura 20 - Etapas do processamento de fitas por tape casting.	43
Figura 21 - Micrografias comparando a camada 100ZR-SC sobre (A) a superfície do tape que seca em contato com ar e (B) a que seca em contato com a película de PET. Aumento 4000x.	45
Figura 22 - Método de laminação por termoprensagem.....	46
Figura 23 - Curvas de remoção de orgânicos/pré-sinterização e sinterização as quais os laminados foram submetidos.....	47
Figura 24 – Representação de (a) posicionamento da amostra no suporte do aparelho;(b) ponto onde é feita a excitação na amostra e o ponto onde deve ficar posicionado o captador.	51
Figura 25 - Demonstração do teste de dureza Vickers.	52

Figura 26 - Distância entre as endentações Vickers conforme a norma ASTM C-1325-99	52
Figura 27 – Impressões: (A) válidas e (B) inválidas segundo a norma EN 843-4.....	53
Figura 28 - Micrografia de uma amostra 95A após ser feita a indentação com carga de 20 N por 30 s. As flechas ilustram a medição de tamanho da trinca.....	54
Figura 29 - Representação de indentação Vickers para medição de tenacidade à fratura. (a) vista superior da indentação com o comprimento da trinca e diagonal. (b) trinca Palmqvist e (c) trinca half-penny.....	55
Figura 30 - Esquema do ensaio de flexão em 3 pontos e as dimensões dos corpos de prova produzidos (esquerda). Exemplo de corpo de prova produzido (direita).	57
Figura 31 - Curvas de Tensão de Cisalhamento (Pa) vs. Taxa de Cisalhamento (s-1) das suspensões 100A, 95A e 70A.....	62
Figura 32 - Imagem ilustrativa de um pedaço de tape 100A verde. À esquerda tem-se o tape após a colagem ainda sobre o filme coletor. À direita o tape já descolado do filme coletor.	64
Figura 33 - Micrografias de um tape de composição 100A a verde: Superfície que fica em contato com o ar (1A e 1B); Superfície que fica em contato com o filme coletor (2A e 2B). Aumento 500× e 2000×....	65
Figura 34 - Micrografia da superfície de laminado sinterizado de composição: 100A (1A e 1B), 95A (2A e 2B) e 70A (3A e 3B). Aumento 1000x e 5000x.....	66
Figura 35 - EDX da superfície do laminado (1) 95A e (2) 70A. As figuras A representam a micrografia analisada. As figuras B, a análise da presença de Al ₂ O ₃ . As figuras C, a análise da presença de Y-PSZ. As regiões brancas nas figuras B e C identificam a presença do material..	69
Figura 36 - Difratoograma dos laminados 100A, 95A e 70A. Identificação do material de acordo com ICDD Data Base.	72

- Figura 37 - Resultados de ensaio de flexão 3 pontos em laminados 100A, 95A e 70A, juntamente com a análise estatística de Weibull..... 76
- Figura 38 - Defeitos superficiais encontrados em 70A. Aumento 100× e 250×. 78
- Figura 39 - Micrografia da região de fratura do laminado sinterizado de composição 100A (1A e 1B), 95AL (2A e 2B) e 70AL (3A e 3B). Aumento 5000× (seção longitudinal) e 3000× (seção transversal). 79
- Figura 40 - Micrografias de trincas provenientes de microindentação Vickers mostrando exemplo de caminho típico de trinca dos laminados examinados. (A) 100A, (B) 95A e (C) 70A. 81
- Figura 41 - Micrografia da seção transversal de fratura do laminado sinterizado de composição 100A. Aumento 500x. Defeito ocasionado por de delaminação..... 81
- Figura 42 - Micrografia da seção transversal de fratura do laminado sinterizado de composição 70A. Aumento 500×. Defeito criado por delaminação..... 82
- Figura 43 - Curvas de Tensão de Cisalhamento (Pa) vs. Taxa de Cisalhamento (s^{-1}) das suspensões 100ZR-TC à esquerda e 100ZR-SC à direita..... 83
- Figura 44 - Seções transversais dos compósitos: A) aumento 100x. B) aumento 1000× para comparação das finas camadas de zircônia. (1) 95TZ, (2) 95SZ, (3) 70TZ, (4) 70SZ..... 85
- Figura 45 - Análise de tensão térmica residual (MPa). Em (1) os compósitos com camada fina de zircônia produzida por tape casting e em (2) os compósitos com camada fina de zircônia produzida por spin coating. Em (A) a região intermediária do compósito e em (B) a borda. 89
- Figura 46 - Análise da deformação por retração após a sinterização. Em (1) os compósitos com camada fina de zircônia produzida por tape casting e em (2) os compósitos com camada fina de zircônia produzida por spin coating. Em (A) a região intermediária do compósito e em (B) a borda..... 90

Figura 47 - Resultados de ensaio de flexão 3 pontos em laminados 95A, 95TZ, 95SZ, 70A, 70TZ e 70SZ, juntamente com a análise estatística de Weibull.....	91
Figura 48 - Micrografias das superfícies dos ZTAs produzidos com 9 tapes para análise na segunda parte do trabalho. (a) 95A e (b) 70A. Aumento 100×.	93
Figura 49 - Difratoograma da superfície de fratura laminados 70A e 70TZ.....	95
Figura 50 - Micrografia da superfície de fratura na seção transversal dos compósitos 95TZ, 95SZ, 70TZ e 70SZ. Aumento 1000×.....	95
Figura 51 - Defeitos internos encontrados nos compósitos. (a) delaminação por deformação no tape em compósito 95TZ (aumento 1000×); (b) cavidade/poro de grande dimensão ocasionando trinca em compósito 70TZ (aumento 1000×); (c) má adesão das camadas na interface matriz/reforço em compósito 95TZ (aumento 1500×).....	97
Figura 52 – Fratura na seção longitudinal dos compósitos 95TZ e 70TZ	98
Figura 53 – Fratura na seção longitudinal dos compósitos 95SZ e 70SZ	99
Figura 54 - Microindentações realizadas nas regiões próximas as camadas de reforço dos compósitos. A parte mais escura é o ZTA e a parte mais clara a zircônia. As imagens remetem aos compósitos com camada de zircônia produzida por tape casting.....	100
Figura 55 - Microindentações realizadas nas regiões próximas as camadas de reforço dos compósitos. A parte mais escura é o ZTA e a parte mais clara a zircônia. As imagens remetem aos compósitos com camada de zircônia produzida por tape casting.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas, térmicas e mecânicas da alumina considerando um produto pós-sinterização, denso e acabado.....	4
Tabela 2 - Propriedades físicas, térmicas e mecânicas da zircônia (TZP)	6
Tabela 3 - Relação de compósitos laminados produzidos com alumina e zircônia.....	26
Tabela 4 - Características de solventes aquosos e não aquosos.	30
Tabela 5 - Informações referentes à CT 3000 SG.....	38
Tabela 6 - Informações referentes à TZ-3YB-E.....	38
Tabela 7 - Tipos de laminados produzidos candidatos a camada espessa do compósito final, classificados de acordo com o volume de sólidos de Al_2O_3 e Y-PSZ.	40
Tabela 8 - Composição da camada fina, nomeada 100ZR.....	41
Tabela 9 - Formulação dos tapes produzidos com as composições 100A, 95A e 70A à esquerda. Formulação dos tapes produzidos com a composição 100ZR-TC.....	42
Tabela 10 - Formulação da suspensão utilizada para produzir as camadas 100ZR-SC pela técnica de spin coating.	44
Tabela 11 - Síntese da metodologia da primeira parte do trabalho.	59
Tabela 12 - Síntese da metodologia da segunda parte do trabalho.	60
Tabela 13 - Tamanho do grão de alumina e zircônia em cada um dos tipos de laminado.	68
Tabela 14 - Valores de densidade dos laminados 100A, 95A e 70A sinterizados a 1550 °C por 2h.....	70

Tabela 15 - Valores de retração linear dos laminados 100A, 95A e 70A sinterizados a 1550 °C por 2h.....	71
Tabela 16 - Valores de módulo de elasticidade dos laminados 100A, 95A e 70A.	73
Tabela 17 - Valores de dureza Vickers dos laminados 100A, 95A e 70A.	73
Tabela 18 - Valores de módulo de tenacidade à fratura por microindentação Vickers dos laminados 100A, 95A e 70A.....	74
Tabela 19 - Valores de tensão máxima de flexão, tensão média, módulo de Weibull e R ² dos laminados 100A, 95A e 70A.	77
Tabela 20 - Nomenclatura dos compósitos finais, classificados de acordo com a composição da camada espessa e tipo de processamento das finas camadas de Y-PSZ.	82
Tabela 21 - Espessura dos laminados ZTA 95A e 70A e dos compósitos finais.....	84
Tabela 22 - Espessura das camadas espessas e finas, e a razão entre elas para os compósitos 95TZ, 95SZ, 70TZ e 70SZ.....	87
Tabela 23 - Tensões térmicas residuais atuantes sobre as camadas dos compósitos, calculadas teoricamente e por software de simulação. Os dados do software referem-se a um valor máximo de tensão.....	87
Tabela 24 - Valores de tensão máxima de flexão, tensão média, módulo de Weibull e R ² dos laminados 95A, 95TZ, 95SZ, 70A, 70TZ e 70SC.92	

LISTA DE ABREVIATURAS

70A	ZTA composto de 30 vol% de Y-PSZ
70SZ	Compósito laminado de espessas camadas de 70A e finas camadas de Y-PSZ. Camadas espessas produzidas por colagem de fitas e camadas finas produzidas por centrifugação
70TZ	Compósito laminado de espessas camadas de 70A e finas camadas de Y-PSZ. Camadas espessas e finas produzidas por colagem de fitas
95A	ZTA composto de 5 vol% de Y-PSZ
95SZ	Compósito laminado de espessas camadas de 95A e finas camadas de Y-PSZ. Camadas espessas produzidas por colagem de fitas e camadas finas produzidas por centrifugação
95TZ	Compósito laminado de espessas camadas de 95A e finas camadas de Y-PSZ. Camadas espessas e finas produzidas por colagem de fitas
100ZR-SC	Camada fina de Y-PSZ produzida por centrifugação
100ZR-TC	Camada fina de Y-PSZ produzida por colagem de fitas
ASTM	American Standard for Testing Materials
CET	Coefficiente de expansão térmica
CMC	Compósito de matriz cerâmica
EN	European Standard
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Y-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com ítria
ZTA	Compósito de alumina tenacificada com zircônia

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Módulo elástico	[GPa]
HV	Dureza Vickers	[GPa]
K_{IC}	Tenacidade à fratura	[MPa·m ^{1/2}]
t_e	Espessura da camada espessa	[m]
t_f	Espessura da camada fina	[m]

Alfabeto Grego

α	Coefficiente de expansão térmica	[K ⁻¹]
γ	Taxa de cisalhamento	[s ⁻¹]
η	Viscosidade	[mPa·s]
κ	Condutividade térmica	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
ν	Coefficiente de Poisson	
ρ_{ap}	Densidade aparente	[g·cm ⁻³]
ρ_{rel}	Densidade relativa	[%]
ρ_t	Densidade teórica	[g·cm ⁻³]
σ_c	Resistências a compressão	[MPa]
σ_f	Resistência a flexão	[MPa]
τ	Tensão de cisalhamento	[Pa]

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1.	MOTIVAÇÃO	1
1.2.	OBJETIVOS	2
2.	REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1.	ALUMINA.....	3
2.2.	ZIRCÔNIA.....	5
2.2.1.	Zircônia monoclinica	7
2.2.2.	Zircônia tetragonal.....	8
2.2.3.	Equilíbrio de fase binária.....	9
2.2.4.	Transformação martensítica.....	10
2.2.5.	Mecanismos de tenacificação.....	13
2.3.	COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA.....	17
2.3.1.	Compósitos alumina-zircônia	18
2.3.2.	Compósitos laminados	20
2.4.	TAPE CASTING.....	27
2.4.1.	Formulação da barbotina.....	29
2.4.2.	Estabilização da suspensão	33
2.4.3.	Reologia da suspensão	33
2.5.	SPIN COATING	36
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	38

3.1.	PÓS CERÂMICOS, SOLVENTE E ADITIVOS.....	38
3.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.2.1.	Tape casting	41
3.2.2.	Spin coating.....	43
3.2.3.	Laminação	45
3.2.4.	Sinterização.....	46
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS	47
3.3.1.	Microscopia eletrônica de varredura	47
3.3.2.	Densidade dos laminados sinterizados	47
3.3.3.	Retração linear	48
3.3.4.	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)	49
3.3.5.	Difração de raios X (DRX)	49
3.3.6.	Módulo de elasticidade por frequência de vibração	50
3.3.7.	Dureza Vickers.....	51
3.3.8.	Tenacidade à fratura por indentação	54
3.3.9.	Resistência à fratura por flexão em 3 pontos.....	56
3.3.10.	Simulação computacional por elementos finitos.....	58
3.3.11.	Síntese da metodologia	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1.	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS CERÂMICOS.....	62

4.1.1.	Reologia das suspensões	62
4.1.2.	Fitas cerâmicas a verde	64
4.1.3.	Laminados sinterizados.....	66
4.1.4.	Caracterização microestrutural	66
4.1.5.	Densidade.....	69
4.1.6.	Retração linear	70
4.1.7.	Difração de raios X	71
4.1.8	Módulo de elasticidade	72
4.1.9	Dureza Vickers.....	73
4.1.10.	Tenacidade à fratura.....	74
4.1.11.	Resistência à flexão em 3 pontos	75
4.1.12.	Análise de fratura.....	78
4.2.	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO FINAL	82
4.2.1.	Reologia das suspensões 100ZR-TC e 100ZR-SC.....	83
4.2.2.	Laminados sinterizados.....	84
4.2.3.	Tensões térmicas residuais.....	87
4.2.4.	Resistência à flexão 3 pontos.....	91
4.2.5.	Análise de fratura.....	95
5.	CONCLUSÕES	109
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. MOTIVAÇÃO

Materiais metálicos, incluindo superligas, atingiram o limite máximo em suas temperaturas de uso. Desse modo, materiais alternativos, como os cerâmicos, são necessários para aumentar essa temperatura de serviço. Entretanto, cerâmicas monolíticas são frágeis e apresentam fratura catastrófica, limitando suas aplicações como materiais estruturais de engenharia. São materiais em que as propriedades são influenciadas pelas fortes ligações iônicas e/ou covalentes. Mecanismos de escorregamento de planos cristalinos são escassos, o que faz com que a falha ocorra com baixíssima ou nenhuma deformação plástica. Como a presença de defeitos é praticamente inevitável, outros tipos de materiais cerâmicos vem sendo estudados e desenvolvidos nas últimas décadas^{1,2}.

Compósitos de matriz cerâmica (CMCs) apresentam uma matriz cerâmica reforçada por partículas, fibras curtas, fibras longas ou laminados. Esses materiais se tornaram uma estratégia possível para superar os problemas citados, demonstrando um grande potencial de aplicação. Eles podem possuir excelente resistência mecânica e alta tenacidade à fratura, propriedade requisitada para aplicações estruturais sob altas temperaturas. Em muitos dos casos, as aplicações envolvem a exposição a um ambiente oxidante, por isso a estabilidade termodinâmica e resistência à oxidação dos CMCs se tornam importantes aspectos e permitem o uso dos mesmos em áreas como: aeropropulsão avançada, veículos aeroespaciais, estruturas espaciais, transporte terrestre, bem como indústrias químicas e nucleares^{1,3,4}.

Compósitos particulados com matriz de alumina tendo zircônia como segunda fase começaram a ser produzidos a fim de obterem-se cerâmicas com alta densificação. Entretanto, posteriormente reconheceu-se o uso da zircônia como uma fase de reforço do compósito, atuando como um agente tenacificador. Surgiu assim a alumina tenacificada por zircônia (ZTA, *zirconia-toughened alumina*). A adição da zircônia resulta em uma melhoria das propriedades mecânicas como resistência à flexão e

tenacidade à fratura. Em razão disso, esses materiais são considerados promissores em aplicações que requerem alta dureza, alta resistência ao desgaste e considerável tenacidade à fratura⁵⁻⁷.

Cerâmicas produzidas em camadas (lâminas) começaram a ser processadas na década de 1960 como uma necessidade para acondicionar elementos microeletrônicos. Em consequência dessa demanda, diferentes métodos para se obter tal material com espessura controlada começaram a ser estudados, entre eles estão colagem de fita (*tape casting*), deposição eletroforética, imersão (*dip coating*) colagem de barbotina sequencial (*sequential slip casting*), centrifugação (*spin coating*) e outras variações de técnicas de processamento coloidal^{8,9}.

A fim de otimizar as propriedades dos laminados, os mesmos passaram a ser produzidos de forma que interfaces fossem utilizadas com intenção de se oporem ao início do crescimento de trinca e/ou poderem desenvolver uma resistência limite que deveria ser ultrapassada para que houvesse tal crescimento. Alguns exemplos disso são os compósitos de camadas densas e rígidas com interfaces fracas¹⁰, compósitos com camadas fracas devido à presença de porosidade¹¹, microtrincas orientadas¹², camadas heterogêneas¹³ ou formadas *in situ* durante sinterização¹⁴. Outra forma de produção de laminados de alta resistência é a que visa incorporar tensões residuais por meio do resfriamento a partir da sinterização, com base nos diferentes coeficientes de expansão térmica (CET) dos materiais¹⁵. Além disso, os compósitos laminados podem promover um efeito sinérgico entre os materiais das camadas que possuem características totalmente diferentes.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é produzir e caracterizar microestrutural e mecanicamente compósitos cerâmicos do tipo ZTA, dotados ou não de camadas intermediárias de zircônia.

Os objetivos específicos são:

- Produzir suspensões otimizadas de alumina, alumina com 5 e 30 vol% de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (Y-PSZ) e Y-PSZ aptas a serem usadas nas rotas de processamento escolhidas e formar camadas uniformes para compor os compósitos.
- Processar as camadas via *tape casting* e *spin coating*, produzir as configurações desejadas dos compósitos e posteriormente laminá-los e sinterizá-los de maneira que possam ser caracterizados posteriormente.
- Avaliar a influência de parâmetros como técnicas de processamento, composição, espessura e configuração das camadas, densidade relativa, tamanho de grão, defeitos, mecanismos de tenacificação e tensões térmicas residuais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ALUMINA

A alumina (Al_2O_3 , óxido de alumínio) é o composto cerâmico óxido mais utilizado, especialmente em cerâmicas para aplicações estruturais^{16, 17}. Possui características importantes como alta resistência à compressão, dureza, resistência à abrasão, alto ponto de fusão, estabilidade química, além de ser um bom isolante térmico e elétrico^{18, 19}. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades da alumina, considerando um produto denso e acabado.

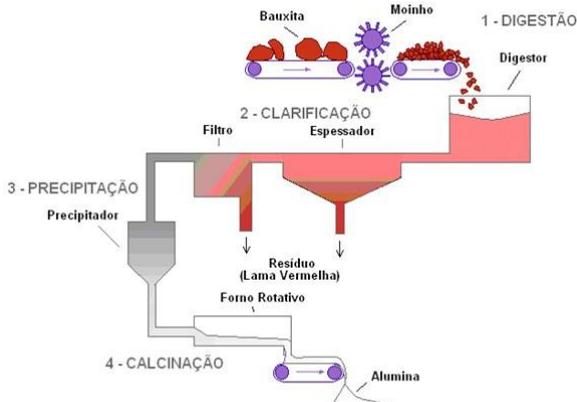
Tabela 1 - Propriedades físicas, térmicas e mecânicas da alumina considerando um produto pós-sinterização, denso e acabado.

Propriedade	Valor	Ref.
Ponto de fusão (P_f)	2040 °C	19
Densidade teórica (ρ_t)	3,98 g·cm ⁻³	19
Dureza Vickers (HV)	18-20 GPa	20
Módulo elástico (E)	380 GPa	21
Coefficiente de Poisson (ν)	0,27 - 0,30	17
Condutividade térmica (κ)	25 °C: 40 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ 1000 °C: 10 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	17
Coef. de expansão térmica (α)	= c: 8,8.10 ⁻⁶ K ⁻¹ +c: 7,9.10 ⁻⁶ K ⁻¹ (*)	17
Resistência à flexão (σ_f)	250-600 MPa	17
Resistência à compressão (σ_c)	3790 MPa	19
Tenacidade à fratura (K_{Ic})	2-4 MPa·m ^{1/2}	20

* (=) paralelo; (+) perpendicular.

A alumina é obtida a partir do minério de bauxita, o principal minério de alumínio. Ela é industrialmente beneficiada através do processo Bayer (Figura 1).

Figura 1 - Fluxograma do processo Bayer para obtenção de alumina.

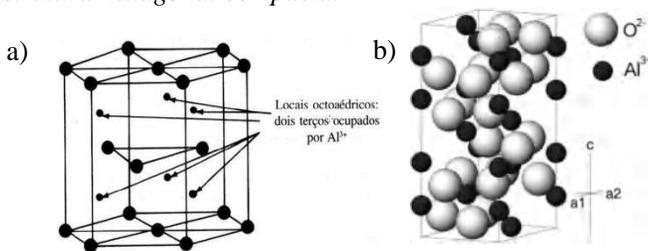


Fonte: Silva Filho et al. (2007)²².

A estrutura da α -alumina, conhecida por coríndon (ou *corundum*), é a forma mais estável termodinamicamente em todas

as temperaturas¹⁶. Ela se apresenta na forma romboédrica através de uma rede hexagonal de empacotamento em que os íons Al^{3+} estão colocados simetricamente em dois terços dos interstícios octaédricos, mantendo a neutralidade elétrica devido à valência (Figura 2a). Na estrutura coríndon (Figura 2b), os íons Al^{3+} estão coordenados a seis íons de oxigênio²³.

Figura 2 – Estrutura cristalina da alumina a: (a) íons Al^{3+} colocados em dois terços dos interstícios octaédricos. (b) estrutura hexagonal compacta.



Fonte: De Moraes (2004)²⁴; Riedel & Chen (2011)¹⁷.

2.2. ZIRCÔNIA

A zircônia (ZrO_2 , dióxido de zircônio) é um material cerâmico importantíssimo devido a suas propriedades e possibilidades de aplicações, o que cada vez mais atrai a atenção de pesquisadores e do setor industrial. A zircônia pode ser extraída a partir da zirconita (ZrSiO_4) ou, mais raramente, da badeleíta (ZrO_2). O primeiro minério é o mais abundante na crosta terrestre que contém zircônio, possuindo cerca de 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_2 . O segundo é quase puro ZrO_2 , apresentando ~2% de dióxido de háfnio (HfO_2) que é similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas²⁵.

A extração da zircônia a partir da zirconita é feita por um processo químico, através de fusão alcalina ou de cloração. Os graus de pureza química variam de 95–99,6% na fusão alcalina e 98,5–99,9% na cloração. A obtenção de zircônia também pode ser realizada por processamento em plasma, em que um controle

adequado dos parâmetros do processo pode resultar em um pó de partículas pequenas e com tamanho e formas regulares²⁶.

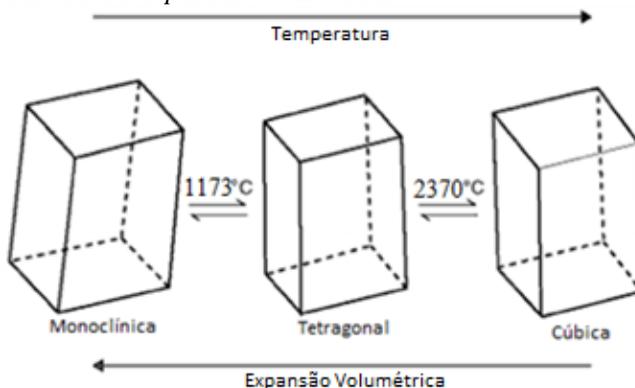
Cerâmicas a base de zircônia são caracterizados por uma combinação única de alta resistência mecânica, tenacidade e resistência química, o que lhes permite seu uso em ambientes agressivos sob severas condições de carregamento. Algumas aplicações desse material envolvem ferramentas para corte de materiais como Kevlar, fitas magnéticas e filmes plásticos. É considerado também um material atrativo para aplicações nucleares, químicas, aeroespaciais, biomateriais, sensores de oxigênio e células combustíveis¹⁷. A Tabela 2 mostra valores referentes as propriedades da zircônia, neste caso, tetragonal.

Tabela 2 - Propriedades físicas, térmicas e mecânicas da zircônia (TZP)

Propriedade	Valor	Ref.
Ponto de fusão (P_f)	2720 °C	17
Densidade teórica (ρ_t)	6,08 g·cm ⁻³	19
Dureza Vickers (HV)	13-14 GPa	20
Módulo elástico (E)	140-200 GPa	17
Coefficiente de Poisson (ν)	0,23-0,32	19
Condutividade térmica (κ)	25 °C: 1-2 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	17
Coef. de expansão térmica (α)	100 °C: 8,3·10 ⁻⁶ K ⁻¹ 800 °C: 10,5·10 ⁻⁶ K ⁻¹	17
Resistência a flexão (σ_f)	25 °C: 900-1300 MPa 800 °C: 350 MPa	17
Resistência a compressão (σ_c)	7500 MPa	19
Tenacidade à fratura (K_{IC})	5,5-11 MPa·m ^{1/2}	17

A zircônia pura apresenta polimorfismo, podendo apresentar três estruturas cristalinas como mostra a Figura 3: monoclinica (estável até 1173 °C), tetragonal (estável até 2370 °C) e cúbica (estável até a temperatura de fusão, 2680 °C). A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita, em que os átomos de zircônio ocupam a posição (0,0,0) na rede cúbica de face centrada (CFC) e o oxigênio a posição (¼,¼,¼). As zircônias tetragonal e monoclinica são consideradas distorções da estrutura cúbica²⁵.

Figura 3 - Polimorfismo da zircônia. Sua relação com a temperatura e a expansão volumétrica.

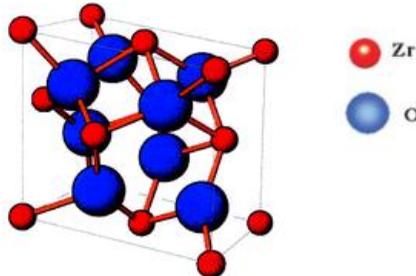


Fonte: Adaptado de Böhm & Neimeier (1996)²⁷.

2.2.1. Zircônia monoclinica

Está é a forma natural da zircônia encontrada em temperatura ambiente, apresentada na Figura 4. Os íons Zr^{4+} têm número de coordenação sete com os íons de oxigênio ocupando os interstícios tetraedrais, sendo que a distância média entre o íon de zircônia e três dos sete íons de oxigênio é de $2,07 \text{ \AA}$. Já a distância média entre o íon de zircônia e os outros quatro íons de oxigênio é de $2,21 \text{ \AA}$. Diante disso, um dos ângulos ($134,3^{\circ}$) na estrutura difere significativamente do valor tetraedral ($109,5^{\circ}$). Dessa forma, a estrutura dos íons de oxigênio não é planar. Uma curvatura ocorre no plano dos quatro oxigênios e o plano dos três oxigênios é irregular^{25, 28}.

Figura 4 - Estrutura cristalina da zircônia monoclínica.

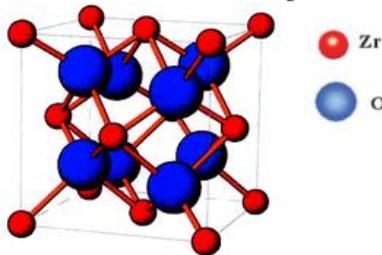


Fonte: Adaptado de Navrotsky (2005)²⁸.

2.2.2. Zircônia tetragonal

Na forma tetragonal (Figura 5), os íons Zr^{4+} apresentam número de coordenação oito. Uma distorção acontece em função de quatro íons de oxigênio que estão a uma distância de 2,065 Å na forma de um tetraedro plano e os outros quatro íons a uma distância de 2,455 Å em um tetraedro alongado e com rotação de 90°. Os parâmetros da rede da estrutura tetragonal têm sido frequentemente descritos em termos da simetria tetragonal cúbica de face centrada, ao invés de corpo centrado, com o objetivo de relacionar com a estrutura de face centrada fluorita (CaF_2)²⁵.

Figura 5 - Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.



Fonte: Adaptado de Navrotsky (2005)²⁸.

2.2.3. Equilíbrio de fase binária

O polimorfismo da zircônia faz com que sua empregabilidade industrial seja bastante restrita. O aquecimento faz com que a zircônia passe por um processo de transformação de fase. A mudança de volume associada a tais transformações tende a provocar tensões que fragilizam e podem até provocar a fratura do material.

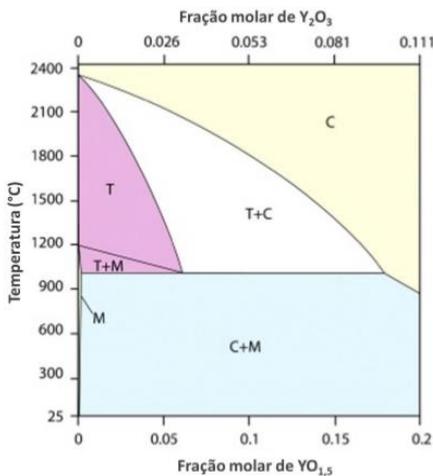
Para contornar estas situações, começaram a se usar óxidos para estabilizar as fases tetragonal e cúbica e evitar as transformações de fase durante o aquecimento e o resfriamento. A estabilização da fase é feita por cátions que possuem números de valência pequenos como os alcalino-terrosos (ex.: Mg^{+2} e Ca^{+2}) e os de terras raras (ex.: Y^{+3}) que se incorporam à estrutura cristalina da zircônia.

Os sistemas óxidos estabilizantes podem ser classificados em dois grupos: precipitados e de solução sólida. Os primeiros são aqueles em que o estabilizante possui baixa solubilidade na rede de zircônia em temperatura onde a migração dos cátions ainda é ativa ($T > 1400$ K). Os materiais produzidos pela estabilização com estes elementos em geral são parcialmente estabilizados, ou seja, possuem mais de um tipo de estrutura. Já o segundo grupo ocorre quando a solubilidade do estabilizante cessa a mobilidade do cátion e este é retido em solução sólida em temperaturas relativamente baixas, estabilizando por completo.

A ítria (Y_2O_3) é utilizada para estabilização da zircônia e para melhorar a tenacidade à fratura²⁹. A zircônia tetragonal policristalina (Y-TZP – *Tetragonal Zirconia Polycrystals*) com quantidade próxima de 100% da fase cristalina tetragonal na temperatura ambiente é produzida com teor de ítria comumente estabelecido em 3% mol. Para obtenção de zircônia parcialmente estabilizada (Y-PSZ – *Partially Stabilized Zirconia*), em que ocorre a presença de precipitados de zircônia tetragonal em uma matriz cúbica, o teor de ítria utilizado é de 3 a 5% mol^{24, 30}. Este material pode apresentar degradação catastrófica em atmosferas secas e úmidas entre temperaturas de 65 e 500° C decorrente da desestabilização de fase tetragonal para monoclinica (processo de envelhecimento)³¹. Sua aplicação destina-se a situações em que a

propriedade de interesse seja a resistência mecânica. A alta tenacidade da Y-PSZ se dá pela transformação martensítica e o aumento da fração molar de ítria favorece a estabilização da fase cúbica (Figura 6).

Figura 6 - Diagrama de fases zircônia-ítria para adições de ítria em até ~10 mol de Y_2O_3 . (T) fase tetragonal, (C) cúbica e (M) monoclinica.



Fonte: Adaptado de Chevalier et al. (2009)³¹.

2.2.4. Transformação martensítica

A transformação estrutural que ocorre da fase tetragonal para a fase monoclinica ($t \rightarrow m$) é do tipo martensítica, ou seja, uma transformação de fase espontânea adifusional em resposta a forças químicas internas e/ou esforços externos fortemente influenciada pela temperatura. Nesse processo ocorre um aumento de volume que varia de 3 a 5 %, suficiente para exceder o limite elástico até mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica^{32, 33}. Essa expansão volumétrica resulta em tensões internas na microestrutura do material, gerando microtrincas ao redor da partícula transformada. Isso prejudica as propriedades

mecânicas e refratárias da zircônia e a torna extremamente frágil. Entretanto, nas zircônias dopadas com estabilizantes, as tensões internas que surgem acabam por absorver tensões externas aplicadas e melhoram as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura.

Alguns fatores podem influenciar essa transformação:

- Defeitos: A presença de defeitos e/ou vacâncias de oxigênio dificulta a transformação de fases cristalinas pelo impedimento de movimentos atômicos necessários para atingir-se a fase monoclnica³⁴.
- Tamanho de grão: Existe um tamanho crítico de grão. Acima desse a transformação é espontânea, abaixo a transformação não ocorre. Importante salientar que este tamanho crítico é dependente da matriz^{35, 36}.
- Tipo e quantidade de dopante/estabilizante: Para atingir-se a quantidade desejada de zircônia tetragonal metaestável é necessário adicionar uma quantidade correta de dopante/estabilizante e correlacioná-la com as propriedades do dopante^{37, 38}. À medida que a quantidade de estabilizante aumenta, diminui-se a energia livre associada à transformação. Com isso as partículas maiores são induzidas a permanecerem na forma tetragonal metaestável²⁵.
- Energia do sistema: a transformação da partícula é controlada pela energia do sistema partícula-matriz. Além disso, há o efeito da energia superficial que interfere na estabilidade das fases de zircônias puras e dopadas. A energia aplicada através de uma tensão ao material também contribui para a transformação de fase³⁹.
- Temperatura: Algumas partículas são dependentes da temperatura para se transformarem. Existem partículas que podem se transformar a temperatura ambiente, e outras que necessitam do aumento da

temperatura para transformação em razão do seu tamanho e outros fatores^{39, 40}.

Essa transformação é termodinamicamente reversível a $T = 1174$ °C. A mudança das posições atômicas é feita bruscamente, havendo uma curva de histerese térmica entre ciclos de resfriamento e aquecimento. A transformação se inicia no ciclo de resfriamento à temperatura de transformação martensítica, que se situa entre 950-850 °C para monocristais de ZrO_2 ou corpos densos de zircônia policristalina. Esta temperatura é influenciada por parâmetros como tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de zircônia, quantidade de óxidos estabilizantes, diferença de coeficiente de dilatação térmica, e outros⁴¹.

Uma característica importante do sistema ZrO_2 - Y_3O_2 é o decréscimo da temperatura de transformação tetragonal-monoclínica com aumento da quantidade de ítria (eutetoide a 4,6% mol). Com isso, partículas maiores de zircônia estabilizada podem ficar retidas na forma tetragonal metaestável. O decréscimo da temperatura de transformação com adições de ítria produz uma menor mudança na temperatura e menos deformação térmica⁴². A estabilização da fase tetragonal é afetada pelo tamanho de partícula e módulo de elasticidade do compósito, assim como pelo estabilizante e sua concentração⁴³.

Caso o grão de zircônia esteja isolado, a transformação $t \rightarrow m$ ocorre uma vez que as condições de nucleação sejam atingidas. No entanto, quando esse grão está imerso em uma matriz, a variação de volume e a deformação associada a esta transformação não podem ser aliviadas por mecanismos difusionais, mas devem se acomodar por deformação plástica ou elástica na região próxima ao grão. Conseqüentemente, surge uma energia de deformação associada ao grão e à matriz na vizinhança do grão.

2.2.5. Mecanismos de tenacificação

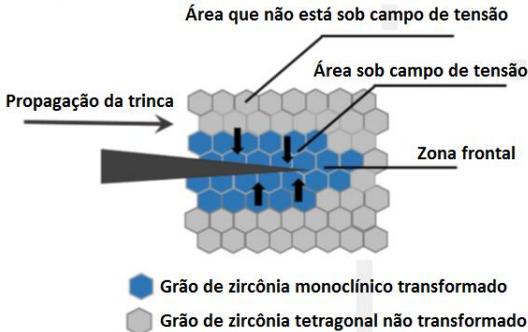
A literatura retratou diversas vezes o potencial da zircônia para aumentar a resistência e tenacidade dos cerâmicos através da transformação martensítica induzida pela presença de um campo de tensões na ponta da trinca^{25, 44}. A expansão volumétrica e a deformação cisalhante que se desenvolve na transformação martensítica agem no sentido de se opor a abertura e crescimento da trinca. Além da deflexão de trinca, que pode ser observada em compósitos cerâmicos, a transformação tetragonal-monoclínica pode melhorar a tenacidade à fratura através de três diferentes mecanismos: aumento de tenacidade por indução de tensão, microtrincamento e tensões superficiais compressivas.

Aumento de tenacidade induzida por tensão

O campo de tensão da trinca pode iniciar a transformação martensítica, desde que as partículas transformadas se expandam contra uma matriz, formando um campo de tensões compressivas superficiais próximas à ponta da trinca, que está diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca⁴⁵.

A mudança de fase tetragonal para monoclínica ocorre associada ao campo de tensão de uma trinca em propagação. Grandes tensões trativas são geradas ao redor de uma trinca, principalmente na ponta da trinca. Estas tensões relaxam a restrição elástica imposta pela matriz às partículas de zircônia tetragonal e, se elas são suficientemente grandes, a tensão trativa atuando sobre as partículas de ZrO_2 irá favorecer a transformação das mesmas para a fase monoclínica. A expansão volumétrica (3% a 5%) e a deformação cisalhante (1% a 7%) desenvolvida durante a transformação resultam em uma deformação compressiva na matriz. Tais tensões fecham a trinca e agem como uma barreira energética para o crescimento da mesma (Figura 7). Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, um trabalho extra é necessário para propagar a trinca, resultando em um aumento da tenacidade e da resistência mecânica²⁵.

Figura 7 - Esquema da tenacificação por transformação de fase induzida por tensão.



Fonte: Palmero (2015)⁴⁴.

Existe uma faixa de tamanho crítico da zircônia dentro da qual as partículas tetragonais podem ser transformadas por tensão. Se as partículas são menores que o tamanho crítico, elas não irão transformar. Entretanto, se maiores, irão se transformar espontaneamente. Este intervalo crítico depende da matriz utilizada, da quantidade de óxidos estabilizadores, e da fração volumétrica da zircônia⁴¹. À medida que a quantidade de óxido estabilizante é aumentada, ocorre o decréscimo da energia livre associada à transformação. Dessa forma, partículas maiores são induzidas a permanecer na forma tetragonal metaestável.

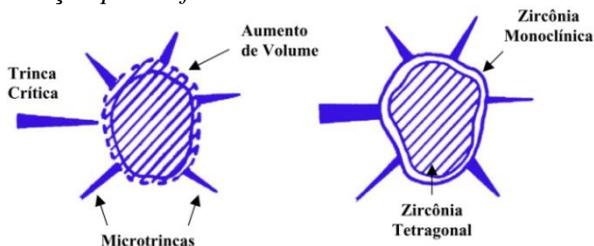
Duas aproximações semiquantitativas da transformação foram apresentadas. O modelo inicial proposto por McMeeking, Ruf e Evans^{46, 47} baseou-se na mudança da energia total e explica o campo de tensão na ponta da trinca como uma zona do processo. A aproximação de Lange^{48, 49} é associada a um modelo termodinâmico, considerando as condições para reter a zircônia tetragonal metaestável na matriz com o objetivo de aumentar a tenacidade. O autor demonstrou que a mudança da energia livre (ΔG) associada com a transformação pode ser alterada com a temperatura e a composição usada. Assim, a maximização da tensão que induz a transformação pode ser obtida pelos seguintes métodos:

- Maximizar a fração volumétrica das partículas de zircônia tetragonal retidas à temperatura ambiente;
- Aumentar o módulo de elasticidade do compósito pela adição de uma segunda fase quimicamente compatível e com um módulo elástico maior. No caso do trabalho de Lange, a Al_2O_3 tem o módulo elástico consideravelmente maior do que o da ZrO_2 (380 e 210 GPa respectivamente);
- Diminuir a variação da energia livre associada com a transformação martensítica. Para esta transformação, a energia livre diminui com o aumento da temperatura e do teor de estabilizante (Y_2O_3)⁵⁰.

Microtrincamento

O microtrincamento pode ser induzido pela incorporação de partículas de ZrO_2 em uma matriz cerâmica (ex.: zircônia cúbica, alumina). A expansão de volume ocasiona tensões tangenciais ao redor das partículas transformadas e induzem a nucleação de microtrincas na matriz. A trinca então se propaga até encontrar a partícula de fase monoclinica, sendo desviada e tornando-se ramificada como ilustra a Figura 8.

Figura 8 - Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal e a ponta da trinca, e a consequente transformação para a fase monoclinica.



Fonte: Mineiro (2008)³⁰.

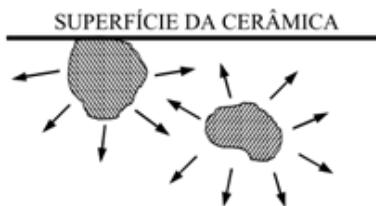
O microtrincamento é responsável por aumentar energia de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando

também a tenacidade do corpo cerâmico. A condição ótima é atingida quando as partículas são grandes o suficiente para sofrerem transformação, mas pequenas o suficiente para promover um microtrincamento limitado. A fração volumétrica de inclusões de zircônia deve estar em um nível ótimo para atingir-se uma tenacidade máxima. Se este valor se excede, as microtrincas geradas pelas partículas de zircônia irão interagir umas com as outras e resultarão na diminuição da resistência⁵¹.

Tensões superficiais compressivas

Essas tensões são resultantes da transformação de partículas de zircônia tetragonal para monoclinica na superfície ou em sua vizinhança. Tratamentos superficiais como a retífica e o polimento fazem com que ocorra tal transformação, desenvolvendo tensões de compressão na superfície da cerâmica (Figura 9).

Figura 9 - Desenvolvimento de tensões compressivas superficiais originadas da transformação de partículas tetragonais metaestáveis para monoclinicas na zircônia



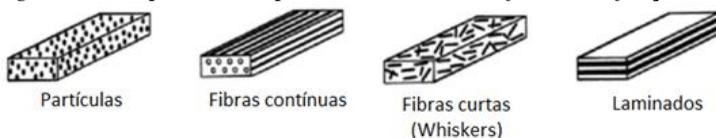
Fonte: Mineiro (2008)³⁰.

Como resultado desse processo, tais tensões aumentam a tenacidade à fratura e a resistência mecânica na superfície. Esse mecanismo torna-se relevante na resistência e tenacidade do material, uma vez que defeitos superficiais são mais nocivos do que defeitos internos³⁰.

2.3. COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA

Compósitos são materiais que consistem em duas ou mais fases distintas de material combinados numa escala microestrutural. A combinação é escolhida e produzida com a intenção de aperfeiçoar um conjunto de propriedades que não seriam alcançadas com materiais convencionais⁵². A fase da matriz é dita fase contínua, e a fase distribuída pode ser em forma de partículas, *whiskers*, fibras contínuas ou laminados. Usualmente, os reforços são muito mais fortes e rígidos comparados à matriz⁵³. Alguns tipos de compósitos baseados na forma do reforço estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Tipos de compósitos baseados na fase de reforço.

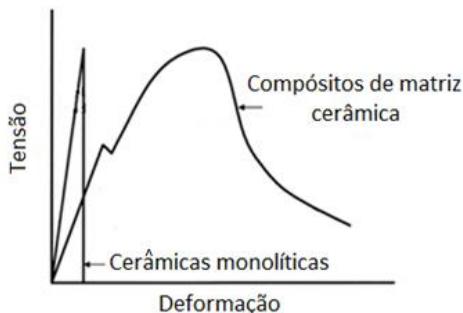


Fonte: Adaptado de Chawla (1998)⁵³.

Estes materiais podem ser classificados pela natureza da matriz: compósitos de matriz polimérica (PMCs), compósitos de matriz metálica (MMCs) e compósitos de matriz cerâmica (CMCs). Os CMCs são relativamente uma classe nova de materiais compósitos aplicados em situações que requerem alta resistência em altas temperaturas como, por exemplo, trocadores de calor, reatores nucleares, rolamentos, freios, embreagens e especialmente aplicações aeroespaciais⁵³.

A sensibilidade de cerâmicas monolíticas a pequenos defeitos, propagação de trinca e fratura catastrófica culminaram no desenvolvimento de CMCs que combinam os benefícios dos materiais cerâmicos com a alta tolerância a danos⁵⁴. Eles são leves, com alta resistência e dureza, susceptíveis a altas temperaturas e não apresentam fratura catastrófica sob tensão⁵⁵. A Figura 11 ilustra um exemplo das curvas tensão-deformação para um CMC e uma cerâmica monolítica.

Figura 11 - Comparação das curvas tensão-deformação entre compósito de matriz cerâmica e cerâmica monolítica em ensaio de tração.



Fonte: Adaptado de Kim & Liaw (2007)⁵⁶.

Compósitos de matriz cerâmica podem ser classificados em não-óxidos e óxidos. Os não-óxidos apresentam maior resistência à fluência e, tipicamente, maior resistência mecânica quando comparado aos CMCs óxidos. Todavia, apresentam uma menor estabilidade ao meio ambiente, limitando a aplicação destes em atmosferas oxidantes sob alta temperatura¹. Já os CMCs óxidos apresentam vantagem de terem boa resistência à corrosão alcalina, baixas constantes dielétricas, baixo custo, tolerância a danos combinado com inerente resistência a oxidação e boas propriedades mecânicas sob altas temperaturas em atmosferas oxidantes. Por outro lado, estudos recentes mostram uma grande queda de desempenho mecânico de tais compósitos em vapor d'água sob altas temperaturas devido ao desenvolvimento de múltiplos mecanismos de degradação e falha que podem operar simultaneamente^{4, 57}.

2.3.1. Compósitos alumina-zircônia

Adicionar zircônia à alumina como um aditivo de sinterização é uma prática que já vem sendo adotada ao longo do tempo com objetivo de densificar as cerâmicas à base de alumina. Entretanto, o conceito de tenacificação de cerâmicas de alumina

pela dispersão de partículas de zircônia na matriz foi reconhecido somente posteriormente. A introdução de pequena quantidade de zircônia em alumina como aditivo de sinterização leva à formação de uma solução sólida a qual promove o processo de densificação pela introdução de uma rede defeitos. A microestrutura de compósitos a base de alumina e zircônia é caracterizada pela presença de duas fases distintas as quais não reagem uma com a outra a fim de formar uma solução sólida⁵.

Compósitos particulados de alumina e zircônia são nomeados de ZTA (“*zirconia toughened alumina*” ou alumina tenacificada por zircônia) e ATZ (“*alumina toughened zirconia*” ou zircônia tenacificada por alumina). O ZTA consiste de uma matriz de alumina reforçada com partículas de zircônia. O ATZ consiste de uma matriz de zircônia estabilizada reforçada com partículas de alumina⁶.

A adição de uma segunda fase resulta em uma melhora de propriedades como resistência à flexão e tenacidade à fratura^{51, 58-60}. Em razão disso, esses materiais são considerados promissores em diversas aplicações que requerem alta dureza, alta resistência ao desgaste e considerável tenacidade à fratura. Segundo Gregori et al.⁶¹, compósitos do tipo ZTA apresentam uma associação de elevada tenacidade com propriedades peculiares da alumina como excelente resistência ao desgaste e estabilidade química.

Diversos autores vêm estudando o uso de ZTA em diferentes áreas da engenharia. Kurtz et al.⁶² estudaram o uso do ZTA em próteses de quadril e concluíram que os componentes produzidos ofereceram redução nas limitações das próteses em função da sua alta resistência a fratura e elevada resistência ao desgaste. Bartolomé et al.⁶³ investigaram tensões residuais em ZTA com diferentes teores de zircônia parcialmente estabilizada com ítria, e concluíram que a tensão isostática nas fases alumina e zircônia varia linearmente com o teor de zircônia, explicação que pode ser atribuída pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre os dois materiais. Mandal et al.⁶⁴ 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 melhores

resultados em virtude da sua alta tenacidade à fratura. No geral, os compósitos de alumina tenacificada por zircônia vêm sendo utilizados na fabricação de componentes que requerem alta tenacidade a fratura, dureza e resistência ao desgaste abrasivo como pastilhas de usinagem, buchas, ponteiros, entre outros⁶⁵. Além disso, possuem grande potencial como um biomaterial devido à biocompatibilidade e estabilidade química⁶².

2.3.2. Compósitos laminados

A resistência de cerâmicas tradicionais é descrita por parâmetros estatísticos (como o de Weibull) pelo fato de conterem uma variedade de falhas e defeitos desconhecidos introduzidos no processamento e acabamento superficial, fazendo com que possuíssem uma alta probabilidade de falha⁶⁶. Nesse contexto, os laminados cerâmicos começaram a ser produzidos de forma que interfaces e tensões residuais fossem usadas no sentido de se oporem ao início do crescimento de trinca e/ou poderem desenvolver uma resistência limite que deveria ser ultrapassada para que houvesse tal crescimento¹⁵. Entre as técnicas de processamento de compósitos laminares estão a colagem de fita cerâmica (*tape casting*)⁶⁷⁻⁷⁰, imersão (*dip coating*)⁷¹, colagem centrífuga (*spin coating*)⁷², colagem de barbotina (*slip casting*)^{12, 73, 74}, deposição eletroforética (EPD)^{75, 76} e a combinação delas como, por exemplo, *tape casting* com imersão⁷⁷, *tape casting* com EPD¹³ e *tape casting* com EPD e imersão⁷⁸.

O início dos trabalhos com compósitos laminados pode ser associado aos anos 1990. Clegg et al.¹⁰ produziram compósitos cerâmicos laminados tendo como mecanismo de tenacificação a deflexão das trincas através de interfaces fracas entre camadas densas e rígidas. A partir daí, novos mecanismos de tenacificação começaram a ser estudados. Um deles é o mecanismo ativado pela incorporação de camadas fracas, como camadas porosas¹¹, camadas contendo microtrincas orientadas¹² e camadas heterogêneas introduzidas durante processamento a verde¹³ ou formadas durante a sinterização^{14, 68}. Em geral, essa família de laminados livre de tensão residual apresenta fratura lisa

em conjunto com os valores de resistência da mesma ordem que aquelas das camadas duras e densas. Outro mecanismo foi estudado por Kuo e Kriven⁶⁹, chegando à conclusão que delaminações entre as camadas pode aumentar a tolerância a dano do material.

Um dos mais versáteis sistemas cerâmicos é composto por alumina e zircônia. Entre os interesses que acercam esses materiais, podem ser destacados: a alta tenacidade da zircônia parcialmente estabilizada, a alta dureza da alumina, a boa interação entre os dois materiais, formação de fortes interfaces, aumento da tenacidade da camada de ZTA pela presença de fase dispersa (zircônia) e o aumento da resistência da camada de ZTA pela presença de zircônia, que dificulta o movimento dos contornos de grão e refinam o grão de alumina.

Uma grande variedade de compósitos laminados pode ser produzida com alumina e os diferentes tipos de zircônia, fazendo uso ou não de compósitos ZTA/ATZ em suas camadas. Os mecanismos que explicam as propriedades desses compósitos laminares são geralmente dependentes do processo de fabricação, da formulação e da arquitetura escolhida. Entretanto, dois mecanismos de destacam: tensões residuais e deflexão das trincas na interface.

Tensões residuais

Uma vez que as camadas do compósito estão fortemente ligadas, a camada do material com maior retração durante a sinterização induz tensões residuais compressivas na camada formada pelo material com menor retração. Da mesma forma, esse mecanismo explica o fato das camadas formadas pelo material com maior retração apresentar tensões residuais trativas após a sinterização. Assim, as tensões residuais nas lâminas dependeria da diferença de retração no resfriamento pós sinterização, regulado pelo coeficiente de expansão térmica, e da força coesiva entre as camadas⁷⁹.

Quando se considera que a interface seja o “elo mais fraco” então, segundo a teoria de Griffith de fratura frágil⁸⁰, uma trinca se formará nessa região se a energia acumulada entre as

camadas exceder a energia de interface. Considerando que a propagação das trincas na interface alivia as tensões existentes entre as camadas, há uma tensão crítica induzida a partir da qual ocorre a propagação de trincas na interface e consequente delaminação. Porém, assumindo que o compósito apresenta interfaces fortemente ligadas, a fratura tenderá a ocorrer em regiões que apresentam acúmulo de tensões trativas.

Em alguns laminados, as trincas que causam a falha se propagam linearmente e a tensão limite é prevista por modelos teóricos e computacionais para tais tipos de trinca. Em outros laminados que contem camadas espessas em compressão e/ou têm tensões de alta magnitude nas camadas compressivas, acontece a bifurcação da trinca através dessas camadas e a tensão limite medida fica acima do previsto para trincas que crescem linearmente^{66, 81-86}.

Tomaszewski⁸⁷ estudou dois tipos de compósitos: (a) camadas de zircônia parcialmente estabilizada e camadas de alumina, e (b) camadas de zircônia parcialmente estabilizada e camadas de alumina com zircônia (50 vol%). O autor concluiu que o perfil das tensões residuais ao longo da camada de alumina em (a) depende não só da sua espessura, mas também da posição ao longo do comprimento do compósito, fato não observado para (b). Tais diferenças de comportamento irão influenciar na deflexão da trinca.

Náhlík et al.⁸⁸ estudaram compósitos formados por camadas alternadas de alumina com 5% de zircônia parcialmente estabilizada e alumina com 30 m% de zircônia na fase monoclinica. Eles chegaram à conclusão que, devido a transformação de fase da zircônia da tetragonal para monoclinica durante o resfriamento, um campo de tensão compressiva se desenvolveu nas lâminas de alumina com 30 m%, enquanto na outra camada desenvolveram-se pequenas tensões trativas. Além disso, relatam que, quando a trinca entra na camada tracionada, a tenacidade à fratura aparente do compósito diminui, ou seja, a trinca tende a ser aberta e se propagar (efeito anti-blindagem). Entretanto, na situação inversa, em que a trinca adentra a camada compressiva, a tenacidade à fratura aparente aumenta pelo efeito

de blindagem (camada age no sentido de fechar a trinca). A tenacidade à fratura aparente atinge um valor máximo quando a trinca chega a interface. Ainda consideram que a tenacidade à fratura aparente pode aumentar devido a outros mecanismos como bifurcação de trinca na camada sob compressão ou delaminação, fato comprovado também por⁸⁹. Sánchez-Herencia et al.⁸³ e Lugovy et al.⁹⁰ observaram que a bifurcação de trincas ocorre próximo a interface logo após a entrada da trinca na camada sob compressão, havendo uma espessura mínima desta última abaixo da qual este mecanismo não ocorre. Jiménez-Melendo et al.⁷³ afirma que a melhoria das propriedades mecânicas está totalmente ligada a presença de uma interface forte. Complementando, Bermejo et al.⁷⁴ observaram também um aumento considerável da tenacidade quando a trinca entra na camada compressiva e um decréscimo de tenacidade dentro da camada sob tração.

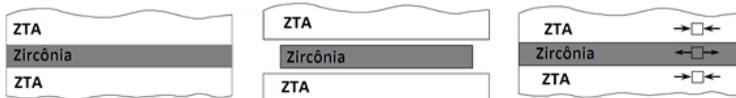
Quinn et al.⁶⁷ fizeram testes de lascamento na borda de compósitos produzidos pelo empilhamento de camadas de alumina e camada de ZTA (60 vol% alumina + 40 vol% zircônia parcialmente estabilizada). As camadas de alumina estão sob tensão compressiva enquanto as de ZTA sob tensão trativa, sendo a magnitude dessas dependentes da espessura e da localização. Acrescentando, há uma importante diferença entre as tensões existentes no interior e próximo a superfície livre do compósito. Por fim, observaram que as trincas se defletiam próximo as interfaces das camadas. Indo adiante, Portu et al.⁹¹ estudou os mesmos laminados, chegando à conclusão que o campo de tensões se torna mais homogêneo com o aumento da razão das espessuras ZTA/alumina.

Em síntese, os trabalhos mostram que as camadas do material com maior retração na sinterização apresentaram tensões residuais trativas. Não obstante, as camadas do material com menor retração na sinterização apresentaram tensões residuais compressivas. Esse modelo irá desempenhar papel crucial na tenacidade do compósito. Assim, o projeto do compósito deve levar em conta dois efeitos: quanto maior a espessura das camadas com tensão residual compressiva, maior o efeito de

blindagem; quanto menor a razão entre as espessuras da camada em tração e em compressão ($R = e_t/e_c$), menores serão as tensões compressivas e maiores serão as tensões trativas⁹².

Hillman et al⁹³ produziram compósitos semelhantes ao propostos neste estudo, com camadas espessas de alumina/ $Zr(Y)O_2$ e camadas finas de $Zr(Y)O_2$. Após a sinterização, as camadas espessas estavam sob tensões compressivas e as camadas finas sob tensões trativas. Nestes compósitos, as camadas espessas possuem coeficientes de expansão térmica menores que as camadas finas de zircônia por conterem alumina. Assim, durante o resfriamento a camada de zircônia retrai mais devido ao seu maior coeficiente de expansão térmica ($\alpha_{Al_2O_3} < \alpha_{Zr(Y)O_2}$). Como as interfaces estão fortemente ligadas, a camada de zircônia fica impedida de retrair, produzindo tensões residuais biaxiais trativas nela e compressivas na camada espessa (Figura 12).

Figura 12 - Esquema da retração no resfriamento de laminados com camadas de alumina e zircônia alternadas, demonstrando as tensões térmicas residuais que atuantes.



Fonte: Adaptado de Hillman et al. (1996)⁹³.

Na fratura, as trincas na camada sob tração tendem a se propagar com menor deflexão pois o seu movimento é facilitado. Após passar a interface, na camada de ZTA sob compressão, a trinca encontra dificuldades para propagar devido às tensões compressivas da camada, tendendo a percorrer um caminho paralelo a interface⁹³. É comum ocorrer a bifurcação de trinca associada a altas tensões compressivas e à espessura da camada, atuando como um mecanismo de aumento da energia de fratura⁹⁴.

As tensões térmicas residuais podem ser calculadas pelas Equações 1 e 2, descritas por Pontin et al.⁹⁵ Consideram-se dois tipos de camada, um com material x e outro com material y :

$$\sigma_x = \Delta\varepsilon \cdot E'_x \cdot \left(1 + \frac{t_x E'_x}{t_y E'_y}\right)^{-1} \quad (1)$$

$$\sigma_y = -\sigma_x \cdot \frac{t_x}{t_y} = \Delta\varepsilon \cdot E'_y \cdot \left(1 + \frac{t_y E'_y}{t_x E'_x}\right)^{-1} \quad (2)$$

Em que:

σ = tensão na camada do material (MPa);

t = espessura da camada do material (μm);

$\Delta\varepsilon = (\alpha_x - \alpha_y)\Delta T$ = diferença nas deformações térmicas pós resfriamento. α (K^{-1}); T (K);

$E' = \frac{E}{1-\nu}$; E (MPa) é o módulo de elasticidade e ν a razão de Poisson.

Aprofundando, Chartier et al.⁹⁶, consideraram o número de camadas (n) de cada material no compósito, modificou as Equações 1 e 2 para as Equações 3 e 4:

$$\sigma_x = \Delta\varepsilon \cdot E'_x \cdot \left(1 + \frac{t_x E'_x n_x}{t_y E'_y n_y}\right)^{-1} \quad (3)$$

$$\sigma_y = \Delta\varepsilon \cdot E'_y \cdot \left(1 + \frac{t_y E'_y n_y}{t_x E'_x n_x}\right)^{-1} \quad (4)$$

Tensões com sinal negativo referem-se a tensões compressivas, enquanto tensões com sinal positivo referem-se a tensões trativas.

Deflexão das trincas na interface

O fato da trinca mudar de material no qual ela se propaga, as diferentes camadas fazem com que ela sofra desvios na sua trajetória ao atravessar as interfaces. Isso faz com que ela percorra caminhos maiores do que percorreria no caso de um material monolítico. Exemplo disso é o que Hadraba et al.⁷⁵ comprovaram através do estudo de um compósito formado por camadas de alumina intercaladas por lâminas de zircônia tetragonal. Segundo eles, as trincas propagadas na camada de alumina defletem da linha normal, enquanto as trincas

propagadas na zircônia convergem para a linha normal (Figura 13).

Figura 13 – Esquema demonstrando a deflexão da trinca em material laminado alumina (A) – zircônia (Z). (a) Propagação com refração; (b) propagação sem refração.



Fonte: Adaptado de Camerini (2013)⁹².

A Tabela 3 faz uma síntese de estudos desenvolvidos de compósitos laminados produzidos com alumina e zircônia.

Tabela 3 - Relação de compósitos laminados produzidos com alumina e zircônia.

Laminado	Processamento	Temperatura e Tempo de Sinterização	σ_f (MPa)	K_{Ic} (MPa·m ^{1/2})	Ref.
Alumina com 5 vol% T-ZrO ₂ Alumina com 5-95 vol% M-ZrO ₂	Slip casting	1500 °C 2h	211-542	-	(95)
Alumina Alumina com (a) 20 e (b) 50 vol% M-ZrO ₂	Tape casting Dip coating	1550 °C 2h	(a)325 (b)430	(a)3,3 (b)4,0	(89)
Alumina com 5 vol% T-ZrO ₂ Alumina com 30 vol% M-ZrO ₂	Slip casting	1550 °C 2h	~170	7,1	(94)
Alumina Alumina com 5 vol% T-ZrO ₂ Alumina com 10vol% T-ZrO ₂	Tape casting	1600 °C 3h	450-570	4,5-8,0	(97)
Alumina com 5 vol% T-ZrO ₂ Alumina com 30 vol% M-ZrO ₂	Tape casting Dip coating	1550 °C 2h	587	2,9-3,1	(77)
Alumina com 5 vol% T-ZrO ₂ Alumina com 30 vol% M-ZrO ₂	Slip Casting	1550 °C 2h	326-360	7,3-7,5	(74)
Alumina M-ZrO ₂	EPD	1500 °C 2h	700-1100	3,5-6	(75, 76)
Alumina com 5 vol% T-ZrO ₂ Alumina com 30 vol% M-ZrO ₂	Tape casting	1550 °C 4h	140-470	2,5-11	(98)
Alumina Alumina com 50 vol% M-ZrO ₂	Slip casting	1550 °C 2h	250-320	-	(83)

2.4. TAPE CASTING

Tape casting, ou colagem de fitas, é uma técnica utilizada para fabricar peças cerâmicas planas, finas e com grandes áreas superficiais. É considerado um processo econômico utilizado na produção de substratos e componentes como capacitores, atuadores piezoelétricos, sensores e células combustíveis de óxido sólido (SOFC, *solid oxide fuel cells*)^{99, 100}. É também utilizado para processar compósitos laminados que requerem alta resistência mecânica destinados a aplicações estruturais¹⁰¹⁻¹⁰³. Além do processamento de cerâmicos, pode ser uma rota de processamento de outros tipos de materiais como, por exemplo, materiais vítreos e metálicos¹⁰⁴. Produtos obtidos por esta técnica apresentam tipicamente espessuras que variam de 20 µm a poucos mm. Entretanto, atualmente é possível atingir espessuras ainda menores, de aproximadamente 5 µm^{99, 105}.

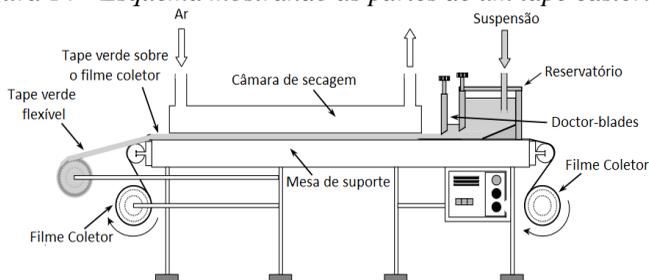
O primeiro estágio é a preparação da suspensão, onde o pó cerâmico é misturado a uma solução solvente juntamente com o dispersante e moído por forças cisalhantes (ex: moinho de bolas com esferas inertes e que não contaminem a suspensão) a fim de destruir aglomerados e distribuir o agente dispersante sobre a superfície das partículas. Indica-se uma moagem/mistura de 24 a 48 h. O ligante e o plastificante são adicionados posteriormente e também misturados à suspensão com o objetivo de dar resistência a verde e flexibilidade ao *tape*. Após a re-homogeneização, a suspensão é passada em peneira para eliminar qualquer contaminação grosseira e partículas aglomeradas. Posteriormente uma etapa de deaeração remove as bolhas presentes na suspensão antes de ela ser vazada. A etapa de moagem/mistura que frequentemente forma uma espuma na barbotina que pode ser removida por procedimentos como a deaeração a vácuo, rolagem lenta, centrifugação ou apenas utilizar repouso por determinado tempo^{106, 107}.

A ordem correta de adição dos componentes da barbotina é essencial para obter-se uma barbotina homogênea. O dispersante deve ser adicionado antes dos outros aditivos a fim de evitar a competição pelas superfícies das partículas. As características da barbotina influenciam o arranjo das partículas

no corpo a verde, o que, por sua vez, determina o comportamento da sinterização e as propriedades finais da peça fabricada. A quantidade de água e aditivos orgânicos deve ser a menor possível a fim de minimizar os riscos de defeitos pós-sinterização, visto que eles serão removidos nas etapas de secagem e termólise respectivamente. Entretanto, uma baixa quantidade água resulta em suspensões com alto teor de sólidos e altas viscosidades. Por outro lado, a viscosidade deve ser baixa o suficiente para garantir um fluxo homogêneo através da lamina durante o processamento. Além do mais, a suspensão deve apresentar comportamento pseudoplástico: diminuição da viscosidade devido a forças de cisalhamento durante a passagem pela lâmina, e aumento rápido da mesma imediatamente após a passagem. Tixotropia ou qualquer outro comportamento dependente do tempo são indesejados, pois neste caso o comportamento reológico seria dependente do pré-tratamento da suspensão^{100, 106}.

A colagem envolve o uso de uma máquina (Figura 14) para o vazamento da suspensão, o *tape caster*. A barbotina é colocada no reservatório e arrastada pelo movimento do filme coletor, passando pela fenda que há entre o filme e a lâmina niveladora (*doctor blade*) e formando o *tape*. A velocidade de colagem em equipamentos varia de 5 a 100 cm/min dependendo das condições de secagem e da velocidade de produção requerida. Na câmara de secagem, o solvente é evaporado, restando um filme que é removido da superfície coletora, podendo ele ser posteriormente enrolado, cortado, perfurado, estampado ou laminado^{106, 107}.

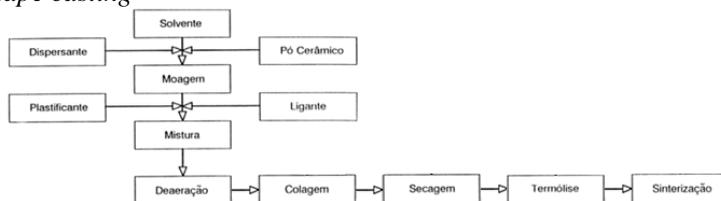
Figura 14 - Esquema mostrando as partes de um tape caster.



Fonte: Adaptado de Riedel & Chen (2011)¹⁰⁷.

Ao final, o material é tratado termicamente para a eliminação das substâncias orgânicas e sinterizado. A fim de se obter um tape verde homogêneo, estável, sem trincas, plano e flexível que demonstram reprodutibilidade de retração durante a queima, a homogeneidade física e química da suspensão deve ser garantida durante todas as etapas do processamento^{106, 107}. A Figura 15 apresenta um fluxograma sintetizando as etapas anteriores e posteriores ao processo de colagem.

Figura 15 - Fluxograma detalhando as etapas do processo por tape casting



Fonte: Adaptado de Hotza(1997)³⁵.

2.4.1. Formulação da barbotina

Segundo Hotza¹⁰⁶, as características da barbotina são determinadas pelas propriedades de seus constituintes (pó cerâmico, solvente, dispersante, ligante e plastificante) e da interação entre eles.

Pó cerâmico

Caracterizar bem o pó cerâmico é necessário para aumentar a confiabilidade dos processos cerâmicos. Para atingir um bom empacotamento das partículas, o pó deve ter um tamanho de partícula pequeno. Entretanto, quanto menor o tamanho de partícula, maior é a área superficial específica. Com isso tem-se uma maior retração e, consequentemente, maiores teores de aditivos são necessários, o que não é desejável¹⁰⁸.

Diversos tipos de pós cerâmicos vêm sendo utilizados na produção de fitas cerâmicas. Sua quantidade na barbotina normalmente varia de 40 a 50% em massa. Parâmetros do pó cerâmico como tamanho médio de partícula e sua distribuição, a área superficial e o nível de impurezas devem ser controlados para que haja o domínio da otimização da suspensão e dos parâmetros de processo¹⁰⁶.

Solvente

Os solventes são usados para molhar, desaglomerar e dispersar as partículas cerâmicas, prover a suspensão uma viscosidade que permita o processamento e dissolver sais, compostos e componentes orgânicos adicionados ao sistema¹⁶. Eles não devem reagir quimicamente com o pó cerâmico e devem ter baixo ponto de ebulição e baixa viscosidade. Como solvente podem ser usados água ou líquidos orgânicos (ex: etanol, isopropanol, acetona, e metiletilcetona)¹⁰⁶. Para *tape casting*, há outra propriedade importante do solvente, a sua tensão superficial (γ_{LV}), que afeta a molhabilidade da suspensão sobre o filme coletor¹⁰⁹. A Tabela 4 mostra algumas características dos sistemas aquoso e não aquoso.

Tabela 4 - Características de solventes aquosos e não aquosos.

Sistema	Polaridade	Molhabilidade	Aspectos Ambientais
Aquoso	Alta	Baixa ($\uparrow \gamma_{LV}$)	Não inflamável/Não tóxico
Não aquoso	Baixa	Alta ($\downarrow \gamma_{LV}$)	Inflamável/Tóxico

Fonte: Adaptado de Reed (1995)¹⁶.

Solventes aquosos são de fácil viabilidade, baixo custo e aderem a interesses ambientais e de saúde. Entretanto, o uso de sistemas aquosos pode trazer alguns problemas como, por exemplo, a coagulação do pó, a formação de espuma na moagem, a sedimentação e a dificuldade de se obter altas densidades a verde. Por outro lado, o uso de solventes orgânicos oferece vantagens como o baixo ponto de ebulição e o fato de evitar a hidratação do pó cerâmico. Entretanto, possuem um custo maior e requerem um maior cuidado devido a sua toxicidade e inflamabilidade.

Dispersante

Os dispersantes são responsáveis por envolverem as partículas cerâmicas, mantendo-as estáveis numa suspensão. A interação repulsiva que há entre as partículas é feita por meio de mecanismos eletrostáticos e/ou estéricos, dependendo do tipo de dispersante. Existe um valor ótimo de dispersante que proporciona a viscosidade mínima e a densidade a verde máxima, podendo ele ser determinado por medida de viscosidade, adsorção ou potencial zeta¹⁰⁶. É importante que a quantidade usada não exceda o valor ótimo, pois ele será posteriormente removido na queima, e quanto menos dispersante, menor a chance de se formarem defeitos pela sua remoção.

Ligante

O ligante forma pontes orgânicas entre as partículas, resultando em uma forte adesão após a evaporação do solvente. Ele deve ser compatível com o sistema, auxiliar a estabilização, atuar como lubrificante entre as partículas, se decompor a baixas temperaturas sem deixar resíduos e ser efetivo em baixas concentrações¹⁰⁶.

Seguem algumas das funções dos ligantes¹⁶:

- Agente de molhabilidade: Um ligante adsorvido melhora a molhabilidade das partículas
- Espessante: O ligante normalmente aumenta a viscosidade aparente do sistema

- Suporte à suspensão: O assentamento das partículas numa suspensão deverá ser reduzido quando adicionado um ligante
- Suporte reológico: O tipo de ligante e a sua concentração pode ser escolhido a fim de controlar a fluidez da suspensão.
- Plastificante: Pode trazer características plastificantes, conferindo um comportamento plástico a sistemas contendo partículas frágeis.
- Agente de retenção de líquido: Comumente o ligante reduz a taxa de transporte de líquido no sistema.
- Suporte de consistência: O ligante pode alterar a quantidade de líquido necessário para produzir um tipo particular de fluidez.
- Ligante: Por fim a função mais importante do ligante, que é melhorar a resistência a verde do produto a fim de permitir o seu manuseio sem danos antes da sinterização. Além disso, auxilia a sua aderência em outras superfícies, como por exemplo, no empilhamento de camadas na produção de compósitos laminados.

Plastificante

Os plastificantes são usados para modificar as propriedades viscoelásticas do sistema ligante-partícula, dissolvendo os ligantes e melhorando a distribuição deles na barbotina. Suas moléculas menores distribuídas entre as moléculas maiores de ligante causam um empacotamento menos denso do polímero e reduz as forças de van der Waals que deixam as moléculas poliméricas unidas. Essas moléculas, por serem de menor tamanho, aumentam a flexibilidade do ligante, reduzindo sua resistência mecânica. Em função disso, também reduzem a temperatura de transição vítrea (T_g)^{16, 106}. Atualmente é possível encontrar agentes que atuam como ligantes e plastificantes ao mesmo tempo, como emulsões acrílicas.

Outros aditivos

Outros aditivos podem ser importantes na formulação para estabilização e homogeneidade da suspensão. Surfactantes são moléculas com um design particular no qual um dos seus lados é polar e o outro é apolar, considerados “agentes molhantes”, ou seja, podem melhorar a molhabilidade das partículas por redução do ângulo de contato. Melhoram a compatibilidade do sólido com o meio líquido quando adsorvidos na interface e reduzem a tensão superficial entre o líquido e o sólido (γ_{SL}). Esses fatores são importantes no processamento via *tape casting*, uma vez que eles ajudam na remoção da fita cerâmica do filme coletor. Os antiespumantes são outros evidentes aditivos. Eles são surfactantes de baixa tensão superficial com alto coeficiente de espalhamento (S_{AL}) que evitam a formação de espuma durante a moagem/mistura e homogeneização^{16, 107}.

2.4.2. Estabilização da suspensão

A estabilidade da suspensão é determinada pelas forças de atração e repulsão entre as partículas, o que depende de suas características físico-químicas e da interface partícula-solvente. Quando as forças repulsivas são grandes o suficiente para superar as de atração, a estabilidade da suspensão é atingida. Para atingir esse nível, são usados os agentes dispersantes que, adsorvidos pelas partículas, são responsáveis por aumentar a magnitude da repulsão¹⁰⁶.

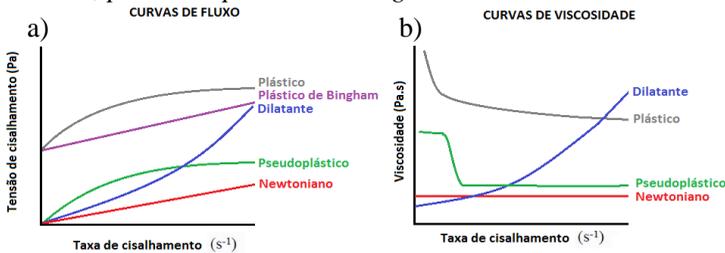
2.4.3. Reologia da suspensão

A reologia controla fortemente a qualidade do produto final¹⁰⁰. Propriedades reológicas de suspensões cerâmicas são afetadas por muitos parâmetros, incluindo propriedades físicas e químicas do solvente, o nível de pH, fração de volume de sólidos, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, interações partícula-solvente, temperatura, propriedades de forma e superfície das partículas. Controlar e compreender o

comportamento reológico de suspensões cerâmicas é essencial para reduzir os custos de processamento e atingir propriedades microestruturais desejadas¹¹⁰. Para *tape casting*, a barbotina deve ter uma fluidez baixa para facilitar o processo de colagem, mas não tão baixa a ponto de haver sedimentação. Entretanto, a carga de sólidos deve ser relativamente alta de modo que tenha uma maior densidade a verde após a colagem e reduzir a retração final.

O comportamento reológico da barbotina é determinado pelas características dos seus componentes. Os ligantes, por exemplo, aumentam a viscosidade e mudam o comportamento de newtoniano para pseudoplástico. Analisando o processamento de colagem de fitas cerâmicas, o comportamento pseudoplástico é desejável uma vez que a barbotina deve escoar com facilidade pela lamina no início e, após a produção do filme, a viscosidade deve aumentar para que a superfície do filme se mantenha nivelada antes da evaporação do solvente. A Figura 16 ilustra as diferentes curvas de fluxo para cada comportamento reológico.

Figura 16 - Modelos diferentes de (a) curva de fluxo e (b) curva de viscosidade para o fluido newtoniano, pseudoplástico, dilatante, plástico e plástico de Bingham.



Fonte: Adaptado de Moreno (2005)¹¹¹.

Para análise reológica das barbotinas de *tape casting*, pode-se aplicar o modelo de escoamento de Herschel-Bulkley (Equação 5):

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (5)$$

onde:

τ = tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 = limite de escoamento em (Pa);

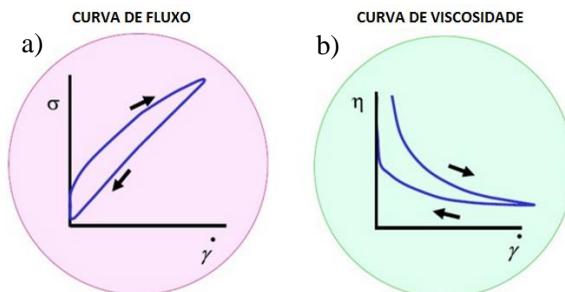
K = fator de consistência (adimensional);

γ = taxa de cisalhamento (s^{-1});

n = índice de comportamento de fluxo - expoente de Ostwald (adimensional). O comportamento de escoamento é, para $n > 1$, do tipo dilatante, para $n = 1$, newtoniano e, para $n < 1$, pseudoplástico.

Suspensões cerâmicas com altos teores de sólidos podem exibir uma diminuição da viscosidade aparente com decorrer tempo em taxas de cisalhamento ascendentes, sendo que ela é recuperada durante taxas descendentes de cisalhamento. Essa característica de fluxo reversível é chamada de tixotropia¹¹⁰. A tixotropia entende-se como a facilidade que terá o sistema em recuperar a sua viscosidade inicial. Normalmente, essa propriedade é associada a comportamentos fluidificantes, podendo o processo ser reversível ou não^{18, 111}. A Figura 17 exemplifica o comportamento de um fluido tixotrópico, analisando a curva de fluxo e a curva de viscosidade.

Figura 17 - Exemplo do comportamento reológico de um fluido tixotrópico. (a) curva de fluxo: tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento e (b) curva de viscosidade: viscosidade vs. taxa de cisalhamento.



Fonte: Adaptado de Moreno (2005)¹¹¹.

2.5. SPIN COATING

Spin coating, ou centrifugação, é um método de recobrimento de filmes uniformes sobre substratos planos. Finos filmes podem ser produzidos com essa técnica, podendo chegar a escalas nanométricas. Algumas de suas vantagens é baixo o tempo de processo, rentabilidade e conseguir recobrir grandes áreas superficiais. É usado para cobrir substratos para produzir fotoresistências, isoladores, semicondutores orgânicos, metais sintéticos, nanomateriais, óxidos transparentes condutores, entre outras aplicações¹¹².

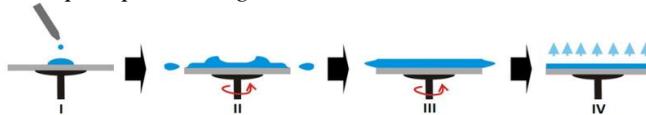
Em geral, a espessura do filme (t) é inversamente proporcional a raiz quadrada da velocidade angular (w), $t \propto \frac{1}{\sqrt{w}}$. A espessura exata do filme irá depender da fração volumétrica de sólidos, viscosidade, taxa de evaporação do solvente e tensão superficial. Aditivos orgânicos podem ser utilizados para ajustar a carga de sólidos, a viscosidade e a volatilidade do sistema^{113, 114}. Esse processamento pode ser dividido em quatro etapas (Figura 18): deposição, início da rotação, fim da rotação e evaporação¹¹⁵:

- **Deposição:** Uma quantidade de fluido de recobrimento suficiente para recobrir toda a superfície do substrato é depositada no centro do substrato, que pode estar em repouso ou girando em baixas rotações. O líquido pode ser depositado de diversas maneiras: a) como uma “chuva forte” que inunda todo o disco; b) como um concentrado no centro. Caso o substrato seja cortado no centro, deposita-se nos arredores do furo; c) como um fluxo contínuo no centro ou, no caso de um substrato furado, por todo o entorno do furo, ou d) através de um aparato elevado que se move sobre o substrato permitindo um fluxo contínuo.
- **Início da rotação:** É quando a velocidade de rotação do substrato sofre aceleração até a velocidade final desejada. Esse estágio é caracterizado por uma expulsão agressiva do fluido da superfície do substrato. Devido à grande quantidade de fluido

depositado, vórtices espirais podem brevemente estar presentes, como resultado do movimento de torção causado pela inércia que o topo da camada de fluido exerce enquanto o substrato abaixo rotaciona cada vez mais rápido.

- Fim da rotação: A terceira etapa é quando o substrato roda a uma velocidade constante e as forças viscosas do fluido dominam o seu comportamento. Esse estágio é caracterizado por um afinamento gradual da camada. Normalmente, esse afinamento é uniforme. Quanto maior a velocidade angular de rotação, menor a espessura final do filme. Efeitos das bordas são muitas vezes vistos devido ao uniforme escoamento do fluido para fora, podendo formar gotículas na borda. Assim, dependendo da tensão superficial, viscosidade, taxa de rotação, etc., pode haver um pequeno acúmulo que cause diferença de espessura de camada no rebordo final do substrato.
- Evaporação: Nessa etapa o escoamento centrífugo cessa e toda a diminuição da espessura camada é controlada pela evaporação do solvente. Para a maioria dos solventes, incluindo a água, uma rotação de 30 s é suficiente para que haja a sua evaporação total e a superfície recoberta esteja seca.

Figura 18 - Esquema sequencial do processo de formação de camadas por spin coating.



Fonte: Adaptado de Laurell Technologies Corporation, Spin Coater: What is spin coating?¹¹⁶. Disponível em <<http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>>. Acesso em 23/01/2017.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PÓS CERÂMICOS, SOLVENTE E ADITIVOS

Neste trabalho, foram utilizados os pós de óxido de alumínio (alumina) e de dióxido de zircônio (zircônia) parcialmente estabilizado com 3 mol% de óxido de ítrio (Y-PSZ). O pó de alumina é produzido pela Almatís, de nomenclatura CT 3000 SG. A Tabela 5 detalha algumas propriedades, de acordo com dados fornecidos pelo fabricante.

Tabela 5 - Informações referentes à CT 3000 SG.

Análise Química	Percentual (m.%)	Propriedades	
Al ₂ O ₃	99,8	Área superficial específica	7,80 m ² /g
Na ₂ O	0,030	Tamanho de partícula (d ₅₀)	0,5 µm
Fe ₂ O ₃	0,015	Tamanho de partícula (d ₉₀)	2,0 µm
SiO ₂	0,015	Densidade a verde	2,24 g/cm ³
MgO	0,040	Densidade pós-sinterização	3,91 g/cm ³
CaO	0,015	Retração (1540 °C/1600 °C)	16,8%/17,3%

Fonte: Adaptado de Almatís GmbH (2016)¹¹⁷.

O pó Y-PSZ produzido pela Tosoh, de nomenclatura TZ-3YB-E. A Tabela 6 mostra algumas propriedades da Y-PSZ fornecidos pelo fabricante.

Tabela 6 - Informações referentes à TZ-3YB-E.

Análise Química	Percentual (m. %)	Propriedades	
ZrO ₂	91,5 – 94,6	Área superficial específica	16 ± 3 m ² /g
Y ₂ O ₃	5,15 ± 0,2	Tamanho do cristalito	0,027 µm
Hf ₂ O	< 3,0	Tamanho de partícula (d ₅₀)	0,06 µm
Al ₂ O ₃	0,25 ± 0,1	Grânulos	60 µm
SiO ₂	≤ 0,02	Densidade a verde	2,66 g/cm ³
Fe ₂ O ₃	≤ 0,01	Densidade pós sinterização	6,05 g/cm ³
Na ₂ O	≤ 0,04	Fase principal	Tetragonal

Fonte: Adaptado de Tosoh Corporation (2016)¹¹⁸.

Devido à disponibilidade e a considerações ambientais e de saúde, foi utilizada água destilada como solvente.

Para a produção das suspensões, diferentes tipos de aditivos orgânicos foram utilizados. São eles:

- Agente dispersante: Darvan C-N, Vanderbilt – solução aquosa de polimetacrilato de amônio.
 - Teor de sólidos: 25 m.%
 - pH: 7,5 – 9,0
 - Viscosidade: 75 mPa·s

- Ligante e plastificante: Mowilith LDM 6138, Clariant – emulsão acrílica
 - Teor de sólidos: 55 m.% ± 1 m.%
 - pH: 8,5 ± 0,5
 - Viscosidade: 700 ± 300 mPa·s
 - Tamanho médio de partícula: ≈ 0,25 µm

- Antiespumante: Antifoam Y-30 Emulsion, Sigma-Aldrich – emulsão a base de polímero silicone.

- Surfactante: Dietanolamida de ácidos graxos de côco (cocoamida, Stepan) atua a fim de estabilizar a espuma e melhorar a adesão e molhabilidade da suspensão sobre o filme coletor, evitando retrações, buracos e outros tipos de imperfeições.

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O projeto foi dividido em duas etapas. A primeira etapa consistiu em produzir e caracterizar microestruturalmente e mecanicamente três tipos diferentes de laminados monolíticos que poderiam atuar como a camada espessa do compósito final. A diferença entre eles está no percentual em volume de pó de alumina e Y-PSZ do total de sólidos da suspensão. São 2 materiais bifásicos (2 ZTAs) e um monofásico. Eles foram produzidos pelo empilhamento de 3 *tapes*, salvo exceções em que mais *tapes* tiveram que ser usados para que a amostra se

adequasse a padrões de ensaio, como será explicado na seção 3.3.6.. A Tabela 7 ilustra os diferentes tipos de laminados produzidos como alternativas a camada espessa dos compósitos.

Tabela 7 - Tipos de laminados produzidos candidatos a camada espessa do compósito final, classificados de acordo com o volume de sólidos de Al_2O_3 e Y-PSZ.

Nomenclatura	Composição (vol%)
100A	100% Al_2O_3
95A	95% Al_2O_3 + 5% Y-PSZ
70A	70% Al_2O_3 + 30% Y-PSZ

Fonte: Autor.

Com a caracterização dos laminados acima citados, pretendia-se eliminar um ou mais tipos a fim de reduzir a quantidade de material a ser utilizado e corpos de prova a serem produzidos na próxima etapa.

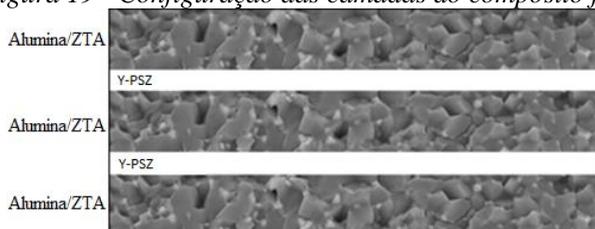
A segunda etapa do projeto consistiu na produção e caracterização microestrutural e mecânica dos compósitos finais. A configuração escolhida para o compósito final consiste em três camadas espessas de composição definida pela primeira parte do projeto e duas camadas finas de Y-PSZ (Tabela 8) colocadas alternadamente como mostra a Figura 19. Cada camada espessa foi produzida através do empilhamento de 3 *tapes*. As camadas finas foram produzidas por duas rotas diferentes de processamento, *tape casting* e *spin coating*. Por *tape casting*, usou-se um *tape* para formar a camada. Por *spin coating*, foram realizados 2 ciclos de recobrimento de 30 s cada. Com isso, buscou-se observar os efeitos da adição dessas camadas no comportamento final do compósito.

Tabela 8 - Composição da camada fina, nomeada 100ZR.

Nome	Composição (vol.%)	Processamento
100ZR-TC	100% Y-PSZ	Tape Casting
100ZR-SC	100% Y-PSZ	Spin Coating

Fonte: Autor.

Figura 19 - Configuração das camadas do compósito final.



Fonte: Autor.

3.2.1. Tape casting

O *tape casting* foi utilizado na primeira e segunda parte do trabalho. Na primeira, para processar os *tapes* usados na produção dos laminados que formaram a camada mais espessa do compósito. Na segunda parte, foi utilizado para produzir, além das camadas espessas, as finas camadas de Y-PSZ (100ZR-TC) do compósito final.

Produção das suspensões

Estudos preliminares foram realizados para atingir um grau adequado de estabilidade das suspensões 100A, 95A e 70A. Foram definidas as quantidades de dispersante, ligante, surfactante e antiespumante.

Baseando-se em estudos envolvendo *tape casting* com pós de alumina e zircônia,^{18, 119} estabeleceu-se o procedimento. Primeiramente, os pós cerâmicos, a água destilada e o dispersante foram misturados com auxílio de esferas de zircônia de diâmetro 5 e 10 mm durante 24 h em moinho horizontal para girar jarros de esfera (CT 240, Servitech, Brasil). Depois o ligante/plastificante,

o surfactante e o antiespumante foram adicionados e misturados por mais 30 min. Feito isso, as suspensões foram passadas em uma peneira e deixadas de repouso por aproximadamente 1 h, a fim de eliminar a maior quantidade bolhas de ar possível. A Tabela 9 mostra as formulações utilizadas para produzir as fitas cerâmicas. A formulação da composição 100ZR-TC baseou-se no trabalho de Moreno et al.¹¹⁹

Tabela 9 - Formulação dos tapes produzidos com as composições 100A, 95A e 70A à esquerda. Formulação dos tapes produzidos com a composição 100ZR-TC.

100A, 95A e 70A (vol.%)		100ZR-TC (vol.%)	
Sólido	25	Y-PSZ	17,1
Líquido	75	Água destilada	82,9
<i>Aditivos (relacionado ao teor de sólidos, m.%)</i>			
Darvan C-N	1,5	Darvan C-N	2,5
Mowilith LDM 6138	20	Mowilith LDM 6138	62,5
Côcoamida	1,5	Côcoamida	3,75
Antifoam Y-30 Emulsion	0,5	Antifoam Y-30 Emulsion	1,25

Fonte: Autor.

Reologia das suspensões

Para a medição do comportamento reológico das suspensões, utilizou-se um viscosímetro com controle de taxa de cisalhamento (550 Rotational Viscometer, Thermo Scientific-HAAKE, Alemanha) acoplado com um sistema de controle de temperatura (DC-10, Thermo Scientific-HAAKE, Alemanha). A geometria de medida escolhida foi a SV2P, indicada para fluidos de média-alta viscosidade. Ela consiste em cilindros concêntricos, sendo que o cilindro interno que acopla o rotor possui a sua superfície dentada. As análises foram realizadas com rampas de duração de 180 s, taxa de cisalhamento de 0,02 a 500 s⁻¹, à temperatura constante de 25 °C. Entre as rampas, adicionou-se um patamar de 60 s a uma taxa de cisalhamento de 500 s⁻¹. As curvas foram ajustadas de acordo com o modelo de Herschel-

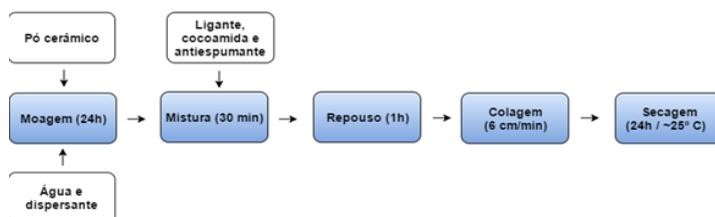
Bulkley, indicadas para pseudoplasticidade com presença de ponto de fluxo¹¹¹. O ajuste de curva foi feito através do software Haake RheoWin Data Manager.

Produção das fitas cerâmicas

Para a produção das fitas cerâmicas utilizou-se uma máquina para colagem de fitas (CC-1200, Richard E. Mistler Inc., EUA). Os *tapes* foram processados a temperatura ambiente (~25°C) sob uma película móvel de polietileno tereftalato (PET) (G10JRM, Richard E. Mistler Inc., EUA).

Baseado no trabalho de Moreno et al.,¹¹⁹ a velocidade de vazamento utilizada foi 6 cm/min. O espaço entre a lâmina do *doctor blade* e a película foi estabelecido manualmente a fim de obter-se *tapes* finais com espessuras de 90 µm a 200 µm. Os *tapes* verdes foram secos por 24 h a temperatura ambiente. A Figura 20 mostra o esquema do procedimento da colagem de fitas.

Figura 20 - Etapas do processamento de fitas por *tape casting*.



Fonte: Autor.

3.2.2. Spin coating

A técnica de processamento por *spin coating* foi utilizada na segunda parte do projeto para o processamento das finas camadas de Y-PSZ (100ZR-SC). A produção da suspensão para essa técnica seguiu a mesma lógica utilizada na produção das suspensões de *tape casting*, explanada na seção 4.1.1, diferenciando apenas na formulação. A Tabela 10 mostra a formulação da suspensão utilizada para formar a camada 100ZR-

SC, otimizada previamente por um delineamento experimental envolvendo o teor de sólidos e quantidade de aditivos.

Tabela 10 - Formulação da suspensão utilizada para produzir as camadas 100ZR-SC pela técnica de spin coating.

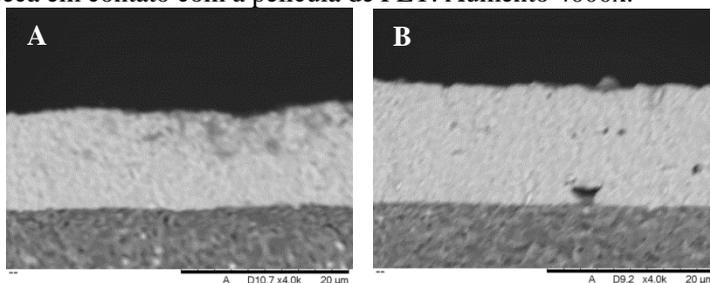
Componente	Quantidade (vol.%)
Sólido	10
Líquido	90
<i>Aditivos (relacionado ao teor de sólidos, m.%)</i>	
Darvan C-N	1,5
Mowilith LDM 6138	15
Côcoamida	1,0
Antifoam Y-30 Emulsion	1,0

Fonte: Autor.

A análise de comportamento reológico desta suspensão foi feita conforme as análises feitas para as suspensões para *tape casting*, diferenciando apenas no tipo de geometria escolhida. Por apresentar uma viscosidade aparentemente baixa, optou-se por utilizar a geometria de medida NV de cilindros coaxiais, indicada para fluidos de baixa viscosidade.

Após a produção da suspensão, as finas camadas de ZR100-SC foram processadas sobre os laminados verdes no Laboratório de Filme Finos e Superfícies (LFFS)/UFSC por um *spin coater* (KW-4A, Chemat Technology, EUA). Testes preliminares mostraram que a superfície do *tape* que fica em contato com a película de PET durante a secagem formou camadas de 3SYZ mais uniformes após a sinterização, comparados ao lado do *tape* que fica em contato com o ar, como mostra a Figura 21.

Figura 21 - Micrografias comparando a camada 100ZR-SC sobre (A) a superfície do tape que seca em contato com ar e (B) a que seca em contato com a película de PET. Aumento 4000x.



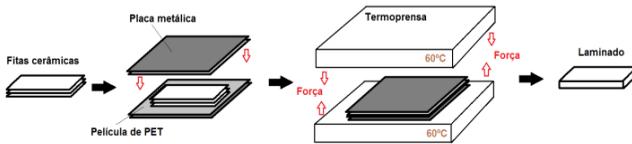
Fonte: Autor.

Sendo assim, as camadas foram processadas sobre o lado da fita cerâmica que seca em contato com a película de PET, com 2 ciclos de recobrimento de 30 s, a uma velocidade de 4000 rpm.

3.2.3. Laminação

A laminação de todos os corpos de prova foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (Policom/UFSC) por meio de uma prensa hidráulica (P15ST, Bovenau, Brasil) equipada com sistema de aquecimento (Expectron, Brasil), auxiliada por placas metálicas planas e lisas. O contato entre as fitas cerâmicas e as placas foi intermediado por uma película de PET para evitar a aderência entre elas. As camadas foram empilhadas uma sobre as outras e a fim de formar a estrutura desejada do laminado. Baseado em trabalhos já desenvolvidos^{104, 120}, os compósitos foram submetidos a uma pressão de aproximadamente 20 MPa por 5 min, a 60°C. O esquema da Figura 22 ilustra o método de laminação.

Figura 22 - Método de laminação por termoprensagem.



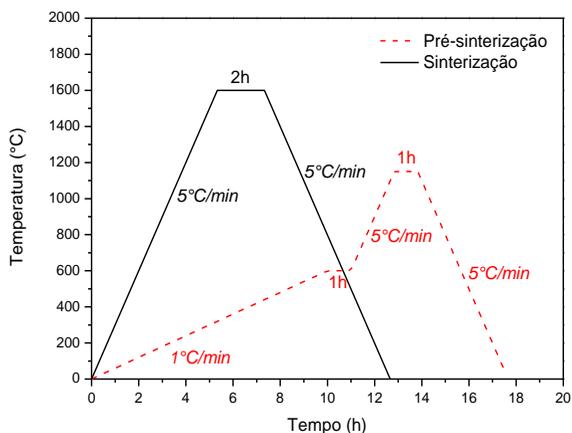
Fonte: Autor.

3.2.4. Sinterização

Primeiramente, os laminados verdes foram colocados em forno mufla (J-200, Jung, Brasil) a uma taxa de aquecimento de 1°C/min até 600°C com patamar de 60 min para remoção total dos aditivos orgânicos. Em seguida, foram submetidos a uma pré-sinterização a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até 1150°C (temperatura máxima do forno) por 60 min. A última etapa se fez necessária para conferir mínima resistência mecânica aos laminados e evitar que os mesmos se danificassem com o manuseio para o forno de sinterização. Essa troca de fornos foi necessária pelo fato do forno de alta energia para sinterização de alumina e zircônia não possuir saída para orgânicos.

A sinterização foi realizada em um forno de alta temperatura (EDG-1600, EDG Equipamentos e Controle, Brasil). A taxa de aquecimento, temperatura e tempo de patamar foram 5°C/min, 1550°C e 120 min, respectivamente, com base em estudos já realizados (Tabela 3). Tanto na pré-sinterização quanto na sinterização, foram colocadas placas de zircônia já sinterizadas sobre os laminados para prevenir a formação de concavidade na amostra devido à diferença de coeficiente de expansão térmica dos materiais. A Figura 23 ilustra as curvas de remoção de orgânicos/pré-sinterização em vermelho e sinterização em preto.

Figura 23 - Curvas de remoção de orgânicos/pré-sinterização e sinterização as quais os laminados foram submetidos.



Fonte: Autor.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

Para análise microestrutural das superfícies de fratura e das trincas geradas a partir das indentações, utilizou-se do microscópio eletrônico de varredura (TM 3030, Hitachi, Japão) disponível no CERMAT/UFSC. Como os materiais dos compósitos em questão não são condutores, foi necessário fazer o recobrimento com ouro via *sputtering* em cada amostra analisada. Os recobrimentos foram realizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME/UFSC) e no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE/UFSC).

3.3.2. Densidade dos laminados sinterizados

Para medição da densidade aparente (ρ_{ap}) dos laminados sinterizados foi utilizado o método de Archimedes, seguindo como referência a norma EN 623-2¹²¹. Essa técnica é uma forma

eficiente de determinar a densidade de corpos complexos que não reagem com a água ¹²², e baseia-se nos princípios de Arquimedes (Equação 6):

$$\rho_{ap} = \frac{\rho_{H_2O} \cdot M_s}{M_s - M_i} \quad (6)$$

onde:

ρ_{ap} = densidade aparente da amostra (g/cm³)

ρ_{H_2O} = densidade da água (g/cm³). O valor utilizado refere-se a sua densidade a 25°C: 0,9970 g/cm³;

M_s = massa da amostra seca (g);

M_i = massa da amostra imersa (g).

A densidade relativa (ρ_{rel}) foi calculada de acordo com a Equação 7:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{ap}}{\rho_t} \times 100 \quad (7)$$

onde:

ρ_t = densidade teórica de referência obtida através do fornecedor do material (g/cm³).

Para cada uma das diferentes formulações foram analisados 6 corpos de prova (remanescentes do ensaio de flexão 3 pontos). As medidas de massa das amostras para os cálculos de densidade foram realizadas em balança digital analítica (AG 200, Gehaka, Brasil).

3.3.3. Retração linear

Foram produzidos 3 corpos de prova de 15 mm por 15 mm a verde para cada tipo diferente de composição. Após a sinterização, mediram-se os comprimentos novamente e através da Equação 8 obteve-se a retração linear:

$$RL = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad (8)$$

onde:

RL = retração linear (%)

ΔL = variação no comprimento do corpo de prova;

L_0 = comprimento inicial.

Por fim, multiplica-se por 100 para que o valor seja dado em porcentagem. As medições foram obtidas através de um paquímetro digital (CD-6'' CSX-B, Mitutoyo, Brasil).

3.3.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)

Essa técnica foi utilizada para análise elementar e caracterização química. A análise foi realizada com microscópio eletrônico de varredura (TM 3030, Hitachi, Japão) com periférico acoplado do tipo EDS SWIFT ED 3000.

3.3.5. Difração de raios X (DRX)

Análises de difração de raio X foram realizadas a fim de determinar a estrutura cristalina dos laminados sinterizados. Para que isso fosse possível, os laminados (remanescentes do teste de flexão 3 pontos) tiveram de ser moídos a fim de obterem-se pós dos mesmos. Utilizou-se o difratômetro de bancada Rigaku Desktop Miniflex II (30kV, 15mA, radiação Cu $K\alpha$). Os padrões de difração foram medidos para os ângulos de difração 2θ entre 3° e 90° à temperatura ambiente. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC/UFSC).

Análises também foram feitas da superfície de fratura. Para estes utilizou-se o difratômetro de raios X Philips X'Pert (40kV, 30mA, radiação Cu $K\alpha$). Os padrões de difração foram medidos para os ângulos de difração 2θ entre 3° e 118° à temperatura ambiente. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM/UFSC).

O parâmetro de rede cristalina foi identificado utilizando o software PANalytical X'Pert com o banco de dados ICDD (*International Center of Diffraction Data*).

3.3.6. Módulo de elasticidade por frequência de vibração

Esse método consiste em calcular o módulo elástico a partir das frequências naturais de vibração do corpo de prova e de seus parâmetros geométricos. Os ensaios em laminados sinterizados foram realizados no aparelho Sonelastic (ATCP Engenharia Física, Brasil), localizado no Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER/UFSC), e seguem a norma ASTM E-1876¹²³. O cálculo do módulo baseia-se na Equação 9:

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L}{t^3} \right) T_1 \quad (9)$$

onde:

E = módulo de elasticidade (Pa)

m = massa da barra (g);

L = comprimento (mm);

b = largura (mm);

t = altura da barra (mm);

f_f = frequência de ressonância fundamental flexional (Hz);

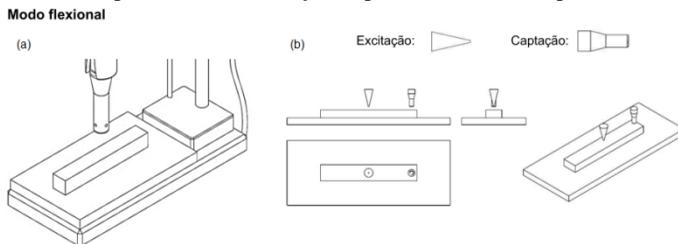
T_1 = fator de correção para o modo fundamental flexional (adimensional) que depende da razão de Poisson (μ) e da razão de aspecto da barra dado por:

$$T_1 = 1 + 6,585 (1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L} \right)^4 - \left[\frac{8,340(1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^4}{1,000 + 6,338(1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2} \right]$$

Foram obtidas 5 medidas de um corpo de prova para cada uma das diferentes composições. Os corpos de prova tiveram que obedecer a uma dimensão mínima estabelecida pelo fabricante (30 x 6 x 2 mm) para obterem-se resultados válidos,

sendo necessário o empilhamento de uma quantidade de tapes que atingisse a espessura mínima (2 mm). Para isso, produziu-se apenas 1 corpo de prova com o empilhamento de 20 tapes, devido à dificuldade de processamento de tal configuração. As dimensões finais dos corpos de prova produzidos para esse ensaio foram 30 mm de comprimento, 6 mm de largura e 2 mm de espessura. Foram feitas 5 medições em cada corpo de prova. A Figura 24 mostra o funcionamento do equipamento.

Figura 24 – Representação de (a) posicionamento da amostra no suporte do aparelho;(b) ponto onde é feita a excitação na amostra e o ponto onde deve ficar posicionado o captador.

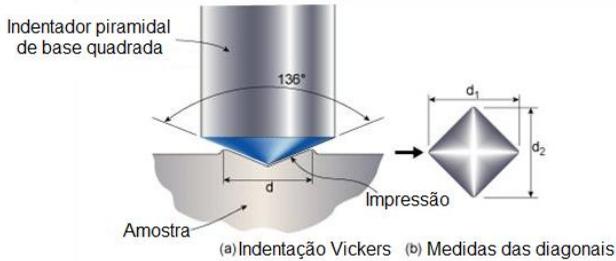


Fonte: Adaptado de ACTP Engenharia (2015)¹²⁴.

3.3.7. Dureza Vickers

Testes de dureza Vickers foram realizados no LPM/UFSC usando um microindentador (HMV Microhardness Tester, Shimadzu, Japão) e seguindo a norma EN 843-4¹²⁵. Neste método é usada uma pirâmide de diamante com ângulo de diedro de 136° é que forçada contra a superfície da amostra como mostra a Figura 25.

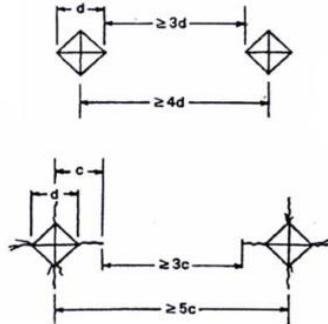
Figura 25 - Demonstração do teste de dureza Vickers.



Fonte: Adaptado de *Ciencia Materials, Class G15*¹²⁶. Disponível em <<http://cienciamaterials.wikifoundry.com/page/Class+G15>>. Acesso em 24/11/2016.

As impressões foram realizadas de forma que a distância entre os centros das impressões fosse pelo menos cinco vezes a medida da semidiagonal de indentação mais o tamanho da trinca (5c) ou quatro vezes a diagonal da indentação (4d), como mostra a Figura 26.

Figura 26 - Distância entre as endentações Vickers conforme a norma ASTM C-1325-99

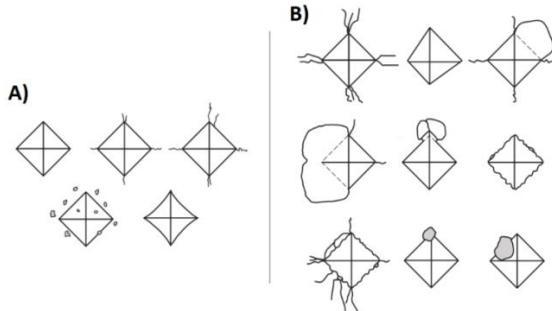


Fonte: *ASTM C1325-99, ASTM International (1999)*¹²⁷.

Somente as diagonais de impressões consideradas aceitáveis dentro da norma EN 843-4 foram utilizadas. Na Figura

27, apresentam-se os tipos de impressão consideradas (A) válidas e (B) inválidas.

Figura 27 – Impressões: (A) válidas e (B) inválidas segundo a norma EN 843-4.



Fonte: EN 843-4, European Committee for Standardization (1994).¹²⁵

A dureza Vickers (HV) é dada pela Equação 10:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2.F.\text{sen}(68^\circ)}{d^2} \approx 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (10)$$

onde:

HV = dureza Vickers (1,0 HV)

F = força aplicada (kgf);

d = média aritmética das duas diagonais, d_1 e d_2 (mm).

Os valores de dureza convencionalmente são dados em gigapascal (GPa). Para isso multiplica-se o valor em HV por 0,009807.

Foram obtidos 10 valores de duas amostras (5 medidas de cada) de cada tipo de laminado, sendo estas amostras remanescentes dos testes de flexão 3 pontos. As superfícies foram lixadas e polidas. Para realizar a indentação aplicou-se uma carga de 1 kg por 15 s. As distâncias entre as impressões foram maiores que 5 vezes o comprimento da diagonal, como solicita a norma.

Indentações foram realizadas nos compósitos finais em regiões próximas as camadas de reforço com uma carga de 20 N

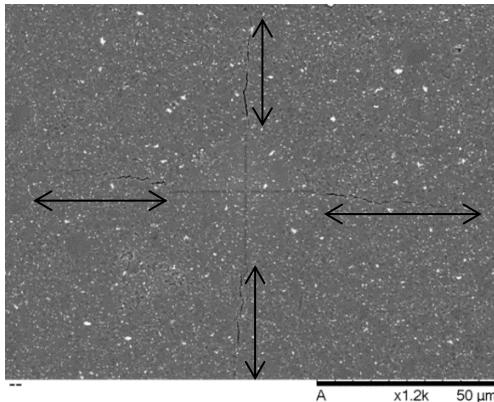
por 15 s a fim de avaliar o comportamento da trinca em regiões próximas as camadas de reforço.

3.3.8. Tenacidade à fratura por indentação

A tenacidade à fratura (K_{IC}) dos laminados foi calculada com base no tamanho das trincas provenientes da microindentação Vickers. Na ausência de um durômetro em operação, a realização do ensaio foi adaptada para ser realizada no mesmo microdurômetro da seção 3.3.7, aplicando uma carga de 20 N por 30 s, baseando-se na norma EN 843-4¹²⁵.

Um total de 5 medições foram feitas em 1 corpo de prova de cada tipo de amostra (remanescentes do teste de flexão 3 pontos) em superfícies lixadas e polidas. Após, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (o mesmo citado na seção 4.6.1) para a captura das micrografias das indentações e o software Lince para a medição das trincas que se prolongaram dos cantos da impressão deixada pelo microindentador. A Figura 28 é a micrografia de uma das amostras do tipo 95A, ilustrando o que a microindentação gerou de trincas na amostra.

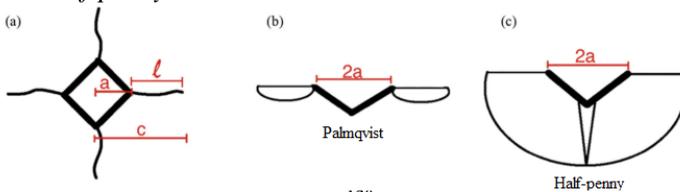
Figura 28 - Micrografia de uma amostra 95A após ser feita a indentação com carga de 20 N por 30 s. As flechas ilustram a medição de tamanho da trinca.



Fonte: Autor.

As indentações possuem tamanho micrométrico, o que impossibilitou fazer o polimento da superfície para a verificação do tipo de trinca. Em virtude disso, a escolha do tipo de trinca se deu pela razão do comprimento de trinca somado a semidiagonal de indentação (c) dividido pela semidiagonal de indentação (a), ou seja, $R = c/a$. Segundo Wang et al.¹²⁸, baseado em Niihara et al.¹²⁹, a trinca é do tipo Palmqvist quando esta razão for menor que 2,5 e do tipo “half-penny” quando esta razão for maior que 2,5. A Figura 29 ilustra uma típica propagação da trinca para medir a tenacidade à fratura por indentação.

Figura 29 - Representação de indentação Vickers para medição de tenacidade à fratura. (a) vista superior da indentação com o comprimento da trinca e diagonal. (b) trinca Palmqvist e (c) trinca half-penny.



Fonte: Adaptado de Nastic et al.¹³⁰.

Os valores médios da razão c/a foram 2,28 para 100A, 2,32 para 95A e 1,61 para 70A, indicando que as trincas dos laminados fossem do tipo Palmqvist. O cálculo de K_{IC} foi baseado nos métodos de Niihara et al.¹²⁹ (Equação 11):

$$K_{IC} = \frac{(0,042E^{0,4}P^{0,6}a^{0,8})}{c^{3/2}} \quad (11)$$

onde:

K_{IC} = tenacidade a fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$);

E = módulo de elasticidade (GPa);

P = carga de indentação (N);

a = metade da diagonal (mm);

c = comprimento da trinca somando com a semidiagonal da impressão = $l + a$.

3.3.9. Resistência à fratura por flexão em 3 pontos

Ensaio de flexão 3 pontos foram realizados em laminados sinterizados tendo como base as normas EN 658-3¹³¹. A tensão máxima é calculada pela Equação 12:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (12)$$

onde:

σ_f = tensão máxima de flexão, resistência à flexão ou módulo de ruptura (MPa)

F = força máxima aplicada (N);

L = distância entre os roletes de suporte (mm);

b = largura da amostra (mm);

d = altura da amostra (mm).

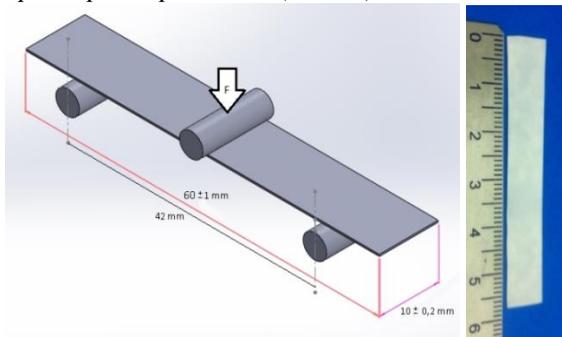
As dimensões dos corpos de prova foram escolhidas com base na retração linear dos materiais, visando obterem-se amostras de aproximadamente 60 mm de comprimento por 10 mm de largura. Eles foram testados no estado *as-sintered*, ou seja, conforme estavam após a sinterização e sem posteriores processos de acabamento superficial. Optou-se por fazer dessa forma pela dificuldade de fazer tais processos devido à fragilidade e dimensão das amostras.

Na primeira parte do trabalho, foram testados 35 corpos de prova de cada tipo de laminado. Eles foram produzidos pelo empilhamento de 3 *tapes* e suas espessuras variaram de 250 a 500 μm . Na segunda parte do trabalho, foram produzidos 10 corpos de prova com a configuração do compósito final, com espessuras que variaram de 500 a 1500 μm . Essa diferença de faixa de espessura deve-se ao fato de na primeira parte do trabalho os laminados serem constituídos de 3 *tapes*, enquanto na segunda parte do trabalho os laminados contêm 9 *tapes* e mais as camadas finas de zircônia.

Além deles, também foram produzidos laminados de 9 *tapes* sem as camadas intermediárias de zircônia para possível análise da influência das mesmas no compósito final. A Figura 30

ilustra o ensaio de flexão em 3 pontos e o corpo de prova com suas dimensões.

Figura 30 - Esquema do ensaio de flexão em 3 pontos e as dimensões dos corpos de prova produzidos (esquerda). Exemplo de corpo de prova produzido (direita).



Fonte: Autor.

Os testes foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas (LPM/UFSC) em uma máquina universal de ensaios mecânicos (DL 2000, EMIC/Instron, Brasil) com capacidade de 20 kN. Foi utilizada uma célula de carga modelo S com capacidade de 100 N (CCE100N DL, EMIC/Instron, Brasil), velocidade de carregamento de 0,5 mm/min e distância entre os roletes de 42 mm, valor limitado e preestabelecido pelo dispositivo que acopla a máquina.

Análise estatística de Weibull

O módulo ou coeficiente de Weibull (m) tem o intuito de demonstrar a confiabilidade do material e a variância das medidas¹³² e é obtido através de uma análise estatística dos resultados obtidos do ensaio de flexão. Quanto maior o valor de m , maior a confiabilidade no material. A análise estatística obedece a norma EN 843-5¹³³. A seguir, se descreve a equação das probabilidades de falha (Equação 13):

$$P = 1 - e^{\left(-\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^m} \quad (13)$$

em que:

P = probabilidade de falha;

σ = tensão de ruptura medida no ensaio (MPa);

σ_o = resistência média do material com a qual 63,2% das amostras irão romper – resistência característica (MPa);

m = módulo de Weibull (adimensional).

A Equação 13 é utilizada para os cálculos de resistência; P pode ser calculado com a Equação 14, descrita a seguir:

$$P = \frac{i}{(n+1)} \quad (14)$$

em que:

i = número da amostra colocada de forma crescente em relação ao módulo de ruptura;

n = número de amostras total.

É possível linearizar a expressão de Weibull aplicando duas vezes o logaritmo neperiano, visando conhecer as constantes m e σ_o (Equação 15):

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)\right) = m \cdot \ln(\sigma) - m \cdot \ln(\sigma_o) \quad (15)$$

Na Equação 14, o índice n varia de 1 a N (quantidade total de corpos de prova ensaiados), representando a localização da n -ésima tensão quando elas se organizam de forma crescente. Após o ensaio, avaliam-se as tensões de ruptura dos corpos de prova 1 a N , ou seja, σ_n ¹³⁴.

3.3.10. Simulação computacional por elementos finitos

Buscando entender o que acontece durante o processo de resfriamento pós sinterização e analisar as tensões térmicas residuais envolvidas, compósitos com dimensões iguais às dos corpos de prova para ensaio de flexão foram desenhados em modelo 2D axisimétrico em software de simulação computacional Comsol Multiphysics® v4.3a e submetidos a

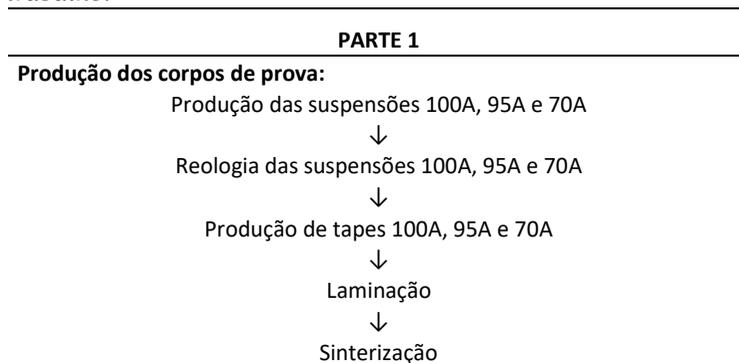
simulação pelo método de elementos finitos. As informações de entrada foram retiradas das Tabela 1 e 2, utilizando-se da regra de misturas para se obterem os dados dos ZTAs 95A e 70A.

As simulações foram processadas em computador Intel® Core™ i7 – 5500U CPU de 2,40 GHz e memória RAM de 8,00 GB. Considera-se que a superfície da amostra está em contato com o calor. No início da simulação as amostras estão com temperatura (1550 °C). A temperatura nas paredes da amostra decresce até 298 K (25 °C) em tempo de processo de 9150 s, equivalente a uma taxa de resfriamento de 10 K/min. As camadas foram consideradas completamente aderidas umas as outras. Os parâmetros usados foram: estudo do tipo “*Time Dependent*”, modelo “*Thermal Stresses*” e malha tetraédrica (face triangular) fina composta por 172164 elementos para os compósitos com final TZ e 423474 elementos para os compósitos de final SZ.

3.3.11. Síntese da metodologia

Os quadros a seguir foram feitos para sintetizar tudo que foi descrito ao longo da metodologia. A Tabela 11 refere-se à primeira parte do trabalho, e a Tabela 12 à segunda parte do trabalho.

Tabela 11 - Síntese da metodologia da primeira parte do trabalho.



Ensaio e análises:	Condições:
MEV	Laminados sinterizados
DRX	Laminados sinterizados – superfície de fratura
Ensaio de flexão 3P	10 CPs - 1 medida - 9 tapes (95A e 70A) + camadas de zircônia - 60 x 10 mm sinterizados
Simulação por elementos finitos	60 x 10 x espessura obtida experimentalmente (mm)

Fonte: Autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados divididos em duas seções:

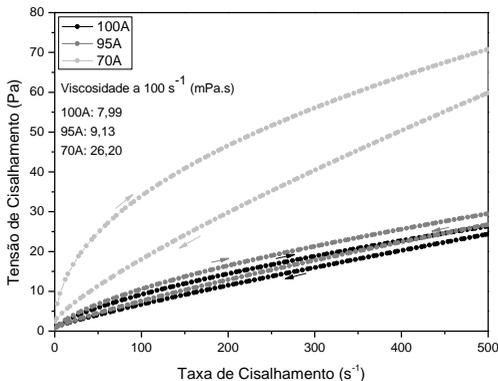
- Primeira seção: produção e caracterização dos laminados cerâmicos, destinados a formarem a camada espessa do compósito final.
- Segunda seção: produção e caracterização do compósito final.

4.1. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS LAMINADOS CERÂMICOS

4.1.1. Reologia das suspensões

Esta seção visa analisar o comportamento reológico das suspensões produzidas para o processamento das fitas cerâmicas via *tape casting*. A Figura 31 mostra as curvas de tensão de cisalhamento (Pa) vs. taxa de cisalhamento (s^{-1}) das suspensões ajustadas pelo modelo Herschel-Bulkey.

Figura 31 - Curvas de Tensão de Cisalhamento (Pa) vs. Taxa de Cisalhamento (s^{-1}) das suspensões 100A, 95A e 70A.



Fonte: Autor

As curvas representam um comportamento pseudoplástico, típico para suspensões para colagem de fitas cerâmicas. A pseudoplasticidade acontece, neste caso, pela presença dos aditivos orgânicos na suspensão. Esse tipo de comportamento reológico é importante para o processamento de fitas cerâmicas via *tape casting*, uma vez que a viscosidade precisa diminuir sob esforço cisalhante para a suspensão fluir pela lâmina e depois aumentar quando esse esforço cessa para que o *tape* mantenha sua forma.

Observa-se que a viscosidade é alta próxima ao estado de repouso e decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Sob mesma taxa de cisalhamento, a suspensão 70A apresentou viscosidade consideravelmente maior que as suspensões 100A e 95A. O alto valor de viscosidade da suspensão 70A é relacionado ao seu maior teor de sólidos em massa comparado aos das outras suspensões, o que sugere uma maior densificação dos tapes a verde. Aliado a esse motivo, os teores de aditivos são maiores para a suspensão 70A uma vez que são adicionados referentes ao teor de sólido da suspensão, fato relevante para o aumento de viscosidade.

Observa-se também a presença de uma região de histerese (tixotropia) nas curvas, ou seja, há uma energia que é dissipada durante a medida da reologia. Os valores de tixotropia para as curvas 100A, 95A e 70A foram $1216,88 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$, $1523,90 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ e $7215,59 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivamente. Esse fenômeno está relacionado ao fato das suspensões possuírem aditivos orgânicos que, quando em repouso, se organizam a fim de formar uma estrutura, aumentando consideravelmente a viscosidade. Quando a força cisalhante age, ela atua no sentido de quebrar essa estrutura, diminuindo a viscosidade. Com isso, pode-se dizer que as suspensões acabam sendo dependentes do tempo.

Uma análise visual feita após o período de repouso da suspensão que antecede a o processamento da fita cerâmica permitiu identificar a presença de algumas pequenas bolhas de ar na suspensão 70A que não se mostraram presentes nas suspensões 100A e 95A, fato relacionado a maior viscosidade da suspensão que torna mais difícil a eliminação das bolhas.

4.1.2. Fitas cerâmicas a verde

As fitas cerâmicas produzidas apresentaram bom espalhamento sobre o filme coletor e nenhuma retração após a colagem. O tempo de secagem de 24 h se mostrou suficiente para obter-se *tapes* totalmente secos. Todos descolaram sem problemas do filme coletor, apresentando flexibilidade e permitindo o fácil corte e manuseio (Figura 32). Entretanto, visualmente, os *tapes* 70A apresentaram algumas pequenas bolhas (citadas na seção 5.1.1.), provenientes da não eliminação das mesmas durante o período de repouso entre a mistura e o processamento.

Figura 32 - Imagem ilustrativa de um pedaço de tape 100A verde. À esquerda tem-se o tape após a colagem ainda sobre o filme coletor. À direita o tape já descolado do filme coletor.

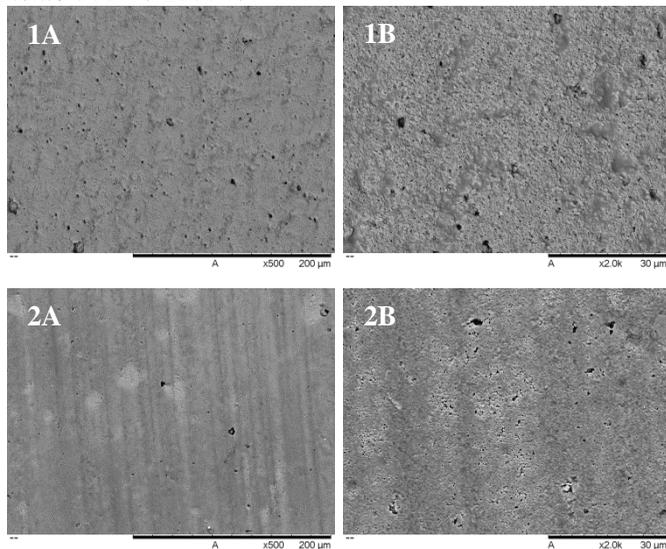


Fonte: Autor.

A espessura dos *tapes* variou, embora todos fossem ajustados com a mesma abertura das laminas do *doctor blade*. Os valores medidos foram $141 \pm 11 \mu\text{m}$ para 100A, $146 \pm 11 \mu\text{m}$ para 95A e $108 \pm 13 \mu\text{m}$ para 70A.

Foram obtidas também micrografias da superfície dos *tapes* através do MEV. As imagens foram feitas em ambas as superfícies (Figura 33), a que fica em contato com o ar durante a secagem e a que fica em contato com *tape*.

Figura 33 - Micrografias de um tape de composição 100A a verde: Superfície que fica em contato com o ar (1A e 1B); Superfície que fica em contato com o filme coletor (2A e 2B). Aumento 500× e 2000×.



Fonte: Autor.

Observou-se em todos os *tapes* que a superfície que fica em contato com o ar durante a secagem apresenta maior irregularidade e maior porosidade comparada à superfície que seca em contato com o filme coletor. Isso ocorre pelo fato de que a evaporação da água acontece através do tape e sai pela superfície que fica em contato com o ar, resultando no aparecimento de maior porosidade. Além disso, o ligante/plastificante demora mais para secar completamente, fazendo com que fique mais concentrado na região da superfície que fica em contato com o filme coletor. Isso diminui a porosidade e irregularidades dessa superfície.

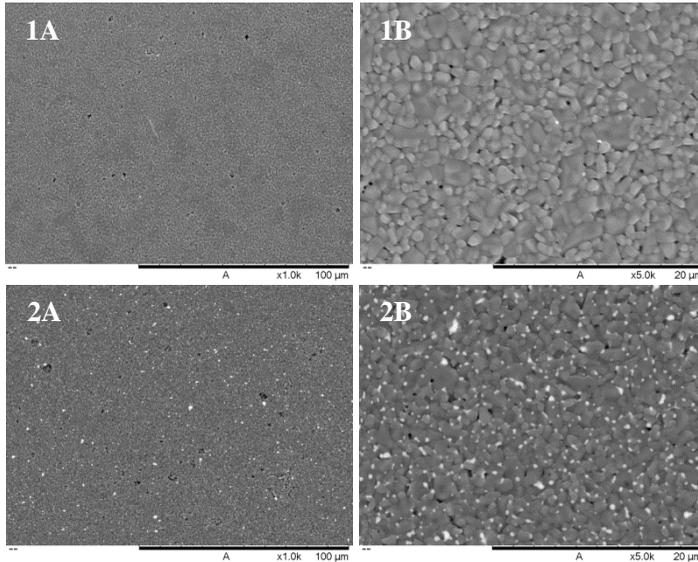
4.1.3. Laminados sinterizados

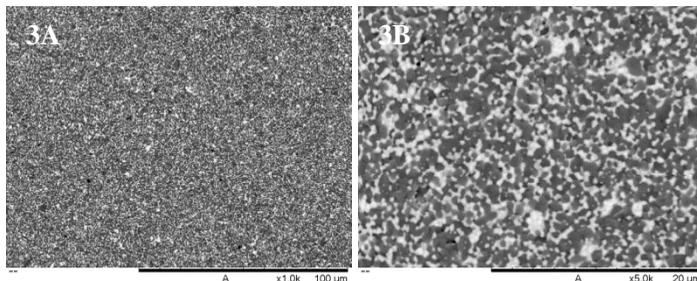
Os laminados sinterizados foram produzidos com o empilhamento de 3 tapes. Os valores medidos foram $380 \pm 50 \mu\text{m}$ para 100A, $390 \pm 80 \mu\text{m}$ para 95A e $250 \pm 30 \mu\text{m}$ para 70A.

4.1.4. Caracterização microestrutural

Micrografias foram feitas em MEV dos laminados sinterizados. A Figura 34 mostra a microestrutura da superfície dos laminados 100A, 95A e 70A.

Figura 34 - Micrografia da superfície de laminado sinterizado de composição: 100A (1A e 1B), 95A (2A e 2B) e 70A (3A e 3B). Aumento 1000x e 5000x.





Fonte: Autor.

O laminado 100A apresentou tamanho de grão de alumina não uniforme ao longo da microestrutura, tendo alguns grãos maiores comparados a outros. Por outro lado, o laminado 95A apresentou tamanho de grão de alumina uniforme ao longo da microestrutura em tamanhos comparáveis aos menores grãos do laminado 100A, mostrando que o uso de 5 vol.% foi eficiente para promover o refino dos grãos de alumina e atuar como um inibidor de crescimento dos mesmos. Outro fato observado para as amostras 95A é que as inclusões de Y-PSZ estão localizadas nos contornos de grão, em sua grande maioria nos pontos tríplexes, resultante do processo de densificação durante a sinterização.

O laminado 70A (30 vol% de Y-PSZ) apresentou tamanhos de grão de alumina menores comparados aos laminados 100A e 95A com pontos de formação de núcleos (*clusters*) de zircônia. Esse menor tamanho se deve à restrição do contato entre os grãos de alumina. A microestrutura nesse caso limita-se a fatores como o grande comprimento do caminho de difusão e as restrições físicas de ambas fases. O crescimento de grão da zircônia é um processo de coalescência.

O trabalho de Tuan et al.¹³⁵ indicou também que a ítria pode impedir o crescimento de grãos de alumina apesar da baixa solubilidade em alumina (<10 ppm). Íons de ítrio, muito maior que os íons de alumínio, tendem a segregar nos contornos de grão da alumina, reduzindo a energia de deformação elástica e bloqueando a difusão de íons através dos contornos de grão.

Para uma melhor avaliação dos tamanhos de grão de alumina e zircônia, foi feita uma análise em cada um dos tipos diferentes de laminados (100A, 95A e 70A). Para isso, utilizou-se do software Lince. A Tabela 13 mostra os resultados obtido com 250 medições de tamanho de grão para cada tipo de laminado.

Tabela 13 - Tamanho do grão de alumina e zircônia em cada um dos tipos de laminado.

	<i>Tamanho médio de grão (μm)</i>	
	<i>Alumina</i>	<i>Y-PSZ</i>
100A	1,2 \pm 0,5	-
95A	0,8 \pm 0,4	0,4 \pm 0,1
70A	0,6 \pm 0,2	0,6 \pm 0,1

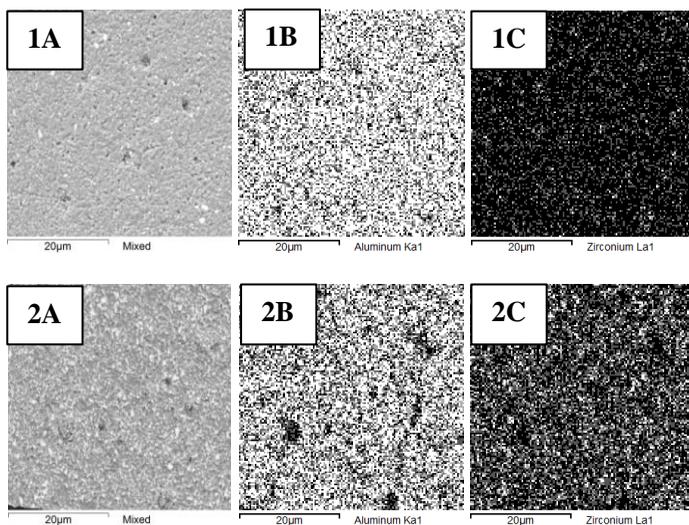
Fonte: Autor.

Analisando a tabela e o histograma, observa-se que a adição de 5 vol.% de Y-PSZ reduziu o tamanho médio de grão de alumina em 34,9% comparado ao compósito 100A. Os laminados 70A apresentaram tamanho médio de grão de alumina ainda menor (51,9% em relação a 100A), demonstrando que os grãos de alumina cresceram com dificuldade devido à grande quantidade de zircônia. No laminado 95A, o tamanho médio de grão de zircônia é menor que no 70A, isso porque no primeiro caso as partículas de zircônia crescem lentamente devido ao grande caminho para difusão, enquanto no segundo caso esse caminho é menor e há um maior número de núcleos.

Observa-se que todos os laminados possuem visualmente uma certa porosidade na superfície, podendo esta ser proveniente dos poros formados na secagem do tape. É possível ver que, apesar de apresentar alguns poucos pontos de aglomeração, a zircônia estabilizada com ítria está dispersa homogeneamente na matriz, comprovando a eficiência do método de dispersão e mistura das partículas cerâmicas na suspensão aquosa. A espectroscopia de raios X por dispersão de energia foi realizada na superfície dos laminados 95A e 70A a fim de comprovar e

confirmar a dispersão homogênea da alumina e zircônia estabilizada com ítria na matriz, como mostra a Figura 35.

Figura 35 - EDX da superfície do laminado (1) 95A e (2) 70A. As figuras A representam a micrografia analisada. As figuras B, a análise da presença de Al_2O_3 . As figuras C, a análise da presença de Y-PSZ. As regiões brancas nas figuras B e C identificam a presença do material.



Fonte: Autor.

4.1.5. Densidade

Medidas de densidade foram feitas usando o método de Arquimedes. A Tabela 14 mostra os valores encontrados.

Tabela 14 - Valores de densidade dos laminados 100A, 95A e 70A sinterizados a 1550 °C por 2h.

	Densidade Aparente (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
100A	3,85 ± 0,02	98,6 ± 0,5
95A	4,00 ± 0,04	99,5 ± 1,1
70A	4,46 ± 0,07	97,9 ± 1,6

Fonte: Autor.

Os laminados apresentaram valores de densidade aparente próximos aos valores de densidade teórica^{117, 118}. Os laminados 95A e 70A tiveram a densidade teórica calculada pela regra de misturas.

Analisando os laminados 95A com os 100A, observa-se que houve um aumento da densidade relativa, indicando que a presença das partículas de zircônia contribuiu para densificar a matriz de alumina. A zircônia deve ter tamanho de partícula menor que o tamanho de partícula de alumina para que ocupe as posições intersticiais na matriz de alumina após a sinterização. A Y-PSZ dispersa na microestrutura controla o crescimento de grão e evita a presença de agregados.

Já nas amostras de 70A, a Y-PSZ em maior quantidade ocasionou um maior número de aglomerados, ou seja, ela não ocupa só os vazios deixado pela alumina. O maior teor de aditivos orgânicos também induz maior porosidade e menor densificação do material. Esses fatos, aliados à porosidade citada em 5.1.2 contribuíram para que o valor da densidade relativa do laminado 70A fosse menor que dos laminados 100A e 95A. Entretanto, no geral, pode-se considerar que todos os 3 tipos apresentaram alta densificação apresentando densidade relativa superior a 97%.

4.1.6. Retração linear

A Tabela 15 mostra os valores de retração linear calculados.

Tabela 15 - Valores de retração linear dos laminados 100A, 95A e 70A sinterizados a 1550 °C por 2h.

	Retração Linear (%)			
	Comprimento	Largura	Espessura	Média
100A	17,2 ± 0,7	18,1 ± 0,8	18,1 ± 0,6	17 ± 1,0
95A	17,0 ± 2,0	16,0 ± 2,0	18,0 ± 1,0	18 ± 3,0
70A	22,0 ± 2,0	21,3 ± 0,6	21,0 ± 1,0	21 ± 3,0

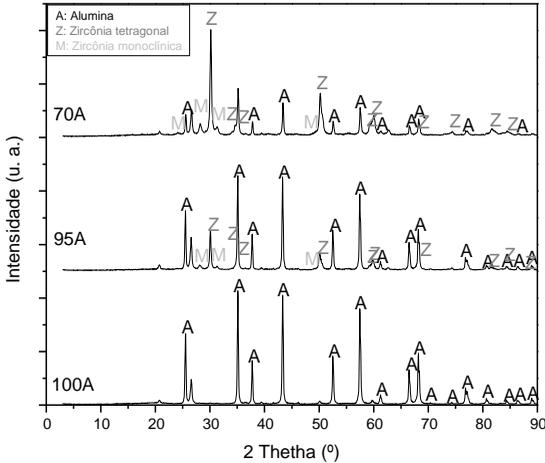
Fonte: Autor.

Os resultados encontrados indicam que quanto maior a quantidade de zircônia, maior será a retração. Tal comportamento relaciona-se a uma maior quantidade de aditivos no ZTA com mais teor de zircônia. Assim, após a eliminação dos orgânicos, a quantidade de “vazios” é maior e a peça retrai mais na sinterização por possuir menor densidade a verde. Valores encontrados na literatura^{117, 136} mostram valores de retração próximos a 17% para alumina e 23% para Y-PSZ.

4.1.7. Difração de raios X

A Figura 36 mostra os difratogramas obtidos para os laminados 100A, 95A e 70A.

Figura 36 - Difratoograma dos laminados 100A, 95A e 70A. Identificação do material de acordo com ICDD Data Base.



ICDD Data Base

	Código	Sist. Cristalino	Grupo Espacial
Alumina	01-080-0786 01-075-1864	Romboédrico	R-3c - 167
Zircônia tetragonal	01-082-1243 00-048-0224	Tetragonal	P42/nmc - 137
Zircônia monoclinica	01-086-1449 00-007-0343	Monoclínico	P21/c - 14

Fonte: Autor.

Os picos de alumina encontrados remetem uma estrutura cristalina do tipo romboédrica, também chamada de alumina α . Nos laminados que contém Y-PSZ (95A e 70A) os picos encontrados remetem à zircônia na fase tetragonal e na fase monoclinica, podendo esta última ser proveniente dos grãos que se transformaram espontaneamente ou da indução de tensão.

4.1.8 Módulo de elasticidade

A Tabela 16 mostra os valores calculados de módulo de elasticidade.

Tabela 16 - Valores de módulo de elasticidade dos laminados 100A, 95A e 70A.

Módulo de elasticidade (GPa)	
100A	308,50 ± 0,05
95A	296,90 ± 0,09
70A	219,50 ± 0,20

Fonte: Autor.

Os resultados mostram que quanto maior a presença de Y-PSZ na composição, menor será o módulo de elasticidade. Essa tendência se explica pelo fato do módulo de elasticidade obedecer à regra das misturas. Segundo Tuan et al. (2002), o valor do módulo de elasticidade da alumina pura e da zircônia é, respectivamente, 396 GPa e 200 GPa. Com base nesses valores, observa-se que os módulos calculados estão abaixo do esperado, ~22% para 100A, ~23% para 95A e ~34% para 70A. Essa diferença atribui-se a defeitos internos como poros, microtrincas e delaminações que diminuem o módulo de elasticidade. Como os compósitos produzidos para esse ensaio possuem 20 *tapas* empilhados, a probabilidade de encontrar tais defeitos é maior.

4.1.9 Dureza Vickers

A Tabela 17 mostra os valores calculados de dureza Vickers HV 1,0 sob uma força de ensaio 9,807 N derivado de uma massa de 1 kg.

Tabela 17 - Valores de dureza Vickers dos laminados 100A, 95A e 70A.

Dureza (GPa)	
100A	17,88 ± 0,32
95A	17,18 ± 0,17
70A	15,56 ± 0,58

Fonte: Autor.

Observa-se pelos resultados que, quanto maior a presença de Y-PSZ na composição, menor será a valor da dureza. Assim como a densidade e módulo de elasticidade, a dureza também segue uma regra de misturas linear¹³⁷. A literatura traz valores de 17-18 GPa para a alumina e 12-13 GPa para a zircônia tetragonal¹³⁸, o que mostra que os resultados encontrados estão dentro do esperado.

4.1.10. Tenacidade à fratura

A Tabela 18 mostra os valores calculados de tenacidade à fratura por microindentação Vickers. Como citado anteriormente, foi utilizada uma equação que se adéqua a trincas do tipo Palmqvist através da razão c/a .

Tabela 18 - Valores de módulo de tenacidade à fratura por microindentação Vickers dos laminados 100A, 95A e 70A.

<i>Tenacidade à fratura (MPa·m^{1/2})</i>	
100A	3,00 ± 0,11
95A	3,00 ± 0,07
70A	4,22 ± 0,10

Fonte: Autor.

Vê-se uma relação em que os valores de dureza diminuem enquanto os de tenacidade à fratura tendem a aumentar gradualmente com o teor de zircônia como já verificado por Casellas et al¹³⁸. Analisando os laminados 95A com os 100A, não se verifica variação significativa nos valores de K_{IC} . Nesse caso a zircônia adicionada não aciona o seu mecanismo de tenacificação por transformação de fase, uma vez que as partículas se encontram bem dispersas na matriz sem formação de aglomerados e o tamanho médio de grão é pequeno para ativar esse mecanismo.

Entretanto, a adição de 30% em volume de Y-PSZ nos laminados 70A resultou em valores de K_{IC} maiores comparados aos laminados 100A e 95A. Isto se deve à maior presença de

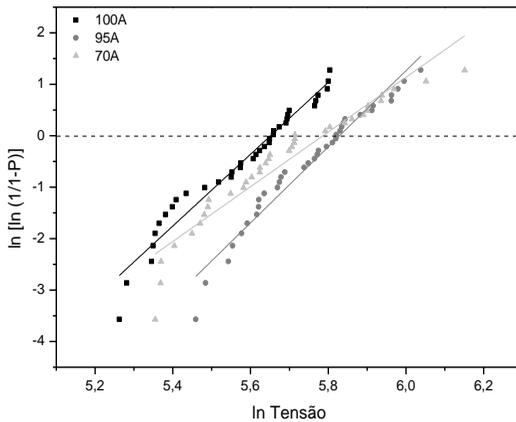
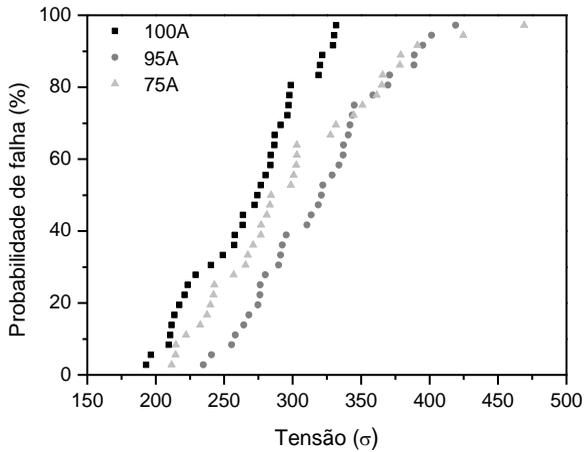
zircônia formando regiões com aglomerados e tamanhos de grão maiores, permitindo que o mecanismo de tenacificação por transformação de fase aja no sentido de se opor ao crescimento da trinca. O microtrincamento pode ser considerado um segundo mecanismo de tenacificação que age nestes compósitos ao redor das partículas transformadas de zircônia, desviando a trinca e causando a dispersão de energia. Quanto maior a transformação de partículas, maior é o aumento da tenacidade por microtrincamento. Por fim, ainda pode-se considerar um terceiro mecanismo de tenacificação, causado também pela transformação de fase da zircônia, que induz tensões residuais compressivas sobre a alumina. O valor de K_{IC} para Y-PSZ fornecido pelo fabricante é de $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, indicando que o valor obtido de $4,22 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para 70A é um considerável aumento da tenacidade a fratura comparado aos materiais 100A e 95A.

Correlacionando tais resultados com os resultados de medição de dureza, observa-se que os valores da dureza diminuem enquanto o da tenacidade à fatura tende a aumentar gradualmente com o teor de zircônia. Uma vez que a dureza está inversamente correlacionada com a capacidade de transformação de fase da zircônia, espera-se uma relação inversa entre as duas propriedades^{138, 139}.

4.1.11. Resistência à flexão em 3 pontos

Cerâmicas normalmente demonstram um grande intervalo de valores de tensão de ruptura mesmo para os de alta performance. Comumente os resultados serem representados através da análise estatística de Weibull, que correlaciona as tensões de ruptura obtidas no ensaio com a probabilidade de falha do material. Nesse caso, a interpretação se dá em torno da tensão máxima de flexão (σ_f), da tensão média em que 63,2% das amostras irão romper (σ_0), do módulo de Weibull (m) e do coeficiente de correlação R . A Figura 37 mostra os resultados obtidos no teste de resistência à flexão em 3-pontos. A Tabela 19 traz os valores de σ_f , σ_0 , módulo de Weibull e R^2 para cada um dos laminados testados.

Figura 37 - Resultados de ensaio de flexão 3 pontos em laminados 100A, 95A e 70A, juntamente com a análise estatística de Weibull.



Fonte: Autor.

Tabela 19 - Valores de tensão máxima de flexão, tensão média, módulo de Weibull e R^2 dos laminados 100A, 95A e 70A.

	σ_f (MPa)	σ_o (MPa)	m	R^2
100A	331,7	284,7	6,9	0,955
95A	419,2	340,0	7,4	0,957
70A	469,1	325,8	5,3	0,913

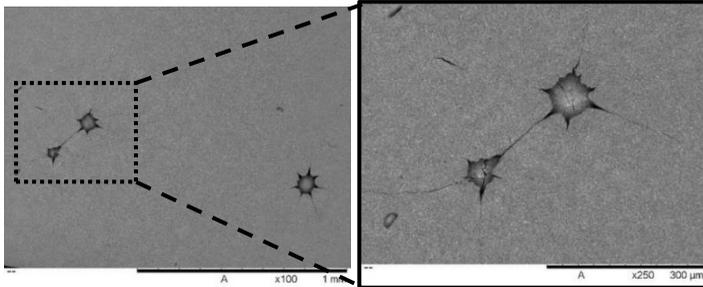
Fonte: Autor.

Comparando os laminados 95A com os 100A, verifica-se um aumento dos valores de tensão máxima dos laminados 95A com relação aos laminados 100A, tensão média e módulo de Weibull. Isso pode ser atribuído a fatores como a maior densidade relativa e a microestrutura refinada dos laminados 95A, decorrente da adição de 5 vol.% de zircônia. Segundo Spriggs & Vasilos¹⁴⁰, a resistência dos cerâmicos é inversamente proporcional à raiz quadrada do tamanho de grão. Como visto, o tamanho médio de grão de alumina no laminado 95A foi consideravelmente menor que em 100A.

O laminado 70A apresentou a maior tensão máxima de flexão, porém o valor de tensão média situa-se entre os calculados para os laminados 100A e 95A. O valor do módulo de Weibull foi o menor deles, indicando uma menor confiabilidade neste material. A maior tensão de ruptura pode ser atribuída à maior presença de zircônia tetragonal, e conseqüentemente, ao fenômeno de transformação de fase induzida por tensão. Entretanto, a menor densidade pode ter atuado como um redutor de resistência do laminado.

Um fato importante observado excepcionalmente para os laminados 70A foram os defeitos de maior magnitude encontrados na superfície (Figura 38), provenientes do processamento. Acredita-se que eles possam ter reduzido consideravelmente a resistência do material e ocasionado a maior dispersão dos resultados (menor módulo de Weibull).

Figura 38 - Defeitos superficiais encontrados em 70A. Aumento 100× e 250×.



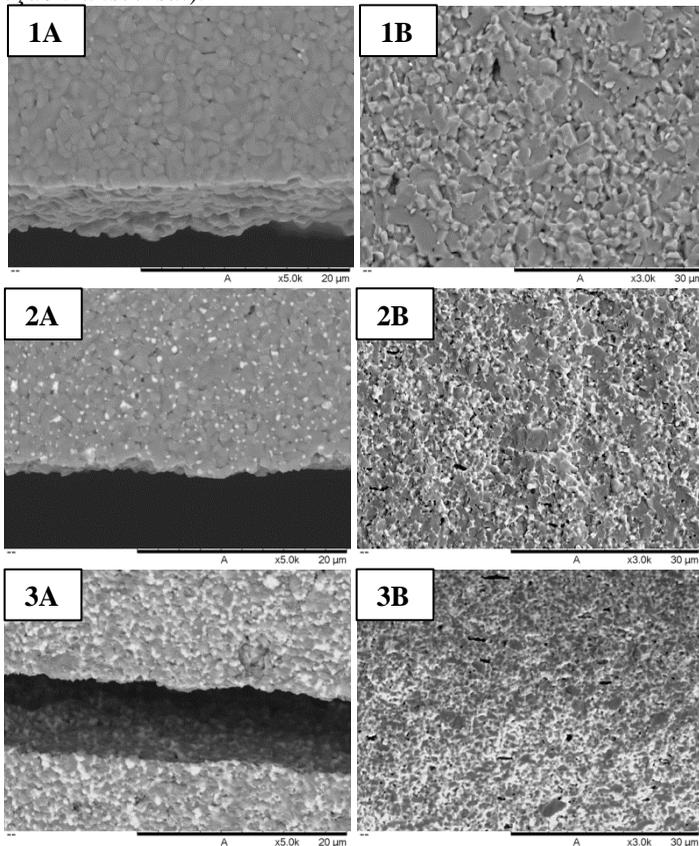
Fonte: Autor.

Supõe-se que, pelo fato dos compósitos terem sido ensaiados *as-sintered*, a falta de retífica e acabamento superficial tenha reduzido significativamente a tensão de ruptura dos laminados. Tuan et al.¹³⁵ observaram que a tensão de ruptura de corpos de prova de alumina com acabamento superficial foi 20% maior comparado a corpos de prova ensaiados *as-sintered*. Para alumina com 5 vol.% de zircônia tetragonal, esse valor foi a 60%. A tensão necessária para fraturar sólidos frágeis depende do tamanho dos defeitos críticos. Como há remoção de material no local, o processo de retífica e acabamento pode alterar o tamanho de defeitos críticos localizados na superfície, além de introduzir tensões compressivas que podem contribuir para o aumentar essa tensão. A população de defeitos tende a ser maior próximo a superfície devido a possíveis contaminações e danificações durante as etapas de processamento.

4.1.12. Análise de fratura

Foram feitas micrografias das regiões onde houve a fratura dos corpos de prova nos ensaios de flexão. A Figura 39 mostra as fraturas nas seções longitudinal e transversal para os laminados 100A, 95A e 70A.

Figura 39 - Micrografia da região de fratura do laminado sinterizado de composição 100A (1A e 1B), 95AL (2A e 2B) e 70AL (3A e 3B). Aumento 5000× (seção longitudinal) e 3000× (seção transversal).



Fonte: Autor.

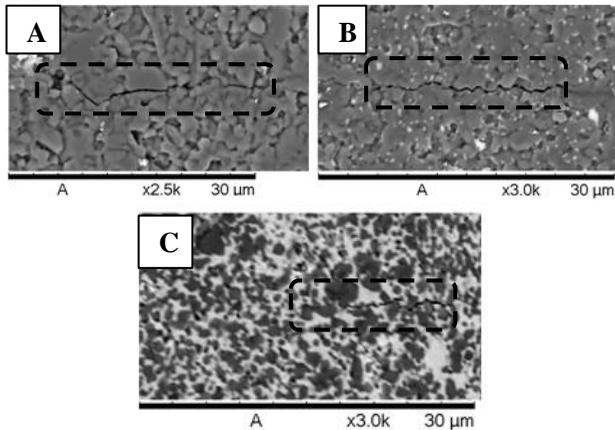
Os laminados apresentaram superfície típica de fratura frágil, característica de materiais cerâmicos, sem deformação plástica. Esse tipo de fratura ocorre em determinados planos cristalinos, chamados planos de clivagem, ou ao longo dos contornos de grão. Devido às forças atuantes no corpo de prova

durante o ensaio, indica-se que as fraturas tiveram início na superfície sob tração, falhando devido a microdefeitos e defeitos superficiais. Observa-se predominância de fratura intergranular, porém há algumas regiões de fratura transgranular, especialmente na amostra 100A que possui maior tamanho de grão de alumina e menor resistência à flexão. Não possui poros intragranulares; entretanto, é possível ver poros intergranulares que atuam como defeitos e limitam a resistência.

O laminado 70A apresentou uma superfície de fratura mais plana comparado as amostras 100A e 95A que apresentaram uma superfície de fratura um pouco mais rugosa, o que pode ser atribuído a trincas caminhando em diferentes planos, tanto de forma intergranular como transgranular, devido a deflexão e ponteamto da trinca pela presença das partículas equiaxiais de zircônia.

Foram analisados os aspectos das trincas através da Figura 40. Para a amostra de alumina pura (100A), as trincas são caracterizadas por um caminho tortuoso, com pequeno número de desvios e com maiores ângulos. A adição de 5 vol.% na matriz de alumina fez com que a tortuosidade (ângulos de desvio) do caminho da trinca diminuísse com o decréscimo do tamanho de grão da alumina. Dessa forma, as trincas tendem a seguir os contornos de grão da alumina. É possível verificar que o comprimento médio dos segmentos lineares diminui e que o número de desvios aumenta com o decréscimo do tamanho de grão da alumina, confirmando que o mecanismo de deflexão da trinca predomina nestes casos. O mesmo mecanismo é observado para 70A, uma vez que os grãos de alumina são ainda menores. Entretanto, quando a trinca passa dentro dos grãos de zircônia, ela tem segmentos lineares com pouca deflexão, indicando que a transformação de fase dificulta a propagação da trinca, mas não a deflete.

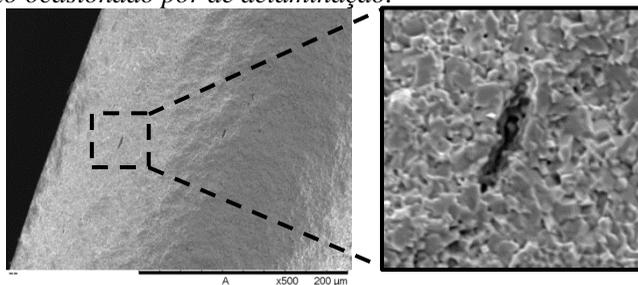
Figura 40 - Micrografias de trincas provenientes de microindentação Vickers mostrando exemplo de caminho típico de trinca dos laminados examinados. (A) 100A, (B) 95A e (C) 70A.



Fonte: Autor

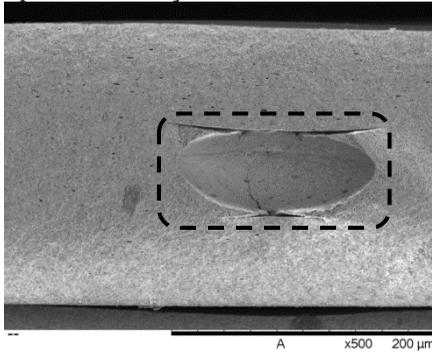
Ainda analisando as superfícies de fraturas de todos os laminados, foram encontrados alguns tipos de defeitos internos como poros e pontos de delaminação (Figura 41 e Figura 42).

Figura 41 - Micrografia da seção transversal de fratura do laminado sinterizado de composição 100A. Aumento 500x. Defeito ocasionado por de delaminação.



Fonte: Autor.

Figura 42 - Micrografia da seção transversal de fratura do laminado sinterizado de composição 70A. Aumento 500×. Defeito criado por delaminação.



Fonte: Autor

4.2. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO FINAL

Baseado nos resultados obtidos na primeira seção do trabalho, favoráveis aos laminados 95A e 70A, optou-se por dar continuidade ao trabalho com os compósitos com camadas espessas compostas por esses dois tipos. Diante de duas rotas de processamento das camadas finas de Y-PSZ, os compósitos finais estão representados na Tabela 20.

Tabela 20 - Nomenclatura dos compósitos finais, classificados de acordo com a composição da camada espessa e tipo de processamento das finas camadas de Y-PSZ.

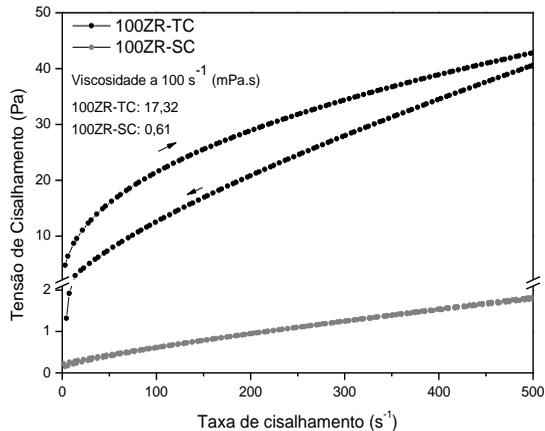
Compósito	Composição da camada espessa (vol.%)	Processamento da camada fina de Y-PSZ
95TZ	95% Al ₂ O ₃ + 5% Y-PSZ	Tape Casting
95SZ	95% Al ₂ O ₃ + 5% Y-PSZ	Spin Coating
70TZ	70% Al ₂ O ₃ + 30% Y-PSZ	Tape Casting
70SZ	70% Al ₂ O ₃ + 30% Y-PSZ	Spin Coating

Fonte: Autor.

4.2.1. Reologia das suspensões 100ZR-TC e 100ZR-SC

Esta seção visa analisar o comportamento reológico das suspensões destinadas às camadas finas de zircônia que foram produzidas por *tape casting* (100ZR-TC) e *spin coating* (100ZR-SC). A Figura 43 mostra as curvas de tensão de cisalhamento (Pa) vs. taxa de cisalhamento (s^{-1}) das suspensões ajustadas pelo modelo Herschel-Bulkley.

Figura 43 - Curvas de Tensão de Cisalhamento (Pa) vs. Taxa de Cisalhamento (s^{-1}) das suspensões 100ZR-TC à esquerda e 100ZR-SC à direita.



Fonte: Autor.

A suspensão 100ZR-TC apresentou comportamento pseudoplástico com tixotropia conforme esperado, seguindo os mesmos princípios das suspensões discutidas na seção 5.1.1. O valor de tixotropia para essa suspensão foi de $3217\text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. Já a suspensão 100ZR-SC apresentou uma viscosidade muito menor que a suspensão para *tape casting*, com um comportamento pseudoplástico discreto, que pode ser relacionado ao menor teor

de sólidos e aditivos na suspensão. Esse comportamento é desejável, visto que ao colocar a suspensão sobre o substrato, ela deve se manter sem se espalhar antes da rotação. Quando a rotação se inicia (tensões envolvidas), o líquido se espalha e recobre o substrato. A maior molhabilidade introduzida pelos aditivos também é de suma importância para um recobrimento homogêneo. A tixotropia foi baixa, significativamente menor quando comparada a suspensões para *tape casting*, chegando a $7,82 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.2.2. Laminados sinterizados

As técnicas de processamento utilizadas foram capazes de produzir os compósitos propostos. Eles não apresentaram trincamentos macroscópicos indicando que as laminas externas resistiram às tensões residuais. A Tabela 21 mostra a espessura final dos laminados.

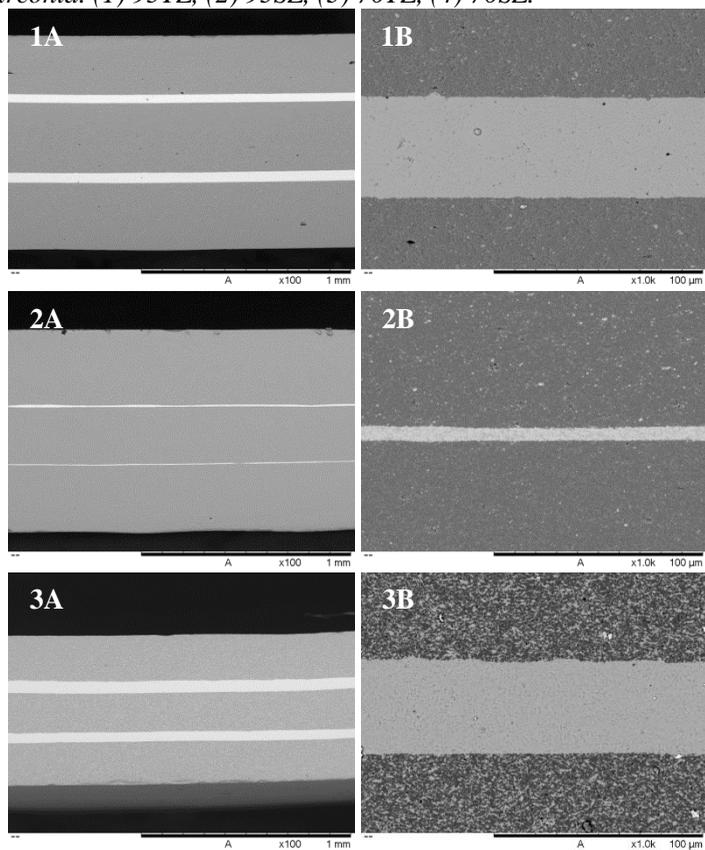
Tabela 21 - Espessura dos laminados ZTA 95A e 70A e dos compósitos finais.

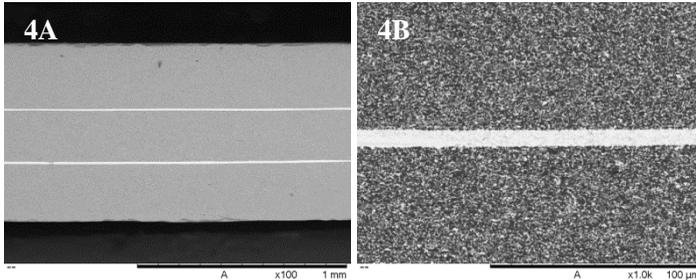
	<i>Espessura (mm)</i>
95A	$0,8 \pm 0,06$
95TZ	$1,1 \pm 0,10$
95SZ	$0,9 \pm 0,10$
70A	$0,6 \pm 0,10$
70TZ	$0,7 \pm 0,10$
70SZ	$0,8 \pm 0,07$

Fonte: Autor.

Micrografias das seções transversais de cada um foram feitas a fim de analisar a microestrutura e calcular a espessura de cada camada (Figura 44).

Figura 44 - Seções transversais dos compósitos: A) aumento 100x. B) aumento 1000× para comparação das finas camadas de zircônia. (1) 95TZ, (2) 95SZ, (3) 70TZ, (4) 70SZ.





Fonte: Autor.

Os laminados, em geral, apresentaram as finas camadas de zircônia bem ligadas às camadas espessas de 95A e 70A, não apresentando defeitos nas interfaces. Entretanto, observa-se que as camadas de Y-PSZ produzidas por *tape casting* apresentaram poros, fato não observado nas camadas de zircônia produzidas por *spin coating*. Esta porosidade pode estar atrelada ao fato da suspensão para *tape casting* possuir uma quantidade muito maior de aditivos orgânicos comparada a suspensão de *spin coating* e, ao ser eliminada, causa mais poros e dificulta a densificação.

Camadas finas de zircônia obtidas por *tape casting*, comparadas às obtidas por *spin coating*, apresentaram espessuras 7 vezes maiores para os compósitos de prefixo 95, e ~8 vezes maiores para os de prefixo 70. Consequentemente, as razões entre as espessuras dos compósitos com camada fina produzida por *tape casting* foram menores, 7,4 vezes para os de prefixo 95 e 10 vezes para os de prefixo 70. A Tabela 22 sintetiza as espessuras de cada camada em cada tipo de laminado, e a razão entre as espessuras da camada espessa (t_e) e da camada fina (t_f).

Tabela 22 - Espessura das camadas espessas e finas, e a razão entre elas para os compósitos 95TZ, 95SZ, 70TZ e 70SZ.

	Espessura da camada ZTA (μm)	Espessura da camada Y-PSZ (μm)	Razão (t_e/t_f)
95TZ	308 \pm 23	48,8 \pm 0,5	6,3
95SZ	325 \pm 36	6,9 \pm 0,3	46,6
70TZ	200 \pm 9	55,3 \pm 1,5	3,6
70SZ	266 \pm 26	7,2 \pm 1,3	36,8

Fonte: Autor.

4.2.3. Tensões térmicas residuais

Tensões térmicas residuais decorrentes do resfriamento já eram esperadas devido ao uso de materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica. Conforme o layout do compósito proposto, após a sinterização, as camadas espessas devem estar sob tensões compressivas e as camadas finas sob tensões trativas. A Tabela 23 mostra os resultados obtidos teoricamente e através do software.

Tabela 23 - Tensões térmicas residuais atuantes sobre as camadas dos compósitos, calculadas teoricamente e por software de simulação. Os dados do software referem-se a um valor máximo de tensão.

	Pontin et al.		Chartier et al.		Software Comsol	
	σ_{t_e} (MPa)	σ_{t_f} (MPa)	σ_{t_e} (MPa)	σ_{t_f} (MPa)	σ_{t_e} (MPa)	σ_{t_f} (MPa)
95TZ	-98,7	+622,6	-67,5	+639,1	-40,4 (máx.)	+640,9 (máx.)
95SZ	-14,3	+667,2	-9,6	+669,7	-60,7 (máx.)	+669,9 (máx.)
70TZ	-117,8	+425,9	-82,5	+447,3	-29,2 (máx.)	+468,5 (máx.)
70SZ	-13,3	+489,2	-8,9	+491,8	-47,1 (máx.)	+493,0 (máx.)

Fonte: Autor.

Observa-se valores altos em módulo para as tensões trativas (σ_T) na camada de zircônia e valores baixos em módulo

para as tensões compressivas (σ_C) da camada de ZTA. Esse comportamento é altamente influenciado pela espessura das camadas. Como as camadas de ZTA são consideravelmente mais espessas que as de zircônia, elas exercem uma alta tensão enquanto as de zircônia exercem baixa tensão umas sobre as outras. Além disso, camadas espessas com espessura muito maior que as camadas finas ($t_e \gg t_f$) fazem com que as tensões na camada fina sejam maximizadas e tensões na camada espessa tendam a zero. Como exemplo, basta observar e comparar a razão $R = t_e/t_f$ de materiais com o mesmo tipo de camada espessa (ZTA). Valores maiores de R mostram um aumento da tensão na camada fina e diminuição na tensão da camada espessa.

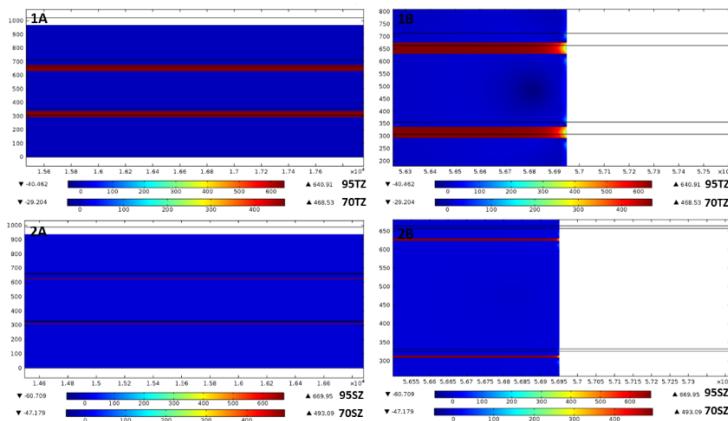
Comparando a influência do tipo de composição da camada espessa (ZTAs), observam-se valores consideravelmente maiores de tensão trativa nos compósitos produzidos com 95A, aproximadamente 30%, resultado de uma composição com maior teor de alumina comparado à 70A. Isso porque o coeficiente expansão térmica diminui e a diferença ($\Delta\epsilon$) da deformação devido a retração é maior. Em contrapartida, não se observa essa tendência sobre a camada sob compressão.

Comparando os resultados obtidos pela equação de Pontin et al. e Chartier et al., verificam-se valores maiores em módulo para as tensões compressivas e menores em módulo para as tensões trativas calculadas pela máx de Chartier et al.. Isso se deve ao fato do número de camadas sob tensão ($2 = n-1$) ser menor que o número de camada sob tração ($3 = n$). Assim, há mais camadas de ZTA tracionando as de Y-PSZ. O mesmo acontece na situação inversa, em que um menor número de camadas de Y-PSZ comprime as camadas de ZTA. Aliado a isso, as camadas ZTA possuem a superfície livre, parte superior e inferior do compósito, que não sofre influência de outra camada.

Os dados fornecidos pelo software trazem uma faixa de valores entre um máximo e mínimo. Os dados obtidos foram próximos aos calculados teoricamente, com destaque para os valores máximos de tensão trativa na camada fina que obteve alta proximidade dos valores teóricos. Os resultados obtidos para as camadas espessas apresentaram uma discrepância nos valores

máximos comparado aos teóricos, sendo os calculados pelo software um pouco maiores em módulo para as camadas processadas por *spin coating*, e um pouco menores em módulo para as camadas produzidas por *tape casting*. A *Figura 45* mostra os perfis de tensão térmica residual após a sinterização para os compósitos analisados. O módulo da tensão está representado numa escala de cores no eixo x, quanto mais azul, menor a tensão residual. Ao contrário, quanto mais vermelho, maior a tensão. Lembrando que as tensões menores assumem o sinal negativo por serem compressivas, e as maiores o sinal positivo por serem trativas.

Figura 45 - Análise de tensão térmica residual (MPa). Em (1) os compósitos com camada fina de zircônia produzida por tape casting e em (2) os compósitos com camada fina de zircônia produzida por spin coating. Em (A) a região intermediária do compósito e em (B) a borda.

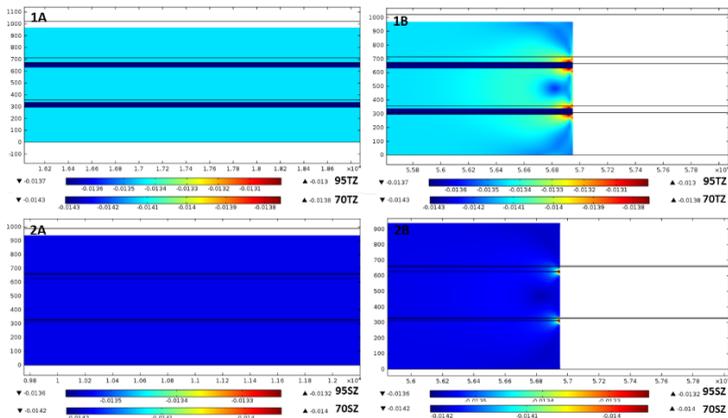


Fonte: Autor. Reproduzido de Comsol Multiphysics®.

As imagens mostram através de um diagrama de cores a distribuição de tensões dentro do compósito. O software indica que na parte central do corpo de prova há uma regularidade nas tensões, com baixíssimas tensões compressivas e altas tensões trativas. Entretanto, nas bordas existe uma variação nas tensões,

especialmente próximo às interfaces das camadas onde há o ápice da tensão nas camadas sob compressão e as menores tensões nas camadas sob tração. Tais tensões criam uma força que age no sentido de tentar desprender as camadas umas das outras, o que não acontece por estarem fortemente ligadas. Complementando, Bermejo et al.⁷⁴ já havia afirmado que as tensões são diferentes no interior do material e próximo a superfície, o que está ligado a presença de uma superfície livre no material. Esse comportamento conseqüentemente traz variações na retração do material, como mostra a Figura 46. A retração está representada numa escala de cores no eixo x, quanto mais azul, maior a retração. Ao contrário, quanto mais vermelho, menor a retração. Entretanto o software não apontou variações nas tensões nas proximidades da interface em regiões intermediárias como apontou Tomaszewski⁸⁷ em seu estudo.

Figura 46 - Análise da deformação por retração após a sinterização. Em (1) os compósitos com camada fina de zircônia produzida por tape casting e em (2) os compósitos com camada fina de zircônia produzida por spin coating. Em (A) a região intermediária do compósito e em (B) a borda.



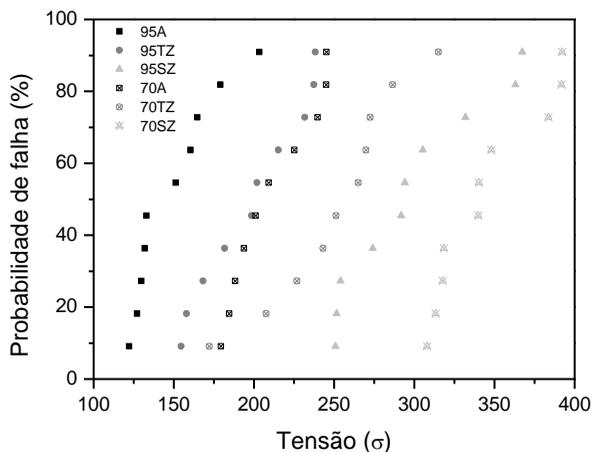
Fonte: Autor. Reproduzido de Comsol Multiphysics®.

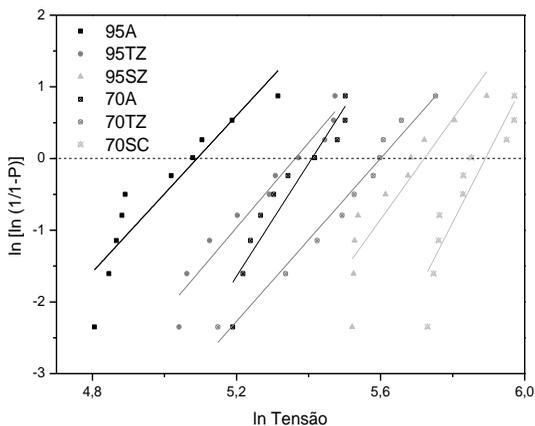
É possível ver um perfil constante de retração pelo compósito, com valores maiores nas camadas finas de zircônia e menores nas camadas espessas de ZTA. Entretanto, em virtude das tensões residuais térmicas, a região da borda tem um perfil com variações nos valores de retração. A camada de zircônia, como retrai mais, cria uma zona de mínima retração no ZTA próximo as interfaces na borda do compósito. Esse valor de retração aumenta gradualmente a medida que se afasta destas zonas.

4.2.4. Resistência à flexão 3 pontos

A Figura 47 mostra os resultados obtidos no teste de resistência à flexão em 3-pontos. A Tabela 24 traz os valores de σ_f , σ_0 , módulo de Weibull e R^2 para cada um dos laminados testados.

Figura 47 - Resultados de ensaio de flexão 3 pontos em laminados 95A, 95TZ, 95SZ, 70A, 70TZ e 70SZ, juntamente com a análise estatística de Weibull.





Fonte: Autor.

Tabela 24 - Valores de tensão máxima de flexão, tensão média, módulo de Weibull e R^2 dos laminados 95A, 95TZ, 95SZ, 70A, 70TZ e 70SC.

	σ_f (MPa)	σ_0 (MPa)	m	R^2
95A	203,4	162,4	5,4	0,829
95TZ	238,3	213,3	5,9	0,944
95SZ	367,3	305,3	6,9	0,803
70A	245,1	223,4	7,8	0,890
70TZ	315,1	270,3	5,6	0,971
70SZ	392,2	361,7	9,8	0,834

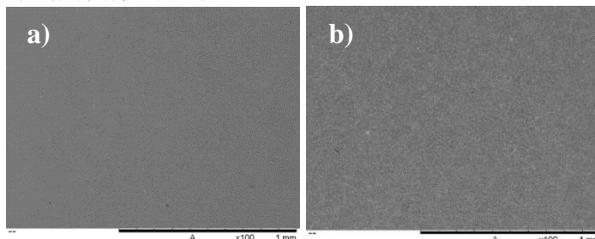
Fonte: Autor.

Comparando os valores obtidos para os laminados 95A e 70A aos valores obtidos na primeira parte para os mesmos, observa-se uma diminuição nos valores de módulo de ruptura e tensão média, o que pode ser decorrente do aumento do volume do corpo de prova, passando do empilhamento de 3 *tapes* para 9.

Assim, a probabilidade de encontrar um defeito crítico é maior e a resistência do material diminui. Diferentemente do que ocorreu na primeira parte do trabalho, o valor de tensão média e o módulo de Weibull do material 70A foram superiores ao material 95A. Para investigar isso, a densidade relativa foi calculada para ambos os ZTAs também nesta segunda parte. Obteve-se densidade relativa de 97,1% para 95A e 94,8% para 70A, aproximadamente 3% menor do que os calculados na primeira parte. Essa diferença pode ser atribuída à maior quantidade de *tapes* empilhados, que faz com que exista mais poros, delaminações e outros defeitos. Entretanto, o decréscimo foi semelhante para ambos, indicando que esse aumento da resistência mecânica está relacionado à ausência de defeitos superficiais críticos (Figura 48), e não com a densificação do material. Ao contrário da primeira parte, os compósitos 70A não apresentaram tais defeitos.

Como o processamento se fez de forma igual a primeira parte, essa atual regularidade da superfície pode ser atribuída a fatores externos como temperatura da sala, umidade, fluxo de ar ou até impurezas que possam ter contaminado os *tapes* antes da sua completa secagem ou defeitos introduzidos durante a laminação, por exemplo. O aumento da resistência mecânica é esperado uma vez que os mecanismos de tenacificação da zircônia agem aumentando a resistência e a tenacidade do material.

Figura 48 - Micrografias das superfícies dos ZTAs produzidos com 9 tapes para análise na segunda parte do trabalho. (a) 95A e (b) 70A. Aumento 100×.



Fonte: Autor.

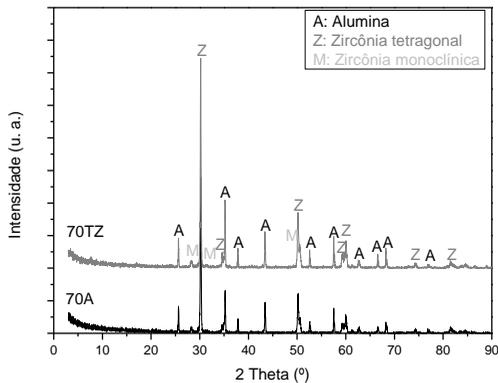
Em geral, pode-se afirmar que a fase de reforço aumentou as propriedades mecânicas e a confiabilidade do material. Houve aumento na tensão de ruptura, tensão média e uma tendência de aumento do módulo de Weibull. Embora houvesse tensões trativas na camada de reforço, o mecanismo de tenacificação da zircônia conseguiu exercer influência positiva sobre a resistência do compósito. A camada compressiva de ZTA também é responsável para o aumento da resistência.

Fixando o tipo de camada espessa, 95A ou 70A, verificou-se que o compósito com camada fina produzida por *spin coating* obteve maiores valores de tensão e módulo de Weibull do que o compósito com camada fina produzida por *tape casting*. Por possuir uma maior tensão residual de tração, exercer menor influência sobre a camada de ZTA e ter menor espessura de camada, esperava-se que acontecesse o contrário. Tal comportamento deve ser fortemente influenciado pela densidade da camada de zircônia, uma vez que a camada produzida por *tape casting* aparenta uma considerável porosidade. A análise de fratura se encarregará de confirmar isso ou não.

Comparando os compósitos de mesma configuração (sem camada de reforço, compósitos de final TZ ou compósitos de final SZ), observam-se maiores valores das propriedades medidas para os produzidos com ZTA do tipo 70A, consequência da presença do mecanismo de tenacificação de zircônia na camada espessa, o que não ocorre para o ZTA do tipo 95A.

Ensaio de difração de raios X foram feitos na superfície de fratura de uma amostra 70A e 70TZ e estão demonstrados na Figura 49. Além da alumina e da zircônia tetragonal, picos característicos de zircônia monoclinica podem ser encontrados em $28,19^\circ$ e $31,48^\circ$ indicando a presença dessa fase na superfície de fratura. Diante disso, acredita-se que, embora possa existir zircônia monoclinica decorrente de transformação espontânea, houve a transformação de fase por indução de tensão e o aumento da resistência mecânica do compósito pelos mecanismos de tenacificação da zircônia.

Figura 49 - Difratoograma da superfície de fratura laminados 70A e 70TZ.

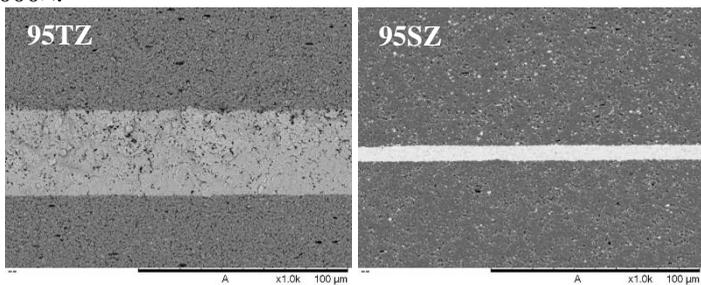


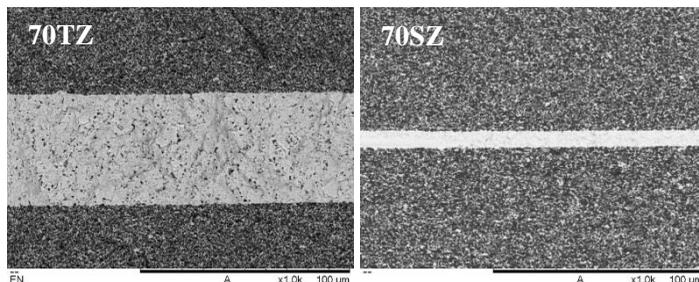
Fonte: Autor.

4.2.5. Análise de fratura

Micrografias foram feitas da superfície de fratura dos compósitos (Figura 50).

Figura 50 - Micrografia da superfície de fratura na seção transversal dos compósitos 95TZ, 95SZ, 70TZ e 70SZ. Aumento 1000 \times .

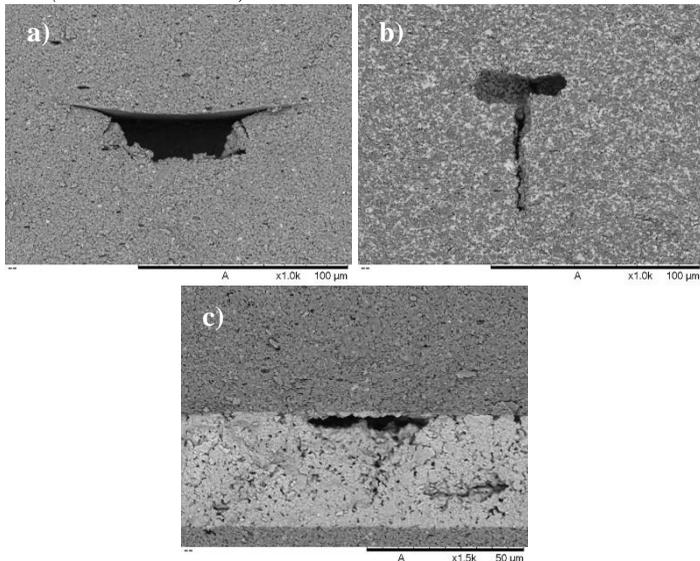




Fonte: Autor.

Assim como analisado para os ZTAs, os compósitos apresentaram fratura frágil, com predominância de fratura intergranular e uma pequena presença de fratura transgranular. Comprova-se o que já havia sido comentado anteriormente: há a presença de uma alta porosidade na camada de reforço processada por *tape casting*, enquanto a processada por *spin coating* apresenta alta densificação e desconsiderável porosidade. A essa porosidade atribui-se os menores valores de resistência mecânica dos compósitos com camada de zircônia produzida por *tape casting* comparada às produzidas por *spin coating*. Ainda analisando as superfícies de fraturas dos compósitos, foram encontrados alguns defeitos internos nos compósitos 95TZ e 70TZ (Figura 51) que possivelmente atuaram facilitando o crescimento da trinca e reduzindo a resistência mecânica.

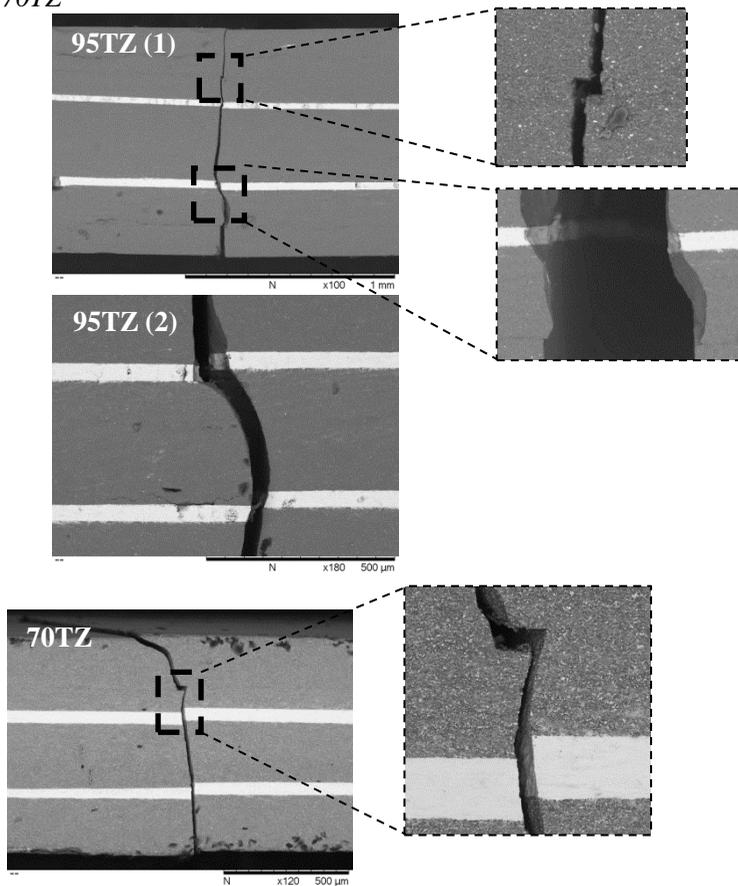
Figura 51 - Defeitos internos encontrados nos compósitos. (a) delaminação por deformação no tape em compósito 95TZ (aumento 1000×); (b) cavidade/poro de grande dimensão ocasionando trinca em compósito 70TZ (aumento 1000×); (c) má adesão das camadas na interface matriz/reforço em compósito 95TZ (aumento 1500×).



Fonte: Autor.

Micrografias foram feitas da seção longitudinal fraturada dos compósitos A Figura 52 mostra as micrografias para os compósitos com camada fina produzida por tape casting (95TZ e 70TZ).

Figura 52 – Fratura na seção longitudinal dos compósitos 95TZ e 70TZ

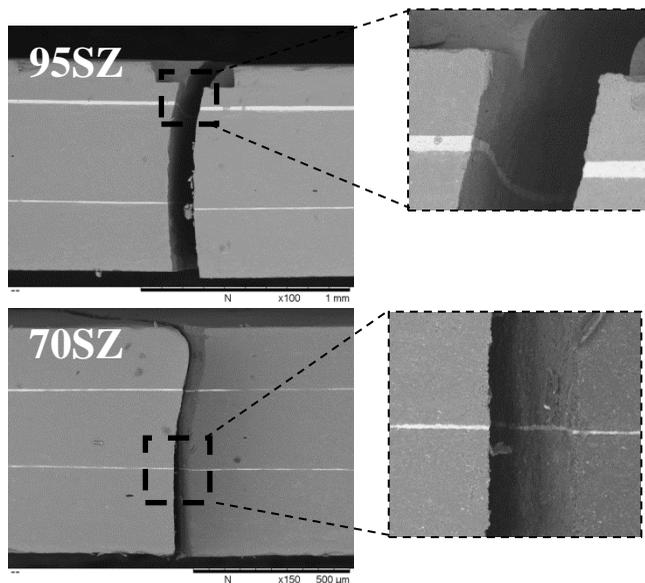


Fonte: Autor.

As micrografias mostram nos compósitos pontos de deflexão da trinca por delaminação na camada de ZTA. Tais pontos acabam atuando como um mecanismo de aumento de tenacidade à fratura, defletindo a trinca e aumentando o caminho percorrido pela mesma até a fratura. Entretanto, reduzem a resistência mecânica do material.

Observa-se que não há deflexão de trinca nas interfaces entre as camadas e nem por entre a camada de zircônia, mostrando que as interfaces estão fortemente ligadas e não há a presença de uma “camada fraca” que mude a trajetória da trinca. O que se observa também é que o trajeto de propagação da trinca sofre mudanças de direção próximo as interfaces, sendo estas nas camadas de ZTA. Este fato vai ao encontro da ideia de que as tensões são maiores próximas as interfaces e que a camada sob compressão é quem tende a mudar a direção da trinca. A Figura 53 mostra as micrografias para os compósitos com camada fina produzida por spin coating (95SZ e 70SZ).

Figura 53 – Fratura na seção longitudinal dos compósitos 95SZ e 70SZ



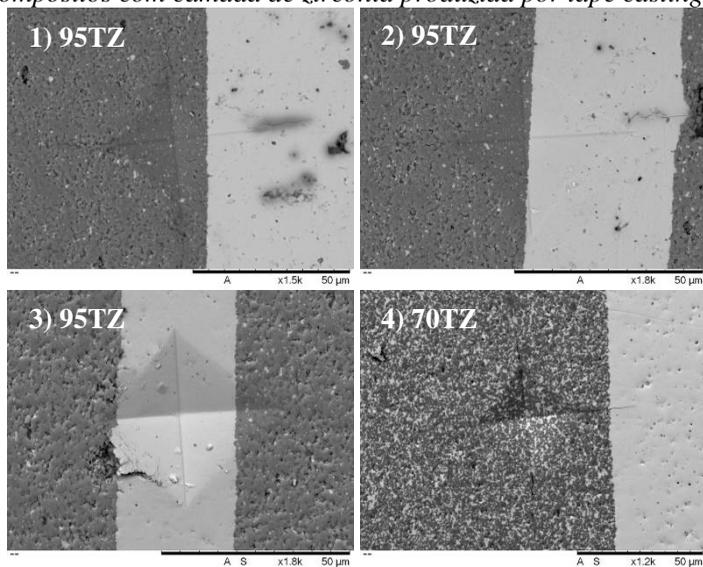
Fonte: Autor.

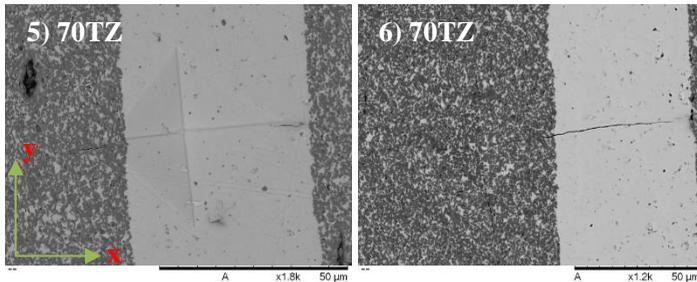
Assim como para os compósitos de camada fina produzida por tape casting, estes compósitos não apresentaram deflexão da trinca nas interfaces e nem por entre a camada de

zircônia. Não se observa mudanças de direção da trinca próximas a interface, ou seja, a fratura percorre caminhos basicamente lineares. Uma vez que essas mudanças de direção são atribuídas às tensões compressivas na camada de ZTA, entende-se que a ausência desse fenômeno se dá ao fato das tensões compressivas serem menores que os compósitos de final TZ, a ponto de não desviar o caminho da trinca.

A Figura 54 mostra micrografias de indentações feitas em regiões próximas as camadas de reforço para os compósitos com camada de Y-PSZ produzida por *tape casting*.

*Figura 54 - Microindentações realizadas nas regiões próximas as camadas de reforço dos compósitos. A parte mais escura é o ZTA e a parte mais clara a zircônia. As imagens remetem aos compósitos com camada de zircônia produzida por *tape casting*.*





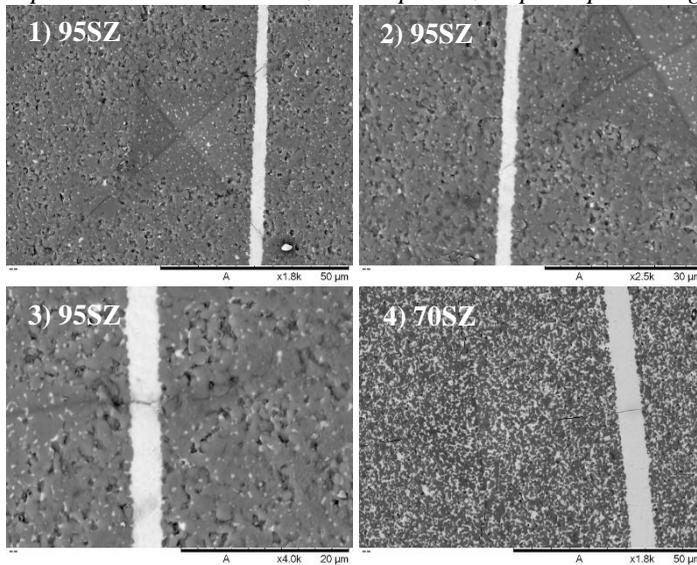
Fonte: Autor.

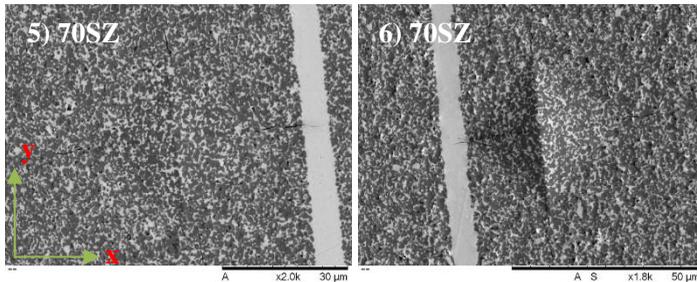
Observa-se que pelas micrografias 1 e 4 que a propagação da trinca foi interrompida em meio a camada de reforço com tamanhos menores que as outras trincas propagadas na matriz ZTA, indicando que o mecanismo de tenacificação agiu aumentando a tenacidade à fratura. As micrografias 2, 5 e 6 mostram a trinca sendo interrompida na zona de interface de camadas onde a trinca tenta adentrar a camada compressiva, o que mostra que as tensões nessa área também são importantes para o aumento da tenacidade a fratura do material. Considerando que Tomaszewski⁸⁷ afirmou que o ponto de maior tensão é a interface por ela ser o limite entre uma região sob tensão compressiva e uma região sob tensão trativa e que a magnitude do campo de tensões deve aumentar à medida que aumenta a proximidade com a interface, a trinca encontra dificuldades para atravessar a interface e se propagar na camada sob compressão.

Observa-se pelas micrografias 3 e 5 que a força aplicada foi suficiente para gerar trincas na direção x, mas não na direção y do compósito. Supõe-se assim que é mais difícil criar e propagar trincas que estejam na mesma orientação das tensões residuais e, por outro lado, é mais fácil criá-las e propagá-las na orientação perpendicular da tensão residual, uma vez que esta camada está sob tração. A micrografia 6 mostra o caso de uma trinca gerada bem próxima a interface com energia suficiente para ultrapassá-la. Ao encontrar uma camada com alta porosidade e sob tração, a trinca atravessou toda a camada mostrando que o mecanismo de tenacificação não foi suficiente para pará-la

durante este trajeto. Entretanto, contribuiu para a redução da energia de propagação até o ponto que a propagação cessou próximo à interface. A Figura 55 mostra micrografias de indentações feitas em regiões próximas as camadas de reforço para os compósitos com camada de Y-PSZ produzida por *spin coating*.

Figura 55 - Microindentações realizadas nas regiões próximas as camadas de reforço dos compósitos. A parte mais escura é o ZTA e a parte mais clara a zircônia. As imagens remetem aos compósitos com camada de zircônia produzida por tape casting.





Fonte: Autor.

As micrografias 2 e 5 mostram casos em que o crescimento de trinca foi interrompido na camada de Y-PSZ próximo à interface, o que indica que o mecanismo de tenacificação atua juntamente com as tensões que envolvem a interface. O caso 6 em especial mostra a trinca interrompida com um tamanho bem menor que as outras trincas da indentação, mostrando o mecanismo de tenacificação agindo fortemente de forma a reter a propagação da trinca. As trincas nos compósitos 1, 3 e 4 ultrapassaram a camada de zircônia e continuaram a se propagar no ZTA. Em razão da dificuldade de posicionar o vértice da indentação exatamente no meio da camada de zircônia, não foram feitos testes para avaliar o surgimento e propagação da trinca no eixo y como os feitos na para os compósitos com camada de reforço produzida por *tape casting*.

Diante do que foi exposto pode-se resumir a discussão nos seguintes pontos:

- As suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico, típico de suspensões de *tape casting*. A viscosidade da suspensão 70A foi consideravelmente maior que a das suspensões 100A e 95A, fato atribuído ao maior teor de sólidos em massa e à maior quantidade de aditivos. A suspensão 70A também apresentou algumas pequenas bolhas retidas mesmo após o repouso, decorrentes da maior viscosidade que fez com que a eliminação das mesmas fosse mais difícil.

- O processamento dos laminados 100A, 95A e 70A via *tape casting*, com posterior laminação e sinterização, foi possível e se apresentou como rota adequada para produção dos mesmos, produzindo peças finas com grande área superficial.
- As micrografias da superfície revelaram uma microestrutura densa, mas com a presença de pequenos poros provenientes do processamento. Em ambos os ZTAs, a zircônia está bem dispersa na matriz, corroborando o método de dispersão das partículas na suspensão.
- A presença de 5 vol% de Y-PSZ contribuiu para o refino dos grãos de alumina. O ZTA com 30 vol% de Y-PSZ apresentou grãos de alumina ainda menores com pontos de formação de núcleos de zircônia.
- A zircônia adicionada em 5 vol% contribuiu para uma maior densificação do compósito devido a sua ocupação nos interstícios dos grãos de alumina. Entretanto, quando a zircônia é adicionada em 30 vol%, ela ocupa não só esses vazios, mas também mais regiões formando aglomerados.
- A maior quantidade de zircônia no ZTA induz uma maior retração na peça. Tal comportamento se relaciona a maior quantidade de aditivos que, depois de eliminados, induzem maior retração da peça.
- A difração de raios-x mostrou que os materiais são em sua totalidade cristalinos. Confirmou a presença de alumina α e zircônia tetragonal e monoclinica.
- O módulo de elasticidade da diminui e a dureza Vickers aumenta com a adição de zircônia.
- A tenacidade à fratura tende a aumentar com a adição de zircônia. Y-PSZ adicionada em 5 vol% não influencia na tenacidade a fratura. Entretanto, quando adicionada em 30 vol%, os mecanismos de tenacificação por transformação de fase dificultam a propagação da trinca. Além disso, outros mecanismos podem estar envolvidos

como o microtrincamento e indução de tensão residual compressiva sobre as partículas de alumina.

- O refino de grão de alumina aumentou a resistência mecânica e a confiabilidade do material. Com a adição de 30 vol% de zircônia, obteve-se o maior valor de resistência mecânica, que pode ser atribuído aos mecanismos de tenacificação atuantes nesse ZTA. Entretanto, acredita-se que defeitos superficiais críticos foram responsáveis por diminuir substancialmente o desempenho do ZTA, além de aumentar a dispersão de resultados apresentando um módulo de Weibull baixo.
- As análises de fratura mostraram que os materiais testados apresentam fratura frágil, com predominância de fratura intergranular. Verificou-se a presença de pequenos poros intergranulares. Delaminações foram observadas em alguns pontos do material. Ambos podem ter fragilizado o material, atuando como concentradores de tensão e facilitando a propagação da trinca. Entretanto, a delaminação pode aumentar a resistência mecânica atuando como um defletor de trinca.
- O aspecto das trincas mostra que a adição de 5 vol% de zircônia diminuiu tortuosidade do caminho da trinca em virtude da diminuição do tamanho de grão da alumina, com segmentos lineares menores e mais desvios. A adição de 30 vol% possui esse mesmo mecanismo; entretanto, no interior dos grãos de zircônia a trinca possui segmentos lineares, indicando que a deflexão da trinca se dá só em volta do grão, podendo haver microtrincamento. Quando a trinca adentra o grão de zircônia, ela não é defletida, apenas tem sua propagação dificultada pela transformação de fase.
- As suspensões de zircônia apresentaram comportamento pseudoplástico. Entretanto, para a suspensão 100ZR-SC a pseudoplasticidade é discreta em razão do seu menor teor de sólidos e menor quantidade de aditivos orgânicos.
- As técnicas de processamento (*tape casting* e *spin coating*) se mostram viáveis para a produção dos

laminados com a configuração desejada. Os mesmos apresentaram-se sem trincas e delaminações visuais, indicando que resistiram as tensões residuais internas.

- As camadas de Y-PSZ produzidas por *tape casting* foram 7-8 vezes maiores que as produzidas por *spin coating*; diante disso, a razão entre as camadas espessas e finas dos compósitos foram menores para as produzidas por *spin coating* comparadas às produzidas por *tape casting*.
- No compósito, as camadas de ZTA estão sob compressão e as de Y-PSZ sob tração. As tensões trativas são bem maiores comparadas às tensões compressivas, mostrando que elas são fortemente influenciadas pela espessura das camadas.
- O *software* trouxe informações próximas às calculadas pelas equações. Entretanto, as equações se referem a camada como um todo. O *software* mostrou que as tensões nas camadas não são homogêneas por todo o compósito, possuindo diferenças na região das bordas. Nelas, foram encontrados os maiores valores de compressão das camadas espessas, e os menores valores de tração nas camadas finas, o que implica e mudanças nos padrões de retração nesta área.
- O *software* não indicou variações de tensão próximas às interfaces das camadas, como poderia se esperar baseado em trabalhos já desenvolvidos.
- Os resultados de flexão mostraram que o ZTA 70A apresentou maior resistência média e confiabilidade que os ZTAs 95A, divergindo do que foi apresentado na primeira parte. Tal comportamento está relacionado à ausência de defeitos críticos na superfície que foram verificados na primeira parte, mas não na segunda parte. Dessa forma, os mecanismos de tenacificação melhoraram as propriedades mecânicas do ZTA 70A.
- Em geral, a fase de reforço aumentou a resistência mecânica e a confiabilidade do material. A razão disso são os mecanismos de tenacificação introduzidos pela

camada de zircônia e as tensões residuais de compressão das camadas de ZTA.

- A camada de reforço produzida por *tape casting* apresentou porosidade, enquanto a camada produzida por *spin coating* não. A isso atribui-se a maior resistência mecânica encontrada para os compósitos com camada de reforço produzida por *spin coating*, uma vez que por serem mais finas, a resistência mecânica deveria apresentar ser menor.
- A resistência mecânica dos compósitos com ZTA com 30 vol% de Y-PSZ foi maior comparada aos com 5 vol% de Y-PSZ, revelando que, além da camada reforço, a camada espessa também desempenha papel importante no aumento da resistência e tenacificação em virtude da presença dos mecanismos de tenacificação da zircônia.
- Micrografias das fraturas na seção longitudinal mostraram que compósitos de final TZ apresentaram pontos de deflexão da trinca por delaminação. Esses defeitos de processamento acabam atuando como um mecanismo de aumento de resistência. Observa-se que não há deflexão de trinca nas interfaces entre as camadas e nem por entre a camada de zircônia, mostrando que as interfaces estão fortemente ligadas e não há a presença de uma “camada fraca” que mude a trajetória da trinca. Vê-se também que o trajeto de propagação da trinca sofre mudanças de direção na camada de ZTA próximo as interfaces para os compósitos de final TZ, o que se atribui as maiores tensões compressivas existentes comparadas aos compósitos de final SZ.
- As indentações feitas próximas às camadas de reforço reafirmam a presença do mecanismo de tenacificação por transformação de fase nas camadas de zircônia e evidenciou a influência das interfaces no caminho da trinca. Observou-se que, ao se aplicar a carga, ocorre o trincamento e propagação da trinca se esta estiver orientada de forma perpendicular (eixo y) às tensões residuais trativas. Entretanto, não foi observado, sob

mesma carga, o surgimento de trincas na mesma orientação das tensões residuais trativas, o que indica que pode haver algum mecanismo se opondo ao surgimento da trinca, necessitando de uma maior energia para que ela ocorra.

- Os compósitos apresentaram defeitos como pontos de delaminação nas camadas ZTA e de má adesão das camadas de alumina e zircônia. Embora melhorias possam ser feitas no processamento, é difícil garantir que defeitos estejam completamente ausentes no compósito final.

5. CONCLUSÕES

Em geral, conclui-se que a presença da Y-PSZ na composição da camada espessa e na formação das camadas de reforço traz efeitos positivos sobre resistência mecânica e tenacidade à fratura do material em questão. A zircônia parcialmente estabilizada com ítria em alumina já é bastante usada na produção de compósitos particulados. Entretanto, usá-la em compósitos laminados como uma camada de reforço, sendo ela o material de maior CET, não é algo tão trivial pelo fato dela ficar sob tensões trativas após a sinterização.

Contudo, o trabalho mostrou que, mesmo sob tração, a Y-PSZ faz uso do seu mecanismo de tenacificação para tentar conter a propagação da trinca. Aliado a isso, o compósito reforça-se com as camadas espessas estando sob compressão que, além de dificultar a propagação da trinca pela tensão residual, podem gerar mecanismos de dispersão de energia como a bifurcação de trinca. Quando se considera o compósito final com camada espessa de composição 70A, em que também a zircônia age como agente tenacificador, tem-se aí 3 fatores agindo a favor de aumentar a resistência limite do material: tenacificação por mudança de fase da zircônia que compõe o ZTA, tensão compressiva na camada espessa de ZTA e tenacificação por mudança de fase da zircônia da camada fina.

Com o que foi apresentado pelo trabalho, o compósito 70SZ foi o que apresentou melhores propriedades mecânicas e seria o mais indicado para ser utilizado em produtos que requerem tais propriedades como aplicações estruturais, aeroespaciais, proteção balística e biomateriais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas modificações podem vir a agregar características desejáveis ao compósito, melhorando suas propriedades mecânicas e relação custo-benefício. Sugere-se o uso dos mesmos materiais (alumina e Y-PSZ) e da mesma configuração do compósito (camadas espessas de ZTA alternadas com camadas finas de Y-PSZ), no entanto, com a razão entre espessura da camada de ZTA e a espessura da camada de Y-PSZ ($R = t_{ZTA}/t_{Y-PSZ}$) reduzida, atingindo um valor igual ou menor que 1. Desse modo, as tensões trativas na zircônia reduzem e as tensões compressivas no ZTA aumentam proporcionalmente com as espessuras. No caso deste trabalho, essa ação se resume em reduzir a espessura camada de ZTA ou aumentar a espessura da camada de Y-PSZ.

Em se tratando dos compósitos de final TZ, seria interessante otimizar a suspensão de modo a aumentar o teor de sólidos e reduzir o teor de aditivos orgânicos utilizados na produção da camada de Y-PSZ por *tape casting* para que a porosidade excessiva reduza e a resistência do compósito aumente.

Outra ideia a ser aplicada, e que já foi desenvolvida em outros trabalhos, é utilizar a zircônia pura para produzir as camadas finas. Como ela sofre completa transformação para a fase monoclinica ao atingir a temperatura ambiente após a sinterização, há uma inversão dos papéis nas tensões térmicas residuais comparadas a esse trabalho: as camadas de zircônia retraem menos e ficam sob compressão e as camadas espessas de ZTA retraem mais, ficando sob tração. Essa configuração utiliza-se apenas das tensões residuais compressivas na camada de zircônia e da transformação de fase no ZTA para aumentar a resistência e a tenacidade à fratura do material. O que se busca nesses tipos de compósitos é um R alto de forma que as tensões trativas no ZTA tendam a zero e as tensões compressivas na camada de zircônia sejam maximizadas.

Sugere-se a realização de acabamentos superficiais, como retífica seguida de polimento, que possibilite remover os

defeitos críticos nessas regiões. Com isso, os valores de resistência mecânica obtidos podem ser maiores, como já foi investigado. No caso de compósitos dessa dimensão, é necessário que sejam usados equipamentos específicos para que as amostras não se danifiquem e haja cuidado durante o procedimento.

Por fim, cita-se a necessidade de realizar medições de tenacidade à fratura para os compósitos finais. Sintetizando as sugestões para trabalhos futuros:

- Otimizar a suspensão 100ZR-TC a fim de reduzir a porosidade observada, e analisar o comportamento mecânico do compósito com esta camada otimizada.
- Diminuir o valor de R para 1 ou deixar a camada de Y-PSZ mais espessa que a camada de ZTA (R menor que 1).
- Trocar o tipo de zircônia utilizado na camada fina, modificando de tetragonal metaestável para zircônia pura.
- Fazer amostras com acabamento superficial com intuito de aumentar a resistência mecânica.
- Medir tenacidade à fratura dos compósitos.
- No âmbito de explorar áreas inovadoras, seria interessante utilizar fundamentos da nanotecnologia para desenvolver nanocompósitos, avaliando como estruturas dessa magnitude interagem e influenciam no desempenho mecânico. Isso é algo a ser explorado, e pode vir a ser tema de um futuro doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ N.P. Bansal, *Handbook of ceramic composites*. Springer Science & Business Media, 2006.
- ² C. Harper, *Handbook of ceramics glasses, and diamonds*. McGraw Hill Professional, 2001.
- ³ P. Reynaud, A. Dalmaz, C. Tallaron, D. Rouby, and G. Fantozzi, “Apparent stiffening of ceramic-matrix composites induced by cyclic fatigue,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** [13] 1827–1833 (1998).
- ⁴ E. Volkmann, M.D. Barros, K. Tushtev, W.E.C. Pritzkow, D. Koch, J. Göring, C. Wilhelmi, G. Grathwohl, *et al.*, “Influence of the matrix composition and the processing conditions on the grain size evolution of Nextel 610 fibers in ceramic matrix composites after heat treatment,” *Adv. Eng. Mater.*, **17** [5] 610–614 (2015).
- ⁵ J. Wang and R. Stevens, “Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics,” *J. Mater. Sci.*, **24** [10] 3421–3440 (1989).
- ⁶ A.H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, and R. Torrecillas, “Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses,” *Biomaterials*, **23** [3] 937–945 (2002).
- ⁷ G. Orange, G. Fantozzi, P. Homerin, F. Thevenot, A. Leriche, and F. Cambier, “Thermomechanical properties of zirconia toughened alumina materials: effect of microstructure and temperature on toughening mechanisms;” in *Zirconia 86*. 1986.
- ⁸ M. Jiménez-Melendo, C. Clauss, A. Domínguez-Rodríguez, G. de Portu, E. Roncari, and P. Pinasco, “High temperature plastic deformation of multilayered YTZP/ZTA composites obtained by tape casting,” *Acta Mater.*, **46** [11] 3995–4004 (1998).

- ⁹ A.J. Sánchez-Herencia, J. Gurauskis, and C. Baudín, "Processing of Al₂O₃/Y-TZP laminates from water-based cast tapes," *Compos. Part B Eng.*, **37** [6] 499–508 (2006).
- ¹⁰ W.J. Clegg, K. Kendall, N.M. Alford, T.W. Button, and J.D. Birchall, "A simple way to make tough ceramics," *Nature*, **347** [6292] 455–457 (1990).
- ¹¹ J. Ma, H. Wang, L. Weng, and G.E.B. Tan, "Effect of porous interlayers on crack deflection in ceramic laminates," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [5] 825–831 (2004).
- ¹² S. Bueno and C. Baudín, "Design and processing of a ceramic laminate with high toughness and strong interfaces," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **40** [2] 137–143 (2009).
- ¹³ B. Ferrari, A. Bartret, and C. Baudín, "Sandwich materials formed by thick alumina tapes and thin-layered alumina–aluminium titanate structures shaped by EPD," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** [6] 1083–1092 (2009).
- ¹⁴ S. Bueno, R. Moreno, and C. Baudín, "Design and processing of Al₂O₃–Al₂TiO₅ layered structures," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** [6] 847–856 (2005).
- ¹⁵ J. Gurauskis, A.J. Sánchez-Herencia, and C. Baudín, "Alumina–zirconia layered ceramics fabricated by stacking water processed green ceramic tapes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** [2–3] 1389–1394 (2007).
- ¹⁶ J.S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, Second Edi. John Wiley & Sons, Inc. (US), 1995.
- ¹⁷ R. Riedel and I.-W. Chen, *Ceramics Science and Technology - Volume 2: Properties*. John Wiley & Sons, 2011.
- ¹⁸ T.M. Amadio, "Produção de compósitos de matriz cerâmica de alumina a partir de colagem de fitas em meio aquoso;" Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa

Catarina, 2012.

- 19 J. Black and G. Hastings, *Handbook of biomaterial properties*. Springer Science & Business Media, 2013.
- 20 W. Acchar and A.M. Segadães, “Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **27** [2] 427–430 (2009).
- 21 R.L. Lehman, “Overview of ceramic design and process engineering,” *Eng. Mater. Handb.*, **4** 29–37 (1991).
- 22 E.B. Silva Filho, M.C.M. Alves, and M. Da Motta, “Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas,” *Rev. Matéria*, **12** [2] 322–338 (2007).
- 23 A.J. Feighery and J.T.S. Irvine, “Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilised zirconia,” *Solid State Ionics*, **121** [1] 209–216 (1999).
- 24 M.C.C.S.B. De Moraes, “Microestrutura E Propriedades Mecânicas De Compósitos Alumina-Zircônia Para Próteses Dentárias;” Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. (2004)
- 25 R. Stevens, *Zirconia and Zirconia Ceramics, Written for Magnesium Elektron by*. Magnesium Elektron, 1986.
- 26 A.P.A. Oliveria and M.L. Torem, “Produção de pós de zircônia por precipitação,” *Metal. Mater.*, **11** [5] 702–708 (1995).
- 27 T. Boehm, “Ceramic dies for hot extrusion of NF metals,” *Tube Int.*, **15** 35–38 (1996).
- 28 A. Navrotsky, “Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations,” *J. Mater. Chem.*, **15** 1883–1890 (2005).

- 29 A. Senthil Kumar, A. Raja Durai, and T. Sornakumar, "Yttria ceramics: Cutting tool application," *Mater. Lett.*, **58** [11] 1808–1810 (2004).
- 30 S.L. Mineiro, "Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas;" Tese de Doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. (2008).
- 31 J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, and D.R. Clarke, "The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [9] 1901–1920 (2009).
- 32 R.C. Garvie, "Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal - Part 2 In the presence of an applied stress," *J. Mater. Sci.*, **20** [10] 3479–3486 (1985).
- 33 D. B. Marshall, A.G. Evans and M. Drory, "*Transformation Toughening in Ceramics*" Fracture Mechanics of Ceramics, 6, 289-307, (1983).
- 34 C.J. Norman and S.L. Jones, "Questions on the Formation & Transformation of Zirconium Oxide," *São Paulo*, (2001).
- 35 S.R. Jansen, A.J.A. Winnubst, Y.J. He, H. Verweij, P.G.T. van der Varst, and G. de With, "Effects of grain size and ceria addition on ageing behaviour and tribological properties of Y-TZP ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 557–563 (1998).
- 36 E.C. Subbarao, "Grain size effects in advanced ceramics," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **113** 3–11 (1998).
- 37 Y. Shi, X. Huang, and D. Yan, "Toughening of hot-pressed ZrSiO₄ ceramics by addition of Y-TZP," *Mater. Lett.*, **35** [3–

- 4] 161–165 (1998).
- 38 W.K. Chang, A.A. Wang, and Y.H. Lee, “Oxygen-induced structural changes of zirconia by adding rare earth oxides with solid state method,” *J. Alloys Compd.*, **249** [1–2 pt 1] 251–255 (1997).
- 39 M. Hirano and H. Inada, “Fracture toughness, strength and Vickers hardness of yttria-ceria-doped tetragonal zirconia/alumina composites fabricated by hot isostatic pressing,” *J. Mater. Sci.*, **27** [13] 3511–3518 (1992).
- 40 P.F. Becher and M. V. Swain, “Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal Zirconia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [3] 493–502 (1992).
- 41 J.C. Bressiani and A.H.A. Bressiani, “Cerâmicas á base de zircônia,” *Inf. Int.*, **20** [41] 24–27 (1988).
- 42 A.H. Heuer, “Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [10] 689–698 (1987).
- 43 H.S. Shulman, M.J. Ryan, N.I. Baxter, and I.W.M. Brown, “Zirconia Toughened Alumina (ZTA) - Optimisation of the Toughening Mechanism,” *J. Australas. Ceram. Soc.*, **34** [2] 127–131 (1998).
- 44 P. Palmero, “Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders’ Synthesis Methods,” *Nanomaterials*, **5** [2] 656–696 (2015).
- 45 W.R. Canon, “Transformation toughened ceramics for structural applications,” *Torti, M.L., Treatise Mater. Sci. Technol.*, **29** [1] 195–225 (1989).
- 46 R.M. McMeeking and A.G. Evans, “Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [5] 242–246 (1982).

- 47 H. Ruf and A.G. Evans, "Toughening by Monoclinic Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [5] 328–332 (1983).
- 48 F.F. Lange, "Transformation Toughening: Part 1 - Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations," *J. Mater. Sci.*, **17** 225–234 (1982).
- 49 F.F. Lange, "Transformation toughening: Part 2 - Contribution to fracture toughness," *J. Mater. Sci.*, **17** [1] 235–239 (1982).
- 50 L.F. Justo, F.C.L. Mello, and T. Devezas, "Conjugados cerâmicos nos sistemas Al₂O₃-ZrO₂ e ZrO₂-CeO₂;" pp. 439–441 in *CBECIMAT*. 1990.
- 51 N. Claussen, "Fracture Toughness of Al₂O₃ with an Unstabilized ZrO₂ Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [1-2] 49–51 (1976).
- 52 R. Warren, *Ceramic-matrix composites*. Springer Science & Business Media, 1991.
- 53 K.K. Chawla, "Ceramic matrix composites;" pp. 212–251 in *Compos. Mater.* Springer, 1998.
- 54 R.J. Kerans and R.S. Hay, "Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** 2599–2632 (2002).
- 55 D.B. Miracle, "Metal matrix composites - From science to technological significance," *Compos. Sci. Technol.*, **65** [15–16 SPEC. ISS.] 2526–2540 (2005).
- 56 J. Kim and P.K. Liaw, "Tensile Fracture Behavior of Nicalon/SiC Composites," *Metall. Mater. Trans. A*, **38** [13] 2203–2213 (2007).
- 57 C.J. Armani, M.B. Ruggles-Wrenn, G.E. Fair, and R.S. Hay,

- “Creep of Nextel™ 610 Fiber at 1100°C in Air and in Steam,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **10** [2] 276–284 (2013).
- 58 F.F. Lange, “Transformation toughening: Part 4 – Fabrication fracture toughness and strength of Al₂O₃- ZrO₂ composites,” *J. Mater. Sci.*, **17** 247–254 (1982).
- 59 S. Hori, M. Yoshimura, and S. Somiya, “Strength-Toughness Relations in Sintered and Isostatically Hot-Pressed ZrO₂-Toughened Al₂O₃,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [3] 169–172 (1986).
- 60 D. Casellas, I. Ràfols, L. Llanes, and M. Anglada, “Fracture toughness of zirconia-alumina composites,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **17** [1] 11–20 (1999).
- 61 G. Gregori, W. Burger, and V. Sergio, “Piezo-spectroscopic analysis of the residual stresses in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation,” *Mater. Sci. Eng. A*, **271** [1] 401–406 (1999).
- 62 S.M. Kurtz, S. Kocagöz, C. Arnholt, R. Huet, M. Ueno, and W.L. Walter, “Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **31** 107–116 (2014).
- 63 J.F. Bartolomé, G. Bruno, and A.H. DeAza, “Neutron diffraction residual stress analysis of zirconia toughened alumina (ZTA) composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** [9] 1809–1814 (2008).
- 64 N. Mandal, B. Doloi, B. Mondal, and R. Das, “Optimization of flank wear using Zirconia Toughened Alumina (ZTA) cutting tool: Taguchi method and Regression analysis,” *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, **44** [10] 2149–2155 (2011).
- 65 R. V. Camerini, R.B. de Souza, R.I. Rodrigues, C.S.

- Camerini, N.M. Balzaretto, and A.S. Pereira, “Proteção contra o desgaste - Por que usar materiais cerâmicos?,” *Cerâmica Ind.*, **18** [3] 42–46 (2014).
- 66 M.P. Rao, A.J. Sánchez-Herencia, G.E. Beltz, R.M. McMeeking, and F.F. Lange, “Laminar ceramics that exhibit a threshold strength,” *Science (80-.)*, **286** [5437] 102–105 (1999).
- 67 G.D. Quinn, C. Melandri, and G. De Portu, “Edge chipping resistance of alumina/zirconia laminates,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** [7] 2283–2291 (2013).
- 68 J.X. Zhang, D.L. Jiang, S.Y. Qin, and Z.R. Huang, “Fracture behavior of laminated SiC composites,” *Ceram. Int.*, **30** [5] 697–703 (2004).
- 69 D. Kuo and W.M. Kriven, “A Strong and Damage-Tolerant Oxide Laminate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [9] 2421–2424 (1997).
- 70 V. Moreno, D. Hotza, P. Greil, and N. Travitzky, “Dense YSZ Laminates Obtained by Aqueous Tape Casting and Calendering,” *Adv. Eng. Mater.*, [10] (2013).
- 71 A.J. Sánchez-Herencia, “Water Based Colloidal Processing of Ceramic Laminates,” *Key Eng. Mater.*, **333** 39–48 (2007).
- 72 D.B. Marshall, J.J. Ratto, and F.F. Lange, “Enhanced Fracture Toughness in Layered Microcomposites of Ce-ZrO₂ and Al₂O₃,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [12] 2979–2987 (1991).
- 73 M. Jiménez-Melendo, F. Gutiérrez-Mora, and A. Domínguez-Rodríguez, “Effect of Layer Interfaces on the High- Temperature Mechanical Properties of Alumina / Zirconia Laminate Composites,” *Acta Mater.*, **48** [18] 4715–4720 (2000).

- 74 R. Bermejo, Y. Torres, A.J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, M. Anglada, and L. Llanes, “Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios,” *Acta Mater.*, **54** [18] 4745–4757 (2006).
- 75 H. Hadraba, J. Klimes, and K. MacA, “Crack propagation in layered Al₂O₃/ZrO₂ composites prepared by electrophoretic deposition,” *J. Mater. Sci.*, **42** [15] 6404–6411 (2007).
- 76 Z. Chlup, H. Hadraba, L. Slabáková, D. Drdlík, and I. Dlouhý, “Fracture behaviour of alumina and zirconia thin layered laminate,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** [9] 2057–2061 (2012).
- 77 I. Nicolaidis, J. Gurauskis, C. Baudín, R. Moreno, and A.J. Sánchez-Herencia, “Forming of Ceramic Laminates Comprising Thin Layers of a Few Particles,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [7] 2124–2129 (2008).
- 78 B. Ferrari, S. Bueno, and C. Baudín, “Consolidation of flaw-tolerant layered structures by the insertion of reactive layers,” *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, **48** [5] 261–266 (2009).
- 79 W. Zhu and G. Pezzotti, “Spatially resolved stress analysis in Al₂O₃/3Y-TZP multilayered composite using confocal fluorescence spectroscopy,” *Appl Spectrosc.*, **59** [8] 1042–1048 (2005).
- 80 A.A. Griffith, “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character*, **221** 163–198 (1921).
- 81 M. Oechsner, C. Hillman, and F.F. Lange, “Crack bifurcation in laminar ceramic composites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [7] 1834–1838 (1996).
- 82 A.J. Sánchez-Herencia, C. Pascual, J. He, and F.F. Lange, “ZrO₂/ZrO₂ layered composites for crack bifurcation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [6] 1512–1518 (1999).

- 83 A.J. Sánchez-Herencia, L. James, and F.F. Lange, “Bifurcation in alumina plates produced by a phase transformation in central, alumina/zirconia thin layers,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** [9] 1297–1300 (2000).
- 84 M.P. Rao and F.F. Lange, “Factors affecting threshold strength in laminar ceramics containing thin compressive layers,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [5] 1222–1228 (2002).
- 85 H. Moon, M.G. Pontin, and F.F. Lange, “Crack interactions in laminar ceramics that exhibit a threshold strength,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [9] 1694–1700 (2004).
- 86 R. Bermejo, J. Pascual, T. Lube, and R. Danzer, “Optimal strength and toughness of Al₂O₃–ZrO₂ laminates designed with external or internal compressive layers,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** [8] 1575–1583 (2008).
- 87 H. Tomaszewski, “Residual stresses in layered ceramic composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** [6–7] 1329–1331 (1999).
- 88 L. Náhlík, L. Sestáková, P. Hutar, and R. Bermejo, “Prediction of crack propagation in layered ceramics with strong interfaces,” *Eng. Fract. Mech.*, **77** [11] 2192–2199 (2010).
- 89 M.G. Pontin and F.F. Lange, “Crack Bifurcation at the Surface of Laminar Ceramics That Exhibit a Threshold Strength,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [5] 1315–1317 (2005).
- 90 M. Lugovy, N. Orlovskaya, V. Slyunyayev, G. Gogotsi, J. Kübler, and A.J. Sánchez-Herencia, “Crack bifurcation features in laminar specimens with fixed total thickness,” *Compos. Sci. Technol.*, **62** [6] 819–830 (2002).
- 91 G. de Portu, L. Micele, D. Prandstraller, G. Palombarini, and G. Pezzotti, “Abrasive wear in ceramic laminated

- composites,” *Wear*, **260** [9–10] 1104–1111 (2006).
- ⁹² R. V. Camerini, “Desenvolvimento de compósitos cerâmicos laminares à base de alumina e zircônia”. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (2013).
- ⁹³ C. Hillman, Z. Suo, and F.F. Lange, “Cracking of laminates subjected to biaxial tensile stresses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** 160 (1996).
- ⁹⁴ R. Bermejo, Y. Torres, C. Baudín, A.J. Sánchez-Herencia, J. Pascual, M. Anglada, and L. Llanes, “Threshold strength evaluation on an Al₂O₃–ZrO₂ multilayered system,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** [2–3] 1443–1448 (2007).
- ⁹⁵ M.G. Pontin, M.P. Rao, A.J. Sánchez-Herencia, and F.F. Lange, “Laminar Ceramics Utilizing the Zirconia Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation to Obtain a Threshold Strength,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [12] 3041–3048 (2002).
- ⁹⁶ T. Chartier, D. Merle, and J.L. Besson, “Laminar ceramic composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** [2] 101–107 (1995).
- ⁹⁷ T. Chartier and T. Rouxel, “Tape-cast alumina-zirconia laminates: Processing and mechanical properties,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** [2–3] 299–308 (1997).
- ⁹⁸ Y. Chang, R. Bermejo, O. Ševeček, and G.L. Messing, “Design of alumina-zirconia composites with spatially tailored strength and toughness,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35** [2] 631–640 (2015).
- ⁹⁹ F. Snijkers, A. de Wilde, S. Mullens, and J. Luyten, “Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [6] 1107–1110 (2004).
- ¹⁰⁰ B. Bitterlich, C. Lutz, and A. Roosen, “Rheological

characterization of water-based slurries for the tape casting process,” *Ceram. Int.*, **28** [6] 675–683 (2002).

- 101 M.G. Pontin, F.F. Lange, A.J. Sánchez-Herencia, and R. Moreno, “Effect of unfired tape porosity on surface film formation by dip coating,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [10] 2945–2948 (2005).
- 102 M.P. Rao, J. Rodel, and F.F. Lange, “Residual stress induced R-curves in laminar ceramics that exhibit a threshold strength,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** 2722–2724 (2001).
- 103 A.J. Sánchez-Herencia and C. Baudín, “Ceramic laminates with tailored residual stresses,” *Bol. la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, **48** [6] 273–278 (2009).
- 104 P.L. Rachadel, “Selantes vitrocerâmicos para células a combustível de óxido sólido,” Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. (2010).
- 105 R.E. Mistler and E.R. Twiname, *Tape Casting: Theory and Practice*. 2000.
- 106 D. Hotza, “Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas,” *Cerâmica*, **43** 159–166 (1997).
- 107 R. Riedel and I.-W. Chen, *Ceramics Science and Technology - Volume 3: Synthesis and Processing*. John Wiley & Sons, 2011.
- 108 D. Hotza and P. Greil, “Review: aqueous tape casting of ceramic powders,” *Mater. Sci. Eng. A*, **202** [1–2] 206–217 (1995).
- 109 R. Greenwood, E. Roncari, and C. Galassi, “Preparation of Concentrated Aqueous Alumina Suspensions; for Tape Casting,” **17** (1997).
- 110 B.A. Horri, P. Ranganathan, C. Selomulya, and H. Wang, “A

- new empirical viscosity model for ceramic suspensions,” *Chem. Eng. Sci.*, **66** [12] 2798–2806 (2011).
- 111 R. Moreno, *Reología de Suspensiones Cerámicas*. Madrid, 2005.
- 112 F. Iskandar, “Nanoparticle processing for optical applications - A review,” *Adv. Powder Technol.*, **20** [4] 283–292 (2009).
- 113 L.E. Scriven, “Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating,” *MRS Proc.*, **121** (1988).
- 114 R. Hui, Z. Wang, S. Yick, R. Maric, and D. Ghosh, *Fabrication of ceramic films for solid oxide fuel cells via slurry spin coating technique*. 2007.
- 115 N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review,” *Indian J. Phys.*, **83** [4] 493–502 (2009).
- 116 L.T. Corporation, *Spin Coater: What is spin coating?* Disponible em: <http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>
- 117 Almatís GmbH, *Global Product Data: CT 3000 LS SG*. 2016. Disponible em: http://www.almatis.com/media/4017/gp-rcp_024_ct3000ls_sg_0812.pdf
- 118 Tosoh Corporation, *TZ-3YB-E*. 2016. Disponible em: <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>
- 119 V. Moreno, R.M. Bernardino, and D. Hotza, “Mechanical Behavior of Yttria-Stabilized Zirconia Aqueous Cast Tapes and Laminates,” *J. Ceram.*, **2014** (2014).
- 120 V. Moreno, “Solid Oxide Fuel Cells Processed by Aqueous

Tape Casting and Constrained Calendering;” Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

- ¹²¹ E.C. for Standardization, EN 623-2: Advanced technical ceramics - Monolithic ceramics - General and textural properties - Part 2: Determination of density and porosity; 1993.
- ¹²² K. Strecker, C.A. Silva, and T.H. Panzera, “Fabricação e caracterização de compósitos a base de cimento com incorporação de poliestireno expandido (isopor),” **60** 310–315 (2014).
- ¹²³ ASTM International, ASTM E1876-15: Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration; 2015.
- ¹²⁴ ATCP Engenharia Física, “Sonelastic - Manual de Instalação e Operação,” **55** [16] (2015).
- ¹²⁵ E.C. for Standardization, EN 843-4: Advanced technical ceramics - Monolithic ceramics - Mechanical properties at room temperature - Part 4: Vickers, Knoop and Rockwell superficial hardness; 1994.
- ¹²⁶ C. Materials, *Class G15*. Disponível em: <http://cienciamaterials.wikifoundry.com/page/Class+G15>
- ¹²⁷ ASTM International, ASTM C1325-99: Standard Specification for Non-Asbestos Fiber-Mat Reinforced Cement Interior Substrate Sheets; 1999.
- ¹²⁸ J. Wang, J. Gong, and Z. Guan, “Variation in the indentation toughness of silicon nitride,” **57** [December] 643–646 (2002).
- ¹²⁹ K. Niihara, R. Morena, and D.P.H. Hasselman, “Evaluation of K_{Ic} of Brittle Solids By the Indentation Method With Low Crack To Indent Ratios,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **1** 13–16

(1982).

- 130 A. Nastic, A. Merati, M. Bielawski, M. Bolduc, O. Fakolujo, and M. Nganbe, “Instrumented and Vickers Indentation for the Characterization of Stiffness, Hardness and Toughness of Zirconia Toughened Al₂O₃ and SiC Armor,” *J. Mater. Sci. Technol.*, **31** [8] 773–783 (2015).
- 131 E.C. for Standardization, EN 658-3: Advanced technical ceramics - Mechanical properties of ceramic composites at room temperature - Part 3: Determination of flexural strength; 2002.
- 132 D. Richerson, D.W. Richerson, and W.E. Lee, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. CRC press, 2005.
- 133 E.C. for Standardization, EN 843-5: Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 5: Statistical analysis; 2006.
- 134 J.M. Arenas, J.J. Narbón, and C. Alía, “Optimum adhesive thickness in structural adhesives joints using statistical techniques based on Weibull distribution,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, **30** [3] 160–165 (2010).
- 135 W.H. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, and P.S. Kuo, “Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** [16] 2827–2833 (2002).
- 136 L.H.P. Teixeira, C. Santos, J.K.M.F. Daguano, M.H. Koizumi, and C.N. Elias, “Sinterização e propriedades mecânicas do compósito Y-TZP/Al₂O₃,” *Cerâmica*, **53** 227–233 (2007).
- 137 D. Tang, H.B. Lim, K.J. Lee, C.H. Lee, and W.S. Cho, “Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants,” *Ceram. Int.*, **38** [3] 2429–2436 (2012).

- ¹³⁸ D. Casellas, M.M. Nagl, L. Llanes, and M. Anglada, "Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: Microstructural coarsening effects," *J. Mater. Process. Technol.*, **143–144** [1] 148–152 (2003).
- ¹³⁹ M.C.C.S. Moraes, C.N. Elias, J. Duailibi Filho, and L.G. de Oliveira, "Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments," *Mater. Res.*, **7** [4] 643–649 (2004).
- ¹⁴⁰ R.M. Spriggs and T. Vasilos, "Effect of grain size on transverse bend strength of alumina and magnesia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [5] 224–228 (1963).