

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ALISON FERNANDO STOCCO

**ESTUDO COMPARATIVO DAS TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO E DO  
COMPORTAMENTO DE FRATURA DE COMPÓSITOS CERÂMICOS  
MULTICAMADAS À BASE DE ALUMINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2021

ALISON FERNANDO STOCCO

**ESTUDO COMPARATIVO DAS TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO E DO  
COMPORTAMENTO DE FRATURA DE COMPÓSITOS CERÂMICOS  
MULTICAMADAS À BASE DE ALUMINA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Engenharia de Materiais do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – DAEMA – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Raphael Euclides Prestes Salem

LONDRINA

2021



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

ALISON FERNANDO STOCCO

### ESTUDO COMPARATIVO DAS TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO E DO COMPORTAMENTO DE FRATURA DE COMPÓSITOS CERÂMICOS MULTICAMADAS À BASE DE ALUMINA

Trabalho de conclusão de curso apresentado em 03 de maio de 2021 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Luiz Eduardo de Carvalho  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof. Dr. Raphael Euclides Prestes Salem - Orientador  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Midori Higa  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

## AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por me dar a força que precisei para encarar essa etapa da minha vida.

A minha família e ao meu irmão, por me dar todo o suporte que precisei, de modo que pude entregar um grande foco e empenho durante a graduação, certo de que eles estariam lá para o que vier.

Ao meu orientador, Raphael Salem, por toda a ajuda fornecida, especialmente ao me motivar, e pelo comprometimento durante esse período, responsável por uma enorme contribuição para o meu aprendizado profissional e pessoal.

Aos meus amigos e colegas de curso que estiveram comigo nos últimos anos, mas que estão distantes neste momento de pandemia, agradeço o apoio mútuo, os momentos de distração, e gostaria de dizer que sinto saudades enquanto escrevo.

A todos os meus professores, por contribuírem com meu crescimento acadêmico e profissional em busca do sonho de ser engenheiro.

A UTFPR *Câmpus* Londrina, por toda a estrutura usufruída durante a graduação.

A todos que contribuíram de alguma forma, muitíssimo obrigado!

## RESUMO

STOCCO, A. F. **Estudo Comparativo das técnicas de fabricação e do comportamento de fratura de compósitos cerâmicos multicamadas à base de alumina**. 2021. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021.

A alumina é um material cerâmico com propriedades interessantes, possuindo elevada dureza, boa resistência ao desgaste, boa resistência à compressão e estabilidade química em altas temperaturas, o que levou à sua aplicação em placas refratárias de fornos, isolantes térmicos, componentes eletrônicos e próteses para aplicações biomédicas, entre outros componentes. Porém, sua fragilidade inerente se torna um fator limitante para aplicações avançadas de engenharia, como nas indústrias aeroespacial, de biomateriais e nuclear. Nesse sentido, uma alternativa para contornar essa questão e melhorar a confiabilidade dos materiais cerâmicos é a construção de compósitos cerâmicos multicamadas (CCMs). Com objetivo de analisar o comportamento de fratura dos CCMs à base de alumina, foram estudados, a partir de uma revisão bibliográfica sobre o tema, a influência da composição, dos principais métodos de fabricação, e da quantidade, localização e espessura das camadas que compõem estes materiais. Este estudo procurou apontar as estratégias mais promissoras para se fabricar compósitos cerâmicos de alumina capazes de absorver maiores valores de energia durante a fratura do que os monólitos de alumina. A presença de interfaces internas, separando as camadas, aumenta a distância percorrida pelas trincas que se propagam no material, por meio dos mecanismos de deflexão e bifurcação de trincas, além de delaminação. Os CCMs podem ser classificados em dois grupos. Aqueles com interface fraca entregam um ganho significativo de ductilidade, devido principalmente ao efeito da delaminação entre as camadas. Os CCMs de interface forte, por sua vez, são construídos de modo que as tensões residuais promovam o aumento da resistência à propagação de trincas. Em ambos os grupos, o controle da espessura das camadas é essencial para garantir os efeitos desejados. A presença de tensão residual de compressão em algumas camadas é capaz de frear o avanço da falha, exigindo aumento da tensão imposta para dar continuidade no processo de fratura. Esse fenômeno promove o efeito do limiar de resistência, que corresponde a um valor de tensão ao qual o material não falha sob tensões menores, independentemente do tamanho original do defeito. Esta característica, aliada à promoção de falhas não-catastróficas, permite que o material seja aplicado com maior confiabilidade em aplicações industriais de alta tecnologia, como em componentes estruturais, balísticos, térmicos e em ferramentas de corte. O estudo do comportamento de fratura dos CCMs à base de alumina indicou tendência de ganho de tenacidade a fratura e ductilidade destes materiais se comparado ao monólito de alumina.

**Palavras-chave:** interface; razão de espessura; delaminação; tensão residual; energia de fratura.

## ABSTRACT

STOCCO, A. F. **Comparative study of manufacturing techniques and fracture behavior of alumina-based multilayer ceramic composites**. 2021. 55 p. Course Conclusion Work. (Undergraduate in Materials Engineering) – Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2021.

Alumina is a ceramic material with interesting properties, having high hardness, good wear strength, good compressive strength and chemical stability at high temperatures, which led to its application in refractory plates in furnaces, thermal insulators, electronic components and prostheses for biomedical applications, among other components. However, its inherent brittleness becomes a limiting factor for advanced engineering applications, such as in the aerospace, biomaterials and nuclear industries. In this sense, an alternative to circumvent this issue and improve the reliability of ceramic materials is the construction of multilayer ceramic composites (CCMs). In order to analyze the fracture behavior of alumina-based CCMs, the influence of the composition, the main manufacturing methods, and the quantity, location and thickness of the layers that compose these materials were studied, based on a bibliographic review on the topic. This study sought to point out the most promising strategies for manufacturing ceramic alumina composites capable of absorbing higher values of fracture energy than alumina monoliths. The presence of internal interfaces separating the layers increases the distance coursed by the cracks that propagate in the material, through the mechanisms of deflection and bifurcation of cracks, in addition to delamination. The CCMs can be classified into two groups. Those with a weak interface deliver a significant gain in ductility, mainly due to the effect of delamination between the layers. The CCMs with a strong interface are built in such a way that residual stresses promote increased resistance to crack propagation. In both groups, controlling the thickness of the layers is essential to ensure the desired effects. The presence of residual compressive stress in some layers is capable of stopping the progress of the failure, requiring an increase in the imposed stress to continue the fracture process. This phenomenon promotes the effect of the threshold strength, which corresponds to a stress value at which the material does not fail under smaller stresses, regardless of the original size of the defect. This feature, combined with the promotion of non-catastrophic failures, allows the material to be applied with greater reliability in high-tech industrial applications, such as structural, ballistic, thermal components and cutting tools. The study of the fracture behavior of the CCMs based on alumina indicated a tendency to increase the fracture toughness and ductility of these materials when compared to the alumina monolith.

**Keywords:** interface; thickness ratio; delamination; residual stress; fracture energy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura atômica da $\alpha$ -alumina .....	15
Figura 2 – Fluxograma simplificado do processamento de CCM .....	18
Figura 3 – Esquema de um moinho de bolas .....	20
Figura 4 – Esquema do processo de colagem de fitas cerâmicas .....	21
Figura 5 – Esquema do processo de deposição eletroforética.....	23
Figura 6 – Esquema do processo de prensagem uniaxial.....	24
Figura 7 – Esquema da prensagem isostática .....	25
Figura 8 – Sinterização (a) com fase líquida e (b) sinterização no estado sólido...	26
Figura 9 – (a) densificação seguida do crescimento de grão e (b) coalescimento de partículas.....	26
Figura 10 – Representação de mecanismos de difusão atômica .....	27
Figura 11 – Esquema do ensaio de flexão de três pontos .....	29
Figura 12 – (a) deflexão, a 650 °C, e (b) bifurcação, a 800°C, de trincas ao atingir camada compressiva em compósito multicamadas constituído de alumina-zircônia ..	33
.....	
Figura 13 – MEV de uma superfície de fratura de um compósito multicamadas de alumina e alumina/mulita, onde a superfície superior era a face tênsil da amostra	33
Figura 14 – Fluxograma do procedimento metodológico realizado .....	35
Figura 15 – CCM alumina-zircônia: (a) superfície de fratura e (b) origem da fratura ..	37
.....	
Figura 16 – Curva de tensão-deslocamento da trinca no ensaio de flexão de 3 pontos .....	38
.....	
Figura 17 – Delaminação ocorrida na interface entre camadas .....	40
Figura 18 – Tensão residual estimada no CCM .....	42
Figura 19 – MEV da interface entre as camadas de um CCM alumina (região inferior)/ATZ (região superior) .....	43
Figura 20 – Influência da razão de espessura na resistência à propagação da trinca .....	46
.....	
Figura 21 – Sequência de empilhamento.....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de CET para algumas cerâmicas .....	41
--	----



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATZ	Alumina-Zircônia Tetragonal
AMZ	Alumina-Zircônia Monoclínica
CCM	Compósito Cerâmico Multicamada
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO	Óxido de Magnésio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivo Geral	12
1.1.2	Objetivos Específicos	12
1.2	JUSTIFICATIVA	12
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>14</b>
2.1	CERÂMICAS AVANÇADAS	14
2.2	ÓXIDO DE ALUMÍNIO	14
2.3	MATERIAIS CERÂMICOS MULTICAMADAS	15
2.3.1	Compósitos Cerâmicos com Interfaces Fracas	16
2.3.2	Compósitos Cerâmicos com Interfaces Fortes	17
2.4	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS MULTICAMADAS	18
2.4.1	Suspensões Cerâmicas	18
2.4.2	Moagem de Bolas	19
2.4.3	Colagem de Fitas	20
2.4.4	Colagem de Barbotina Sequencial	22
2.4.5	Deposição Eletroforética	22
2.4.6	Conformação	23
2.4.7	Sinterização no Estado Sólido	25
2.5	PROPRIEDADES DE FRATURA	28
2.5.1	Resistência a flexão	29
2.5.2	Dureza	30
2.5.3	Tenacidade a fratura	30
2.6	MECANISMOS DE MODIFICAÇÃO DE COMPORTAMENTO DE FATURA	32
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>37</b>
4.1	CCM COM INTERFACE FRACA	39
4.2	CCM COM INTERFACE FORTE	40
4.2.1	CCM fabricado com Alumina e Zircônia	42
4.3	MÉTODO DE FABRICAÇÃO	44
4.4	ESPESSURA DAS CAMADAS	45
4.5	LOCALIZAÇÃO E QUANTIDADE DE CAMADAS	47
4.6	SOBRE O PROJETO DE UM CCM IDEAL	48

<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>50</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas avançadas são de grande importância para aplicações em diversos componentes, como placas refratárias em fornos, isolantes térmicos, componentes eletrônicos e próteses para aplicações biomédicas, para citar alguns. Dentre esses materiais, a alumina torna-se uma das matérias-primas mais utilizadas nesses componentes, devido ao amplo domínio da sua tecnologia de obtenção, aliado às suas propriedades – elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao ataque químico e ao desgaste, estabilidade química a elevadas temperaturas. (ROCHA, 2011)

A evolução tecnológica tem exigido cada vez mais o desenvolvimento de componentes que, em uso, satisfaçam a exigências múltiplas e específicas. Essa exigência tecnológica motivou pesquisadores a buscar maneiras de reunir as boas propriedades da alumina num material que tenha a fragilidade atenuada, permitindo aplicações industriais de forma mais segura em situações passíveis de sofrer diferentes esforços mecânicos, como em componentes estruturais, balísticos, térmicos e em ferramentas de corte.

Clegg (1992), Li *et al.* (2008) e Karambelas, Santhanam e Wing (2013), entre outros autores, utilizaram de uma inspiração biomimética para buscar uma solução. Eles se basearam na estrutura das conchas de moluscos, formadas por camadas de carbonato de cálcio unidas por um material orgânico, para desenvolver compósitos cerâmicos multicamadas (CCMs). Estes materiais são formados pelo empilhamento de camadas de dois ou mais materiais cerâmicos. O objetivo é que a presença de interfaces internas separando as camadas altera a trajetória das trincas que se propagam no material, por meio dos mecanismos de deflexão e bifurcação de trincas, além de delaminação. (MINATTO *et al.*, 2015)

A literatura acerca do tema não chegou a um consenso sobre a arquitetura ideal que maximize a resistência a fratura. Pesquisadores variam a composição, o número e a espessura das camadas, a simetria do compósito, os métodos de fabricação, dentre outros fatores, de forma que não há uma definição do estado da arte desses materiais.

Para que o desenvolvimento de CCMs à base de alumina ganhe ainda mais interesse industrial, é essencial organizar o conhecimento em alguns assuntos que relacionam a sua construção com as propriedades resultantes. Primeiro, é necessário

conhecer as características estruturais dos materiais multicamadas produzidos pelos métodos de fabricação mais usados atualmente. Em seguida, deve-se relacionar a estrutura interna do CCM com a sua trajetória de trincas. Aliado a isso, entender como os mecanismos de desvio na trajetória de trincas influenciam o comportamento de fratura permite indicar com maior segurança os métodos de fabricação que proporcionam as propriedades desejadas.

Neste trabalho, pretende-se apontar os caminhos mais promissores para o desenvolvimento de CCMs à base de alumina, com ênfase na construção de materiais que apresentem comportamento de fratura previsível e mais resistente às falhas, considerando as técnicas de produção mais usuais.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é compreender como a construção de compósitos cerâmicos multicamadas (CCMs) à base de alumina tem modificado as propriedades destes quando comparados aos seus respectivos monólitos, a fim de apontar as estratégias de fabricação mais promissoras.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Revisar na literatura os CCMs à base de alumina;
- Comparar o comportamento de fratura dos CCMs com os seus respectivos monólitos;
- Relacionar os métodos e características de fabricação com as propriedades obtidas;
- Apontar os parâmetros de fabricação com melhor potencial em termos de comportamento de fratura.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

As cerâmicas são materiais com propriedades interessantes, como resistência à compressão, resistência química, baixa expansão térmica, entre outras,

mas cuja fragilidade se torna um limitante para aplicações avançadas de engenharia. Nesse sentido, uma alternativa para contornar essa questão e melhorar a confiabilidade dos materiais cerâmicos é a construção de CCMs, com aplicação potencial em componentes estruturais, balísticos, térmicos e ferramentas de corte.

Um número expressivo de trabalhos com essa temática foi abordado na revisão bibliográfica de Minatto *et al.* (2015), que concluíram serem os resultados muito positivos quando comparados aos monólitos relacionados, com redução da fragilidade e aumento da confiabilidade desses materiais.

Dentre os trabalhos envolvendo CCMs, a alumina se destaca como um dos materiais mais pesquisados, motivada pelo grande interesse industrial. Dentre as cerâmicas avançadas, a alumina é a matéria-prima mais utilizada na indústria, devido principalmente às suas propriedades – elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao ataque químico e ao desgaste e estabilidade química a elevadas temperaturas – e ao baixo custo de obtenção quando comparado aos outros óxidos.

Nesse contexto, é interessante contribuir para o conhecimento existente sobre o tema, de modo a conferir maior relevância para estes materiais. A revisão de muitos artigos sobre os CCMs à base de alumina permite que empresas e novos pesquisadores na área tenham maior confiança para trabalhar com estes materiais. A compreensão dos mecanismos que influenciam no comportamento de fratura propicia bases para se planejar a construção de materiais cerâmicos multicamadas. E a discussão acerca das estratégias de fabricação que vêm obtendo resultados mais promissores gera embasamento para a melhor aplicação dos CCMs, e para o desenvolvimento de materiais com desempenho que atenda às necessidades de uso.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 CERÂMICAS AVANÇADAS

A cerâmica foi um dos primeiros materiais a serem utilizados pela humanidade, com provas de sua utilização encontradas em diversas escavações arqueológicas espalhadas pelo planeta. Ela pode ser definida como um material inorgânico, não-metálico, unido em essência por ligações interatômicas com caráter tanto iônico quanto covalente. (SMITH, 1998)

Pode-se classificar as cerâmicas em tradicionais e avançadas. A primeira se refere àquelas fabricadas a partir de matérias-primas naturais; enquanto a segunda utiliza materiais mais refinados ou sintéticos e podem possuir microestruturas otimizadas. As cerâmicas avançadas foram desenvolvidas e utilizadas durante os últimos 100 anos. (WACHTMAN, CANNON e MATTHEWSON, 2009)

Devido às interessantes propriedades que as cerâmicas avançadas possuem, a citar elevada dureza, rigidez, resistência à compressão, inércia química e refratariedade, e baixa condutividade térmica, entre outras, elas podem ser incorporadas a vários componentes, entre eles, placas refratárias em fornos, isolantes térmicos, isolantes elétricos e próteses para aplicações biomédicas.

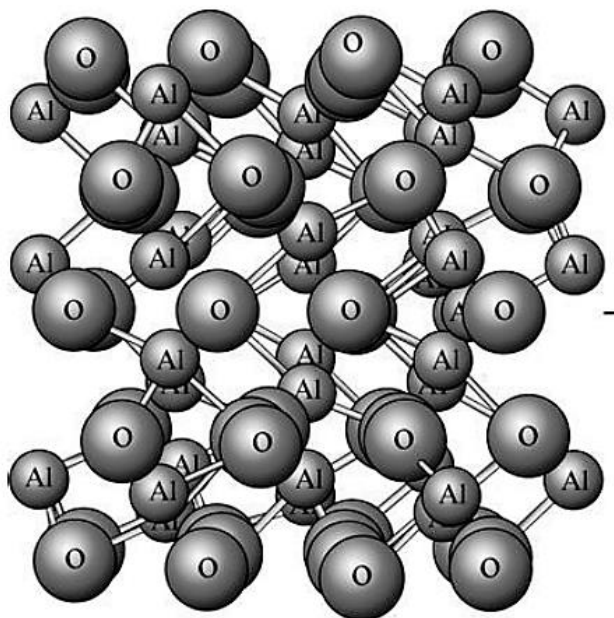
### 2.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O óxido de alumínio (cuja fórmula molecular é  $Al_2O_3$ ) também recebe as denominações alumina e coríndon. É encontrado na crosta terrestre como um componente da bauxita e outros minerais aluminossilicatos. É um cristal que apresenta a estequiometria 2:3 entre cátion e ânion. A Figura 1 ilustra cátions na coordenação octaedral preenchendo dois terços dos sítios disponíveis, ficando um terço dos sítios vazios na estrutura (CHIANG, BIRNIE E KINGERY, 1997).

A alumina é uma das matérias-primas mais utilizada em cerâmicas avançadas, devido principalmente a dois fatores: suas propriedades – elevado módulo de elasticidade, a alta resistência ao ataque químico, e ao desgaste e estabilidade química a elevadas temperaturas – e o baixo custo de obtenção quando comparado aos outros óxidos. Dentre os diversos polimorfos existentes da alumina, a fase

romboédrica é a mais estável termodinamicamente, sendo conhecida como córindon ( $\alpha$  – alumina). (ROCHA, 2011)

**Figura 1 – Estrutura atômica da  $\alpha$ -alumina**



**Fonte: Adaptado de Shackelford e Doremus (2008).**

Porém, tem como limitação a baixa tenacidade a fratura e a baixa resistência a flexão, o que motivou pesquisas a respeito. Como exemplos, há as inclusões de diversos óxidos e carbeto na matriz de alumina, a fim de melhorar essas propriedades. (BIOTTEAU-DEHEUVELS *et al.*, 2012; CHEVALIER e GREMILLARD, 2009; OSADA *et al.*, 2007; RÊGO, 2012)

### 2.3 MATERIAIS CERÂMICOS MULTICAMADAS

Materiais multicamadas são materiais de engenharia desenvolvidos para funções específicas, levando a um desempenho desejado. Nas cerâmicas, o objetivo principal, ao se desenvolver materiais multicamadas, é o de melhorar as propriedades de resistência a fratura. Estruturas de materiais encontrados na natureza podem servir de inspiração para pesquisadores que desejem melhorar a confiabilidade de cerâmicas. As conchas de moluscos merecem destaque, sendo formadas por camadas de material cerâmico intercaladas com camadas finas de material proteico.



Os compósitos estudados neste trabalho possuem construção semelhante, porém utilizando apenas materiais cerâmicos em sua composição.

Minatto *et al.* (2015) destacam o trabalho de Clegg *et al.* (1990), onde foram inseridas camadas muito finas de grafite entre folhas de carbetto de silício, produzindo um material com características de fratura não catastrófica, o que marcou o início do sucesso dos CCMs.

Os CCMs consistem no empilhamento simétrico de dois ou mais materiais cerâmicos insolúveis uns nos outros, segundo Minatto *et al.* (2015), que ainda os classifica em dois grupos: os que formam interfaces fracas e aqueles que desenvolvem interfaces fortes. O primeiro é formado por camadas finas de um componente, normalmente poroso e de baixa resistência, inseridas entre as camadas do componente base, que é mais denso e resistente. Já o segundo grupo gera materiais com tensões de tração e compressão residuais, produzidas a partir das diferenças nas características térmicas e mecânicas entre os dois componentes.

Em sua revisão bibliográfica, Minatto *et al.* (2015) analisam diversos trabalhos envolvendo materiais cerâmicos multicamadas e destaca que eles apresentam bons resultados mecânicos em termos de resistência a fratura, comportamento de falha não catastrófico, além de versatilidade na produção. Os autores concluíram que estes materiais são alternativas promissoras em aplicações de engenharia, especialmente aquelas que requerem propriedades que são intrínsecas às cerâmicas, como a dureza e a resistência química e ao desgaste, aliado a resistência a fratura. Outros autores, como Lube *et al.* (2007), Phillipps, Clegg e Clyne (1994) e Rao *et al.* (1999) também afirmam que tais materiais poderão ser utilizados com maior segurança de que não irão falhar em uso.

### 2.3.1 Compósitos Cerâmicos com Interfaces Fracas

Os compósitos cerâmicos com interfaces fracas são formados por dois materiais que têm diferenças significativas em sua estrutura e em suas propriedades físicas – como porosidade, massa específica e dureza – de modo que a adesão resultante entre eles seja considerada fraca. Os compósitos de matriz cerâmica reforçados com fibras são materiais que empregam esse conceito. Como consequência, uma trinca se propagando na matriz destes compósitos irá sofrer

desvios de trajetória, percorrendo um caminho maior até ocorrer a fratura, se comparado com monólitos do material da matriz.

A seleção dos materiais que compõem o CCM exerce fundamental influência nas propriedades finais, e determina se este será caracterizado como de interface fraca ou forte. No primeiro caso, a camada matricial – geralmente construída de forma mais espessa e mais densa – é a principal responsável pela resistência mecânica do compósito. De forma complementar, o componente localizado nas camadas intermediárias, mais finas, terá importância na determinação da dureza e do trabalho de fratura. Segundo Kovar, Thouless e Halloran (1998), é interessante que este último material possua uma resistência a fratura inferior à da matriz, para que as propriedades obtidas sejam otimizadas; porém deve ter resistência suficiente para garantir a integridade do compósito durante sua utilização.

Os materiais mais utilizados nas camadas intermediárias são alguns não óxidos, como grafite (WEI, ZHANG e LI, 2014), nitretos de boro e de titânio (WANG *et al.*, 2002; KOVAR, THOULESS e HALLORAN, 1998), e carbetos de titânio (ZHANG, YUE e WATANABE, 1999), carbetos de silício (OSADA *et al.*, 2007). Eles possuem temperaturas de fusão elevadas, acima de 2900 °C, valor geralmente superior ao do material da camada da matriz. O objetivo é que, durante o processo de sinterização, a matriz seja densificada, enquanto as camadas intermediárias sofram uma sinterização incompleta, produzindo uma resistência mecânica inferior à da matriz.

### 2.3.2 Compósitos Cerâmicos com Interfaces Fortes

Compósitos cerâmicos com interfaces fortes são formados por camadas contendo tensões residuais de tração e compressão, alternadamente. Normalmente se fabricam dois componentes densos, com diferentes coeficientes de expansão térmica (CET) e diferentes espessuras. O componente com maior CET terá camadas mais espessas, e sofrerá tensões residuais de tração. As camadas do componente com menor CET serão mais finas e sofrerão tensões residuais de compressão, com valores de maior magnitude, se comparado às tensões residuais de tração. As tensões residuais são originadas durante a etapa de resfriamento após a sinterização (MINATTO *et al.*, 2015).

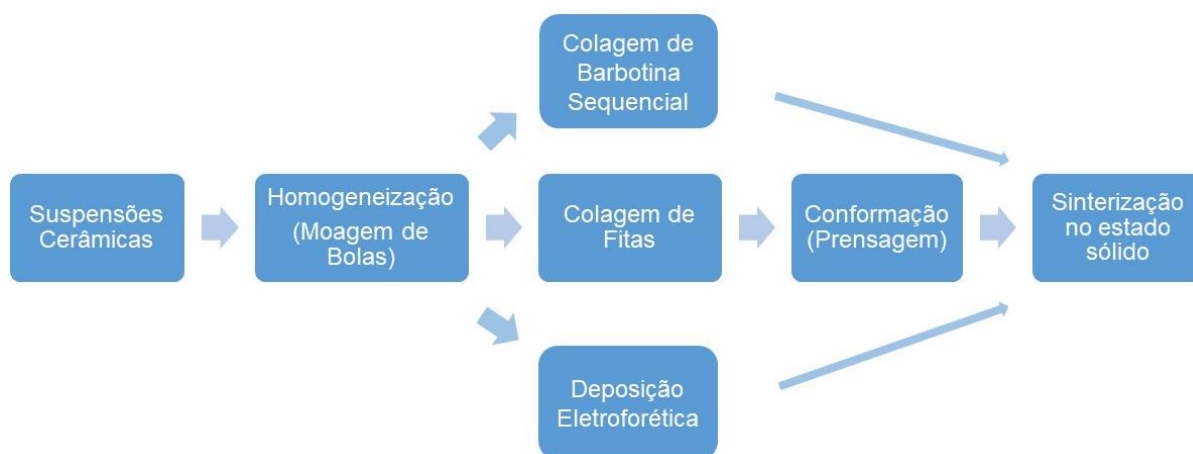
A presença das tensões residuais nas camadas pode resultar em melhorias na tenacidade a fratura do compósito em relação ao material monolítico de base, como

apresentado nos trabalhos de Bermejo *et al.* (2007), de Zhou *et al.* (2011), de Grigoriev *et al.* (2006), e de Blattner, Lakshminarayanan e Shetty (2001).

## 2.4 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS MULTICAMADAS

Esta seção apresenta uma breve apresentação das principais técnicas de fabricação relevantes ao processamento de CCMs. O fluxograma da Figura 2 busca esquematizar a sequência dos procedimentos realizados para se fabricar um CCM.

**Figura 2 – Fluxograma simplificado do processamento de CCM**



Fonte: Autoria própria

### 2.4.1 Suspensões Cerâmicas

Na preparação de suspensões cerâmicas procura-se obter uma mistura coloidal com uma boa quantidade de sólidos, bem dispersa e de baixa viscosidade. Para isso, Deville (2008) relata ser necessária uma dispersão de sólidos estável, utilizando dispersantes para esta estabilização, a fim de evitar segregação ou gradientes de densidade e porosidade indesejados no material.

Ligantes são normalmente adicionados para reduzir ou eliminar a floculação e agregação das partículas e conceder resistência mecânica da peça a verde. Rocha (2011) ressalta a importância da etapa de remoção do ligante, que geralmente acontece por degradação térmica. A remoção deve ocorrer antes da densificação, de maneira bem lenta, evitando que os gases produzidos durante a

retirada fiquem aprisionados no interior do material. Assim, evita-se grande quantidade de poros e fissuras na peça sinterizada.

A escolha do solvente é determinada de acordo com a morfologia de poros desejadas e as condições limitantes impostas pelo equipamento, além da polaridade química do solvente, para garantir uma adequada solubilidade dos componentes na mistura. O controle da temperatura tem relação direta com o solvente utilizado, que deve ser mantido em estado líquido e num estado que permita a dispersão do material cerâmico. (DEVILLE, 2008)

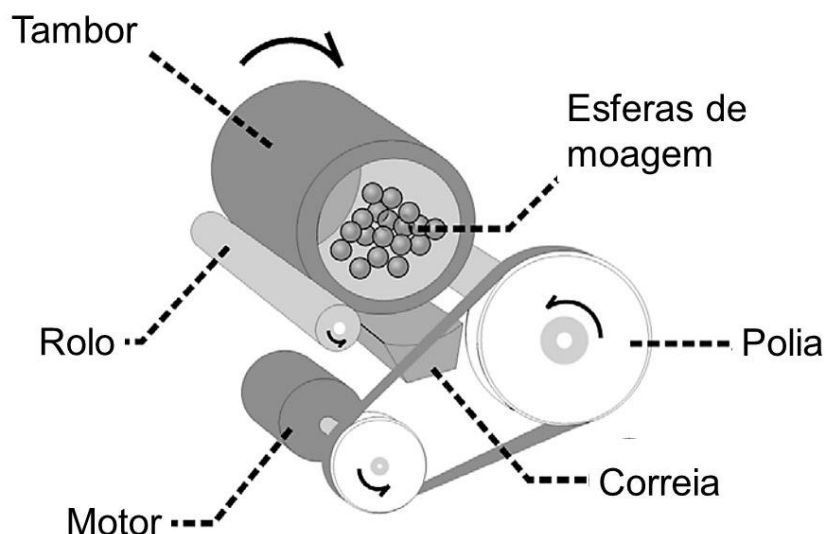
É essencial uma boa homogeneização da suspensão, que deve ser realizada em etapas, pois a ordem em que os aditivos são adicionados afeta sua atividade. Inicialmente, adiciona-se o pó cerâmico, o solvente e o dispersante; e é realizado a primeira etapa de homogeneização. Em seguida, os demais aditivos podem ser adicionados, e mais etapas devem ser realizadas. Um método muito comum de homogeneização é o moinho de bolas.

#### 2.4.2 Moagem de Bolas

Um moinho de bolas é um dispositivo que, ao rotacionar, promove a agitação e colisão de esferas, entre si e com as partículas a serem moídas. A sucessiva colisão entre os corpos é capaz de homogeneizar a mistura e reduzir o tamanho das partículas do material moído. Para Ribeiro e Abrantes (2001), ambos os efeitos são desejáveis nos processos de fabricação de materiais cerâmicos. (DE PAULA *et al.*, 2014)

Os moinhos de bolas são constituídos por um eixo na posição horizontal com um tambor cilíndrico. Normalmente é acoplado no eixo um motor e um sistema de transmissão de movimento para impor rotação. A Figura 3 é uma representação esquemática de um moinho de bolas. O processo de moagem pode ser a úmido ou a seco de maneira intermitente ou contínua. (RIBEIRO e ABRANTES, 2001; DE PAULA *et al.*, 2014)

No interior do tambor cilíndrico, rolam as bolas de moagem juntamente com o material a ser moído. Essa movimentação resulta na ação de moagem por impacto, esmagamento e atrito, o que reduz o tamanho das partículas. (RIBEIRO e ABRANTES, 2001)

**Figura 3 – Esquema de um moinho de bolas**

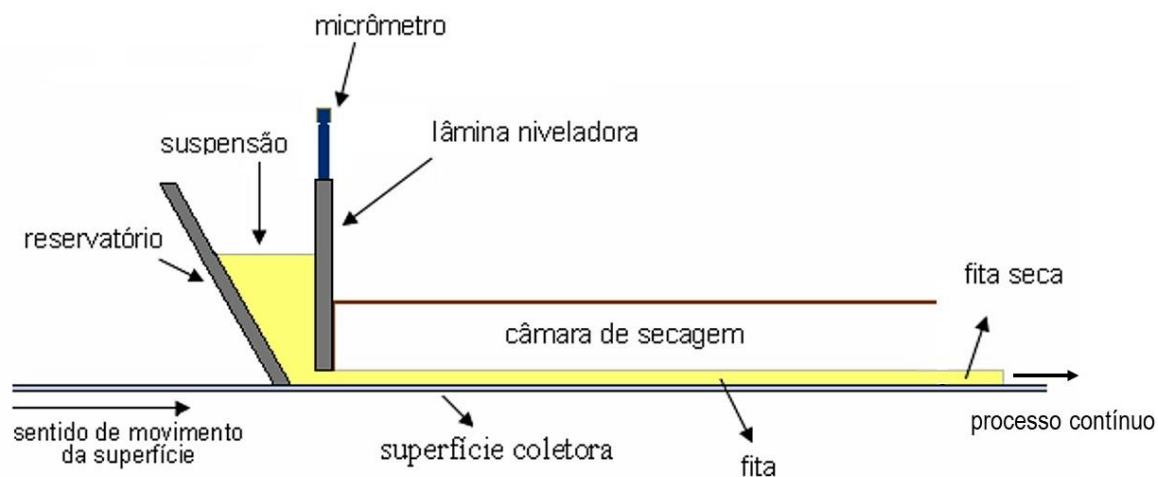
Fonte: Adaptado de De Paula *et al.* (2014, p. 736).

A velocidade de moagem é um parâmetro relevante que deve ser considerado, pois influencia na eficiência do processo. Recomenda-se utilizar cerca de 60% da velocidade angular crítica, que é a velocidade na qual a força centrífuga e o peso do material se igualam, como velocidade ótima de moagem, ao se utilizar corpos moedores de alta densidade. O preenchimento do tambor é outro parâmetro a ser citado. A quantidade de bolas que preencha aproximadamente 50% da capacidade líquida do moinho é considerada ótima para moagem. (RIBEIRO e ABRANTES, 2001; DE PAULA *et al.*, 2014)

#### 2.4.3 Colagem de Fitas

Nesta técnica, é produzido folhas cerâmicas a partir de uma suspensão que contém componentes cerâmicos, solventes e aditivos orgânicos. A Figura 4 ilustra o processo de colagem de fitas. Os aditivos são eliminados durante a sinterização. A suspensão passa pelo processo de moldagem ao ser aplicada sobre uma superfície lisa, comumente vidro ou um substrato polimérico, com controle de espessura por uma lâmina niveladora. Pode ser usado vácuo, para evitar que a formação de bolhas de gás na suspensão seja transmitida às folhas. (MINATTO *et al.*, 2015; DIAS e SOUZA, 2008)

**Figura 4 – Esquema do processo de colagem de fitas cerâmicas**



Fonte: Adaptado de Dias e Souza (2008, p. 449).

A secagem normalmente é realizada à temperatura ambiente, e a espessura após a evaporação do solvente usualmente se encontra entre 10  $\mu\text{m}$  e 1 mm. (DIAS e SOUZA, 2008).

Em seguida, ocorre o corte das folhas cerâmicas à verde para o formato desejado, permitindo que o material passe pelo processo de conformação. A próxima etapa consiste no empilhamento das folhas cerâmicas. (MINATTO *et al.*, 2015)

É possível construir diversas folhas cerâmicas com características distintas. Como exemplo, pode-se alterar a composição, a porosidade ou a espessura de cada folha. Além disso, diferentes arquiteturas podem ser projetadas de acordo com a sequência do empilhamento. No final, cada variação multiplica as possibilidades de construção. Em CCMs, a arquitetura mais comum consiste em alternar camadas partindo de duas folhas distintas, de modo simétrico.

Em compósitos cerâmicos com interfaces fracas, o empilhamento pode não ser direto. Cobrir a camada da matriz com uma suspensão que contém os componentes da interface fraca (CLEGG *et al.*, 1990; WANG *et al.*, 2002) ou banhar a camada de matriz na suspensão (Li *et al.*, 2008) são alternativas. Esses processos permitem a formação de camadas interfaciais muito finas.

Após o empilhamento, com ou sem a aplicação de cobertura, o processo segue para as etapas de conformação e sinterização. (MINATTO *et al.*, 2015)

#### 2.4.4 Colagem de Barbotina Sequencial

A colagem de barbotina sequencial utiliza suspensões cerâmicas para fabricar peças que tenham um formato definido por um molde. Para que a colagem ocorra, é necessário a presença de alguma superfície porosa no molde, geralmente gesso, atuando como um filtro que absorve apenas o solvente e permite a concentração de partículas sólidas na sua superfície. (CARVALHO e CHINELATTO, 2021)

Segundo Bermejo *et al.* (2007), o tempo ( $t$ ) de colagem, ou seja, o tempo de contato da suspensão com o molde, pode ser calculado por estudo cinético, expresso na Equação (1), para determinar a espessura formada ( $e$ ), onde  $k$  é uma constante relacionada ao processo de capilaridade sofrido pelo solvente dentro dos poros contidos no molde.

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

Para a formação de uma peça multicamadas, é necessário a preparação de suspensões com composições distintas. Esta técnica consiste em verter uma suspensão no molde, aguardar até que a colagem atinja a espessura desejada, e então remover o excesso de suspensão. Em seguida, o procedimento é repetido com as demais suspensões, até que a peça cerâmica à verde planejada seja construída. Geralmente a peça é mantida por 24 horas na etapa de secagem, para então ser removida. (CARVALHO e CHINELATTO, 2021; MINATTO *et al.*, 2015)

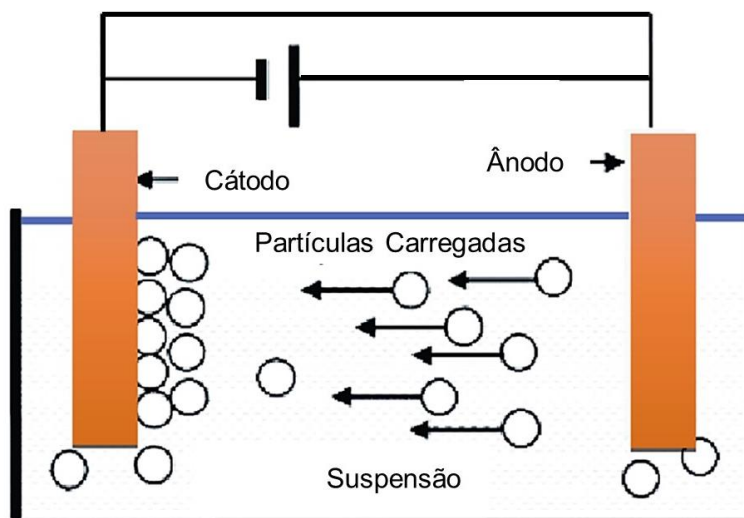
A colagem de barbotina sequencial permite fabricar camadas com diferentes espessuras, porém, quanto menor a espessura, maior a dificuldade em manter a homogeneidade do material. Para espessuras maiores que 5 mm, é facilitado a obtenção de uma boa uniformidade na espessura. Uma suspensão com boa dispersão é essencial. O CCM fabricado por esta técnica é consolidado após as etapas de secagem e sinterização. (MINATTO *et al.*, 2015)

#### 2.4.5 Deposição Eletroforética

Na deposição eletroforética (EPD), dois eletrodos são banhados em uma suspensão, e uma corrente elétrica é aplicada ao sistema, gerando um campo elétrico.

O objetivo é que as partículas suspensas carreguem e se depositem na superfície do eletrodo de carga oposta, como ilustrado na Figura 5, formando um revestimento. (HASSANIN, 2021)

Figura 5 – Esquema do processo de deposição eletroforética



Fonte: Adaptado de Hassanin *et al.* (2021, p. 13).

O controle da espessura formada é feito com a determinação do tempo necessário para atingir a espessura desejada, mediante um estudo cinético. É possível formar camadas sucessivas de diferentes materiais ao se alterar a suspensão que o eletrodo é banhado. Após a deposição das camadas, é realizada a secagem natural do eletrodo contendo as camadas depositadas, e em seguida o material é separado do eletrodo, para ser consolidado após a sinterização. (MINATTO *et al.*, 2015)

A técnica de EPD vem ganhando interesse crescente, devido à sua versatilidade de uso, podendo trabalhar com diferentes materiais, possibilidade de fabricar filmes muito finos, possuindo um bom custo-benefício. Uma desvantagem do EPD é a baixa massa específica obtida no filme de revestimento. (SOUZA *et al.*, 2021)

#### 2.4.6 Conformação

Segundo Zorzi (2001), o processo de conformação é a aplicação de métodos que têm o objetivo de conferir um formato preliminar ao pó cerâmico antes que este seja sinterizado.

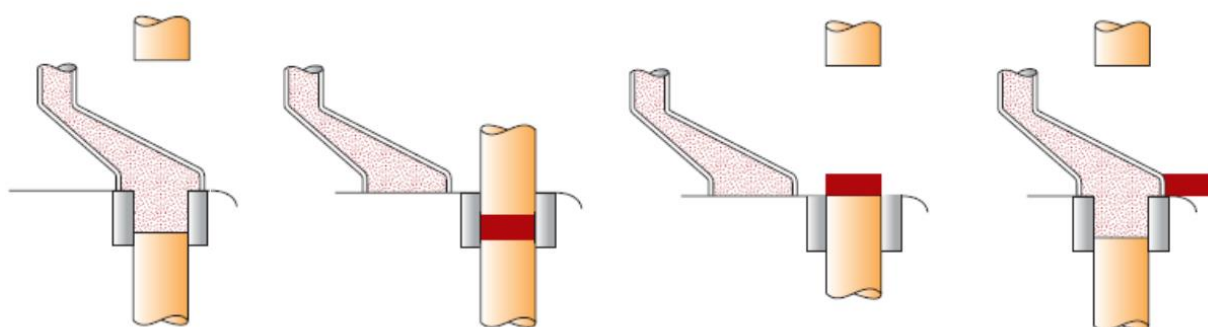


A prensagem é o processo de conformação mais utilizado nas indústrias cerâmicas devido à sua capacidade de automação e elevada produtividade. Albero (2000), definiu prensagem como a compactação de um pó granulado dentro de uma matriz rígida ou molde flexível, com aplicação de pressão. A prensagem visa alcançar maior empacotamento das partículas, o que gera algumas vantagens que merecem ser destacadas: reduz a porosidade, atribui uma pré-forma e resistência mecânica na peça a verde, permitindo o manuseio, aumenta a cinética da sinterização e melhora a homogeneidade da peça.

Há dois tipos de prensagem mais comumente utilizados: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. A escolha de qual método usar deve ser definida a partir da geometria da peça. O método uniaxial pode ser aplicado em geometrias hemisféricas e retangulares, mesmo que possuindo múltiplos orifícios, níveis e diâmetros. Porém, muitas dificuldades podem ser encontradas na execução da prensagem em peças de alta complexidade (CALLISTER e RETHWISCH, 2018).

A prensagem uniaxial é mais simples e de baixo custo. O procedimento consiste em misturar o pó com um ligante (com 0,5% a 5% de proporção em massa) e então verter em um molde rígido de aço, com a geometria desejada, sendo aplicada uma pressão ao longo de um único sentido (ALBERO, 2000). A Figura 6 ilustra as etapas de preenchimento do molde, a prensagem, a extração e a retirada da peça.

**Figura 6 – Esquema do processo de prensagem uniaxial**



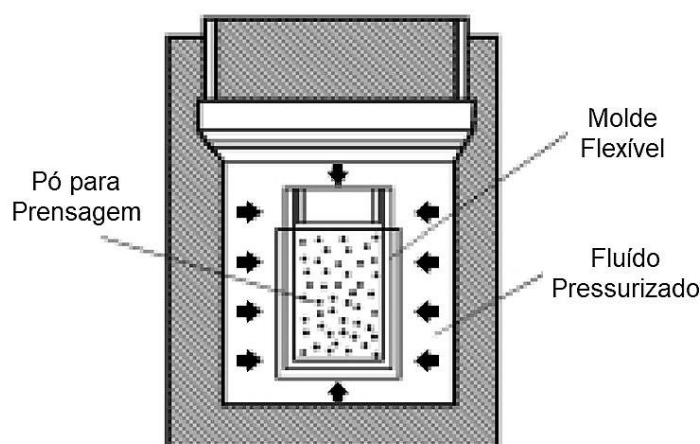
**Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018, p. 490).**

Existem prensas biaxiais, que realizam pressão em dois sentidos opostos. Elas são recomendadas para peças de espessuras maiores, pois promovem uma melhor homogeneidade de compactação. Ligantes atuam como um lubrificante das partículas no procedimento, e conferem uma maior resistência à peça prensada.

Desmoldantes também podem ser usados, por exemplo, alguns estearatos, ácido oleico e glicerina, para facilitar a extração.

Na prensagem isostática, o material pulverizado é colocado em um molde flexível, já possuindo o formato desejado, para então sofrer a compactação. O procedimento consiste na atuação de um fluido pressurizado, que aplica pressão homogeneamente sobre a superfície do molde. Esta técnica, ilustrada na Figura 7, possui um custo mais elevado, permite a fabricação de formas mais complexas, e geralmente apresenta melhores resultados. (ALBERO, 2000; CALLISTER e RETHWISCH, 2018)

**Figura 7 – Esquema da prensagem isostática**



Fonte: Albero (2000, p. 24).

#### 2.4.7 Sinterização no Estado Sólido

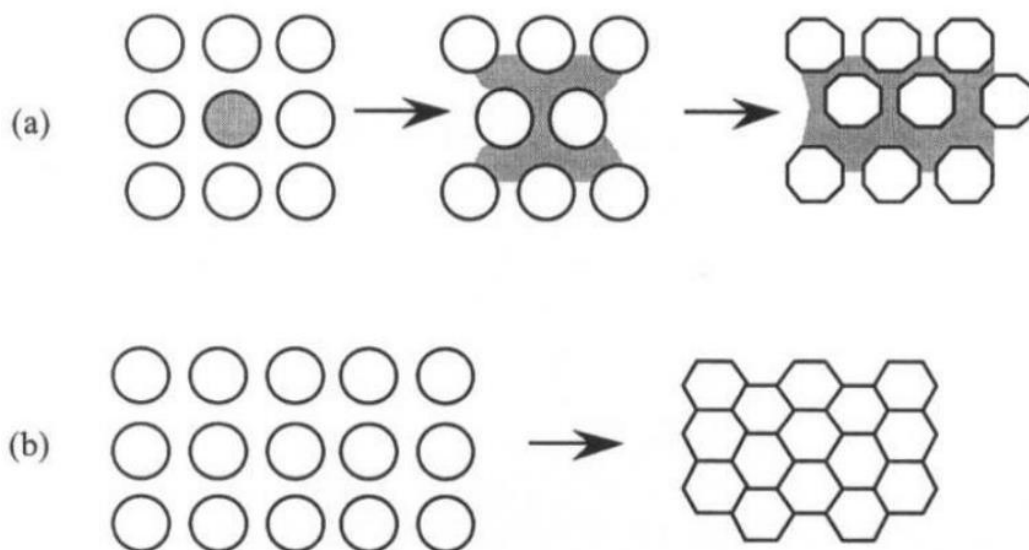
O conceito de sinterização é explicado por Chiang, Birnie e Kingery (1997) como o processo de queima e consolidação de um corpo conformado a partir de materiais particulados, onde ao corpo são atribuídas maior resistência, densidade e coerência.

A sinterização pode ser classificada em sinterização via fase líquida, como ilustrado na Figura 8(a), ou sinterização no estado sólido (Figura 8(b)). Para a primeira, as composições e parâmetros do tratamento são definidos de forma que alguma fase líquida seja formada durante o processo.

Na sinterização no estado sólido não há a presença de líquidos. O fenômeno ocorre pela redução da energia em excesso associada às superfícies, o

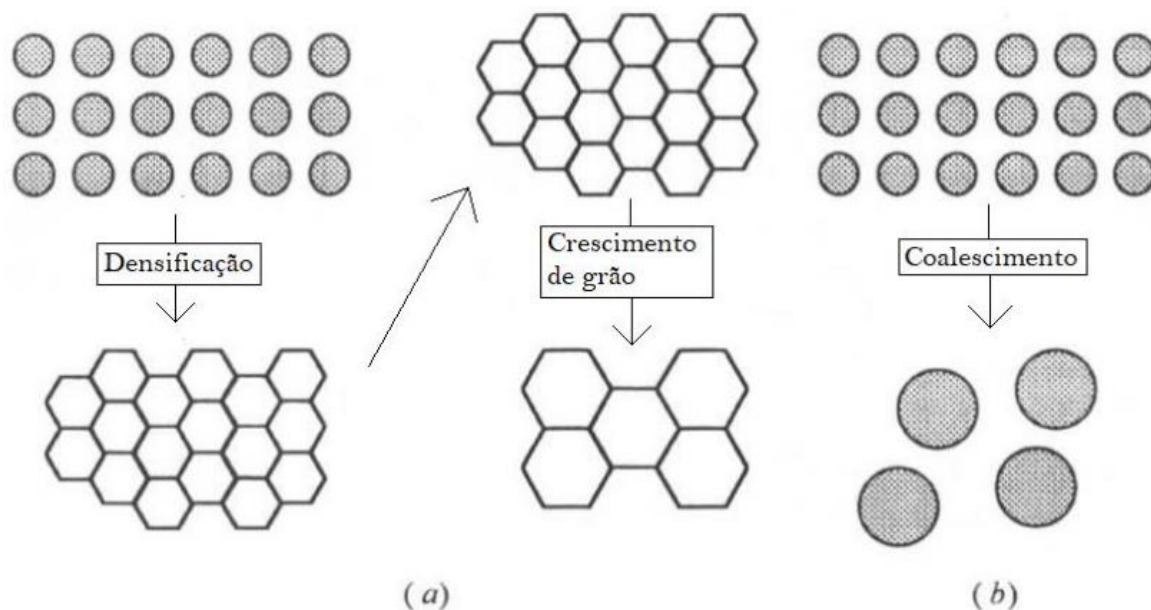
que pode ocorrer por dois modos distintos. O primeiro é o coalescimento – a redução da área total pelo aumento do tamanho de partícula. O segundo é a densificação, que ocorre pela eliminação da interface sólido/vapor e criação de uma área de contorno de grão, seguido do seu crescimento. O esquema dos dois modos pode ser observado na Figura 9 (BARSOU, 2003).

**Figura 8 – Sinterização (a) com fase líquida e (b) sinterização no estado sólido**



Fonte: Adaptado de Barsoum (2003).

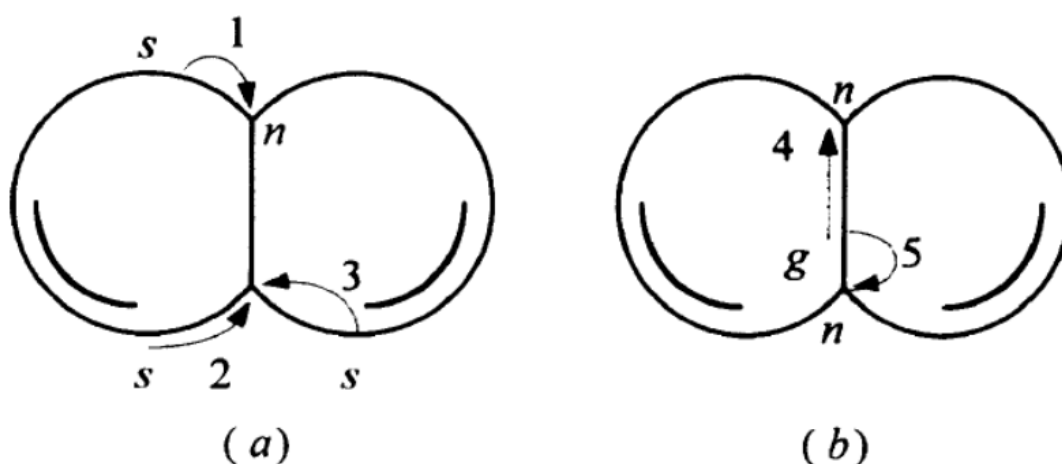
**Figura 9 – (a) densificação seguida do crescimento de grão e (b) coalescimento de partículas**



Fonte: Adaptado de Barsoum (2003, p. 302).

Segundo Barsoum (2003) existem basicamente cinco mecanismos de transferência de massa em um compactado de pós durante a sinterização. Na Figura 10(a), podem ser observados aqueles que ocorrem da superfície para o pescoço, onde (1) se refere à evaporação, (2) é a difusão superficial, e (3) está relacionado à difusão volumétrica. Na Figura 10(b) estão aqueles mecanismos que ocorrem do contorno de grão para o pescoço, onde (4) é a difusão volumétrica e (5) se refere ao fluxo plástico.

Figura 10 – Representação de mecanismos de difusão atômica



Fonte: Adaptado de Barsoum (2003, p. 303).

A fim de controlar o crescimento de grão e melhorar a densificação, podem ser utilizados aditivos de sinterização. Eles são combinações de um ou mais óxidos. Como aditivos de sinterização podemos citar óxido de níquel (CALDAS *et al.*, 2015), dióxido de titânio (CHANDRA *et al.*, 2013), pentóxido de nióbio (GOMES *et al.*, 2016), (SILVA, VERNILLI JR e RIBEIRO, 2001) e óxido de lantânio (SOUTO, MENEZES e KIMINAMI, 2015), entre outros.

O aditivo mais usado para a sinterização da alumina é o óxido de magnésio (MgO). Segundo Coelho (1992, apud SILVA, VERNILLI JR e RIBEIRO, 2001), a sua presença em baixos teores resulta no aumento da concentração de defeitos pontuais, formando uma solução sólida. Na sinterização, o MgO atua em não permitir o crescimento exagerado do grão, permitindo que a alumina seja sinterizada até um valor próximo de sua densidade teórica.

## 2.5 PROPRIEDADES DE FRATURA

Um requisito básico para um bom projeto de engenharia é a garantia de que os materiais empregados não irão apresentar um comportamento imprevisto durante o seu uso. Para tal, é necessário que as suas propriedades mecânicas sejam determinadas, de forma confiável e padronizada, o que pode ser obtido utilizando os ensaios mecânicos adequados conforme as normas técnicas que os regulam.

Callister e Rethwisch (2018) definem fratura simples como a separação de um corpo em duas ou mais partes como consequência de uma tensão estática aplicada em temperaturas significativamente abaixo da temperatura de fusão do material. Essa definição não considera as fraturas por fadiga e fluência, que fazem parte do sentido mais amplo do termo fratura.

Para os materiais em geral, é comum classificar as fraturas como dúctil e frágil. Uma fratura dúctil é acompanhada de uma significativa deformação plástica e absorção de energia antes da fratura, enquanto a fratura frágil apresenta baixa absorção de energia e pouca ou nenhuma deformação plástica antes da fratura. Porém, não há uma delimitação clara entre estes dois conceitos, dúctil e frágil, que são considerados relativos entre si. A ductilidade pode ser quantificada em termos de alongamento percentual (%AL), expressa na Equação (2), e da redução percentual na área (%RA), expressa na Equação (3), onde  $l_f$  é o comprimento final,  $l_0$  é o comprimento inicial,  $A_f$  é a área final e  $A_0$  a área inicial. Seu valor varia em função da temperatura, da taxa de deformação aplicada e do estado de tensão. (CALLISTER e RETHWISCH, 2018)

$$\%AL = \left( \frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

$$\%RA = \left( \frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

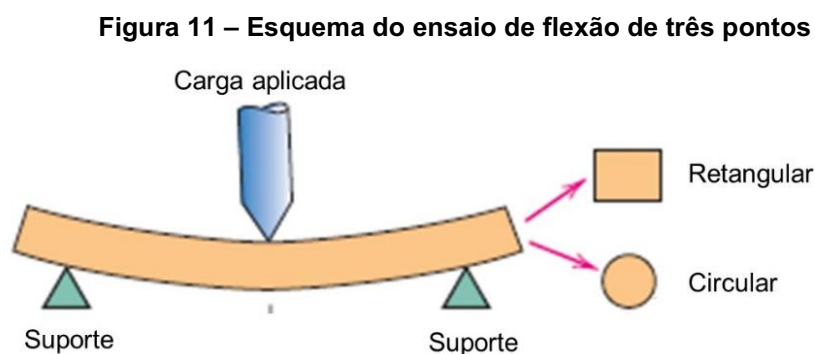
O processo de fratura compreende as fases de formação e de propagação de trincas. Na propagação de uma trinca em uma fratura dúctil, é perceptível a deformação plástica na vizinhança da trinca, e o processo normalmente requer aumento na tensão aplicada para que a trinca continue se propagando. Já na fratura frágil, as trincas tendem a se propagar rapidamente e não exigem aumento na tensão aplicada para continuar o processo. (CALLISTER e RETHWISCH, 2018)

Considerando as características das fraturas dúcteis e frágeis, geralmente é preferível a primeira, pois a fratura dúctil demonstra sinais durante o seu processo, o que possibilita uma intervenção preventiva antes da fratura, além de, em geral, absorver mais energia que a fratura frágil. (CALLISTER e RETHWISCH, 2018)

Resistência a flexão, dureza e tenacidade a fratura são algumas propriedades úteis na avaliação da fratura de uma cerâmica, em conjunto com a análise microscópica.

### 2.5.1 Resistência a flexão.

A resistência a flexão é uma propriedade determinada pela máxima tensão suportada até a ruptura durante um ensaio de flexão. Os ensaios de flexão de três pontos são muito utilizados em materiais que possuem elevada dureza, como as cerâmicas e os aços duros. Neste ensaio, ilustrado na Figura 11, uma carga é aplicada no centro de um corpo de prova em formato de barra retangular ou circular, que esteja apoiado em dois pontos. (GARCIA, SPIM e SANTOS, 2000; CALLISTER e RETHWISCH, 2018)



**Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018, p. 385)**

O cálculo da resistência a flexão ( $\sigma_{rf}$ ) é feito, segundo Garcia, Spim e Santos (2000), pela Equação (4), em que  $F_f$  é a carga na fratura,  $L$  é a distância entre os pontos de apoio,  $b$  e  $d$  são a largura e altura, respectivamente, do corpo de prova.

$$\sigma_{rf} = \frac{3F_f L}{2bd^2} \quad (4)$$

A propriedade de resistência a flexão é relevante no estudo de fratura devido a conhecida fragilidade das cerâmicas, que dificulta a realização dos ensaios de tração, e devido à flexão ser uma força capaz de causar a falha de cerâmicas em serviço.

### 2.5.2 Dureza

A dureza é, segundo Callister e Rethwisch (2018), uma medida da resistência de um material a deformação plástica localizada. Os materiais de maior dureza conhecidos são cerâmicos.

Há diversas técnicas quantitativas para determinar a dureza, que se baseiam em um pequeno penetrador sendo forçado contra a superfície do material em estudo, sob condições controladas de carga e de taxa de aplicação. Ao final, mede-se o tamanho da impressão resultante e, a partir de cálculos, é indicado um número índice de dureza. Callister e Rethwisch (2018) ainda alerta que as durezas medidas são apenas relativas e as comparações entre valores determinados por técnicas diferentes devem ser feitas com cautela.

Há uma dificuldade notável na medição da dureza de materiais cerâmicos, devido à inerente fragilidade destes materiais. A fim de melhorar a precisão dos dados, pesquisadores preferem utilizar técnicas de dureza que empregam penetradores de formato piramidal, reduzindo o efeito do trincamento associado à impressão. O ensaio de dureza Vickers é um dos mais utilizados em cerâmicas. Neste ensaio, o número índice de dureza é resultante da Equação (5), onde  $HV$  é a dureza Vickers, em GPa,  $P$  é a carga aplicada, em N (newtons), e  $d$  é a média aritmética do comprimento das duas diagonais, em m (metros) (ANSTIS, 1981).

$$HV = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2} \quad (5)$$

### 2.5.3 Tenacidade a fratura

A tenacidade a fratura mede a resistência de um material a uma fratura frágil quando uma trinca está presente. Trabalhos envolvendo esse assunto geralmente fornecem resultados de tenacidade a fratura em deformação plana ( $K_{Ic}$ ),

expressa na Equação (6), que é um caso mais específico, onde a espessura da amostra é muito maior que as dimensões da trinca, e o resultado torna-se independente da espessura. (CALLISTER e RETHWISCH, 2018)

$$K_{Ic} = Y\sigma(\pi a)^{1/2} \quad (6)$$

Nesta equação,  $Y$  é um parâmetro adimensional que depende da trinca, da amostra e do modo de aplicação da carga;  $\sigma$  é a tensão crítica para propagação de uma trinca;  $\pi$  é uma constante; e  $a$  é o comprimento da trinca. O valor de  $K_{Ic}$  depende de muitos fatores, como a temperatura, a taxa de deformação e a microestrutura. Metais tem tendência a apresentar maior  $K_{Ic}$  em relação à polímeros e cerâmicas. Estes últimos, tipicamente, apresentam  $K_{Ic}$  inferiores a  $10 \text{ MPa(m)}^{1/2}$ . (CALLISTER e RETHWISCH, 2018)

Existem diversos ensaios padronizados com o objetivo de medir os valores de tenacidade a fratura. Em cada um deles há um corpo de prova com um defeito, onde o tamanho e a geometria são especificados em cada ensaio. O equipamento de ensaio aplica uma carga em uma taxa determinada, enquanto mede os valores da carga e do deslocamento da trinca. (CALLISTER e RETHWISCH, 2018)

O ensaio mais utilizado em cerâmicas avançadas à temperatura ambiente é o de tenacidade a fratura por indentação Vickers. Castro *et al.* (2016) destaca que essa técnica é efetiva apenas em materiais cerâmicos densos, devido à dificuldade de se medir o tamanho da trinca – que se intersecta com os poros existentes – numa cerâmica porosa.

Na técnica de indentação Vickers, após a realização do ensaio de dureza, mede-se o comprimento da trinca ( $c$ , em metros) em cada vértice das indentações piramidais, com o auxílio de um microscópio óptico. A tenacidade a fratura por indentação é determinada segundo a Equação (7), de Anstis *et al.* (1981), a seguir, em que  $E$  é o módulo de elasticidade (em GPa),  $HV$  é a dureza Vickers (em GPa), e  $P$  é a carga aplicada (em newtons).

$$K_{Ic} = \frac{0,016 \cdot (E/HV)^{1/2} \cdot P}{c^{3/2}} \quad (7)$$



## 2.6 MECANISMOS DE MODIFICAÇÃO DE COMPORTAMENTO DE FATURA

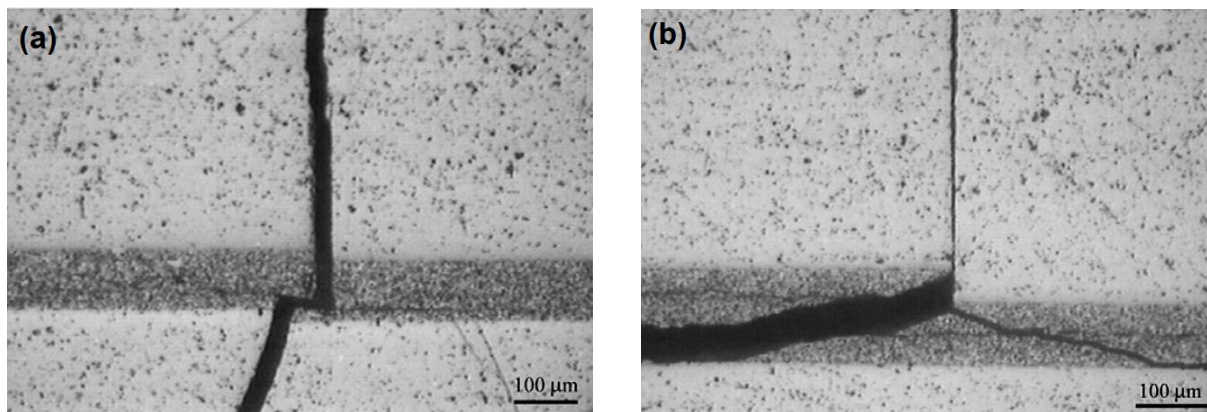
Quando uma trinca se propaga em um CCM, irá sofrer deflexão, ou seja, uma mudança de direção, sempre que atingir as interfaces entre camadas durante sua propagação, pois ali estará encontrando um material com características diferentes. Essa é a ideia central para melhorar o comportamento de fratura desses compósitos: aumentar a trajetória e, conseqüentemente, a energia da trinca para realizar a fratura.

Para Kovar, Thouless e Halloran (1998), nos compósitos cerâmicos com interface fraca, a trinca pode ocorrer na interface, separando materiais com características diferentes, fenômeno conhecido como delaminação. Quanto menor for a resistência interfacial, mais evidente fica tal fenômeno. A presença de camadas intermediárias finas, com baixa resistência mecânica, favorece que a trinca percorra um caminho maior na direção paralela à interface entre as camadas, ou seja, favorece a delaminação. Essa delaminação proporciona um ganho de trabalho de fratura. Quanto maior a resistência da camada intermediária, maior o trabalho de fratura. Porém, a partir de um determinado valor de resistência, o caminho da trinca tende a percorrer um curto caminho na direção da interface, ou seja, reduz a delaminação, e conseqüentemente reduz o trabalho de fratura final.

Para Camerini (2013), delaminação, deflexão e bifurcação de trincas na interface e no interior das camadas são mecanismos que aumentam a tenacidade a fratura do compósito cerâmico. A consequência mais visível da ocorrência desses mecanismos, segundo Minatto *et al.* (2015), é um comportamento de fratura não catastrófica, não habitual em cerâmicas monolíticas.

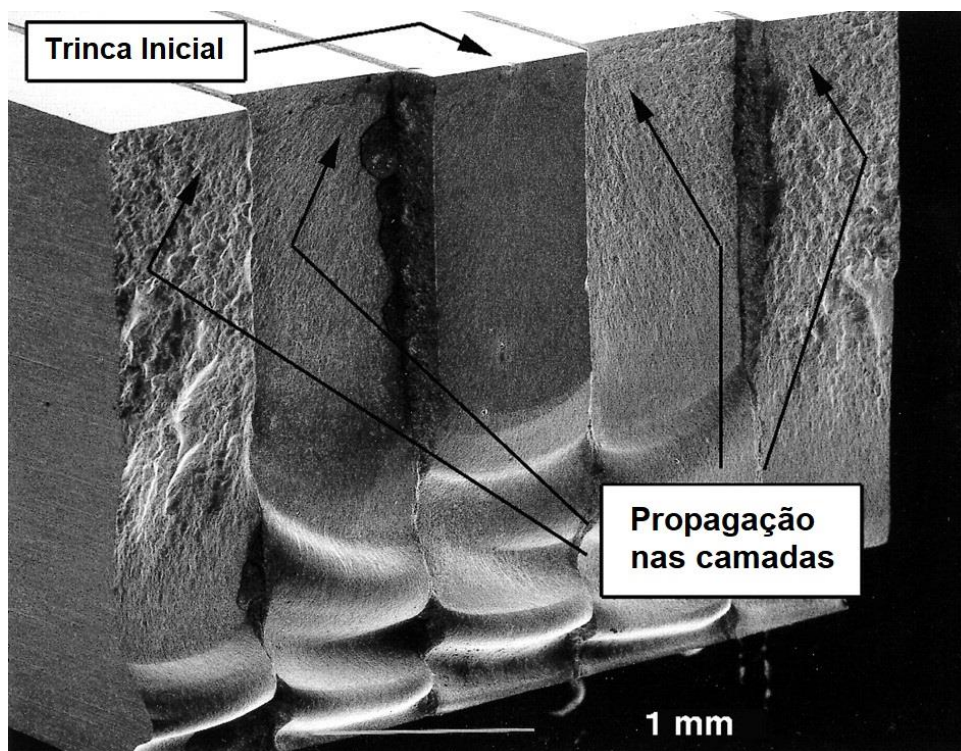
Os fenômenos de deflexão e bifurcação de trincas são os principais mecanismos de incremento de tenacidade nos compósitos com interfaces fortes (ŠEVEČEK, 2013). Esses fenômenos ocorrem quando a trinca em crescimento atinge a camada compressiva, alterando o comportamento da propagação da trinca, o que requer maior quantidade de energia para continuar a sua propagação e gerar a ruptura da amostra (ŠEVEČEK, 2013). A Figura 12 e a Figura 13 são exemplos de deflexão e bifurcação de trincas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 12 – (a) deflexão, a 650 °C, e (b) bifurcação, a 800°C, de trincas ao atingir camada compressiva em compósito multicamadas constituído de alumina-zircônia



Fonte: Adaptado de Bermejo *et al.* (2007, p. 4898).

Figura 13 – MEV de uma superfície de fratura de um compósito multicamadas de alumina e alumina/mulita, onde a superfície superior era a face tênsil da amostra



Fonte: Adaptado de Rao *et al.* (1999, p. 104).

Lube (2007) observou que durante o comportamento de fratura do CCM alumina/alumina-zircônia, há o incremento da resistência à propagação da trinca em cada camada compressiva, simultâneo à diminuição nas camadas de tração conforme a trinca avança até a ruptura. Quando os valores de tensão compressiva superam os de tração, há a tendência de aumento na tenacidade enquanto a trinca cresce.

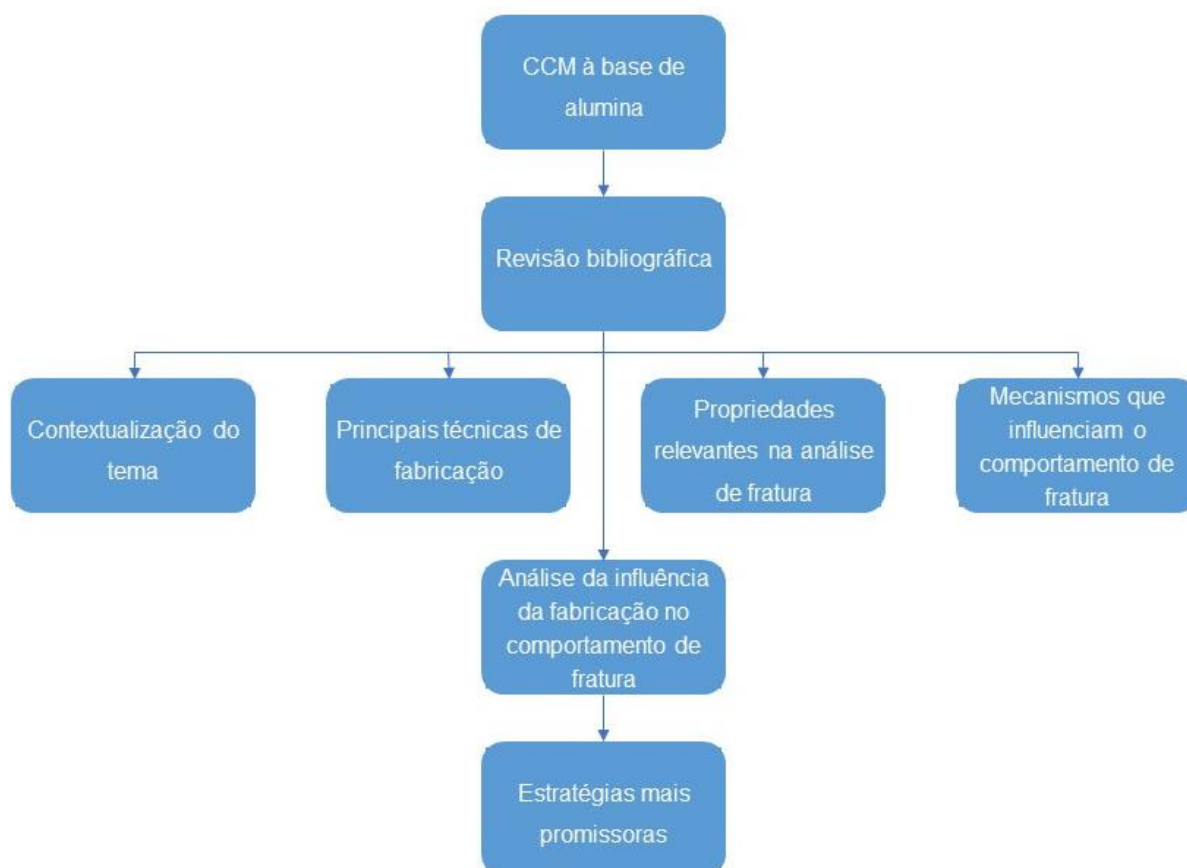
Em diversos trabalhos, como os de Bueno *et al.*, Náhlík *et al.* (2010), Sanchez-Herencia *et al.* (2004) e Hadraba, Klimes e Maca (2007), foi observado algum dos mecanismos citados acima – deflexão e bifurcação de trincas e delaminação – acompanhado de ganhos em resistência a fratura.

### 3 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento desse projeto, a metodologia utilizada foi a de pesquisa descritiva, realizando a revisão bibliográfica em dissertações, teses, livros e artigos acadêmicos de língua portuguesa e estrangeira, recentes e de alto impacto, sobre o comportamento de fratura de CCMs à base de alumina. Foi adotada uma abordagem majoritariamente qualitativa dos dados, pois a verificação de que o comportamento de fratura é influenciado por muitos parâmetros torna complexa a realização de uma abordagem unicamente quantitativa. Assim, foi possível analisar as técnicas de fabricação e sua influência no comportamento de fratura, quando comparado aos monólitos de alumina, bem como promover um maior conhecimento do tema, que é de extrema importância para futuros trabalhos e aplicações em campo.

A metodologia do presente trabalho seguiu o fluxograma apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma do procedimento metodológico realizado



Fonte: Autoria própria.

Após a delimitação dos objetivos da pesquisa, foi construído o referencial teórico, buscando contextualizar o conhecimento existente sobre o tema. Foi realizada, então, a pesquisa bibliográfica acerca dos conceitos potencialmente relevantes para o trabalho: os materiais cerâmicos estudados, uma introdução aos CCMs, a descrição das principais técnicas de fabricação de multicamadas, e as propriedades que se apresentam úteis na avaliação do processo de fratura. Foi acrescentada também uma seção sobre os mecanismos que influenciam no comportamento de fratura, pois estes mecanismos são relevantes na presente discussão.

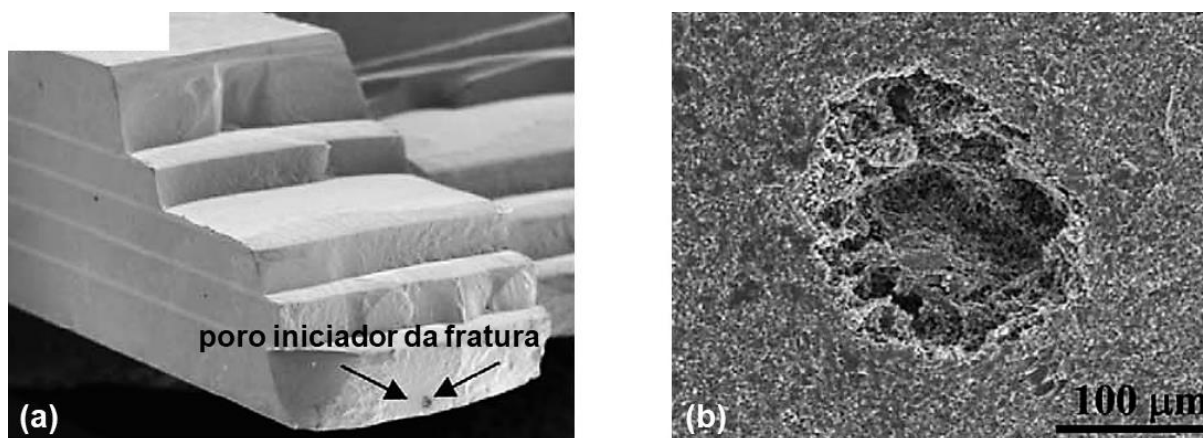
A discussão foi focada em pesquisar trabalhos que apresentem resultados relevantes cientificamente, em relação ao comportamento de fratura, ou à tenacidade a fratura. Cada trabalho pesquisado possibilitou analisar alguns fatores acerca dos CCMs à base de alumina. Cada fator compôs uma seção do capítulo, escrito de modo a dar ênfase na relação entre a estratégia de fabricação com a obtenção de resultados desejáveis. Os capítulos foram estruturados a fim de organizar os resultados e facilitar o entendimento do leitor. Por fim, foi elaborada uma seção que busca gerar uma discussão integrada de todos os fatores analisados anteriormente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A principal estratégia para se melhorar a resistência a falhas em CCMs consiste em promover um processo de fratura em etapas, evitando que o material sofra uma falha catastrófica, comum em materiais cerâmicos monolíticos.

A Figura 15 ilustra uma imagem da superfície de fratura obtida após a realização do ensaio de flexão de quatro pontos, observada por MEV, no trabalho de Bermejo *et al.* (2006). O material em questão se trata de um CCM que utiliza duas composições: a primeira de alumina com adição de 5% em peso de zircônia tetragonal, e a segunda também de alumina, mas com adição de 30% em peso de zircônia monoclinica. O material foi fabricado por colagem de barbotina sequencial, e tem formato de barra retangular, contendo cinco camadas de alumina-zircônia tetragonal (ATZ) localizadas nas extremidades, que alternam com quatro camadas de alumina-zircônia monoclinica (AMZ). As setas ilustradas apontam para a origem da trinca: um poro, que os autores afirmam ter se originado durante a sinterização diferencial de grandes aglomerados de pó, estes formados durante a sua fabricação.

Figura 15 – CCM alumina-zircônia: (a) superfície de fratura e (b) origem da fratura

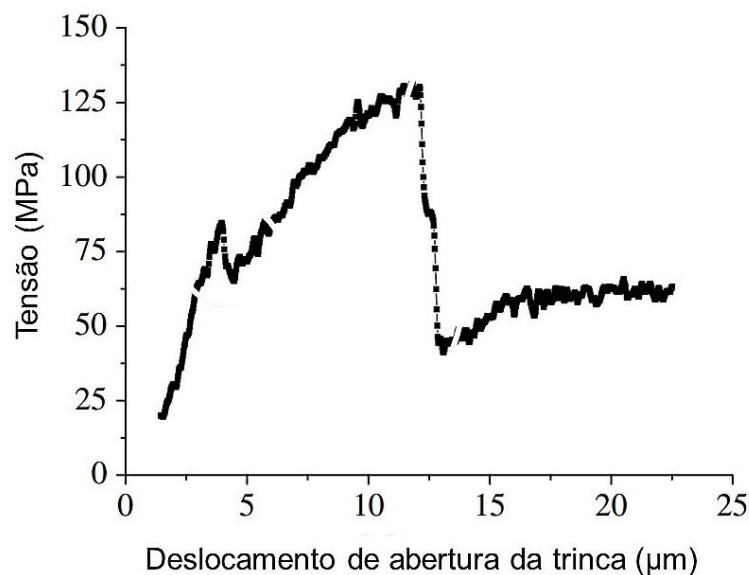


Fonte: Adaptado de Bermejo *et al.* (2006, p. 4750).

A Figura 16 ilustra a curva de tensão-deslocamento obtida por Bermejo *et al.* (2006) ao realizar um ensaio de flexão de três pontos sob controle de deslocamento de abertura da trinca, com taxa de 1  $\mu\text{m/s}$ , realizado no mesmo material analisado pela Figura 15, porém com adição de um entalhe de 150  $\mu\text{m}$  de profundidade. Na curva, é possível visualizar um comportamento de fratura complexo, não-linear, devido

à diversidade de mecanismos de fratura que podem atuar na microestrutura, como por exemplo, deflexão e bifurcação de trincas, delaminação e tensões residuais.

**Figura 16 – Curva de tensão-deslocamento da trinca no ensaio de flexão de 3 pontos**



**Fonte: Adaptado de Bermejo et al. (2006, p. 4755).**

Duas ideias são usualmente aplicadas nessa tarefa de melhorar a resistência a falhas em cerâmicas: o CCM de interface fraca e o CCM de interface forte. A diferença entre eles se baseia nos mecanismos responsáveis pela tenacificação do material. A interface fraca é fabricada de modo a permitir a ocorrência de delaminação durante a fratura, entregando um ganho significativo de ductilidade. Já a resistência a fratura na interface forte é baseada na atuação da tensão residual compressiva presente em algumas camadas, que gera um ganho de resistência à propagação da trinca.

Camerini (2013) situa que em estruturas cerâmicas laminares há a possibilidade de aproveitar o efeito sinérgico resultante de dois componentes sobrepostos em camadas. Assim, é plausível a manipulação das propriedades de um material compósito, desde que exista um bom domínio tecnológico acerca das possibilidades de fabricação.

#### 4.1 CCM COM INTERFACE FRACA

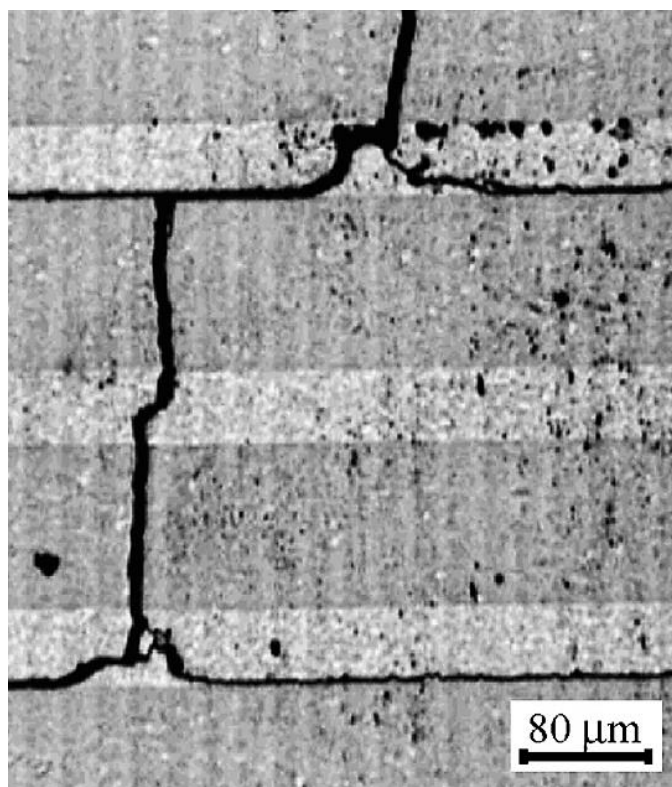
Uma trinca se propagando em um CCM com interface fraca sofre um desvio de trajetória quando atinge a interface. A resistência desta interface e a resistência da camada intermediária em si definem se vai ocorrer uma deflexão da trinca ou a delaminação na interface. Minatto *et al.* (2015) alertam sobre a espessura das camadas intermediárias, que devem ser relativamente finas, para não prejudicar a resistência a flexão do componente. Tomaszewski *et al.* (2007) afirmam que a ocorrência de delaminação não depende da espessura da camada intermediária, e que é interessante produzir camadas intermediárias mais finas, para reduzir sua influência negativa na resistência a flexão do compósito.

A delaminação é o principal mecanismo de tenacificação em CCM com interface fraca, conforme observado nos trabalhos de Kuo e Kriven (1997), Zhang *et al.* (2004) e Tomaszewski *et al.* (2007). Um exemplo de delaminação pode ser vista na Figura 17, uma micrografia óptica da propagação das trincas, após ensaio de flexão de três pontos, em um CCM com camadas de fosfato de lantânio (em tom mais claro) entre camadas de alumina, fabricadas por colagem de fitas. O fenômeno de delaminação exige que a trinca percorra um caminho significativamente maior, promovendo elevação expressiva do valor de trabalho de fratura. Uma pequena redução na resistência a flexão também pode ocorrer, mas este efeito pode ser atenuado ao se controlar a espessura das camadas. (TOMASZEWSKI *et al.*, 2007)

O trabalho de Bueno e Baudín (2007) é um exemplo de CCM que aproveitou o efeito sinérgico de dois componentes sobrepostos em camadas. Eles estudaram o compósito formado por lâminas de alumina-titânia, com 10% e 30% de adição de titânia, intercaladas entre si. O processo de sinterização reativa foi realizado de modo a promover o crescimento de grão distinto nas regiões, e que também produziu regiões contendo diferentes teores de titanato de alumínio. O aumento da tenacidade, se comparado aos monolitos de mesma composição, é justificado pelos autores pela presença de delaminação localizada e de microtrincas pré-existentes junto ao titanato de alumínio, que promoveram a dissipação de energia na fratura.



Figura 17 – Delaminação ocorrida na interface entre camadas



Fonte: Adaptado de Tomaszewski *et al.* (2007, p. 1376).

A estratégia de interface fraca é interessante para materiais cerâmicos com demasiada fragilidade, pois a interface fraca confere um aumento na ductilidade e no trabalho de fratura do material perante a falha.

#### 4.2 CCM COM INTERFACE FORTE

Em CCM com interface forte, é vantajoso que exista uma grande incompatibilidade térmica entre os dois componentes, pois assim se aumenta a tensão residual na camada compressiva, que segundo Hadraba, Klimes e Maca (2007), e Camerini (2013), ocorre no plano paralelo à interface entre as camadas, responsável por frear o avanço das trincas no material (CAMERINI, 2013; LUBE *et al.*, 2007; QUINN, MELANDRI e DE PORTU, 2013; SANCHEZ-HERENCIA *et al.*, 2004). A Tabela 1 apresenta os valores de CET de alguns materiais cerâmicos. Para os materiais com CET inferiores ao da alumina, como o carbetto de silício, a tendência é de adquirir compressão residual quando este compõe interfaces com camadas de alumina; ao contrário da zircônia, que tem CET maior que a alumina.

Tabela 1 – Valores de CET para algumas cerâmicas

Material	CET [ $10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ ]
Óxido de alumínio 99,9% puro	7,4
Óxido de alumínio 96% puro	7,4
Óxido de alumínio 90% puro	7,0
Concreto	10,0-13,6
Grafita conformada isostaticamente	2,2-6,0
Sílica fundida	0,4
Carbeto de silício sinterizado	4,1
Nitreto de silício sinterizado	3,1
Zircônia, 3% em mol de $\text{Y}_2\text{O}_3$	9,6

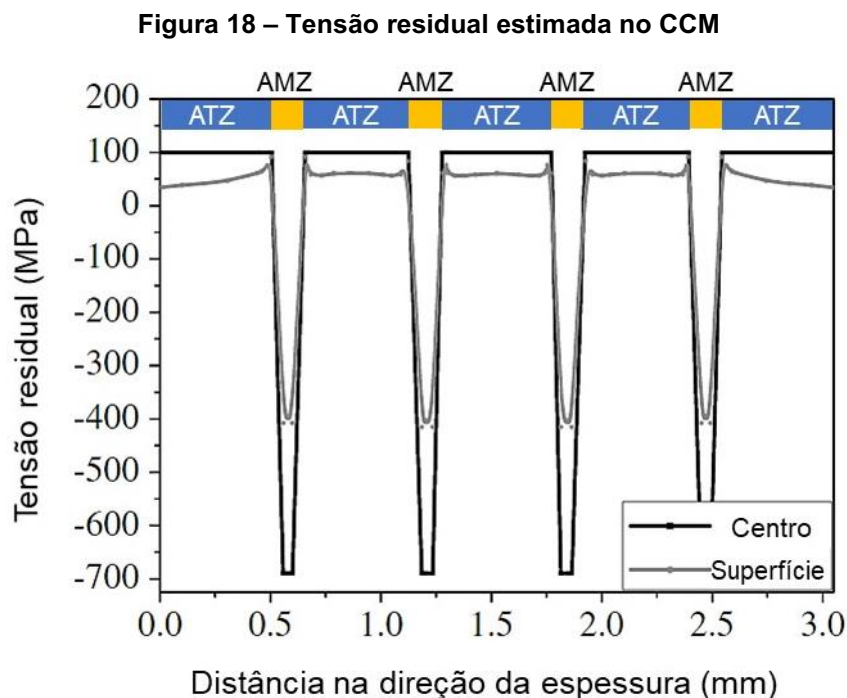
Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2018).

Rao *et al.* (1999), ao estudar compósitos multicamadas de alumina e alumina/mulita, indicam que a capacidade das camadas compressivas pararem a trinca gera o fenômeno de limiar de resistência (*threshold strength*) dos compósitos cerâmicos multicamadas. O limiar de resistência corresponde a um valor de tensão ao qual o material não falha sob tensões menores, independentemente do tamanho original do defeito. Essa característica aumenta a tolerância a danos da cerâmica e permite que o material seja aplicado com maior confiabilidade em componentes estruturais (LUBE *et al.*, 2007; RAO *et al.*, 1999).

Bermejo *et al.* (2006) usaram um modelo de elemento finito tridimensional para estimar, analiticamente, as tensões residuais na superfície e na região central do CCM multicamada alumina-zircônia previamente apresentado no contexto das Figura 15 e Figura 16. O resultado está na Figura 18, onde ATZ representa as camadas contendo zircônia tetragonal, de 540  $\mu\text{m}$  de espessura, enquanto AMZ representa as camadas contendo zircônia monoclinica, de 95  $\mu\text{m}$  de espessura. Os autores calcularam 97 MPa como o valor máximo de tensão de tração residual atingido, e 691 MPa como o valor máximo de tensão compressiva residual. Os autores indicam a bifurcação de trincas, associada às altas tensões compressivas, como o mecanismo responsável por provocar aumento de até três vezes na tenacidade a fratura e de até seis vezes no trabalho de fratura do material estudado.

Na propagação de trincas em regiões sob tensão residual compressiva, nos CCMs, ocorre uma deflexão numa direção mais paralela à interface, enquanto as trincas nas regiões sob tensão residual trativa têm tendência de seguir em direção

próxima à normal da interface. O ângulo de deflexão independe da magnitude de tensão residual nas lamelas, segundo Hadraba, Klimes e Maca (2007).



Fonte: Adaptado de Bermejo *et al.* (2006, p. 4755).

A falha ocorrerá, com mais facilidade, na região tracionada. Deve-se levar em conta que uma maior incompatibilidade térmica também aumenta a tensão de tração na camada da matriz. Esse efeito pode ser amenizado ao reduzir a espessura das camadas compressivas em relação as camadas tracionadas. Camerini (2013) alerta que a tensão residual crítica, que causaria delaminação precoce na interface, deve ser evitada.

A estratégia de interface forte é a mais indicada quando se deseja obter o maior valor possível de resistência a propagação de trincas, como em aplicações de alto desempenho, que exigem do componente a confiabilidade de suportar determinado esforço sem falhar.

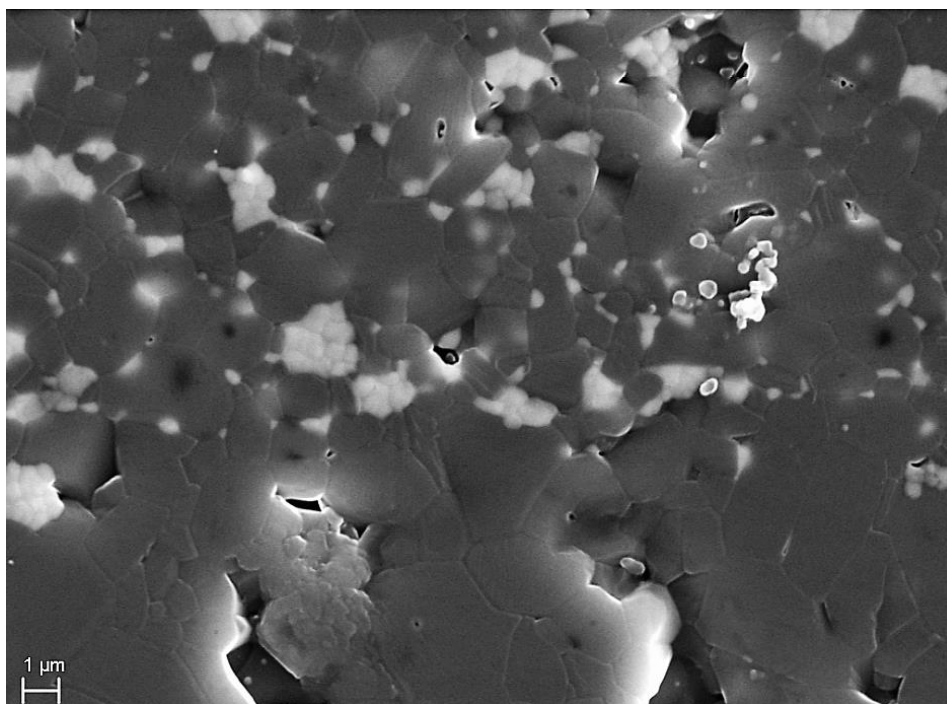
#### 4.2.1 CCM fabricado com Alumina e Zircônia

Camerini (2013) destaca o uso de CCMs fabricados com pós de alumina e zircônia, e justifica o interesse devido à alta tenacidade da zircônia parcialmente

estabilizada, alta dureza da alumina, boa interação entre ambos, formação de interfaces fortes, presença de fase dispersa e redução no tamanho dos grãos.

Há um bom efeito sinérgico entre esses materiais. Segundo Camerini (2013), em composições de alumina com adição de zircônia, a contínua matriz de alumina garante a forte interconexão entre as camadas, e os grãos submicrométricos de zircônia reduzem o crescimento de grãos da alumina, que acaba elevando a área de contorno de grão e conseqüentemente melhorando a dissipação de energia das trincas. A Figura 19, onde as regiões brancas correspondem aos grãos de zircônia, ilustra os fenômenos citados pelo autor.

**Figura 19 – MEV da interface entre as camadas de um CCM alumina (região inferior)/ATZ (região superior)**



**Fonte: Adaptado de Camerini (2013, p. 60)**

A transformação de fase tetragonal para monoclinica presente na zircônia pode favorecer a produção de tensão residual compressiva em materiais multicamadas. Bermejo *et al.* (2006) e Náhlík *et al.* (2010) alternaram, por colagem de barbotina sequencial, duas composições de alumina com adição de zircônia na construção das camadas; uma contendo 5% em peso de zircônia tetragonal, e outra contendo 30% em peso dele na fase monoclinica. Ambos os trabalhos afirmam que a camada contendo zircônia na fase monoclinica desenvolveu uma tensão residual

compressiva relativamente alta, enquanto a camada com zircônia parcialmente estabilizada desenvolveu uma tensão residual trativa relativamente baixa, como visualizado na Figura 18.

### 4.3 MÉTODO DE FABRICAÇÃO

Os principais métodos de fabricação de CCM são a colagem de fitas, a colagem de barbotina sequencial e a deposição eletroforética. Uma forma de avaliar estes métodos é analisando a massa específica resultante dos materiais produzidos em relação à massa específica teórica deles. Neste caso, todas as três técnicas são capazes de fabricar amostras com massa específica próxima do valor teórico (DIAS e SOUZA, 2008; QUINN, MELANDRI e DE PORTU, 2013; HADRABA, KLINES e MACA, 2007; JIMÉNEZ-MELENDO, GUTIÉRREZ-MORA e DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, 2000; e WANG *et al.*, 2011). O uso de aditivos nas suspensões cerâmicas, a execução de prensagem isostática a quente, e um bom controle da sinterização promovem elevação na massa específica do corpo sinterizado.

Na colagem de barbotina sequencial, há uma dificuldade em se controlar a espessura das camadas, especialmente ao fabricar camadas mais finas. É mais adequado aplicar a colagem de barbotina sequencial em CCMs mais espessos, a partir de 5 mm.

A técnica de colagem de fitas cerâmicas permite a obtenção de camadas com espessura micrométrica (CALLISTER e RETHWISCH, 2018 e DIAS e SOUZA, 2008), porém tem como desvantagem as possibilidades geométricas de fabricação mais limitadas, exigindo posterior corte ou usinagem para obter geometrias complexas.

A colagem de barbotina sequencial e a deposição eletroforética possibilitam que formas geométricas complexas possam ser obtidas, e são capazes de produzir peças a verde com boa compactação, não exigindo a prensagem do compósito antes da sinterização. A deposição eletroforética ainda possibilita uma faixa mais ampla de espessura das fitas produzidas, se comparada às outras técnicas, inclusive mais finas que a colagem de fita, segundo Boccaccini *et al.* (2006).

De forma geral, a deposição eletroforética é uma técnica que apresenta menos limitações que as demais citadas: produz um compósito com boa massa específica, capaz de fabricar filmes finos e com geometria complexa. Porém, o uso da

colagem de fitas e da colagem de barbotina sequencial não devem ser descartadas, exceto se as características de fabricação desejadas limitarem o seu uso.

#### 4.4 ESPESSURA DAS CAMADAS

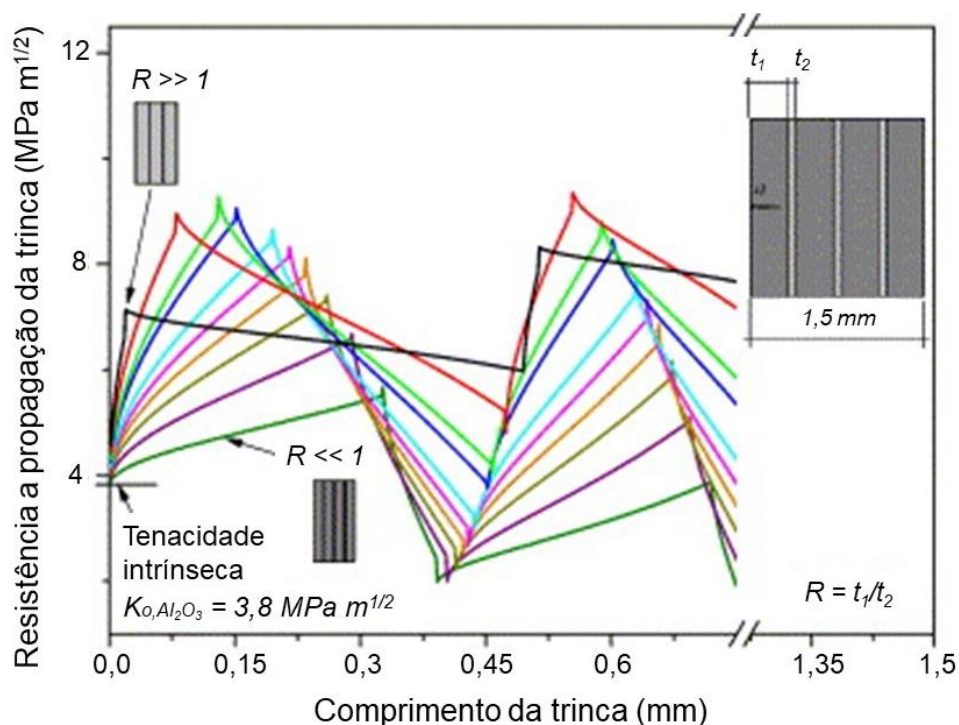
A razão de espessura ( $R$ ) entre as camadas é uma variável que exerce influência no comportamento de fratura dos CCMs, e será muito relevante na presente discussão. Neste texto,  $R$  será definido como a razão entre a espessura das camadas,  $t_1$  e  $t_2$ , observada na Equação (8) de modo que  $t_1$  corresponde à espessura da camada da matriz contendo alumina, nos CCMs de interface fraca, ou a espessura da camada sob tração residual, em CCMs de interface forte. Já  $t_2$  corresponde à espessura da camada de baixa resistência mecânica, em CCMs de interface fraca, ou à espessura da camada sob compressão residual, para CCMs de interface forte. Essa definição é a mais usual na literatura, pois coloca  $t_1$  representando as camadas que normalmente são mais espessas.

$$R = \frac{t_1}{t_2} \quad (8)$$

A razão de espessura tem forte relação com as tensões residuais obtidas. Quanto maior o valor de  $R$ , maior será a magnitude das tensões de compressão, e menor será a magnitude das tensões de tração (CAMERINI, 2013; LUBE *et al.*, 2007).

A Figura 20 apresenta uma curva de resistência à propagação de trinca em função do seu comprimento, obtida por Lube *et al.* (2007) ao realizar cálculos utilizando a técnica de função de peso. O material estudado é um CCM de alumina e alumina-zircônia, de 1,5 mm de espessura total, com 7 camadas, onde a camada superficial é constituída por alumina. Cada curva corresponde a um  $R$  diferente, variando de 0,2 até 25. A forma da curva segue o mesmo padrão encontrado na literatura, como observado por Náhlík *et al.* (2010) e Bermejo *et al.* (2006), com ganho de resistência nas camadas sob compressão residual e redução nas camadas sob tração residual. Além disso, há um tendência de aumento da resistência à propagação da trinca, conforme a trinca avança, quando  $R > 1$ . Em contrapartida, essa tendência é de diminuição quando  $R < 1$ .

Figura 20 – Influência da razão de espessura na resistência à propagação da trinca



Fonte: Adaptado de Lube *et al.* (2007, p. 1451).

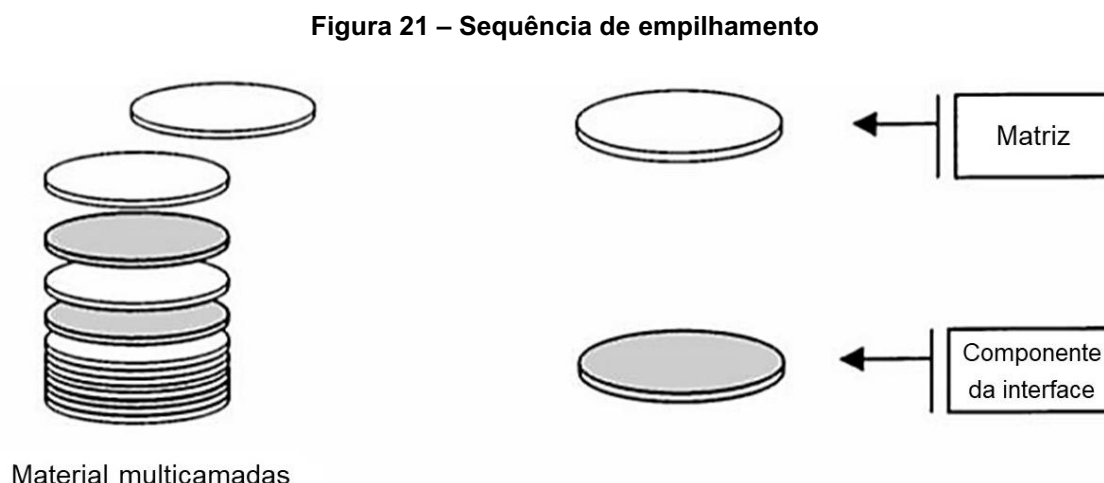
Uma conclusão interessante pode ser tirada da Figura 20, quando se pretende construir um material com o maior valor possível de resistência a fratura na primeira interface, capaz de impedir que trincas atinjam determinado comprimento. Em primeiro lugar, é importante que as camadas externas estejam sob tensão residual compressiva. Em seguida, Lube *et al.* (2007) calcularam  $R = 2,6$  como a razão de espessura que maximiza a proteção na primeira interface naquele compósito. Os autores observaram que esse valor de  $R$  não coincide com a máxima tensão residual obtida. Já em situações em que é esperada uma trinca de maior comprimento, Lube *et al.* (2007) recomendaram  $R \gg 1$ .

Náhlík *et al.* (2010) construíram um CCM utilizando alumina com adição de zircônia, com espessura total de 3 mm, dispostos em 9 camadas, onde as camadas superficiais estavam sob tensão de tração. Eles realizaram uma simulação, onde concluíram que a razão de espessura ideal para esse compósito está entre 2 e 4, a fim de promover um equilíbrio entre as tensões residuais. Os autores enfatizam que se deve evitar altas tensões de tração relativas, obtidas quando  $R$  é próximo ou menor que 1, e que esta análise pode ser aplicada a qualquer outro sistema de cerâmica em camadas, objetivando melhorar sua resistência à falha.

A definição da razão de espessura das camadas exerce significativa influência no comportamento de fratura resultante. O bom conhecimento do sistema em que se está trabalhando, junto com o domínio tecnológico dos métodos de fabricação, permitem que o controle destes parâmetros traga propriedades desejadas conforme as necessidades do projeto.

#### 4.5 LOCALIZAÇÃO E QUANTIDADE DE CAMADAS

A localização e a quantidade de camadas também são fatores que devem ser definidos antes da construção de um material multicamadas. Um esquema possível de empilhamento é visualizado na Figura 21.



Fonte: Adaptado de Tarlazzi *et al.* (2000, p. 31).

Analisando materiais multicamadas configurados a partir de dois componentes, matriz e interface, alternando camadas, um deles irá compor as duas camadas externas do material. Em CCM de interface fraca, o componente da matriz sempre se localiza nas extremidades. Não foi encontrado na literatura trabalhos que tragam componentes de interface fraca na superfície, pressupondo que essa prática não gere benefícios para o desempenho do material. Em CCM de interface forte, o uso de componentes de interface, corresponde a  $t_2$  na Equação (8), na superfície do material é uma estratégia comum para evitar a iniciação da falha (LUBE *et al.*, 2007; TARLAZZI *et al.*, 2000; HADRABA, KLIMES e MACA, 2007). Com a primeira camada sob tensão residual compressiva, a primeira interface se torna um obstáculo para



evitar que a trinca ultrapasse aquele comprimento. Este efeito é mais relevante quanto menor o número de camadas. Essa estratégia de aumentar a resistência a propagação de trincas na primeira camada se revela útil quando há baixa tolerância de tamanho de trinca.

A partir dos resultados obtidos estudando um compósito multicamadas de alumina e alumina/zircônia, Lube *et al.* (2007) concluíram, novamente acerca da resistência à propagação de trincas na primeira interface, que seu aumento é mais expressivo com um baixo número de camadas e para amostras mais espessas. Vale ressaltar que o autor utilizou amostras com o número de camadas variando entre 3 e 101, e a espessura total entre 0,25 mm e 5 mm. Percebe-se, neste caso específico, que reduzir o número de camadas reduz a homogeneidade do componente, acumulando a proteção contra fratura na primeira camada. Caso a trinca consiga avançar até a camada sob tração residual, mais espessa, ela terá relativa facilidade para avançar, até que atinja uma nova interface.

Quinn, Melandri e de Portu (2013) realizaram o teste de *edge chipping* que, de forma breve, consiste em remover um pedaço da borda mediante indentação, numa amostra de alumina e em CCMs de alumina/zircônia, de até 9 camadas. A trinca foi iniciada com diversas distâncias da borda, o que provocou trincas que atingiram 1 até 7 camadas. Os autores sugerem que muitas camadas finas alternadas são tão eficazes, ou mais, quanto algumas camadas mais grossas. Além disso, o compósito apresentou uma resistência ao teste de *edge chipping* significativamente maior que o monólito de alumina.

Para obter uma resistência a propagação de trincas mais homogênea durante todo o componente, aumentar o número de camadas é um fator a ser considerado. Um alto número de camadas resulta numa curva de resistência a propagação de trincas relativamente mais constante, se comparado aos CCMs com baixo número de camadas. Porém, ainda sem apresentar comportamento de falha catastrófico. Já os CCMs com baixo número de camadas, alternam períodos de alta e baixa proteção relativas, até a falha.

#### 4.6 SOBRE O PROJETO DE UM CCM IDEAL

Para obter o maior valor possível de tenacidade a fratura em um CCM, pode parecer lógico combinar duas composições que apresentem excelente resistência a

fratura, além de grande disparidade em seus CET, e utilizar uma razão de espessuras de modo que, a camada a estar sob tensão residual compressiva, seja a mais fina possível e esteja localizada na superfície.

Porém, vale ressaltar alguns pontos. Primeiro, os métodos de fabricação encontram maior dificuldade ao produzir fitas cerâmicas extremamente finas, o que aumenta as chances de falhas na fabricação. Além disso, aumentar exageradamente a tensão residual compressiva, acima do valor de tensão residual crítica, provoca delaminação precoce, prejudicando o sucesso do compósito.

Além da arquitetura em multicamadas, a estratégia de inclusão de uma segunda fase dispersa na matriz de alumina, muito usada para tenacificação da alumina monolítica, pode ser utilizada em conjunto, promovendo uma microestrutura de grãos finos, como observado por Wang *et al.* (2011) e Camerini (2013).

A construção de CCMs utilizando pós de alumina e zircônia é muito estudada, devido principalmente ao efeito sinérgico entre ambos, e às muitas possibilidades de fabricação provenientes da transformação de fase típica da zircônia. Qualquer composição que, em conjunto com a alumina, seja capaz de formar fase dispersa, com grãos de tamanho reduzido, resultando em um material com boa tenacidade, deve receber atenção dos pesquisadores.

Durante a fratura de um CCM, muitos mecanismos atuam em conjunto simultaneamente, de modo que é extremamente complicado fazer qualquer tipo de análise quantitativa partindo diretamente das propriedades finais. Bermejo *et al.* (2006) pontuam a dificuldade de avaliar a real tenacidade a fratura das estruturas multicamadas. A proposta de indicar um CCM ideal deve levar em consideração que, um componente ideal, é aquele que atende com confiabilidade e da melhor maneira possível, as necessidades de uso em serviço. O projetista de um CCM tem a tarefa de vincular os parâmetros de fabricação, um por um, com as necessidades de uso em serviço.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A observação do comportamento de fratura dos CCMs à base de alumina comparados com os monólitos de alumina indicam que a arquitetura de multicamadas influencia fortemente no processo de fratura. A presença de interfaces internas separando as camadas aumenta a trajetória de trincas que se propagam no material, através dos mecanismos de delaminação, e de deflexão e bifurcação de trincas. Como consequência, é necessária maior energia para gerar a fratura.

As tensões residuais compressivas produzidas em algumas camadas merecem destaque, pois fornecem ganhos significativos de resistência à propagação de trincas. Essas tensões são controladas principalmente pela escolha de materiais com diferenças entre seus CETs, além da determinação da razão de espessura entre as camadas.

A análise dos parâmetros de fabricação de CCMs, um a um, permitiu compreender os mecanismos que influenciam no comportamento de fratura desses compósitos, e apontar estratégias que possibilitem fabricar componentes com desempenho superior.

As propriedades mecânicas relacionadas à fratura (como resistência a flexão e tenacidade a fratura) obtidas em CCMs são, geralmente, mais altas que as propriedades dos seus respectivos monólitos.

A proposta de uso de CCMs à base de alumina obtém sucesso na tentativa de contornar a fragilidade inerente da alumina, que é um fator limitante para aplicações avançadas de engenharia. O comportamento de falha não-catastrófica, observado nessa classe de materiais, fornece maior confiabilidade e segurança de que não irão falhar em uso.

## REFERÊNCIAS

ALBERO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial – Parte I: o preenchimento das cavidades no molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, pp. 23-28, 2000.

ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 9, pp. 533-538, 1981.

BARSOUM, M. W. Fundamentals of Ceramics. **Series in Material Science and Engineering**, New York: Taylor and Francis, 2003.

BERMEJO, R.; BAUDÍN, C.; MORENO, R.; LLANES, L.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J. Processing optimisation and fracture behaviour of layered ceramic composites with highly compressive layers. **Composites Science and Technology**, v. 67, pp. 1930-1938, 2007.

BERMEJO, R.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; LLANES, L.; BAUDÍN, C. High-temperature mechanical behaviour of flaw tolerant alumina–zirconia multilayered ceramics. **Acta Materialia**, v. 55, pp. 4891–4901, 2007.

BERMEJO, R.; TORRES, Y.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; BAUDÍN, C.; ANGLADA, M.; LLANES, L. Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios. **Acta Materialia**, v. 54, n. 18, pp. 4745–4757, 2006.

BIOTTEAU-DEHEUVELS, K.; ZYCH, L.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J. Effects of Ca-, Mg- and Si-doping on microstructures of alumina–zirconia composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 11, pp. 2711-2721, 2012.

BLATTNER, A. J.; LAKSHMINARAYANAN, R.; SHETTY, D. K. Toughening of layered ceramic composites with residual surface compression: effects of layer thickness. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 68, pp. 1-7, 2001.

BOCCACCINI, A. R.; ROETHER, J. A.; THOMAS, B. J. C.; SHAFFER, M. S. P.; CHAVEZ, Esther; STOLL, Erick; MINAY, E. Jane. The eletrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials – a review. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 114, n. 1, pp. 1-14, 2006.

BUENO, S.; BAUDÍN, C. Layered materials with high strength and flaw tolerance based on alumina and aluminium titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, pp. 1455–1462, 2007.

CALDAS, F. R. R.; GUIMARÃES, J. O.; MEDEIROS, M. E.; GARRIDO, F. M. S. Efeito de óxidos de níquel na sinterização de nanopartículas de óxido de cério dopado com samário (SDC) para aplicação em pilhas a combustível. **Matéria**, v. 20, n. 2, pp. 491-500, 2015

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Traduzido por Sergio Murilo Stamile Soares. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

CAMERINI, R. V. **Desenvolvimento de Compósitos Cerâmicos Laminares à base de Alumina Zircônia**. 2013. 95 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

CARVALHO, G. A.; CHINELATTO, A. S. A. Obtenção de cerâmicas de alumina com porosidade graduada processadas pelas técnicas de colagem de barbotina e freeze casting. **Cerâmica**, v. 67 n. 381, pp. 111-122, 2021.

CASTRO, M. C.; BASTOS, R. R. P.; MACIEIRA, W. L. L. M.; AQUINO NETO, G. R.; SILVA, P. H. P.; SANTOS, J. P. C. R.; LOURO, L. H. L. Determinação da tenacidade à fratura por indentação de cerâmicos sinterizados de alumina-nióbia-fluoreto de lítio. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 33, n. 2, pp. 99-101, 2016.

CHANDRA, D.; DAS, G. C.; SENGUPTA, U.; MAITRA, S. Studies on the reaction sintered zirconia-mullite-alumina composites with titania as additive. **Cerâmica**, v. 59, n.351, pp. 487-494, 2013

CHEVALIER, J; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: A Picture for the next 20 years. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, pp. 1245-1255, 2009.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering, **The MIT Series in Material Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997.

CLEGG, W. J. The fabrication and failure of laminar ceramic composites. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 40, n. 11, pp. 3085–3093, 1992.

CLEGG, W. J.; KENDAL, K.; McN. ALFORD, N.; BUTTON, T. W.; BIRCHALL, J. D. Uma forma simples de fazer cerâmicas resistentes. **Nature**, n. 347, pp. 455-457, 1990.

COELHO, E. S. **Efeito da variação microestrutural sobre o índice de translucidez da alumina**. 1992. 34 f. Tese (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Lorena, 1992.

DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. **Advanced Engineering Materials**, [s.l.], v. 10, n.3, pp. 155-169, mar. 2008.

DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, pp. 448 – 461, 2008.

GARCIA, A.; SPIM, J. A; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

GOMES, L. B.; LIMA, M. M. O.; PEREIRA, A. S.; BERGMANN, C. P. Adição de nióbia em alumina e seu efeito na microestrutura do sinterizado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, Natal. **Anais Eletrônicos...** Porto Alegre: UFRGS, 2016, pp. 524-534.

GRIGORIEV, O. N.; KAROTEEV, A. V.; MAIBORODA, E. N.; BEREZHINSKY, I. L.; SERDEGA, B. K.; OSTROVOI, D. Yu.; PISKUNOV, V. G. Structure, nonlinear stress-strain state and strength of ceramic multilayered composites. **Composites**, v. 37B, pp. 530–541, 2006.

HADRABA, H.; KLIMES, J.; MACA, K. Crack propagation in layered  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  composites prepared by electrophoretic deposition. **Journal of Materials Science**, v. 42, pp. 6404–6411, 2007.

HASSANIN, H.; ESSA, K.; ELSHAER, A.; IMBABY, M.; EL-MONGY, H. H.; EL-SAYED, T. A. Review Micro-fabrication of ceramics: Additive manufacturing and conventional technologies. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 10, n. 1, pp. 1–27, 2021.

JIMÉNEZ-MELENDO, M.; GUTIÉRREZ-MORA, F.; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A. Effect of layer interfaces on the high-temperature mechanical properties of alumina/zirconia laminate composites. **Acta Materialia**, v. 48, n. 18–19, pp. 4715–4720, 2000.

KARAMBELAS, G.; SANTHANAM, S.; WING, Z. N. Strombus gigas inspired biomimetic ceramic composites via SHELL - Sequential Hierarchical Engineered Layer Lamination. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, pp. 1315–1325, 2013.

KOVAR, D.; THOULESS, M. D.; HALLORAN, J. W. Crack Deflection and Propagation in Layered Silicon Nitride/Boron Nitride Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 4, pp. 1004-1012, 1998.

KUO, D.-H.; KRIVEN, W. K. A strong and damage-tolerant oxide laminate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 9, pp. 2421–2424, 1997.

LUBE, T.; PASCUAL, J.; CHALVET, F.; De PORTU, G. Effective fracture toughness in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  laminates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, pp. 1449–1453, 2007.

LI, X.; ZOU, L.; NI, H.; REYNOLDS, A. P.; WANG, C. A.; HUANG, Y. Micro/nanoscale mechanical characterization and in situ observation of cracking of laminated  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  composites. **Material Science and Engineering: C**, v. 28, n. 8, pp. 1501-1508, 2008.

MINATTO, F. D.; MILAK, P.; De NONI Jr, A.; HOTZA, D.; MONTEDO, O. R. K. Multilayered ceramic composites - a review. **Advances in Applied Ceramics**, v. 3, n. 114, pp. 127-138, 2015.

NÁHLÍK, L.; ŠESTÁKOVÁ, L.; HUTAR, P.; BERMEJO, R. Prediction of crack propagation in layered ceramics with strong interfaces. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 77, n. 11, pp. 2192-2199, 2010.

OSADA, T.; NAKAO, W.; TAKAHASHI, K.; ANDO, K.; SAITO, S. Strength recovery behavior of machined  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  nano-composite ceramics by crack-healing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 10, pp. 3261-3267, 2007.

De PAULA, L. F.; ALVES, A. C.; ALVES, H. C. S.; RIBEIRO, E. A.; MADURRO, A. G. B.; MADURRO, J. M. Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 4, pp. 736-739, 2014.

PHILLIPPS, A. J.; CLEGG, W. J.; CLYNE, T. W. The failure of layered ceramics in bending and tension. **Composites**, v. 25, n. 7, pp. 524–533, 1994.

QUINN, G. D.; MELANDRI, C.; De PORTU, G. Edge Chipping Resistance of Alumina/Zirconia Laminates. (V. Sglavo, Ed.) **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 7, pp. 2283–2291, 2013.

RAO, M. P.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; BELTZ, G. E.; McMEEKING, R. M.; LANGE, F. F. Laminar ceramics that exhibit a threshold strength. **Science**, v. 286, n. 5437, pp. 102–105, 1999.

RÊGO, S. A. B. C; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Uso de óxidos de alumínio, titânio e cério na produção de compósitos cerâmicos para revestimento protetor de tanques de armazenamento e transporte de petróleo cru. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56., 2012, Curitiba. **Anais Eletrônicos...** Recife: UFPE, 2012, pp. 1265-1276.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6 n. 2, pp. 7– 11, abr. 2001.

ROCHA, C. D. **Estudo do Processamento da Alumina visando aplicação em Geometria Hemisférica**. 2011. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

SANCHEZ-HERENCIA, A. J.; PASCUAL, C.; HE, J.; LANGE, F. F.  $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$  layered composites for crack bifurcation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 6, pp. 1512-1518, 2004.

ŠEVEČEK, O.; BERMEJO, R.; KOTOUL, M. Prediction of the crack bifurcation in layered ceramics with high residual stresses. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 108, pp. 120–138, 2013.

SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and glass materials: structure, properties and processing**. Estados Unidos: Springer, 2008.

SILVA, G. A. B.; VERNILLI JR., F. RIBEIRO, S. Desenvolvimento de cerâmicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com alta densidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais Eletrônicos...** Lorena: FAENQUIL, 2001, pp. 1-7.

SMITH W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 3a.ed. McGraw Hill Ed. de Portugal Ltda, 1998.

SOUTO, P. M.; MENEZES, R. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Evaluation of the Influence of MgO and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Fast Sintering of Mullite. **Materials Research**, v. 18, n. 1, pp. 42-53, 2015.

SOUZA, A. P. S.; CAVALCANTE, N. M.; FREIRE, F. N. A.; ALMEIDA, A. F. L. Performance evaluation of titanium oxide deposited by electrophoresis in photoelectrodes of dye-sensitized solar cells. **Revista Matéria**, v. 26, n. 1, 2021.

TARLAZZI, A.; RONCARI, E.; PINASCO, P.; GUICCIARDI, S.; MELANDRI, C.; de PORTU, G. Tribological behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> laminated composites. **Wear**, v. 244, pp. 29-40, 2000.

TOMASZEWSKI, H.; WEGLARZ, H.; WAJLER, A.; BONIECKI, M.; KALINSKI, D. Multilayer ceramic composites with high failure resistance. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, pp. 1373–1377, 2007.

WACHTMAN, J. B., CANNON, W. R., MATTHEWSON, M. J. **Mechanical Properties of Ceramics**. 2 ed. United States: A John Wiley & Sons, INC., 2009.

WANG, C. A.; HUANG, Y.; ZAN, Q.; ZOU, L.; CAI, S. Control of composition and structure in laminated silicon nitride/boron nitride composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, pp. 2457-2461, 2002.

WANG, G.; LU, Z.; WANG, C.; REN, Q.; ZHANG, K. Fabrication and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laminated composites. **Powder Technology**, v. 214, pp. 188–193, 2011.

WEI, C.; ZHANG, X.; LI, S. Laminated ZrB<sub>2</sub>-SiC/graphite ceramics with simultaneously improved flexural strength and fracture toughness. **Ceramics International**, v. 40, pp. 5001-5006, 2014.

ZHANG, G. J.; YUE, X. M.; WATANABE, T. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC/(MoSi<sub>2</sub>+Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) multilayer composites prepared by tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 12, pp. 2111–2116, 1999.

ZHANG, J. X.; JIANG, D. L.; QIN, S. Y.; HUANG, Z. R. Fracture behavior of laminated SiC composites. **Ceramics International**, v. 30, n. 5, pp. 697–793, 2004.

ZHOU, P.; HU, P.; ZHANG, X.; HAN, W. Laminated ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic with improved strength and toughness. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 3, pp. 276–279, 2011.

ZORZI, J. E. **Produção de cerâmica avançada com perfil complexo**. Tese (Doutorado). 2001. 149 f. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.