

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

Vinícius Zancanelli Bôsko de Souza

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO
CERÂMICO À BASE DE Al_2O_3 - Y_2O_3 COM
GRADIENTE COMPOSICIONAL.**



VOLTA REDONDA, RJ

2022

Vinícius Zancanelli Bôsko de Souza

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO CERÂMICO À BASE DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ COM
GRADIENTE COMPOSICIONAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Coorientadora: Prof^a.Dr^a. Ésoly Madeleine Bento dos Santos

VOLTA REDONDA, RJ

2022

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S719d Souza, Vinícius Zancanelli Bôsko de
DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO CERÂMICO À BASE DE Al₂O₃-Y₂O₃
COM GRADIENTE COMPOSICIONAL / Vinícius Zancanelli Bôsko de
Souza ; Claudinei dos Santos, orientador ; Ésoly Madeleine
Bento dos Santos, coorientadora. Volta Redonda, 2022.
88 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Volta Redonda, 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2022.m.14889122702>

1. Material cerâmico. 2. Caracterização de materiais. 3.
Engenharia metalúrgica. 4. Propriedades mecânicas. 5.
Produção intelectual. I. Santos, Claudinei dos, orientador.
II. Santos, Ésoly Madeleine Bento dos, coorientadora. III.
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

Vinícius Zancanelli Bôsko de Souza

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO CERÂMICO À BASE DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ COM
GRADIENTE COMPOSICIONAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

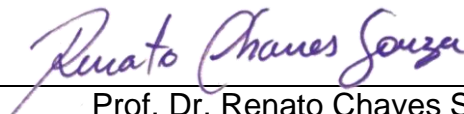
Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 02 de junho de 2022.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Claudinei dos Santos (orientador), D.C.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ



Prof. Dr. Renato Chaves Souza, D.C.
Instituto Federal de São Paulo, IFSP.



Prof. Dr. José Adilson de Castro, D. Sc
Universidade Federal Fluminense - UFF

VOLTA REDONDA, RJ

2022

Dedico este trabalho a minha esposa Karen Monyze.

Aos meus pais Alex Bôsko e Deise.

A minha avó Ana Gomes e tio Giovanni Bôsko.

A minha irmã Emanuelli.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de primeiramente agradecer a Deus por permitir estar realizando uma etapa importante com relação aos estudos em minha vida e ter o privilégio de estar fazendo algo para honra e Glória do Seu Nome, pois sem Cristo nada disso poderia ter acontecido.

Além disso, sou grato pela minha esposa Karen Monyze por me incentivar, acreditar e apoiar que eu era capaz de alcançar meus objetivos profissionais e educacionais. Sou grato pelos meus pais Alex Bosco e Deise Bosco que são professores, e sempre me ensinaram o valor de estudar e a importância de alcançar nossos sonhos, que foram espelhos em ser profissional de excelência e principalmente mostrando amor pela educação.

Agradeço a minha irmã Emanuelli, Cunhado Raphael, avó Ana Gomes e tio Giovanni por todo cuidado nessa caminhada, preocupação e companheirismo.

Ao meu Prof. Orientador Claudinei que se empenhou ao máximo em ensinar, preparar e apoiar no desempenho dos alunos, por acreditar na nossa capacidade e permitir nos tornar profissionais melhores com seus conhecimentos, por nos fazer cativar pela área acadêmica e experimental, sou grato por cada conselho e palavra de aprendizado. É perceptível ver o quanto o ato de ensinar e sua família são importantes na sua vida.

Ao meu amigo e colega de estudo Bruno por auxiliar no desempenho do trabalho experimental e estar presente em auxiliar. A minha coorientadora Prof. Ésoly em colocar à disposição em ensinar, participar da parte experimental estando presente, descrevendo e proporcionar direcionamentos com relação ao trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM) da UFF de Volta Redonda pela oportunidade de realização do curso de mestrado, infraestrutura e formação acadêmica.

A Faculdade de Tecnologia UERJ- Resende, pelo auxílio na realização e utilização de equipamentos do Laboratório de Materiais e Processos-LMP

Ao Centro Brasileiro de Pesquisa Física, pelo auxílio na realização de análises cristalográficas e microestrutural, a partir do pesquisador José Eduardo Amarante.

Ao Pesquisador Bruno Xavier de Freitas pelo auxílio nas análises de Refinamento de Rietveld.

"Ora, a fé é a certeza de coisas que se esperam, a convicção de fatos que se não vêem."

Hebreus 11.1

RESUMO

Nesse trabalho, misturas de pós cerâmicos contendo Al_2O_3 com diferentes teores de Y_2O_3 ao longo de sua seção transversal, foram sequencialmente depositadas em matriz de compactação (100 MPa) visando obter compósitos cerâmicos à base de Al_2O_3 com diferentes teores de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ como reforço, fase essa obtida por reação no estado sólido durante a sinterização do compacto, apresentando gradiente composicional e mecânico visando sua aplicação em ambientes que exijam estabilidade termomecânica e, em especial dureza, resistência ao desgaste e relativa tenacidade à fratura. Blocos cilíndricos monolíticos de alumina, Al_2O_3 , ou contendo 5 camadas foram preparados adicionando Y_2O_3 em teores de 1 a 10% peso. Misturas de pós contendo partículas de alumina, Al_2O_3 e dopados com 1%, 3%, 5%, ou 10% em peso de Y_2O_3 , foram misturadas/homogeneizadas via úmida, utilizando álcool etílico. Em seguida as misturas de pós foram sinterizadas a 1610°C - 4h. As amostras foram caracterizadas por sua densidade relativa, difração de raios X, bem como microscopia eletrônica de varredura. Caracterização por dureza, tenacidade à fratura, módulo de elasticidade e resistência à flexão biaxial foram realizadas. Os resultados indicaram que amostras de alumina monolítica possuem densidade relativa da ordem de 98%, com dureza média de 1203 ± 83 HV, tenacidade à fratura de $2,1\pm 0,8$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, resistência a flexão de 187 ± 64 MPa, módulo de Weibull (m) de 2,7. A incorporação progressiva de Y_2O_3 na composição química levou a formação da fase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ com redução da dureza, aumento da densificação, tenacidade à fratura e resistência a flexão em relação a alumina monolítica, com valores médios da ordem de HV= 1023 ± 28 HV, $K_{IC} = 3,5\pm 0,3$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $\sigma_f = 273\pm 58$ MPa, $m = 4,4$, para compósitos contendo teores de 10% de Y_2O_3 os quais possibilitaram a formação de 14,6% de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, (YAG). Os resultados foram discutidos em função dos aspectos microestruturais e densificação, e as propriedades mecânicas obtidas nos compósitos foram associadas majoritariamente aos mecanismos de tenacificação de deflexão de trincas e tensão térmica residual entre as fases presentes nos compósitos.

Palavras-chave: Compósito cerâmico, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, gradiente composicional, sinterização, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

In this work, mixtures of ceramic powders containing Al_2O_3 with different contents of Y_2O_3 along its cross section were sequentially deposited in a compaction matrix (100 MPa) in order to obtain ceramic composites based on Al_2O_3 with different levels of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ as reinforcement, this phase obtained by reaction in the solid state during the sintering of the compact, presenting compositional and mechanical gradient aiming its application in environments that demand thermomechanical stability and, in particular, hardness, wear resistance and relative fracture toughness. Monolithic cylindrical blocks of alumina, Al_2O_3 , or containing 5 layers were prepared by adding Y_2O_3 at levels from 1 to 10% by weight. Powder mixtures containing alumina particles, Al_2O_3 and doped with 1%, 3%, 5%, or 10 wt.% of Y_2O_3 , were mixed/homogenized using ethyl alcohol. Then the powder mixtures were sintered at 1610°C -4h. The samples were characterized by their relative density, X-ray diffraction, as well as scanning electron microscopy. Characterization by hardness, fracture toughness, modulus of elasticity and biaxial flexural strength were performed. The results indicated that monolithic alumina samples have a relative density of the order of 98%, with an average hardness of 1203 ± 83 HV, fracture toughness of 2.1 ± 0.8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, flexural strength of 187 ± 64 MPa, Weibull modulus (m) of 2.7. The progressive incorporation of Y_2O_3 in the chemical composition led to the formation of the $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ with reduced hardness, increased densification, fracture toughness and flexural strength in relation to monolithic alumina, with average values of the order of $\text{HV} = 1023\pm 28$ HV, $K_{IC} = 3.5\pm 0.3$ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $\sigma_f = 273\pm 58$ MPa, $m = 4.4$, 14% of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, for 10% Y_2O_3 . The results were discussed in terms of microstructural aspects and densification and the mechanical properties obtained in the composites were mostly associated with the mechanisms of toughening of crack deflection and residual thermal stress between the phases present in the composites.

Key-words: Ceramic composites; Al_2O_3 – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, compositional gradient, sintering, mechanical properties.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVO	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivo específicos.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Cerâmicas - Introdução.....	18
3.2 Síntese e processamento dos pós cerâmicos	22
3.3 Sinterização no estado sólido	27
3.4 Características das cerâmicas sinterizadas	30
3.5 Propriedades das cerâmicas	31
3.6 Cerâmicas à base de alumina	33
3.6.1 Compósitos cerâmicos $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$ ($Al_2O_3 - YAG$).....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 Materiais.....	38
4.2 Preparação das amostras.....	38
4.2.1 Compactação	39
4.2.2 Sinterização.....	40
4.3 Caracterizações	41
4.3.1 Distribuição de partículas	41
4.3.2 Densidade relativa.....	42
4.3.3 Difração de raios X (DRX)	43
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
4.3.5 Determinação da dureza Vickers:.....	45
4.3.6 Tenacidade a Fratura por indentação Vickers	47
4.3.7 Módulo de elasticidade.....	48
4.3.5 Resistência a Flexão	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Caracterização das matérias primas	51
5.2 Caracterização dos compactos.....	55
5.2.1 Densidade a verde dos compactos	55
5.3 Caracterização dos sinterizados.....	56
5.3.1 Densidade relativa e Retração	56
5.3.2 Difração de Raios X.....	59
5.3.3 Microscópio eletrônicos de varredura.....	62
5.4 Propriedade mecânica	70
5.4.1 Dureza Vickers	70
5.4.2 Tenacidade a Fratura - Mecanismos de tenacificação	71

5.4.3 Resistência a flexão	73
5.4.4 Análise estatística.....	74
6 CONCLUSÕES	77
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	78
8 REFERÊNCIAS.....	79
9 ANEXO.....	84
9.1 Estrutura laboratorial	84
9.2 Fotos representativas da análise de imagem.	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Etapas típicas do processamento cerâmico.....	22
Figura 3.2: Técnicas para processamento de cerâmicas avançadas	23
Figura 3.3: (a) Etapas da formação de peças cerâmicas pela prensagem do pó por prensagem uniaxial. (b) Microestrutura da cerâmica de tantalato de magnésio e bário obtida por prensagem e sinterização. (c) Mecanismos de difusão envolvidos na sinterização.	25
Figura 3.4: Ângulo entre as tensões superficiais entre sólido-sólido e sólido-gás.....	27
Figura 3.5: Mecanismos de transporte no processo de sinterização.....	28
Figura 3.6: Estágios de sinterização.....	28
Figura 3.7: Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3	33
Figura 4.1: Fluxograma das atividades realizadas neste trabalho.....	36
Figura 4.2: Processo de compactação usado no desenvolvimento dos compósitos Al_2O_3 -YAG com gradiente composicional	38
Figura 4.3: Ciclo de sinterização dos compósito Al_2O_3 -YAG com gradiente composicional.....	40
Figura 4.4: Exemplo das tomadas de medida de Feret máximo e mínimo	44
Figura 4.5: Determinações da norma ASTM C1327-15: a) exemplo de indentações inadequadas; b) exemplo de indentações adequadas; c) exemplo de medida das diagonais e distanciamento mínimo entre as indentações.	45
Figura 4.6: Representação de trinca do tipo Palmqvist e mediana	46
Figura 5.1: Difratoograma de raios X dos pós de partida: (a) Y_2O_3 , (b) Al_2O_3	50
Figura 5.2: Curva de distribuição de tamanho de partículas da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 contendo relação de pó de 90%: 10%.....	51
Figura 5.3: Micrografias obtidas por MEV dos pós de partida, como-recebidos Al_2O_3 : a) 10000x; b) 20000x	52
Figura 5.4: Micrografias obtidas por MEV dos pós de partida, como-recebidos Y_2O_3 : a) 10000x; b) 20000x	53
Figura 5.5: Densidade relativa e retração das amostras sinterizadas a 1610°C-4h, em função do teor de Y_2O_3 adicionado à matriz de alumina	56
Figura 5.6: Difratoograma de raios X indicando as fases presentes em cada porcentagem.	59
Figura 5.7: Quantificação de fases cristalinas após sinterização	60
Figura 5.8: Micrografias dos compósitos sinterizados sem adição de Y_2O_3	61
Figura 5.9: Micrografias dos compósitos sinterizados com adição de 1% de Y_2O_3 ...62	
Figura 5.10: Micrografias dos compósitos sinterizados com adição de 3% de Y_2O_3	63
Figura 5.11: Micrografias dos compósitos sinterizados com adição de 5% de Y_2O_3	64

Figura 5.12: Micrografias dos compósitos sinterizados com adição de 10% de Y_2O_3 .	65
Figura 5.13: (a) Distribuição de tamanhos de grãos de Al_2O_3 e (b) $Y_3Al_5O_{12}$, em camadas contendo diferentes teores primários de Y_2O_3 .	67
Figura 5.14: Correlação entre tamanho de grão e fração de $Y_3Al_5O_{12}$.	67
Figura 5.15: Crescimento de trinca de indentação no compósito Al_2O_3 - Y_2O_3 (13.9% YAG).	72
Figura 5.16: Resistência a flexão com variação dos teores de Y_2O_3 do compósito.	73
Figura 5.17: Resistência à flexão e probabilidade de falha em função da tensão, para compósitos Al_2O_3 -YAG.	74
Figura 9.1: a) Balança Weblaborsp modelo M214Ai; b) Agitador mecânico NT 137...	83
Figura 9.2: Amostras inseridas na bandeja do forno Lucadema.	83
Figura 9.3: Prensa hidráulica de bancada BOVENAU.	84
Figura 9.4: Descrição do forno FE5ORPN.	84
Figura 9.5: Difratômetro marca Panalytical® modelo Empyrean.	85
Figura 9.6: Microscópio MEV/FEG JEOL 7100FT (CBPF).	85
Figura 9.7: Máquina de ensaio de flexão EMIC.	86
Figura 9.8: Micrografia representativa da amostra Al_2O_3 com adição de 1 e 3 % a 1610° por quatro horas e micrografia com os contornos de grão realçados.	87
Figura 9.9: Micrografia representativa da amostra Al_2O_3 com adição de 5 e 10 % a 1610° por quatro horas e micrografia com os contornos de grão realçados.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Classificação das cerâmicas	18
Tabela 3.2: Propriedades de cerâmicas policristalinas	30
Tabela 3.3: Propriedades de cerâmicas avançadas.....	31
Tabela 3.4: Propriedades físicas e compostos dos compostos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	34
Tabela 4.1: Características físicas e químicas das matérias-primas utilizadas nesse estudo.....	37
Tabela 5.1: Resultados de densidade relativa das amostras a verde	54
Tabela 5.2: Refinamento de Rietveld das amostras sinterizadas com diferentes teores de Y_2O_3	60
Tabela 5.3: Dureza e tenacidade à feitura de cerâmicas a base de alumina com diferentes teores de Y_2O_3	69
Tabela 5.4: Tensões térmicas residuais atuando nas diferentes fases presentes nos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ sinterizados a 1610°C	71

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados normalmente tem sua origem na necessidade de materiais que promova desempenho superior, quando comparados com os materiais existentes, de acordo com as demandas dos avanços tecnológicos. O desenvolvimento destas cerâmicas promove na ciência e tecnologia uma atmosfera de possibilidades de maior competitividade do mercado no plano global, tornando os processos das indústrias mais robustos e eficientes. (KNIESS, C. 2005)

A demanda de novos materiais cerâmicos tem o objetivo de obter cerâmicas de alta qualidade para substituir os materiais tradicionais, agregando qualidade, resistência e eficiência de aplicação. Um dos segmentos industriais carente de melhoria em seus processos, a manufatura de materiais pelo processo de usinagem. As ferramentas atuais chegaram ao seu limite, sendo necessário o desenvolvimento de novos tipos de revestimentos para melhoria dos processos de usinagem. As ferramentas cerâmicas vêm apresentando importantes destaques ao longo das décadas, com aplicação nos processos de usinagem sem a utilização de fluidos de corte. Nesta condição as ferramentas cerâmicas apresentam vantagens de possuir importantes propriedades, não ser nociva ao meio ambiente, saúde humana, além de promover redução de custo nos processos. (WHITNEY, D. 2015).

A usinagem é um dos processos mais importante para definir a evolução de uma empresa, pois a relação hora-homem-máquina representa elevado custo. Além disso, as informações existentes nas recentes literaturas mostram que a usinagem possui alto grau de complexidade, podendo ser ainda mais onerosa por não ser bem compreendida devido aos diversos aspectos tribológicos envolvidos. Isso é ainda mais ampliado nas indústrias que precisam produzir peças de alta precisão e com custos cada vez mais reduzidos. As indústrias aeronáuticas, aeroespaciais, petroquímicas, automobilística, segurança, entre outras são as que mais apresentam esta necessidade. Nestas indústrias, o desenvolvimento de novas metodologias, melhorias e controle dos processos de usinagem pode ser a chave para o sucesso e competitividade destas indústrias. As ferramentas de corte utilizadas nestas indústrias possuem propriedades especiais aumentando ainda mais o custo de produção. Estudos realizados no desenvolvimento de novas ferramentas, certamente irão significar importantes avanços

no campo de inovação e aplicação de ferramentas. (MINTON, T. 2013) e (GRZESIK, W. 2017).

Cerâmicas técnicas a base de alumina, Al_2O_3 , possuem grande campo de aplicação em engenharia, devido às suas propriedades tipológicas como, alta dureza, resistência ao desgaste e estabilidade estrutural em alta temperatura (YANG et al., 2020). Porém as suas características químicas, desfavorecem sua sinterabilidade, além de possuir baixa tenacidade à fratura e resistência à flexão. Essas deficiências mecânicas limitam a expansão de possibilidade dessa cerâmica ser utilizada, portanto incrementos em seu estado monolítico, sendo mandatário em sua resistência mecânica, para aplicação da utilização desse material (MINATTO, et al 2017).

Uma possível alternativa aos materiais monolíticos à base de alumina (Al_2O_3), é a criação de compósitos cerâmicos, onde uma segunda fase é inserida na matriz cerâmica, visando agregar novas propriedades ao material. No caso de cerâmicas de Al_2O_3 , compósitos que apresentam grande êxito são aqueles que incorporam $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Yttrium Aluminium Garnet, na matriz de alumina. Estudos anteriores (Cabral, F.R., 2011), confirmam que a adição de YAG, ou mesmo de teores de Y_2O_3 que reagem “*in situ*” durante a sinterização da alumina formando $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, é eficiente no aumento da densificação bem como da tenacidade à fratura, porém, com perda de dureza que podem vir a reduzir a importância tecnológica desse material.

Baseado nesse conjunto de propriedades, uma alternativa de processamento interessante para se aliar diferentes propriedades em um mesmo material, seria a criação de compósitos cerâmicos com gradiente composicional, visando criar camadas com flutuações controladas de composição química, com conseqüente variação das propriedades do material como, dureza, tenacidade, resistência a flexão, modulo de elasticidade e entre outros. Estudos recentes demonstraram ser viável a fabricação de compósitos cerâmicos à base de Al_2O_3 reforçada com teores limitados de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ com ganhos de tenacidade à fratura e densificação, mantendo aspectos característicos da alumina tais como elevada dureza e estabilidade química (SANTOS et al 2018). Neste contexto esse trabalho teve por objetivo, criar compostos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ com diferentes quantidades de YAG, visando gerar materiais densos, com destacada dureza e tenacidade à fratura superior à alumina monolítica, funcionalizando a

resistência mecânica em função do aumento de $Y_3Al_5O_{12}$ como reforço e otimizando sua tenacidade e resistência à flexão nas camadas internas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é obter compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ multicamadas a partir da sinterização de camadas de Al_2O_3 com diferentes teores de Y_2O_3 , e investigar as propriedades mecânicas definindo o ganho de tenacificação gerado pela inserção de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) como reforço microestrutural.

2.2 Objetivo específicos

- Criar misturas homogêneas das partículas submétricas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ utilizando rota à úmido;
- Obter amostras com elevada densificação após sinterização, com total conversão do Y_2O_3 em quantidades estequiométricas de Al_2O_3 garantindo a maximização de YAG na microestrutura;
- Avaliar o comportamento das propriedades mecânicas do material visando compreender como as diferenças composicionais influenciam na tenacidade à fratura, dureza e resistência a flexão;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cerâmicas - Introdução

Os materiais cerâmicos são compostos inorgânicos, formados por ligações predominantemente iônicas ou covalentes entre elementos metálicos e não metálicos, como por exemplo aquelas que ocorrem nos óxidos, nitretos e carbetos. (JESUS, P. R., 2016). Em relação ao comportamento mecânico, os materiais cerâmicos são relativamente rígidos e resistentes, sendo os valores de rigidez e resistência comparáveis aos dos metais em determinadas composições químicas. (WILLIAM D. CALLISTER, J., & RETHWISCH, D. G., 2012).

Existem vários modos de se classificar cerâmicas: um deles consiste em defini-las, conforme sua classe de compostos químicos, em óxidos, carbetos, nitretos, sulfetos, etc. Outro modo é classificar as cerâmicas por suas propriedades principais. Esses materiais são utilizados em muitos componentes tecnológicos, como refratários, velas de ignição, dielétricos de capacitores, sensores, abrasivos, meios magnéticos de gravação etc. O ônibus espacial, por exemplo, emprega cerca de 25.000 pastilhas de cerâmica reutilizáveis, leves e muito porosas, protege a estrutura de alumínio contra o calor gerado durante a reentrada na atmosfera terrestre. Essas pastilhas são feitas de fibras de sílica (pura e coloidal) revestidas com um vidro borossilicato. As cerâmicas também aparecem na natureza como óxidos e em materiais naturais; o corpo humano, por exemplo, tem uma incrível habilidade de produzir hidroxiapatita, que é uma cerâmica encontrada nos ossos e dentes. Além desses exemplos de aplicação, também são usadas como vidrados (revestimentos aplicados em corpos cerâmicos), entre tantas outras aplicações tecnológicas; Na Tabela 3.1 são mostradas as propriedades de interesse e as aplicações de várias cerâmicas. Alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) estão entre as cerâmicas mais utilizadas, estando presentes em numerosas aplicações. (LIMA, 2018)

Tabela 3.1: Classificação das cerâmicas

Propriedades de interesse	Aplicação	Exemplos
Elétricas	Dielétricos de capacitadores	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , Ta ₂ O ₅
	Dielétricos para microondas	Ba (Mg _{1/3} Ta _{2/3}) O ₃ , Ba (Zn _{1/3} Ta _{2/3})O ₃ , BaTi ₄ O ₉ , Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ , Zr _x Sn _{1-x} TiO ₄ , Al ₂ O ₃
	Óxidos condutores	SnO ₂ dopado (ITO)
	Supercondutores	Yba ₂ Cu ₃ O _{7-x} (YBCO)
	Encapsulamento elétrico	Al ₂ O ₃
	Isolantes	Porcelana
	Pilhas a combustível de óxido sólido	ZrO ₂ , LaCrO ₃ , LaMnO ₃
	Cerâmica piezoelétrica	Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (PZT), Pb(Ng _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
	Eletroópticos	PLZT, LiNbO ₃
Magnéticas	Meios de gravação	YFe ₂ O ₃ , CrO ₂ (fita-cassete tipo cromo)
	Ferrofluidos, tarja de cartão de crédito	Fe ₃ O ₄ Ferrita de zinco e níquel
	Isolantes, indutores, ímãs	Ferrita de zinco e manganês
Ópticas	Fibras ópticas	SiO ₂ dopado
	Vidros	Vidros à base de SiO ₂
	Gerador de lasers	Al ₂ O ₃ , granadas de ítrio-alumínio
	Lâmpada de iluminação	Al ₂ O ₃ , vidros
Automotivas	Sensores de oxigênio, célula combustível	ZrO ₂
	Suporte de catalisadores	Cordierita
	Velas de ignição	Al ₂ O ₃
	Pneus	SiO ₂
	Pára-brisas/janelas	Vidros à base de SiO ₂
Mecânicas/ Estruturais	Ferramentas de corte	<i>Cermets</i> WC-Co <i>SiAlON</i> Al ₂ O ₃
	Compósitos	SiC, Al ₂ O, fibras de sílica
	Abrasivos	SiC, Al ₂ O, diamante, BN, ZrSiO ₄
Biomédicas	Implantes	Hidroxiapatita
	Restaurações odontológicas	Porcelana
	Cabeçotes de ensaio de ultrassom	<i>PZT</i> (titanato zirconato de chumbo)
Habitacionais	Prédios	Concreto
		Vidro
		Peças sanitárias

Outras	Componentes militares e blindagem	<i>PZT</i> , B_4C
	Sensores	SnO_2
	Equipamentos nucleares	UO_2 Vidros para descarte de resíduos
	Processamento de metais	Alumina e refratários à base de sílica, sensores de oxigênio, moldes para fundição
Químicas	Catalisador	Vários óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2)
	Filtros de ar, líquido e gás	
	Sensores	
	Pigmentos de tinta, carga de borracha	
Domésticas	Azulejos, peças sanitárias, peças brancas, utensílios de cozinha, cerâmica, objetos de arte e jóias	Argila, alumina e cerâmicas à base de sílica, vidro-cerâmicas, diamante, rubi, zircônia cúbica e outros cristais.

Fonte: (ASKELAND, 2008)

A seguir são apresentadas algumas aplicações para as principais cerâmicas óxidas e covalentes (ASKELAND, 2008):

A sílica (SiO_2) é provavelmente o material cerâmico de uso mais amplo e que constitui a base de muitos vidros e vitrocerâmicas. Os materiais com base em sílica são muito usados em isolamentos térmicos, como refratários ou abrasivos; em fibras para reforço de materiais compósitos; em vidraria de laboratórios etc. Com formato de fibras longas e contínuas, a sílica também é usada na fabricação de fibras ópticas para comunicações. Pós com finas partículas de sílica são usados na composição de pneus, em pigmentos de tintas e em muitas outras situações (ASKELAND, 2008).

O dióxido de titânio, ou titânia (TiO_2), é usado em cerâmicas eletrônicas como o $BaTiO_3$. Grande quantidade de titânio, porém, é empregada como pigmento de cor branca de tintas. Algumas vitrocerâmicas contêm titânia como agente de nucleação. Mais recentemente, partículas finas de TiO_2 têm sido adicionadas a protetores solares para proteger contra os raios ultravioleta do sol (ASKELAND, 2008).

A zircônia (ZrO_2), ou óxido de zircônio, também é utilizada na fabricação de cerâmicas. Sensores de gás oxigênio dos automóveis que servem para medir o teor de oxigênio dissolvido no aço líquido são fabricados tendo a zircônia como composto principal. A zircônia também é adicionada em muitas cerâmicas eletrônicas e em materiais refratários. A forma cúbica dos monocristais de zircônia é adequada à

fabricação de jóias. Na área odontológica ou ortopédica são usuais próteses ou implantes à base de zircônia na sua estrutura tetragonal, a qual permite uma alta tenacidade à fratura, em comparação as outras cerâmicas (ASKELAND, 2008).

A alumina (Al_2O_3) é provavelmente um dos materiais cerâmicos mais estudados para aplicações estruturais. Para ser aplicada em tecnologias avançadas, suas técnicas de processamento devem ser controladas com adição de pequenas quantidades de dopantes como, o óxido de magnésio (MgO), óxido de titânio (TiO_2), óxido de zircônio (ZrO_2) e outros que tem a finalidade de produzir efeitos marcantes sobre o comportamento mecânico e/ou na sua sinterabilidade. Vários procedimentos de tratamento térmico são utilizados para criar estruturas cristalinas cuidadosamente controladas. Existem vários trabalhos publicados sobre os diferentes aspectos do seu comportamento mecânico. A alumina apresenta módulo de elasticidade elevado, refratariedade alta, dureza alta, resistência ao desgaste, estabilidade térmica, resistência à corrosão, baixa constante dielétrica, excelentes propriedades dielétricas e excelente resistência química e rigidez (GONÇALVEZ, 2000) e (AZHAR et al 2012).

Estas propriedades permitem a utilização da alumina como material abrasivo, revestimento de fornos, componentes para implantes ortopédicos e odontológicos, ferramentas de corte/usinagem e aplicações nas áreas aeronáuticas, aeroespaciais e outras (GONÇALVEZ, 2000). A estrutura cristalina da alumina- α é conhecida como corundum, é a forma termodinamicamente estável da alumina em todas as temperaturas. A alumina apresenta estrutura cristalina romboédrica compreendendo uma rede hexagonal de empacotamento onde os íons Al^{3+} estão ordenados simetricamente em dois terços dos interstícios octaedrais (AZHAR et al 2012).

O carbeto de silício (SiC) apresenta ótima resistência à oxidação mesmo em temperaturas superiores à temperatura de fusão do aço, sendo, por isso, utilizado em equipamentos de siderurgia, em especial na composição de refratários. O SiC é frequentemente empregado para recobrir metais com filmes finos, em compósitos carbono-carbono e mesmo em outras cerâmicas para proteção das temperaturas extremas. O SiC também é utilizado como abrasivo de esmeril, como endurecedor na forma de partículas e fibras para reforço de compósitos com diferentes matrizes, metálicas ou cerâmicas. O carbeto de silício também é usado em resistências elétricas de fornos. O SiC tem propriedades semicondutoras e é um bom candidato para

circuitos eletrônicos que operam em alta temperatura. O nitreto de silício (Si_3N_4) tem propriedades similares às do carbetto de silício, embora sua resistência à oxidação e à alta temperatura seja inferior. Tanto o nitreto de silício quanto o carbetto de silício são prováveis materiais a serem selecionados para a fabricação de componentes automotivos e de turbinas a gás. Com isso, as temperaturas de operação poderão ser mais altas e o consumo de combustível menor, havendo ainda redução do peso dos componentes, quando comparado aos dos componentes fabricados de metais e ligas tradicionais. (ASKELAND, 2008)

3.2 Síntese e processamento dos pós cerâmicos

Os materiais cerâmicos normalmente se fundem em altas temperaturas e são frágeis quando submetidos a esforços mecânicos. Como exceção, os vidros inorgânicos de composição eutética, que têm baixas temperaturas de fusão, permitem a fabricação de peças e componentes por solidificação. No entanto, em geral, os processos de conformação por fusão/solidificação seguidos de processamento termomecânico, muito empregado em metais e termoplásticos, não são adequados para fabricação de peças cerâmicas (COUTINHO, A. 2000).

Nesse caso, formatos úteis são obtidos pelo processamento dos pós cerâmicos, sendo o pó constituído de partículas finas. A síntese corresponde à etapa de produção dos pós cerâmicos. Ela compreende as operações de moagem, separação de impurezas, mistura com outros pós e atomização, resultando num pó fino e homogêneo. De posse de um sistema de partículas homogêneo e de alta pureza, a fabricação de peças cerâmicas de alta qualidade microestrutural, e por consequência, mecânica, podem ser obtidas (DIAS, L. 2013)

Diferentes técnicas, tais como prensagem, colagem de filmes cerâmicos, extrusão e colagem de barbotina, são então utilizadas para conformá-los em objetos com formato desejado, os quais são denominados corpos à verde ou cerâmica verde. A cerâmica verde é uma cerâmica que ainda não foi sinterizada, e, portanto, não apresenta resistência mecânica mínima para sua utilização. Os processos de conformação do pó cerâmico, ou mistura de pós, na forma final da peça são conhecidos como processamento de pó. (ZORZI, J.1996)

A cerâmica verde é então consolidada por um tratamento realizado em altas temperaturas, denominado sinterização. Nesse processo, a cerâmica verde é aquecida a altas temperaturas, sob atmosfera controlada ou não, e com ciclos térmicos preestabelecidos, de modo a produzir um material com alta massa específica (baixa porosidade), mas existem caso em específico em que ocorre produção de materiais cerâmicos com porosidade. Em seguida, a cerâmica pode então ser submetida às outras operações, tais como desbaste e polimento, para adquirir as propriedades requeridas no projeto. Essas etapas de síntese e do processamento de cerâmicas estão apresentadas na Figura 3.1. (ASKELAND, 2008).

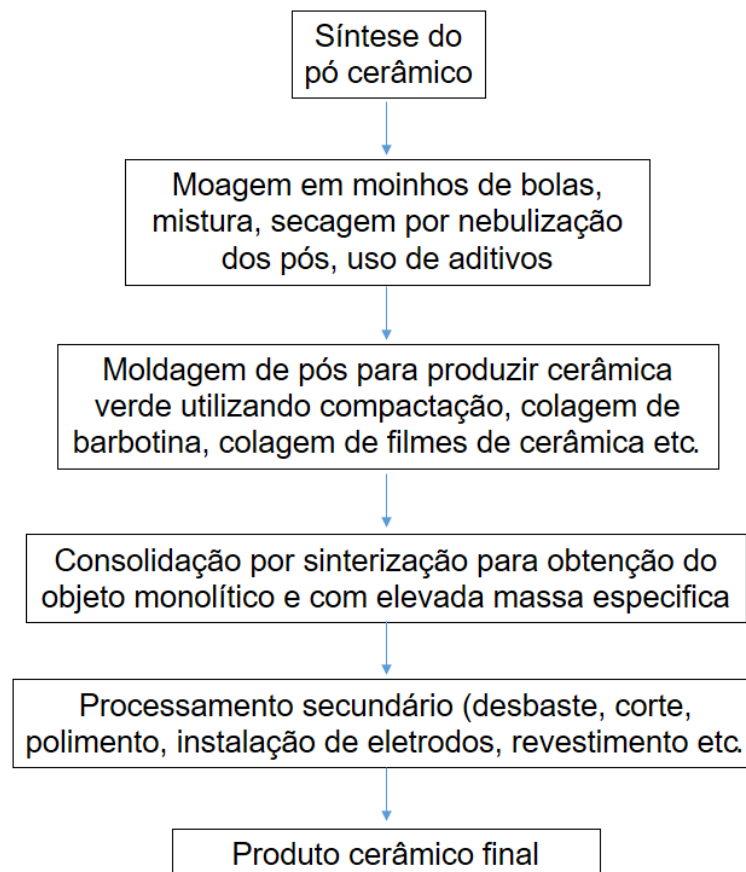


Figura 3.1: Etapas típicas do processamento cerâmico.

FONTE: (ASKELAND, 2008)

Os pós de cerâmica, preparados por técnicas convencionais ou avançadas, são processados conforme as etapas mostradas na Figura 3.2. Os pós consistem em

partículas com fracas ligações entre si e durante o processamento são consolidados para obtenção da forma desejada e frequentemente a secagem da massa de pó cerâmico na forma de pasta é realizada por aspensão térmica, onde há injeção da suspensão na forma de aerossol em uma câmara aquecida. Esse processo, conhecido como secagem por aspensão térmica (em inglês, *spray-drying*), leva à formação de pós com plasticidade suficiente para escoar para os moldes utilizados na prensagem do pó. (ASKELAND, 2008)

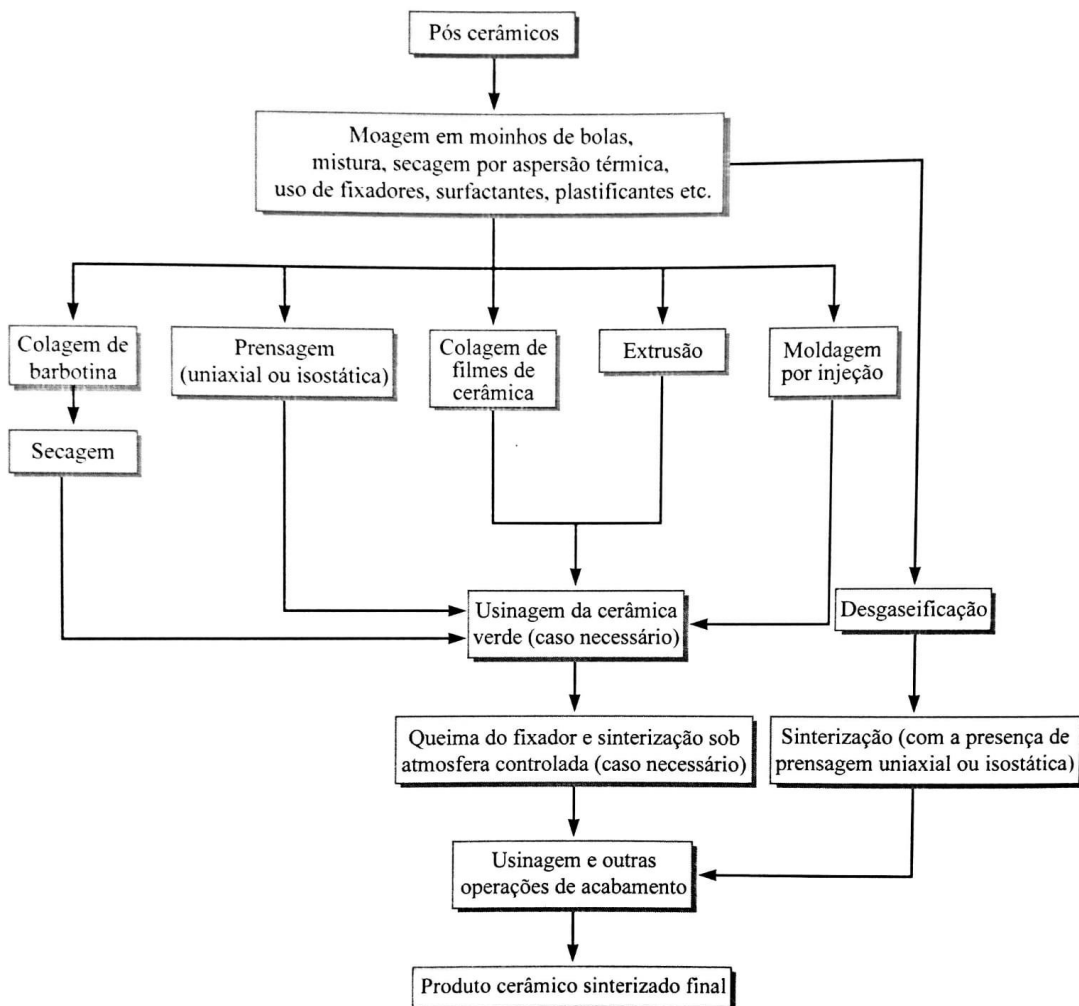


Figura 3.2: Técnicas para processamento de cerâmicas avançadas.

FONTE: (ASKELAND, 2008)

Uma das formas mais econômicas de se produzir peças cerâmicas relativamente pequenas (geralmente inferiores a 150 mm), com geometria simples é por prensagem e subsequente sinterização. Muitas cerâmicas para fins eletrônicos e

magnéticos e pontas de ferramentas de corte são fabricadas por esta técnica. Na prensagem uniaxial uma tensão de compressão é aplicada numa única direção, como mostra a Figura 3.3(a). Como exemplo, a microestrutura da cerâmica de tantalato de magnésio e bário, preparada por prensagem e sinterização, é apresentada na Figura 3.3(b) (DEGARMO, 1997).

O processo de prensagem (compactação) pode se completar em menos de um minuto para peças menores; assim, a prensagem uniaxial é bem adequada à confecção de uma grande quantidade de peças simples e pequenas. A prensagem é utilizada para criar as cerâmicas verdes, que possuem a forma desejada e resistência mecânica suficiente para serem manuseadas. (DEGARMO, 1997).

Em alguns casos, peças muito grandes, com tamanho da ordem de meio metro de diâmetro por dois metros de comprimento, podem ser compactadas por prensagem isostática a frio. Nessa técnica, as peças são imersas em óleo, e a pressão de compactação é aplicada. A etapa de sinterização, porém, pode ou não ser feita com a presença de tensão compressiva. A prensagem isostática a frio é utilizada para a obtenção de cerâmica verde com elevada massa específica ou quando a peça tem formato complexo. (DEGARMO, 1997).

A sinterização envolve diferentes mecanismos de transporte de massa em que a força motriz da sinterização é a redução da superfície específica do pó. Figura 3.3(c). Com a sinterização, há difusão no contorno e no volume do grão e ambos contribuem para o aumento da massa específica. Por outro lado, a difusão superficial e a condensação por evaporação podem aumentar o tamanho do grão, mas não elevam a massa específica, ou seja, não apresentam retração considerável (CHIANG, Y. et al 1997).

Em alguns casos, as cerâmicas são sinterizadas utilizando-se simultaneamente compressão e elevadas temperaturas. Essa técnica, conhecida como prensagem a quente, é usada para produzir refratários e cerâmicas ligadas covalentemente, que não apresentam boas propriedades mecânicas apenas com a sinterização. De forma análoga, grandes peças de pós metálicos já compactos a frio podem ser sinterizadas por prensagem isostática a quente. Nesse processo, a compressão atua contra a pressão de poro e eleva a densificação sem causar aumento do tamanho de grão. Consequentemente, a sinterização com prensagem uniaxial ou isostática é

empregada na fabricação de cerâmicas ou ligas metálicas onde a porosidade deve ser reduzida (CHIANG, Y. et al 1997)

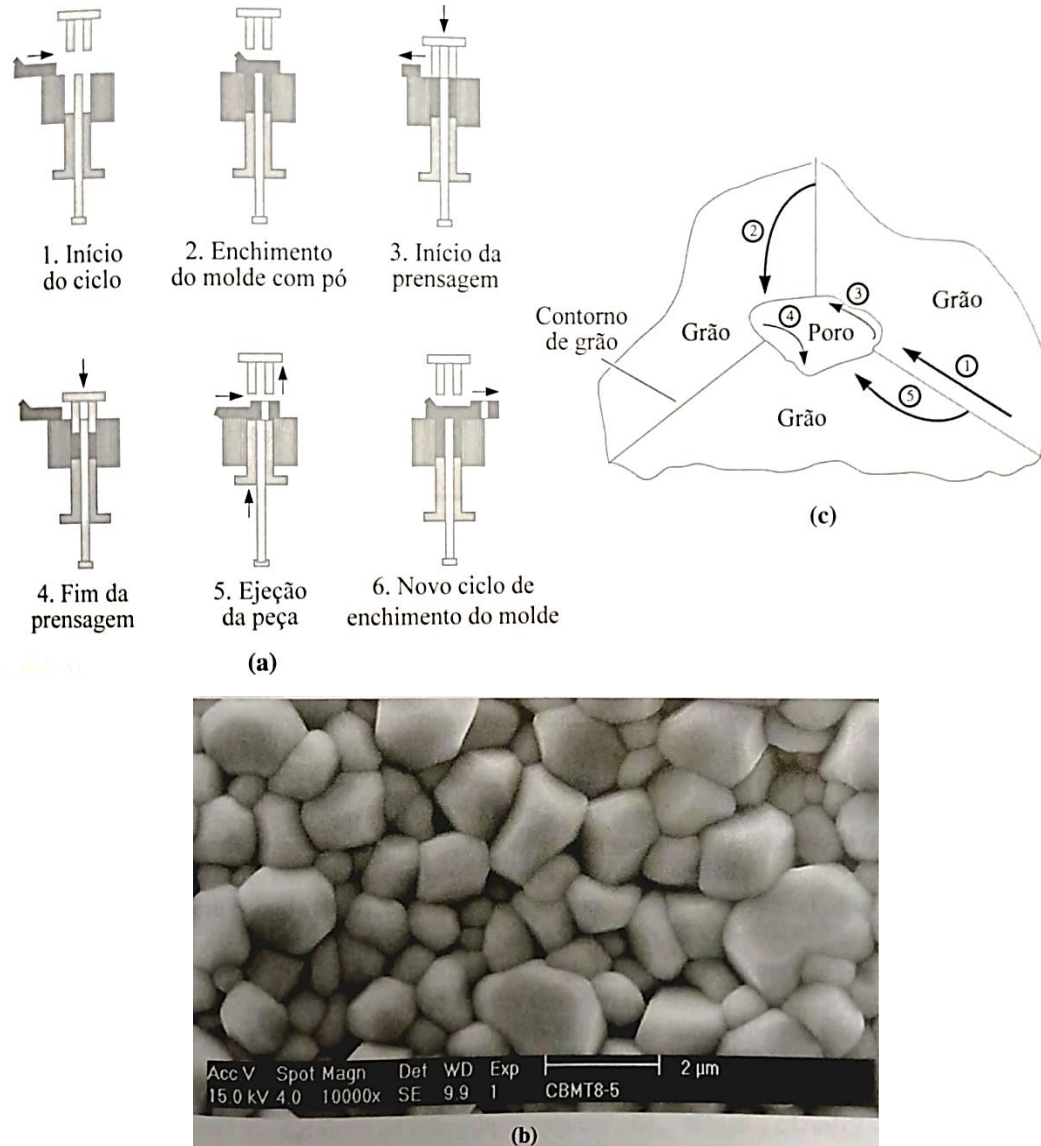


Figura 3.3: (a) Etapas da formação de peças cerâmicas pela prensagem do pó por prensagem uniaxial. (Adaptado de Materials and Processes in Manufacturing, 8^o Edição, de E P. DeGarmo, J. T. Black e R. A. Koshe, (b) Microestrutura da cerâmica de tantalato de magnésio e bário obtida por prensagem e sinterização. (c) Mecanismos de difusão envolvidos na sinterização. A difusão no contorno de grão e no volume (2 e 5) contribui para a densificação, já a condensação-evaporação (4) e a difusão superficial (3) não elevam a massa específica. (Adaptado de Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering de Y. M. Chiang, D. Birnie e W. D. Kingery).

Fonte: (ASKELAND, 2008)

3.3 Sinterização no estado sólido

A sinterização pode ser descrita como um procedimento técnico complexo, onde pós compactados, sendo cristalinos ou não são preparados termicamente com temperaturas abaixo de fusão, ocorrendo assim modificação na microestrutura do material, através de mecanismos de transporte de massa, sendo eles concorrentes ou consecutivos, afim de obter um sólido coeso (FLORIO, 1998).

Em sinterização via sólida a reação acontece por ser ativadas e outras ocorrem voluntariamente quando a temperatura em específico atingida, essa reação pode ocorrer lentamente com extenso intervalo de temperatura e apenas com as partículas em contato. Nessa situação não apenas a temperatura, mas o tamanho da partícula e a área em que ocorre o contato entre elas são imprescindíveis. A utilização deste método é preferível em cerâmicas com boas propriedades mecânicas, elétricas ou ópticas. No processo todos os pós compactados permanecem sólidos durante a sinterização. Efetua-se a densificação máxima do material pela mudança na forma dos grãos constituintes e o parâmetro principal é a redução de energia livre na superfície do sistema na sinterização, sendo a capacidade do sistema em atingir o estado com menor energia livre, acompanhada pela redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados. (RAHAMAN, 1995):

A combinação de dois processos obtém-se a redução, sendo a conversão de diversas partículas pequenas em partículas maiores em números menores, sendo crescimento de grão e substituição nas interfaces gás sólido e através de interfaces sólido- sólido de menor energia, ou seja, densificação (FLORIO, 1998). Esse processo de balanço da energia pode ser verificado nas equações a seguir (RAHAMAN, 1995):

$$\gamma_{ss} = \gamma_{sl} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) + \gamma_{sl} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (3.1)$$

Encontrado nas literaturas na seguinte forma:

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (3.2)$$

Em que γ_{ss} é a tensão da superficial do sólido- sólido, γ_{sg} tensão superficial sólido-gás e φ é o ângulo formado entre os vetores de energia superficiais sólido-gás, Figura 3.4, conhecido como ângulo diedral. Destaca-se que para que ocorra sinterização γ_{ss} tem que ser menor que equação 3.2 (RAHAMAN, 1995):

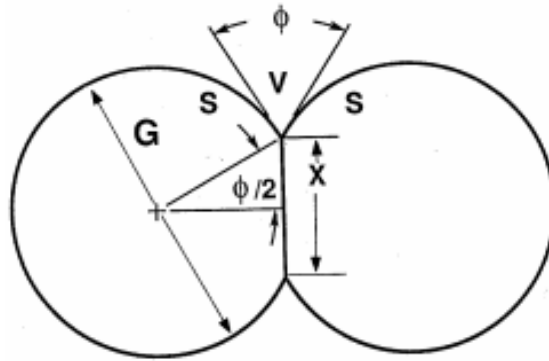


Figura 3.4: Ângulo entre as tensões superficiais entre sólido-sólido e sólido-gás.

Fonte: (RAHAMAN, 1995)

Os mecanismos atômicos que a massa pode ser transferida pela sinterização são (GERMAN, 1996):

- Difusão pela superfície (1 caminho)
- Difusão pelo volume, em que a massa pode ser transferida da superfície para o pescoço (2 caminho).
- Evaporação-condensação (3 caminho).
- Difusão pelo contorno de grão (4 caminho).
- Escoamento viscoso (5 caminho).
- Difusão pelo volume, a massa pode ser transferida do contorno de grão para o pescoço (6 caminho).

A figura 3.5 descreve os caminhos possíveis mecanismos de transporte no processo de sinterização:

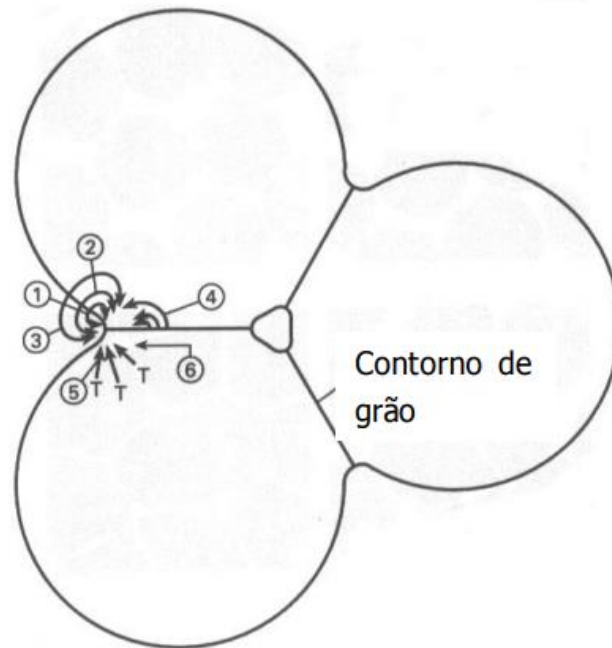


Figura 3.5: Mecanismos de transporte no processo de sinterização
 Fonte: (CHIANG, 1997)

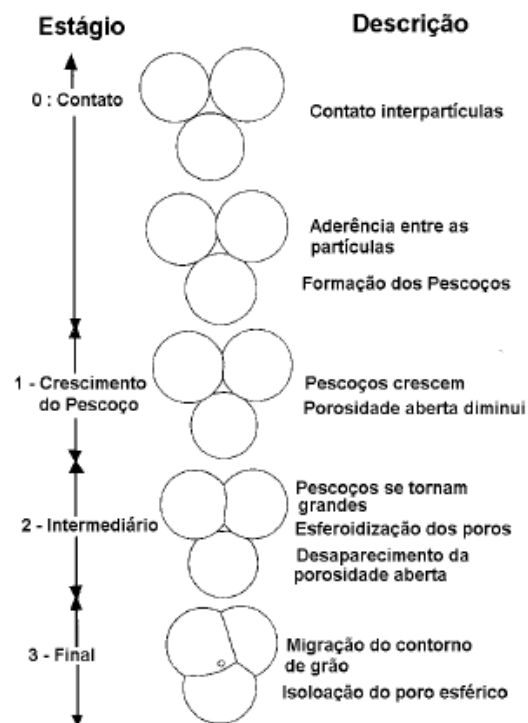


Figura 3.6: Estágios de sinterização
 Fonte: (KINGERY et. al., 1976)

3.4 Características das cerâmicas sinterizadas

Para as cerâmicas sinterizadas, o tamanho médio do grão, a distribuição, o tipo e a quantidade de poros são importantes. Ainda mais, dependendo da aplicação, podem ocorrer segundas fases na microestrutura como grãos isolados em soluções sólidas na matriz. A ocorrência dessas fases nos contornos de grãos e a orientação decorrente da etapa de extrusão também são aspectos relevantes, pois afetam as propriedades mecânicas. (ASKELAND, 2008)

Grãos e Contornos de Grãos. O tamanho médio do grão muitas vezes relaciona-se com o tamanho da partícula primária do pó. Uma exceção ocorre caso haja crescimento do grão devido a tempos longos de sinterização ou quando há o fenômeno de crescimento anormal do grão. Normalmente as cerâmicas com tamanho de grão pequeno são mais resistentes que aquelas com granulação grosseira. Grãos menores reduzem as tensões que surgem nos contornos de grãos devido a contração e expansão anisotrópica. Normalmente, se a matéria prima é constituída de partículas finas, a peça cerâmica tende a ter grãos pequenos. As propriedades magnéticas, dielétricas e ópticas dos materiais cerâmicos dependem do tamanho de grão médio e, portanto, nestas aplicações, o tamanho do grão deve ser controlado com rigor. Em algumas aplicações, é importante ter monocristais cerâmicos para evitar os efeitos prejudiciais dos contornos de grão das cerâmicas policristalinas nestas propriedades específicas. (ASKELAND, 2008) e (BOCH, 2001).

Os poros representam um dos principais defeitos em cerâmicas policristalinas, a presença de poros geralmente degrada as propriedades mecânicas de cerâmicas densas, já que os poros facilitam o início de trincas que podem levar à fratura. A existência de poros é um dos motivos da fragilidade das cerâmicas sob carregamento trativo. A distribuição de tamanhos de poros e a porosidade total alteram as propriedades mecânicas das cerâmicas. Essa dependência é medida utilizando a distribuição estatística de Weibull. A presença de poros, por outro lado, pode ser útil para aumentar a resistência a choque térmico. Em aplicações como em filtros de metais fundidos para substâncias líquidas ou gases, a presença de poros interconectados é desejável, pois permite a retenção de impurezas no filtro. (ASKELAND, 2008) e (BOCH, 2001).

Os poros em uma cerâmica podem ser ou interconectados ou fechados. A porosidade aparente é uma medida da quantidade de poros interconectados e determina a permeabilidade ou a facilidade com que os fluidos escoam através da peça cerâmica porosa. A porosidade aparente é determinada pela massa da cerâmica seca (W_d) e, depois disso, pela massa correspondente ao peso da cerâmica imersa e saturada em água (W_s) e a massa após ela haver sido retirada da água (W_w). Utilizam-se normalmente as unidades de grama para a massa e centímetro cúbico para o volume: (ABNT NBR 16661, 2017).

$$\text{Porosidade aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100 \quad (3.3)$$

A porosidade verdadeira inclui os poros interconectados e fechados. A porosidade verdadeira, que se correlaciona com as propriedades da cerâmica, é:

$$\text{Porosidade verdadeira} = \frac{p - B}{p} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

$$B = \frac{W_d}{W_w - W_s} \quad (3.5)$$

B é a massa específica aparente e p é a massa específica verdadeira da cerâmica. A massa específica aparente é a massa da cerâmica dividida pelo volume.

3.5 Propriedades das cerâmicas

As propriedades de algumas cerâmicas estão apresentadas na Tabela 3.2, e as propriedades mecânicas de cerâmicas avançadas estão na Tabela 3.3.

Tabela 3.2: Propriedades de cerâmicas policristalinas:

Material	Temperatura de fusão (°C)	Coefficiente de dilatação térmica ($\times 10^{-6}$ cm/cm)/°C	Dureza Knoop (HK) 100g
Al ₂ O ₃	2.000	~6,8	2.100
BN	2.732	0,57 ^a , -0,46 ^b	5.000
SiC	2.700	~3,7	2.500
Diamante		1.02	7.000
Mulita	1.810	4,5	-
TiO ₂	1.840	8,8	-
ZrO ₂ cúbico	2.700	10,5	-

^a Na direção perpendicular à de prensagem
^b Na direção paralela à de prensagem

Fonte: (ASKELAND, 2008)

Tabela 3.3: Propriedades mecânicas de cerâmicas avançadas:

Material	Massa específica (g/cm ³)	Limites de resistência à tração (MPa)	Resistência a flexão (Mpa)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Tenacidade à fratura (Mpa)
Al ₂ O ₃	3,98	207	552	2.758	383	55
SiC	3,1	172	552	3.861	414	44
(sinterizado)						
Si ₃ N ₄ (reação química)	2,5	138	241	1.034	207	33
Si ₃ N ₄ (prensado a quente)	3,2	552	896	3.447	310	55
Sialon	3,24	414	965	3.447	310	99
ZrO ₂	5,8	448	960	1.862	207	110
(parcialmente estabilizada)						
ZrO ₂	5,8	345	793	1.724	200	121
(tenacificada)						

Fonte: (ASKELAND, 2008)

Note as altas temperaturas de fusão e as elevadas resistências mecânicas em compressão das cerâmicas nas tabelas 3.2 e 3.3. O limite de resistência à tração e a resistência à flexão das cerâmicas dependem muito da distribuição de tamanhos de defeitos, conforme mostrado na distribuição estatística de Weibull destes parâmetros (ASKELAND, 2008).

A distribuição de dois parâmetros de Weibull relaciona a probabilidade cumulativa de falha de um dado volume para dois parâmetros pré-estabelecidos, módulo de Weibull, e a resistência característica de Weibull, como descrito na Equação (3.6).

$$p_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (3.6)$$

Onde: P_f = probabilidade de falha acumulada; σ = resistência à flexão, em MPa; σ_0 = resistência característica de Weibull, em MPa; m = módulo de Weibull. (ALVES. M., 2020).

Em termos práticos o módulo de Weibull descreve a forma da distribuição de uma função de probabilidade de falha. Se o módulo de Weibull é semelhante, porém

inversamente proporcional, ao desvio padrão de uma distribuição normal, para um mesmo σ_0 , quanto menor for o módulo de Weibull maior será o espalhamento dos resultados (ALVES. M., 2020).

Já a resistência característica de Weibull (σ_0) é a resistência do material quando a probabilidade de falha, sobre dadas condições equivalente as do ensaio realizado, é de 63,2%. Assim, a precisão do ajuste proposto pelo módulo de Weibull está diretamente associada ao tamanho do lote analisado que, dependendo da norma tomada como referência (ISO 6872:2015).

Para a determinação do módulo de Weibull nesta dissertação foi levado em conta às orientações da ISO 6872:2015. Desta forma, os corpos de prova foram classificados em ordem crescente, em relação ao valor máximo obtido para o ensaio em questão, sendo calculada para cada corpo de prova uma probabilidade de falha baseada em sua classificação, conforme equação (3.7).

$$p_f = \frac{i-0,5}{N} \quad (3.7)$$

Onde: P_f = probabilidade de falha acumulada; i = posição do corpo de prova, em relação à ordenação crescente dos resultados; N = número de corpos de prova analisados.

Com base nos valores medidos para P_f e σ foram calculadas as relações $\ln(\ln(1/(1-P_f)))$ e $\ln \sigma$, e construído um gráfico com $\ln(\ln(1/(1-P_f)))$ representando o eixo das ordenadas e $\ln \sigma$ o eixo das abscissas (ISO 6872:2015).

Além dessa característica, o comportamento mecânico não é afetado pela movimentação de discordâncias. Observe também que, contrariamente à crença geral, as cerâmicas nem sempre são frágeis. De fato, em baixas taxas de deformação e temperaturas elevadas, muitas cerâmicas com tamanho de grão muito pequeno podem até ter comportamento superplástico (ALVES M., 2020).

3.6 Cerâmicas à base de alumina

3.6.1 Compósitos cerâmicos $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$ ($Al_2O_3 - YAG$)

O compósito de cerâmica $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$ tem sido usado na engenharia aeroespacial, como um componente para motores a jato da indústria aeronáutica e ferramentas de usinagem (PALMERO P.,2006). A microestrutura bifásica resultante

da sinterização das misturas dos pós Al_2O_3 e Y_2O_3 apresenta grãos de Al_2O_3 e YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - “Yttrium Aluminum Garnet”) homogeneamente distribuídos, que após sinterização, promovem a geração de tensões residuais compressivas entre duas fases causadas pela diferença no coeficiente de expansão térmica (CET). Este comportamento aumenta a resistência à fratura desta cerâmica devido às dificuldades de propagação de trincas intergranulares. As vantagens do uso de cerâmicas óxidas em relação às cerâmicas não óxidas, é sua alta resistência à oxidação e corrosão em ambientes agressivos e altas temperaturas. Na década de 90, alguns estudos demonstraram que as cerâmicas YAG apresentam maior resistência à fluência. A integridade mecânica desta cerâmica em temperaturas em torno de 1500°C foi confirmado em vários estudos. (PARTHASARATHY, 2004) e (WANG, 2001).

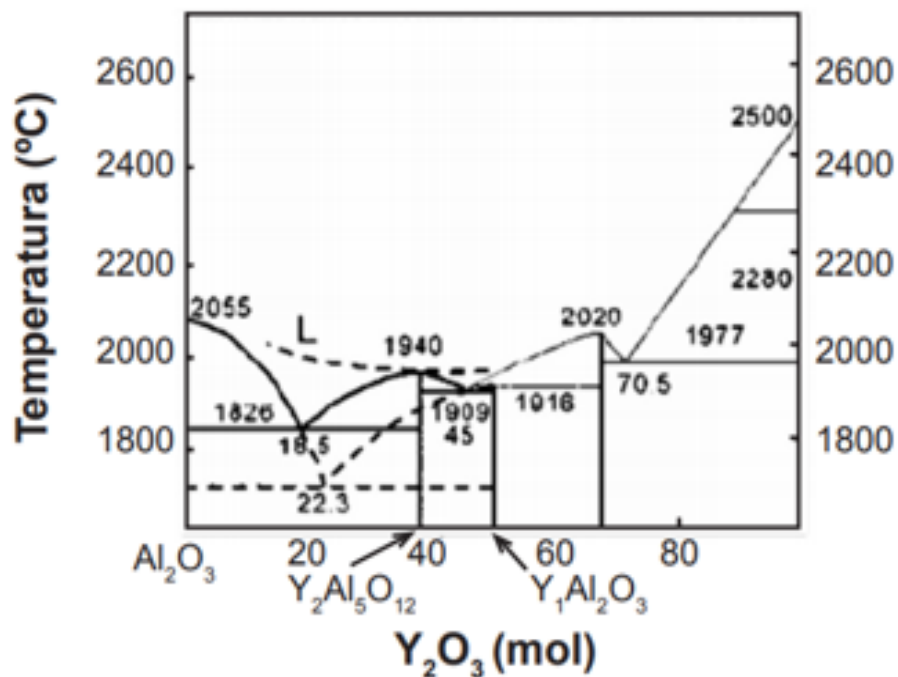


Figura 3.7: Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 .

Fonte: (CABRAL, 2010)

As cerâmicas do sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 , costumam ter diagramas de fases complexos, como demonstra a Figura 3.6. Nesse sistema são apresentadas as variações composicionais do sistema binário e as possíveis fases cristalinas formadas, a partir de diferentes temperaturas.

O YAG ($Y_3Al_5O_{12}$ – “*Yttrium Aluminum Garnet*”), uma das fases formadas de acordo com as condições mostradas na Figura 3.4, se mostrou que como sendo o óxido de maior resistência à fluência e tenacidade a fratura até então conhecido, quando submetido a elevadas temperaturas. Além disso, é um componente em potencial para aplicação em compósitos cerâmicos óxidos, como matriz ou reforço. O YAG é quimicamente estável em contato com o Al_2O_3 , possui coeficiente de expansão térmica semelhante a ele e não sofre mudança de fase até a temperatura de fusão. Outra característica importante deste material, é sua integridade mecânica a temperaturas acima de $1500^\circ C$. A Tabela 3.4 apresenta algumas propriedades das composições do sistema $Al_2O_3 - Y_2O_3$ (CABRAL, 2008).

Tabela 3.4– Propriedades físicas e mecânicas dos compostos do sistema $Al_2O_3 - Y_2O_3$.

Propriedade	Al_2O_3	Y_2O_3	YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)
Densidade (g/cm^3)	3,96	5,03	4,55
Dureza (GPa)	19,30	9,10	12,00
Tenacidade à fratura ($MPa.m^{1/2}$)	3,0; 3,8	2,0	2,4
Módulo de Young (GPa)	400 - 410	178	300
Resistência à flexão (MPa)	550 – 600	-	102 – 234
Coeficiente de Poisson	0,220	0,350	-
Coeficiente de expansão térmica *(RT) ($1200^\circ C$) ($10-6/^\circ C$)	6,5 – 8,9	7,9	7,7 – 8,2
Condutividade térmica *(RT) (W/m.K)	38,9	-	14,0

*Temperatura ambiente

Fonte: (CABRAL,2008)

A síntese e o processamento de materiais cerâmicos tiveram um desenvolvimento acelerado na década de 70 e têm alcançado resultados promissores, verificando-se inclusive, uma contínua evolução no desenvolvimento e uso destes materiais voltados para aplicações estruturais. (MORAES, 2004)

A integração de materiais com diferentes propriedades funcionais em um mesmo produto é uma área em crescimento na indústria de manufatura, com ênfase especial em aeronáutica, ferramentas de usinagem, moldagens e biomateriais.

(MORIN, et al 2016) e (ZHANG, et al 2003). Cerâmicas com gradiente funcional são materiais com gradiente de composição, fase, porosidade ou textura, resultando em variações de propriedades de dureza, densidade, tenacidade à fratura, condutividade térmica ou módulo de Young, permitindo assim a produção de um bloco monolítico com propriedades que mudam gradualmente.

Dentre as cerâmicas com gradiente funcional os estudos dos mecanismos primários de tenacidade das cerâmicas reforçadas com partículas têm sido atribuídos a (i) interação entre a frente da trinca e as partículas (modelo de curvatura da frente da trinca) (ii) deflexão das trincas pelas partículas antes de uma trinca em propagação (deflexão da trinca) modelo); e (iii) ponte de trincas por particulados dúcteis (modelo de ponte particulada) (SHI, J. L. 2000). Outros mecanismos secundários que contribuem para o endurecimento de compósitos cerâmicos são (iv) campo de tensão residual (deformação) devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica (CTEs) de a matriz cerâmica e as partículas e (v) o tamanho do grão

Um gradiente funcional é frequentemente originado de um gradiente de composição química é classificado em duas categorias: um gradiente de composição química em um material de fase única ou um gradiente de conteúdo de fase em um material composto. Os materiais de gradiente funcional oferecem a vantagem de otimização funcional pela distribuição de diferentes microestruturas dentro de um único produto enquanto remove ou minimiza as singularidades do estresse interfacial. (KIEBACK, 2003, ICHIKAWA, 2001)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma representado na figura 4.1 apresenta as principais atividades experimentais realizadas neste trabalho.

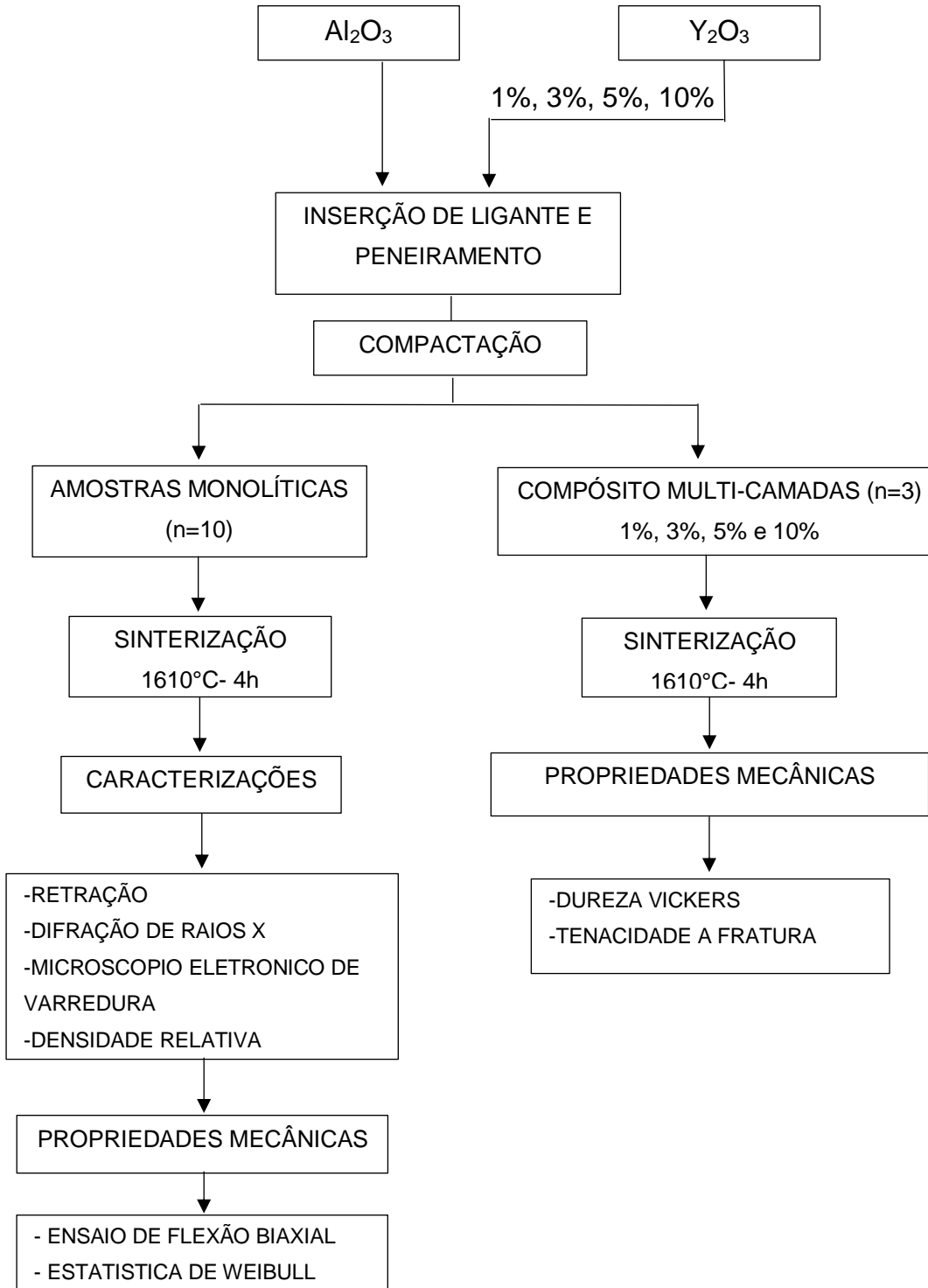


Figura 4.1 –Fluxograma das atividades realizadas neste trabalho.

Fonte: O autor.

4.1 Materiais

Os materiais cerâmicos usados neste trabalho foram pós comerciais de óxido de alumínio, Al_2O_3 (TIPO A-3000 SG - Alcoa Alumínio S.A.) com pureza de 99,8% e óxido de ítrio, ítria, Y_2O_3 (TIPO REO, Alfa-Aesar), com pureza superior a 99,9% e ligante PVA (álcool polivinílico). A Tabela 4.1 apresenta as principais características das matérias primas.

Tabela 4.1- Características físicas e químicas das matérias-primas utilizadas nesse estudo.

Al_2O_3 (CT-3000, ALMATIS)		Y_2O_3 (Fine, H.C.Starck)	
Composição química (% em peso)			
Al_2O_3	99.8	Y_2O_3	99.9
Na_2O	0.03	Al_2O_3	< 0.03
MgO	0.040	Fe_2O_3	0.015
$\text{SiO}_2+\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.045	Ca(ppm)	<0.5
Área superfície específica (m^2/g)	7.80	12.8	
Densidade (g/cm^3)	3.98	5.01	

4.2 Preparação das amostras

Os pós foram pesados utilizando balança de precisão (0,001g) Weblaborsp modelo M214Ai. Para padronização em cada mistura de pós, foram preparadas amostras monolíticas e outras contendo teores de Y_2O_3 variando entre 1%, 3%, 5% e 10% em peso. Nas misturas de pó, foi adicionado álcool etílico para auxiliar na homogeneização de cada mistura. A suspensão foi inserida em um agitador mecânico NT 137 por 20 minutos com rotação de 100 rpm.

Posteriormente as misturas foram inseridas em uma estufa, em temperatura > 90°C durante 24 horas para secagem. Após secagem, as misturas de pós foram desaglomeradas em um almofariz e pistilo até que o grau de desaglomeração permitisse que o pó fosse peneirado com uma malha de 63 μm . Com o material peneirado e seco, foi efetuada a adição de 4% de ligante PVA (álcool polivinílico) nas misturas, e depois o material voltou ao almofariz para total homogeneização, sendo

em seguida peneirado novamente no laboratório de materiais cerâmicos, na Universidade Federal Fluminense em Volta Redonda.

4.2.1 Compactação

As misturas de pós de Al_2O_3 , contendo ligante e 1%, 3%, 5% ou 10% Y_2O_3 em peso, foram compactados, individualmente por prensagem uniaxial utilizando matriz cilíndrica de aço VC-130 temperado (φ 20mm), obtendo-se amostras monolíticas de cada composição. Na compactação das amostras monolíticas ($n > 10$ amostras/composição), exerceu-se uma pressão constante de 80 MPa por 60 segundos.

Para confecção dos compósitos de multicamadas as amostras foram compactadas em duplo estágio sendo primeiro a 20 MPa-30s com subsequente deposição da nova composição de pó, e pôr fim a 80 MPa por 60 segundos, utilizando matriz de aço temperado de diâmetro 20 mm.

Amostras cilíndricas (altura próxima a 2,5 mm) contendo 5 camadas de 0,5mm foram preparados adicionando Y_2O_3 em teores de 1 a 10 % em peso, cada mistura de pó foi adicionada e pré-compactada (20MPa-30s), sendo em seguida adicionada nova mistura contendo teor maior de Y_2O_3 , até a criação da última camada. Por fim, o corpo multicamada foi compactado a 80MPa por 60 seg. Sendo efetuado no Laboratório de Materiais Cerâmicos na Universidade Federal Fluminense em Volta Redonda. A Figura 4.2 apresenta uma representação esquemática da deposição das camadas durante à compactação.

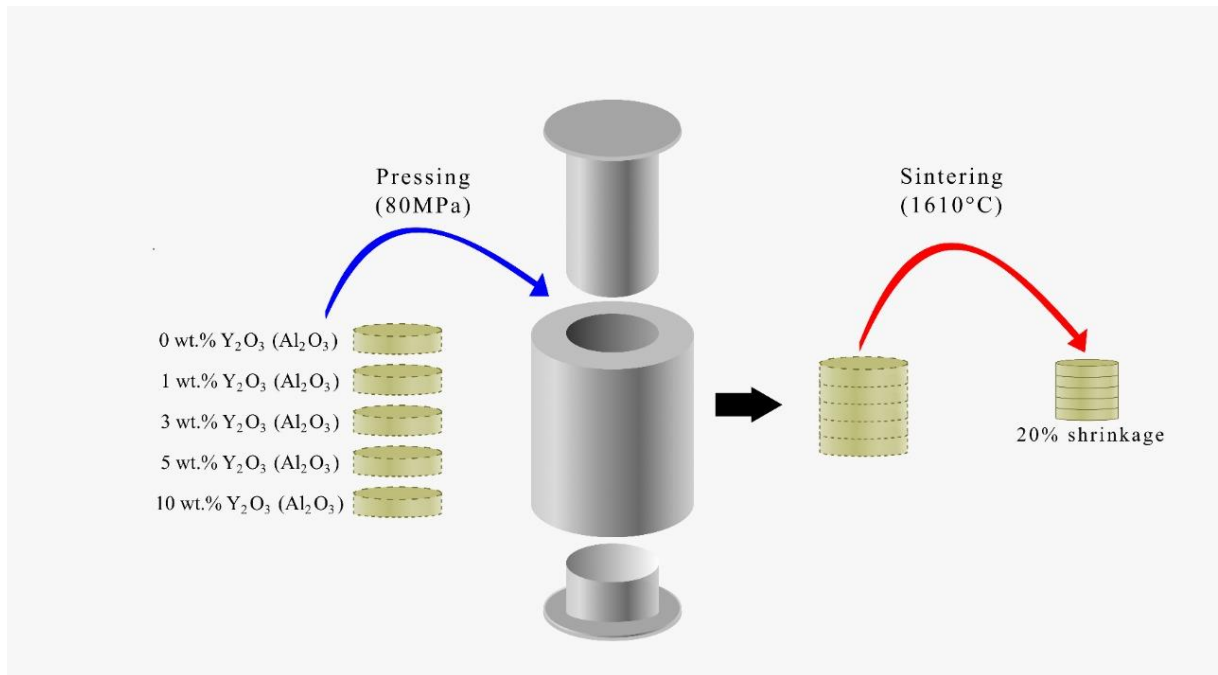


Figura 4.2: Processo de compactação usado no desenvolvimento dos compósitos Al₂O₃-YAG com gradiente composicional.
Fonte: O autor

4.2.2 Sinterização

O processo de sinterização foi efetuado em forno com resistência de MoSi₂ (dissiliato de molibdênio) modelo FORTELAB ME-1800 com controlador digital modelo FE50RPN. As amostras foram acondicionadas em cadinho cerâmico de alumina, e sinterizadas utilizando o ciclo a seguir:

- Temperatura ambiente até 500°C com moderada taxa de aquecimento de 0,5 °C/min.
- Patamar de temperatura em 60 minutos.
- 500°C até 700°C com taxa de aquecimento de 1°C/min.
- Patamar de temperatura em 60 minutos.
- 700° até 1610°C com taxa de aquecimento de 2°C/min.
- Patamar de temperatura de 240 minutos.
- Resfriamento controlado com taxa de 5°C/min.



Figura 4.3: Ciclo de sinterização dos compósitos Al_2O_3 -YAG com gradiente composicional.
Fonte: O autor

Após sinterização, as amostras foram medidas com micrometro modelo MTX e, em seguida, lixadas utilizando lixa diamantada de $45\ \mu\text{m}$ e, posteriormente, polidas com pastas diamantadas sequência de $15\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$, utilizando politriz automática no laboratório de Metalografia e Tratamento Térmico (LABMET), na Universidade Federal Fluminense Volta Redonda.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Distribuição de partículas

Os pós comerciais de Al_2O_3 e Y_2O_3 utilizados nesse trabalho foram caracterizados pela distribuição do tamanho das partículas utilizando analisador de partículas (LA-960V2, HORIBA Scientific, Kyoto, Japão), no laboratório de materiais e processo na Faculdade de tecnologia UERJ-Resende. Os pós inseridos em água destilada e gotas de dispersante foram adicionadas. Em seguida, as suspensões foram agitadas por 30 minutos e imediatamente inseridas no analisador de partículas, de onde foram obtidas as respectivas distribuições de tamanhos.

4.3.2 Densidade relativa

A densidade a verde das amostras compactadas foi determinada utilizando o método geométrico, utilizando-se o paquímetro de precisão de 0,01mm e balança de precisão (0,001g)

Após medir a massa à verde, e as dimensões dos corpos de prova, a densidade aparente foi calculada utilizando equação clássica de massa específica, equação 4.1:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (4.1)$$

Onde ρ = massa específica (g/cm³), m = massa (em grama) e volume (em cm³) da amostra.

A partir dos resultados de massa específica dos corpos a verde, a densidade relativa à verde foi calculada, calculando-se a massa específica com a densidade teórica de cada mistura. Esses valores de densidade teórica foram obtidos pela regra da mistura, a partir das proporções de Al₂O₃ e Y₂O₃ de cada mistura.

Nas amostras sinterizadas, as densidades aparentes foram determinadas pelo princípio de Arquimedes, o cálculo de densidade relativa foi determinado correlacionando os valores de densidade aparente com a densidade teórica (obtida utilizando-se a regra das misturas).

Os corpos de prova sinterizados foram pesados, utilizando um dispositivo para ensaio de Arquimedes e uma balança de precisão, ambos da marca Ohaus modelo Discovery, no laboratório de materiais e processo na Faculdade de tecnologia UERJ-Resende e seguindo as determinações da norma ASTM C373-88(2006). Assim, os corpos de prova foram inicialmente pesados ao ar, tendo sua “massa seca” (W_1) registrada. Em um segundo momento um béquer foi preenchido com água destilada, sua temperatura foi definida com auxílio de um termômetro analógico de mercúrio, e inserido na balança. Os corpos de prova foram posicionados sobre um suporte e imersos no béquer, o suporte foi então acoplado a balança e a “massa úmida” (W_2) foi registrada.

Fundamentalmente a determinação da massa específica por meio do princípio de Arquimedes se baseia na Equação 4.2.

$$\rho_{\text{Sint}} = \frac{W_1 \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (4.2)$$

Onde: ρ_{sint} = massa específica dos corpos de prova sinterizados, em g/cm^3 ; W_1 = massa do corpo de prova seco, em g; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = massa específica da água à temperatura do ensaio, em g/cm^3 ; W_2 = massa do corpo de prova imerso, em g; W_f = massa do fio imerso, em g.

A densidade relativa (ρ_{Rel} em %) foi calculada pela relação entre a massa específica dos corpos de prova sinterizados (ρ_{sint}), aferida por meio do método de Arquimedes, e a massa específica da composição estudada (ρ_{T}). A Equação 4.3 descreve a fórmula matemática utilizada para obtenção da densidade relativa no laboratório de materiais e processo na Faculdade de tecnologia UERJ-Resende.

$$\rho_{\text{Rel}} = \left(\frac{\rho_{\text{sint}}}{\rho_{\text{T}}} \right) 100 \quad (4.3)$$

4.3.3 Difração de raios X (DRX)

As fases presentes nas matérias primas e nos materiais sinterizados estudados foram identificadas por difração de Raios-X, utilizando um difratômetro X-ray diffractometry (DRX) (PANalytical - X'Pert PRO-CuK α λ = 1.54 Å). Os padrões estipulados de análise foram de radiação Cu- K α na faixa de 2θ entre 10° a 90° , uma largura de passo angular de $0,05^\circ$ em um tempo de 2 a 3s / passo. Tendo com planilhas de identificação para comparação do banco de dados Crystal Match e pdf-4-ICDD, pelo Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL- USP).

Foram realizados refinamentos da estrutura cristalina e quantificação das fases presentes com base no método de Rietveld (RIETVELD, 1969), para este estudo foi utilizado o programa FullProf, desenvolvido por (J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001).

Conceitualmente o método de Rietveld é uma ferramenta utilizado para quantificação de fases cristalina. Neste método um algoritmo ajusta um perfil calculado, com base em fatores cristalográficos estruturais, sobre um perfil de difração obtido de forma experimental e as diferenças são corrigidas por meio do método dos mínimos quadrados (YOUNG, 1995; Hill,1991; Hill *et al.*, 1987).

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos pós de parte da alumina, Al_2O_3 e óxidos de ítria, Y_2O_3 , foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, além disso as superfícies das amostras sinterizadas polidas foram analisadas em microscópio MEV/FEG JEOL 7100FT (CBPF), com detector EDS Oxford X-Max 80 mm^2 . Para avaliação microestrutural, as superfícies polidas das amostras sinterizadas foram atacadas termicamente a $1575\text{ }^\circ\text{C}$ - 15 min com taxa de aquecimento de $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e uma fina camada de ouro foi depositada, utilizando o metalizador K550X (Quorum Technologies-UK), com 30mA de corrente por 2 minutos, executado no laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Para isto, imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varredura, de superfícies lixadas, polidas e termicamente atacadas de cada um dos corpos de prova, foram processadas com auxílio do software de domínio público *ImageJ* (*National Institutes of Health*) para aquisição do diâmetro de Feret médio. Nas ocasiões em que os realces dos contornos de grãos nas micrografias obtidas não puderam ser ajustados com auxílio do software ImageJ, foi utilizado um programa de edição de imagem, software Photoshop desenvolvido pela empresa Adobe.

O diâmetro de Feret é definido como a distância normal entre dois planos paralelos, tangentes, que tocam pontos extremos do grão. Sobre esta premissa, o Feret máximo é descrito como o maior comprimento e o Feret mínimo como a menor distância entre os dois planos, por consequência, o diâmetro de Feret médio é obtido como a média entre o Feret máximo e mínimo (WALTON, 1948). A Figura 4.4 descreve a determinação dos diâmetros de Feret.

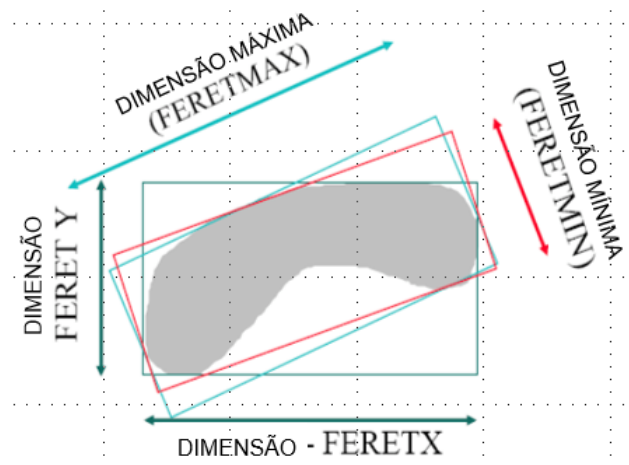


Figura 4.4: Exemplo das tomadas de medida de Feret máximo e mínimo.
 Fonte: (WALTON, 1948).

4.3.5 Determinação da dureza Vickers:

A determinação da dureza nos corpos de prova se deu pelo método de indentação Vickers, seguindo as orientações da norma ASTM C1327-15 que fornece descrição de modelos de dureza para cerâmicas avançadas. Para isto, foi utilizado um microdurômetro, marca TIMEGROUP China, programado com uma carga de indentação de (9,8 N), adotando-se tempo de indentação de 30 segundos cuidados experimentais referentes às distancias entre impressões no laboratório de materiais e processo na Faculdade de tecnologia UERJ-Resende, e endentações validas são apresentadas na norma ASTM C1327-15 e estão representados na figura 4.5.

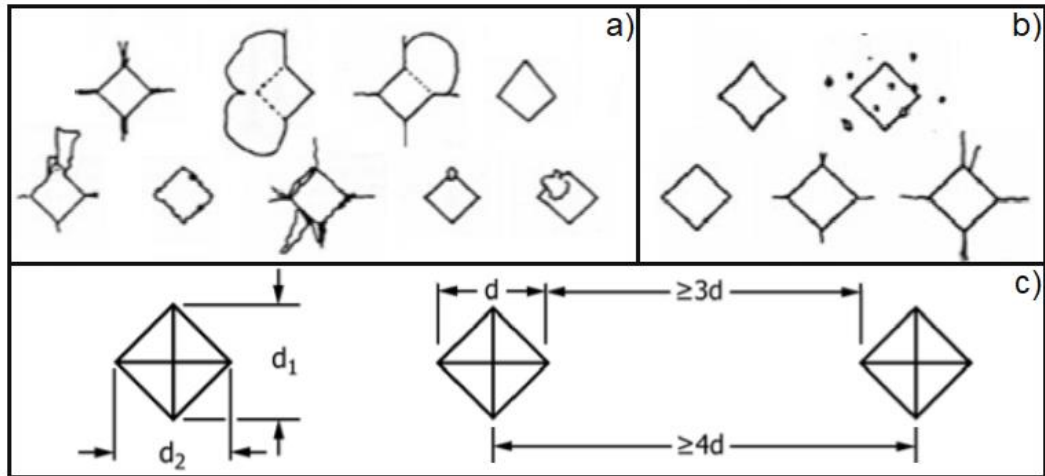


Figura 4.5: Determinações da norma ASTM C1327-15: a) exemplo de indentações inadequadas; b) exemplo de indentações adequadas; c) exemplo de medida das diagonais e distanciamento mínimo entre as indentações.

Fonte: Adaptado da norma ASTM C1327-15.

Para cada impressão realizada foram registradas as diagonais geradas pelo indentador e as trincas projetadas nos vértices das indentações, pois estes dados também foram utilizados para determinação da tenacidade à fratura. Foram realizadas 20 impressões nas superfícies de cada um dos corpos de prova.

Embora o equipamento utilizado realize os cálculos para definição da dureza Vickers de forma automática, os resultados são entregues em *Vickers Hardness* (HV), uma unidade de medida adimensional e que não integra o sistema internacional (SI). Desta forma, o registro do tamanho das diagonais promovidas foi utilizado para determinar a dureza em unidade de medida aceita pelo sistema internacional, em Gigapascal (GPa), utilizando a Equação 4.4, conforme orientação da norma ASTM C1327-15.

$$HV = 0,0018544 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (4.4)$$

Onde: HV = dureza Vickers (GPa); P = carga aplicada (N); d = média aritmética dos comprimentos das duas diagonais (mm).

4.3.6 Tenacidade a Fratura por indentação Vickers

Embora este não seja um método normalizado para determinação da tenacidade à fratura, há alguns anos, Coric *et al.* (2017) revisaram modelos matemáticos para zircônia e constataram que as equações de Shetty, Casselas e Lankford são aquelas que mais se aproximam dos valores da literatura (CORIC *et al.*, 2017; SHETTY *et al.*, 1985; CASELLAS *et al.*, 1997; LANKFORD *et al.*, 1982).

Seguindo a metodologia proposta, o regime de trinca existente foi definido com base na relação entre a metade da distância entre o centro de indentação e a ponta da trinca propagada (c) e a metade do tamanho da diagonal promovida pela indentação (a). Assim, se $0.25 \leq c/a \leq 2.5$ o regime em questão apresenta trincas do tipo Palmqvist e se $c/a \geq 2.5$ o regime de trincas é do tipo mediana. A Figura 4.5 elucida a diferença entre os sistemas.

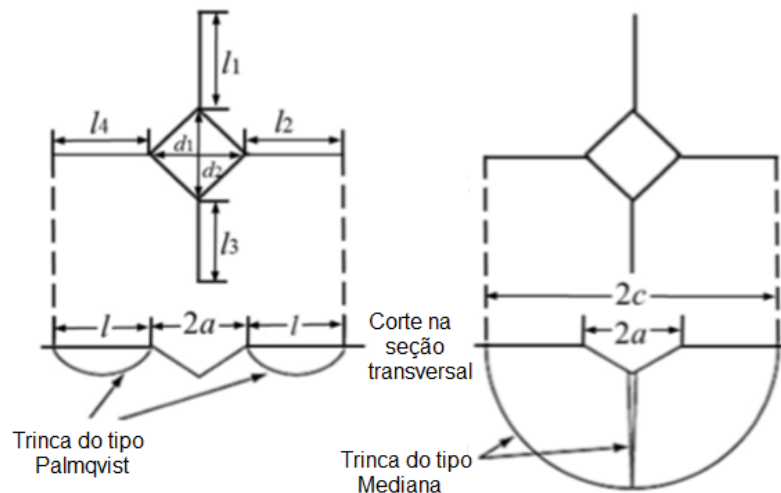


Figura 4.5: Representação de trincas do tipo Palmqvist e mediana.

Fonte: Adaptado da norma ASTM C1327-15.

Para analisar o tipo de sistema de trincas que atua durante o crescimento das trincas, foi selecionado o modelo proposto nas equações (4.5). A equação proposta por Casellas é indicada para o sistema de fissuras Palmqvist e foi utilizada nesse trabalho.

$$K_{IC} = 0,024 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{Sistema Palmqvist, } 0,25 \leq c/a \leq 2,5) \quad (4.5)$$

Onde, K_{Ic} é a tenacidade à fratura [MPa.m^{1/2}], E é o módulo de elasticidade [GPa], HV é a dureza Vickers [GPa], P é a carga de indentação [MPa], a é a semi diagonal da impressão Vickers [m], l comprimento da trinca [m]; " c " = " $a + l$ ".

Está bem estabelecido que as tensões residuais geradas em compósitos cerâmicos são devidas a diferença nos módulos elásticos e nos coeficientes de expansão térmica (CET) entre as fases constituintes. Neste estudo, YAG e Al₂O₃, devido ao menor CTE de Al₂O₃ ($\alpha = 8,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$) em comparação com YAG ($\alpha = 6,14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$), as tensões residuais de tração são desenvolvidas na matriz de Al₂O₃ durante o resfriamento. A tensão residual gerada pela diferença térmica entre a matriz Al₂O₃ e a fase secundária de YAG foi calculada pelas Equações (4.6) e (4.7): (SHI, J. L. 2000) E (SHI, J.L. 1998)

$$\sigma_b = E_b \cdot (\alpha - \alpha_b) \cdot \Delta T \quad (4.6)$$

$$\sigma_m = E_m \cdot (\alpha - \alpha_m) \cdot \Delta T \quad (4.7)$$

Onde, σ_b e σ_m são as tensões residuais nos grãos de YAG e na matriz Al₂O₃, respectivamente. E_b e E_m indicam os módulos de Young teóricos de YAG (300 GPa) e Al₂O₃ (340 GPa), respectivamente, enquanto α , α_m e α_b indicam os coeficientes de expansão térmica do compósito, a matriz Al₂O₃ ($8,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) e a fase YAG ($6,14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), respectivamente.

O coeficiente médio de expansão térmica do compósito pode ser obtido pela Equação (4.8):

$$\alpha = \frac{\alpha_b C_b E_b + \alpha_m C_m E_m}{C_b E_b + C_m E_m} \quad (4.8)$$

onde α é o coeficiente de expansão térmica do compósito; α_b , C_b , E_b ,são o coeficiente de expansão térmica, a porcentagem (fração) e o módulo de Young da fase YAG, respectivamente e α_m , C_m , E_m são o coeficiente de expansão térmica, a porcentagem (fração) e o módulo de Young de a fase da matriz Al₂O₃, respectivamente.

4.3.7 Módulo de elasticidade

Para a avaliação do módulo de elasticidade foram seguidas as determinações da norma ASTM E1876-15 que define a metodologia de caracterização não destrutiva

através da técnica de excitação por impulso. Nesta técnica, o corpo de prova sofre um leve impulso mecânico de curta duração que promove a propagação de vibrações mecânicas, resultando na emissão de ondas sonoras de frequência específica, dependendo das dimensões, massa e propriedades mecânicas específicas do material no laboratório de materiais e processo na Faculdade de tecnologia UERJ-Resende.

Para a realização do ensaio, foram selecionados um lote de amostras e tiveram suas dimensões e massa aferidas com um paquímetro digital, marca MTX, e balança " analítica de precisão. Os corpos de prova foram posicionados em um suporte de espuma de baixa densidade e impulsionados manualmente com o auxílio de uma esfera metálica fixada na ponta de uma haste polimérica, foi utilizado então um transdutor para captação da resposta acústica emitida e um "software" de processamento, ambos da marca Sonelastic", Brasil. Com base nas características dimensionais, massa e frequência medidas, a determinação do módulo de elasticidade se deu por meio das Equações (4.9, 4.10 e 4.11) descritas na ASTM E1876-15.

$$E_1 = [37,6991 f_1^2 D^2 m (1-\mu^2)] / (k_1^2 t^3) \quad (4.9)$$

$$E_2 = [37,6991 f_2^2 D^2 m (1-\mu^2)] / (k_2^2 t^3) \quad (4.10)$$

$$E = (E_1 + E_2) / 2 \quad (4.11)$$

Onde: E = módulo de elasticidade, em Pa; E₁, = primeiro cálculo natural do módulo de elasticidade, em Pa; E₂, = segundo cálculo natural do módulo de elasticidade, em Pa; F₁; = primeira frequência de ressonância natural do disco, em Hz; .F₂ = segunda frequência de ressonância natural do disco, em Hz, D = diâmetro do disco, em mm; m = massa do disco, em g, μ = coeficiente de Poisson do corpo de prova, como determinado através da norma; K = primeiro fator geométrico natural, obtido nas tabelas A1.2A e A1.2B presentes na norma ASTM E1876-15; K₂ = segundo fator geométrico natural, obtido nas tabelas A1.3A e A1.3B presentes na norma ASTM E1876-15; t = espessura do disco, em mm.

4.3.5 Resistência a Flexão

O ensaio de flexão seguiu as instruções descritas pela ISO 6872:2015. Para isto, foi utilizado um aparato composto por um pistão e uma base com três semiesferas de aço temperado de alta dureza, posicionados de forma circular e equidistante com angulação de 120° entre si, sobre as quais os corpos de prova foram apoiados. Foi utilizado um filme plástico fino para reduzir o atrito entre as semiesferas do dispositivo e a superfície dos corpos de prova. O dispositivo foi então acoplado a uma máquina de ensaio universal, marca EMIC modelo DL10000, no laboratório de materiais e processo na Faculdade de tecnologia UERJ-Resende, submetido a uma carga de compressão constante e gradual até a ruptura dos corpos de prova.

Com os resultados obtidos no ensaio, força máxima suportada até a ruptura, e o auxílio das formulações matemáticas propostas pela ISO 6872:2015, vide equações (4.12), (4.13) e (4.14), foi possível calcular o módulo de ruptura para todas as condições analisadas.

$$\sigma_F = \frac{-0,2387 P(X - Y)}{b^2} \quad (4.12)$$

$$X = (1 + \nu) \ln\left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 + \left[\frac{(1 - \nu)}{2}\right] \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 \quad (4.13)$$

$$Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln\left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2\right] + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2 \quad (4.14)$$

Onde: σ_F = módulo de ruptura, em MPa; P = força máxima suportada pelo corpo de prova, em N; ν = coeficiente de Poisson; r_1 = raio do círculo composto pelas esferas do suporte, em mm; r_2 = raio do área carregada, em mm; r_3 = raio do corpo de prova, em mm; b = espessura do corpo de prova na região de origem da fratura.

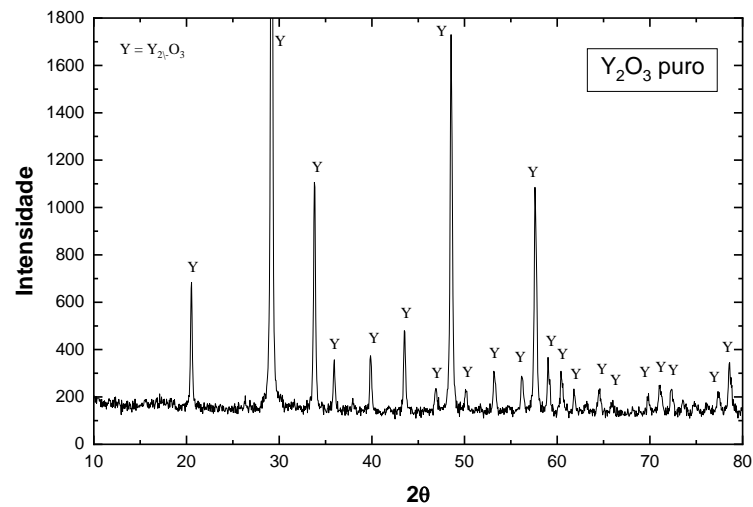
Devido à aleatoriedade associada à existência de defeitos na região de sollicitação mecânica, seja na superfície ou no volume dos corpos de prova, que possam atuar como nucleadores de falhas, a distribuição dos resultados para ensaios de propriedades mecânicas em materiais cerâmicos é usualmente assimétrica, com grande distorção nas regiões de alta resistência.

Por este motivo, os resultados do ensaio de resistência à flexão foram analisados com auxílio do método estatístico de Weibull, que determina a confiabilidade dos resultados.

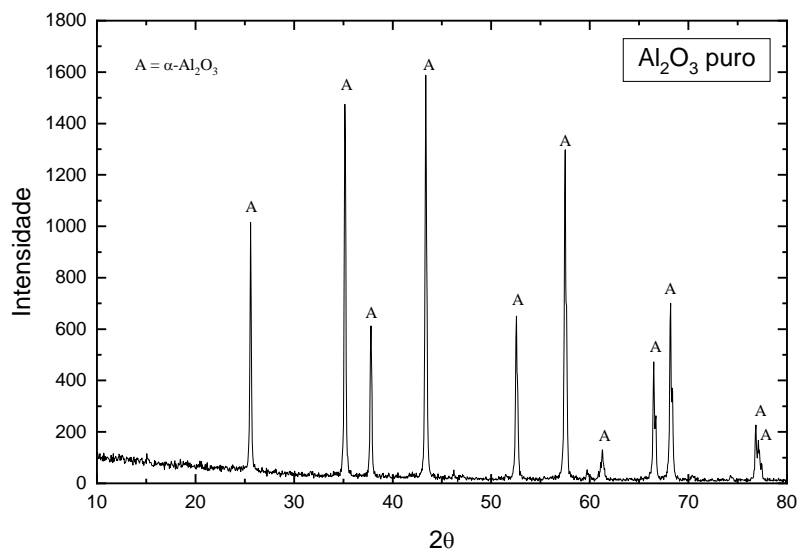
5 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias primas

A Figura 5.1 apresenta resultados dos diagramas dos pós de partida utilizados nesse trabalho.



(a)



(b)

Figura 5.1 – Difratogramas de raios X dos pós de partida: (a) Y_2O_3 , (b) Al_2O_3 .

Fonte:O autor.

Os resultados apresentados nos difratogramas indicam que os pós possuem alta cristalinidade, com picos de alta intensidade para ambos materiais Al_2O_3 e Y_2O_3 . Além disso não foram detectados outros materiais que caracterizassem contaminação das matérias primas.

A Figura 5.2 apresenta os resultados das análises de distribuição de tamanho de partículas das misturas de mistura de pós contendo 90% Al_2O_3 e 10% Y_2O_3 .

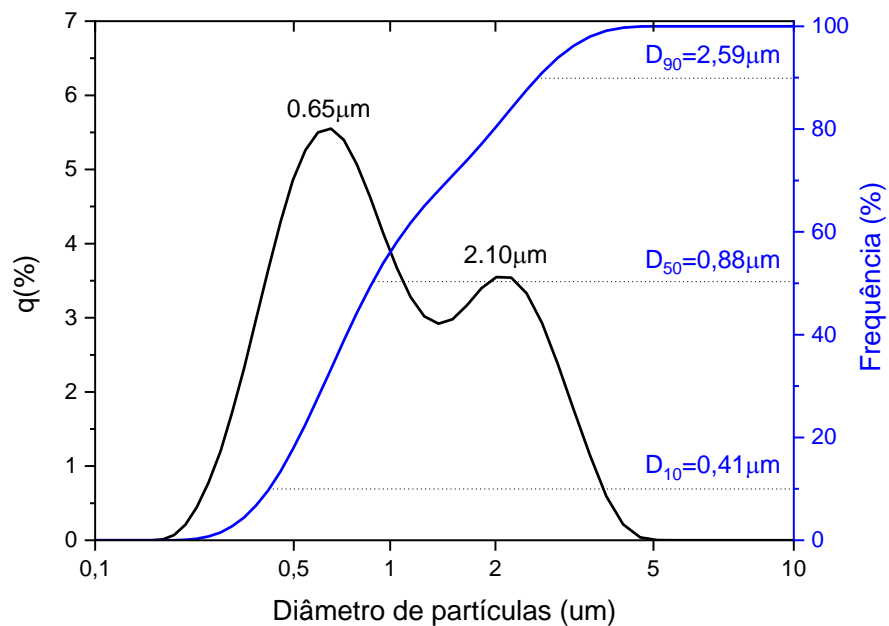
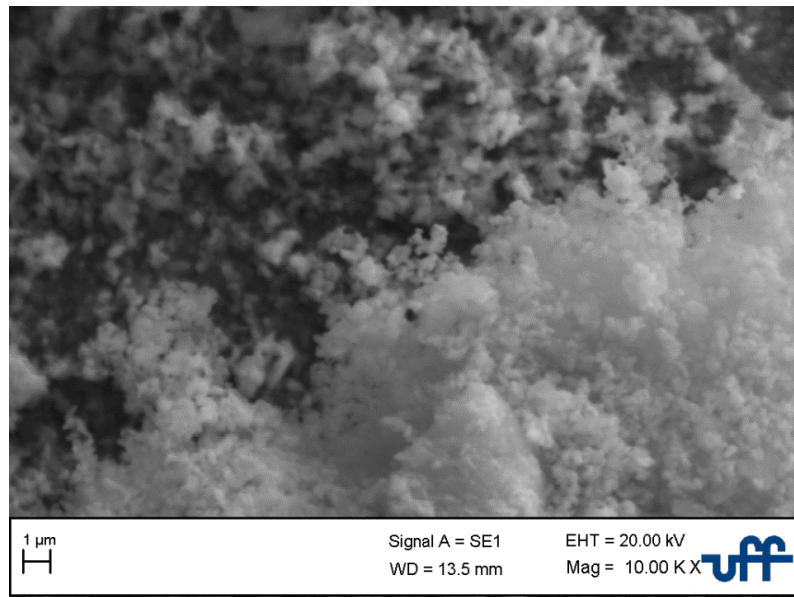


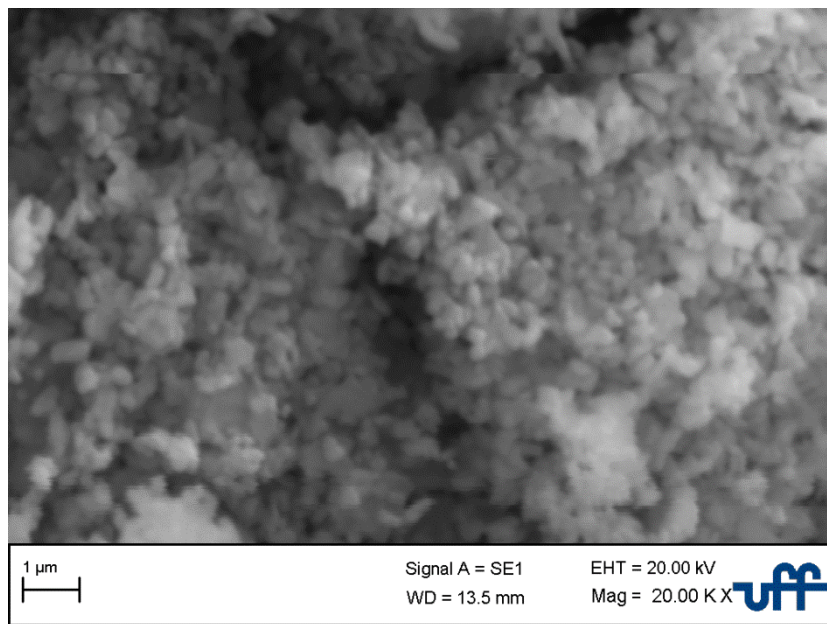
Figura 5.2: Curva de distribuição de tamanho de partículas da mistura Al_2O_3 - Y_2O_3 contendo relação de pó de 90%: 10%.

Fonte: Autor

A mistura de pós investigada indica que os grãos de alumina possuem tamanho médio de $0,65\mu\text{m}$, enquanto o pó de Y_2O_3 apresenta tamanho médio da ordem de $2,10\mu\text{m}$. A Figura 5.3 e figura 5.4 apresenta detalhes de morfologia dos pós de partida, a partir de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



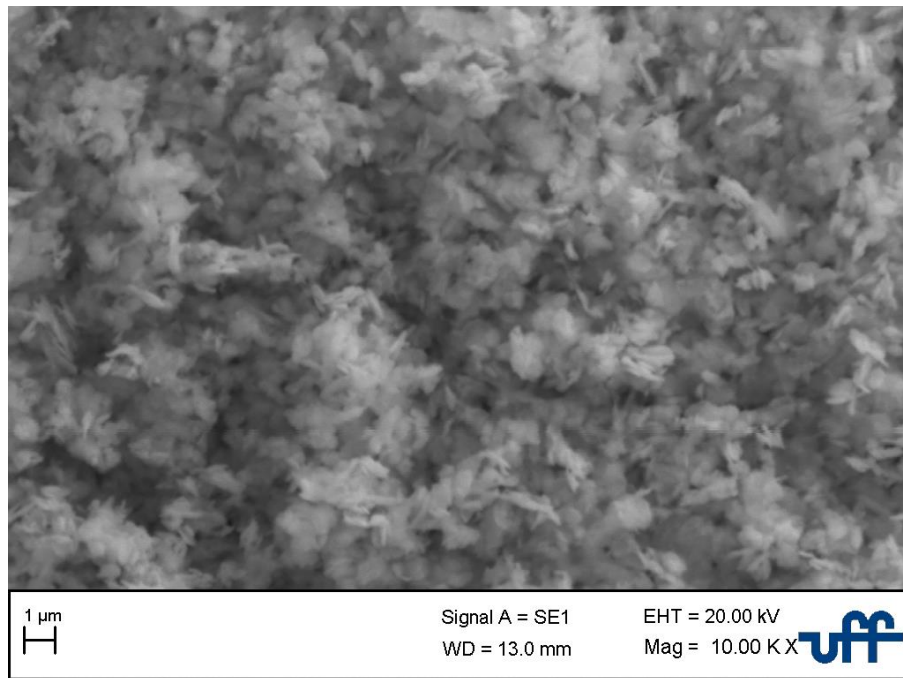
(a) 10.000x



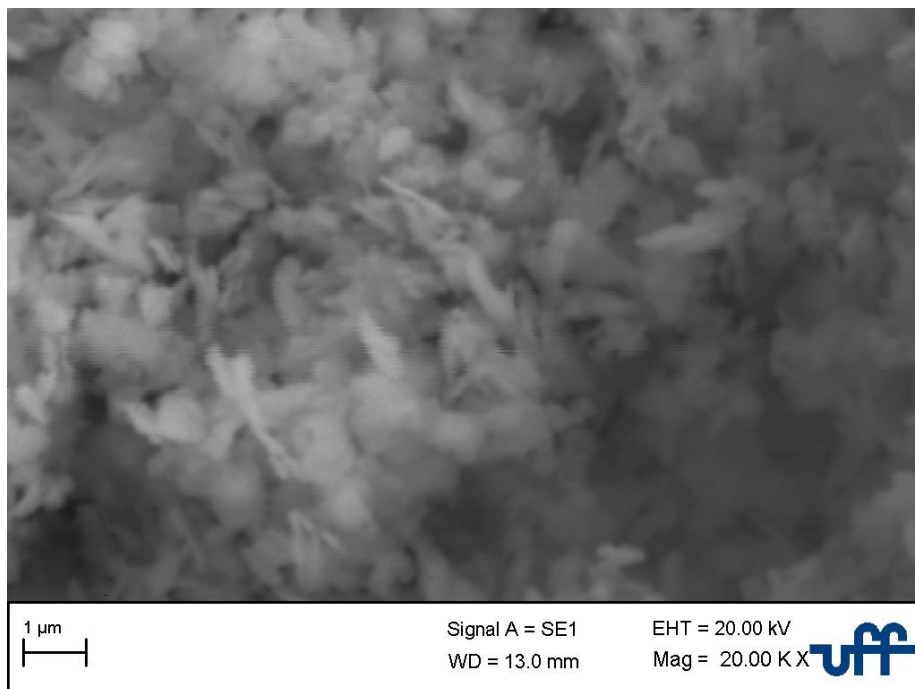
(b) 20.000 x

Figura 5.3 - Micrografias obtidas por MEV dos pós de partida, como-recebidos de Al₂O₃: a) 10.000x; b) 20.000 x

Fonte: O autor



(a) 10.000x



(b) 20.000 x

Figura 5.4 - Micrografias obtidas por MEV dos pós de partida, como-recebidos, Y_2O_3 :

(a) 10.000x (b) 20.000 x

Fonte: O autor

É possível observar que os dois materiais, Al_2O_3 e Y_2O_3 , possuem tamanhos de partícula submicrométricos e micrométricos respectivamente. As partículas de alumina (Fig. 5.3) possuem formatos semi-esféricos e não foi observado variações muito tipicamente representativas da presença de aglomerados ou agregados severos. Baseado nos resultados da distribuição de tamanhos de partículas. Figura 5.2, o tamanho das partículas é da ordem de $0,65\mu\text{m}$, contudo foi possível observar a grande quantidade de partículas nanométricas presentes no material, caracterizadas por tamanhos inferiores 300nm , mas que necessitam de técnicas complementares para confirmação.

As partículas de Y_2O_3 possuem características distintas às de alumina. Nota-se que possuem aspecto alongado, tendendo a serem aciculares. Seu tamanho médio é um pouco superior as partículas de alumina, apresentando razão de aspecto superior a 3, conforme comprovam os resultados de distribuição de tamanhos de partículas, figura 5.4. De uma forma geral, as partículas possuem tamanhos próximos e não são observados grandes aglomerados.

5.2 Caracterização dos compactos

5.2.1 Densidade a verde dos compactos

Os resultados de densidade relativa a verde, são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultados de densidade relativa das amostras a verde.

Composição	Al_2O_3	Al_2O_3 1%Y_2O_3	Al_2O_3 3% Y_2O_3	Al_2O_3 5% Y_2O_3	Al_2O_3 10% Y_2O_3
Densidade teórica (g/cm^3)	3,980	3,9858	3,9974	4,009	4,038
Densidade medida (g/cm^3)	$1,863\pm 0,39$	$1,822 \pm 0,79$	$1,883 \pm 0,12$	$1,843 \pm 0,35$	$1,862\pm 0,23$
Densidade relativa a verde (%)	$46,8\pm 5,3$	$45,6\pm 1,9$	$47,1\pm 3,9$	$45,9\pm 4,1$	$46,1\pm 2,4$

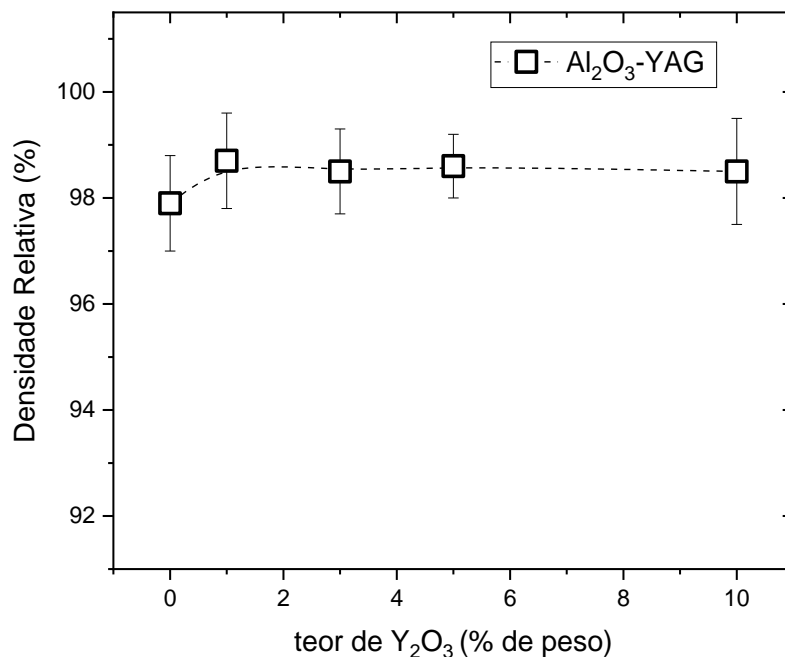
Fonte: O autor

Os resultados apresentados na Tabela 5.1. não apresentaram diferenças estatísticas significativas em respeito à composição analisada, ou seja a adição de diferentes teores de Y_2O_3 não afeta significativamente o grau de compactação das amostras a verde. Apesar das diferenças composicionais, que possivelmente influenciariam nesses resultados, a presença de 4% de ligante pode ter suprimido essas sensíveis mudanças entre composições. Da mesma forma, os compósitos multicamadas apresentaram, após compactação, estabilidade dimensional, bem como densidade a verde da ordem de 46,5%, na mesma ordem de grandeza das amostras monolíticas.

5.3 Caracterização dos sinterizados

5.3.1 Densidade relativa e Retração

A Figura 5.5 apresenta os resultados de densidade relativa, retração linear e retração volumétrica dos compósitos Al_2O_3 -YAG, em função do teor de Y_2O_3 inicial.



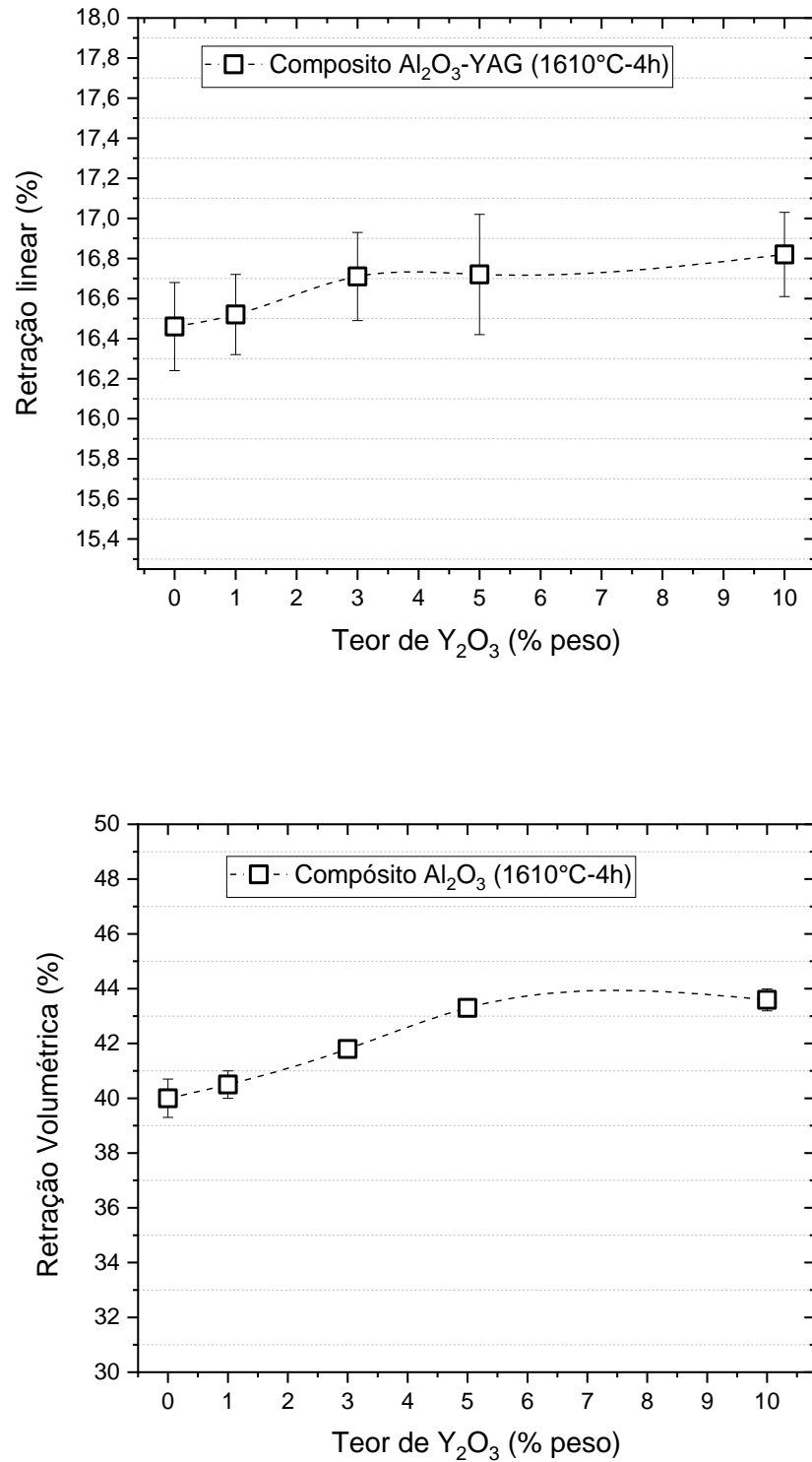


Figura 5.5: Densidade relativa e retração das amostras sinterizadas a 1610°C-4h, em função do teor de Y₂O₃ adicionado à matriz de alumina.

Fonte: O autor

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.5 (a) é possível observar uma alta densificação em todas as camadas com valores variando progressivamente entre $97,9 \pm 0,9$ % (alumina monolítica) e $98,6 \pm 1,0$ % (composição contendo 90:10 de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$). Em termos de densidade relativa não houve variação significativa nas camadas, embora a adição de itria na matriz de alumina apresentou uma tendência a aumento de aproximadamente 1% na densidade relativa independente do percentual de ítria adicionado. Considerando que, concorrentemente às etapas de densificação usuais previstas para diferentes estágios de sinterização por fase sólida, ocorrem transformações químicas oriundas de reações no estado sólido entre partículas de Al_2O_3 e partículas dispersas de Y_2O_3 para formação de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, esse evento termodinâmico não interferiu na densificação dos compósitos. Pelo contrário, houve um discreto aumento da densificação que pode estar relacionado a diferença de difusividade pelos contornos de grão da fase YAG, que pode vir a permitir, de forma limitada, a eliminação de poros residuais por essas interfaces Al_2O_3 -YAG na temperatura final de sinterização adotada (1610°C -4h) em tempos prolongados de patamar.

As Figuras 5.5 (b, c) apresentam os valores de retração linear e volumétrica após sinterização para diferentes composições. É possível observar a tendência um aumento da retração gradualmente em função percentual de YAG formado, a partir da camada inicial sem a presença de YAG até maiores proporções de YAG formado.

Os dados de retração são importantes para compósitos cerâmicos com gradiente composicional, pois materiais cerâmicos possuem comportamento elástico, não sendo muito suportadas variações dimensionais expressivas após a sinterização. Isso ocorre pela falta de acomodação plástica de variações dimensionais entre as camadas. Assim, durante o processo de resfriamento pós-sinterização, as diferenças dimensionais entre camadas devem ser suprimidas ou minimizadas. Os resultados de retração linear variaram entre $16,5 \pm 0,2$ % (Alumina monolítica) e $16,9 \pm 0,2$ % (alumina-10% Y_2O_3). Na prática, uma peça cerâmica com dimensão final de 10mm por exemplo, (dimensão inicial de 11,97mm) para a camada de alumina por exemplo, apresentará dimensão final de 9,95mm, para a camada de alumina-10% Y_2O_3 , perfazendo diferença dimensional teórica de 0,05mm ($50\mu\text{m}$), o que não é importante em peças cerâmicas de dimensões reduzidas, porém pode ser um problema em partes de

grandes dimensões, ocasionando empenos ou mesmo trincas entre camadas, devido à natureza elástica e frágil de cerâmicas à base de Al_2O_3 . Portanto, essas variações devem ser previstas e consideradas em um projeto final de componente cerâmico à base de alumina com gradiente de composição.

5.3.2 Difração de Raios X

A Figura 5.6 apresenta os resultados das análises de difração de raios X das amostras sinterizadas. Em todas as composições foi detectada a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Após a sinterização, não foi observada a presença de picos de Y_2O_3 e a fase YAG $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ é encontrada em todas as composições, indicando a possibilidade da ocorrência da reação no estado sólido entre Al_2O_3 e Y_2O_3 , seguindo a estequiometria da reação química $5/2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

É possível observar traços da fase transitória YAlO_3 apenas na camada com adição de 1% de ítria, e a presença de YAG em todas as composições estudadas, com proporcional aumento na intensidade dos picos dessa fase, em função do aumento do percentual de ítria utilizado na composição inicial. Esta tendência no aumento percentual da fase YAG em função do aumento percentual de Y_2O_3 está demonstrado na Figura 5.6.

A análise quantitativa das fases presentes está demonstrada na Tabela 5.2. A variação na formação de YAG nas camadas se demonstrou proporcional a quantidade de ítria na mistura, sendo que adição de 10% de ítria resultou na formação do maior percentual de YAG, da ordem de 13,9 %. Não foi possível determinar variações significativas nos parâmetros de rede de ambas as fases cristalinas presentes nos compósitos após sinterização, em função da adição de YAG na composição, o que indica que em ambas as fases, Al_2O_3 e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, possuem estabilidade estrutural, independente de variações composicionais investigadas nessa dissertação.

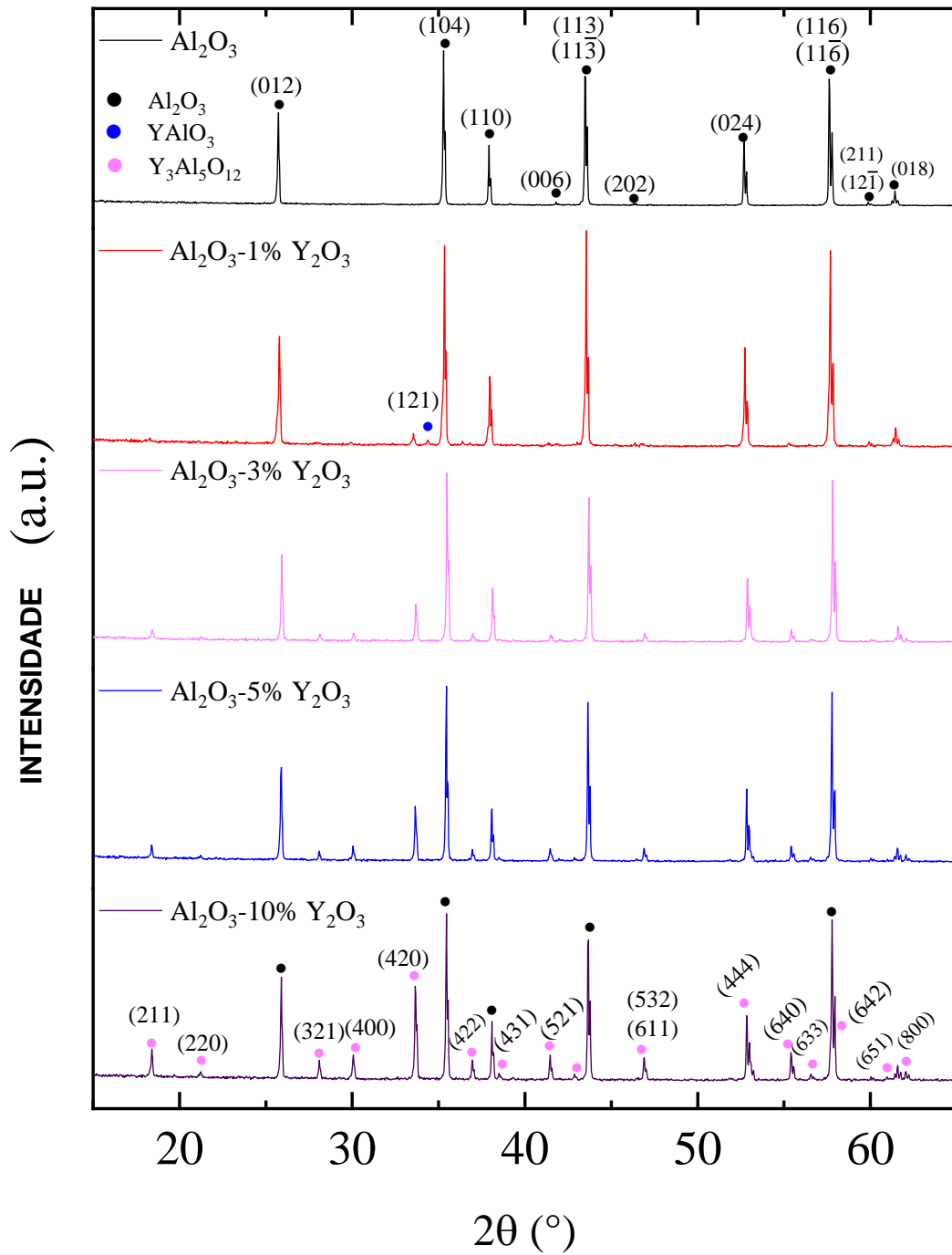


Figura 5.6: Difratoograma de raios X dos compostos cerâmicos à base de Al₂O₃ contendo diferentes teores de Y₂O₃.

Fonte: O autor

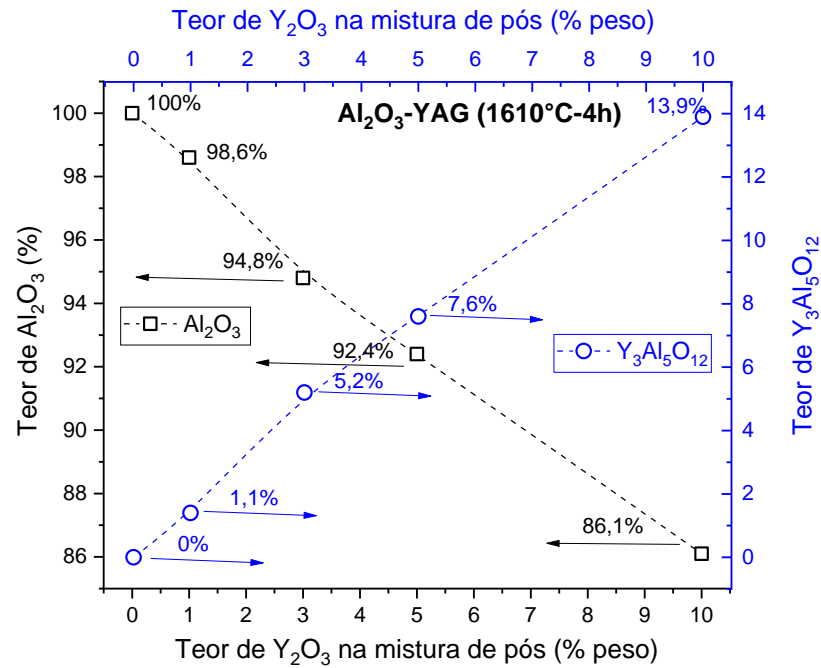


Figura 5.7: Quantificação de fases cristalinas após sinterização.
Fonte: O autor

Tabela 5.2: Refinamento de Rietveld das amostras sinterizadas com diferentes teores de Y_2O_3

Composição	Fases identificadas	Parâmetros de rede (nm)			Vol (nm ³)	χ^2	Quantidade (% peso)
		"a"	"b"	"c"			
Alumina pura	Al_2O_3	0,47596	0,47596	1,29979	0,255	2,2	100
Alumina 1% Y_2O_3	Al_2O_3	0,47606	0,47606	1,30010	0,255	2,6	98,6
	$Y_3Al_5O_{12}$	1,20135	1,20135	1,20135	1,733		1,1
	$YAlO_3$	0,53687	0,73851	0,51777	0,205		0,3
Alumina 3% Y_2O_3	Al_2O_3	0,47614	0,47614	1,30052	0,255	2,8	94,8
	$Y_3Al_5O_{12}$	1,20163	1,20163	1,20163	1,735		5,2
Alumina 5% Y_2O_3	Al_2O_3	0,47615	0,47615	1,30001	0,255	3,4	92,4
	$Y_3Al_5O_{12}$	1,20098	1,20098	1,20098	1,732		7,6
Alumina 10% Y_2O_3	Al_2O_3	0,47625	0,47625	1,29986	0,255	3,9	86,1
	$Y_3Al_5O_{12}$	1,20133	1,20133	1,20133	1,733		13,9

Fonte: O autor

5.3.3 Microscópio eletrônicos de varredura

As Figuras 5.8 - 5.12 apresenta micrografias das diferentes camadas, contendo diferentes quantidades de YAG.

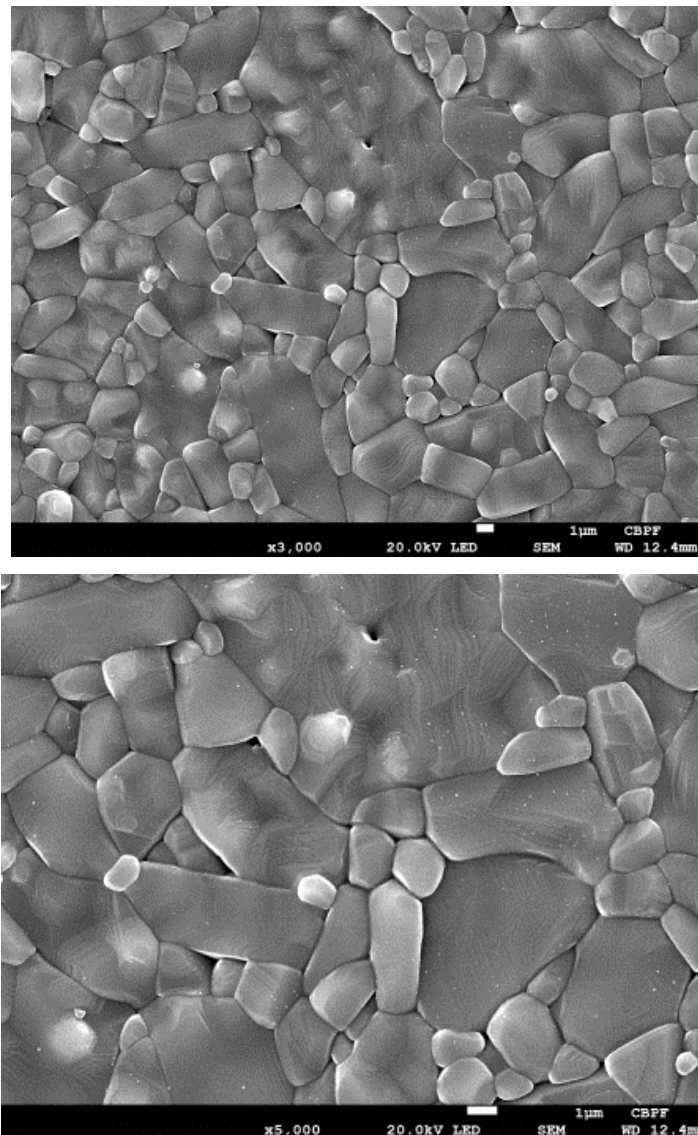


Figura 5.8: Micrografias dos compósitos sinterizados sem adição de Y_2O_3 .

Fonte: O autor

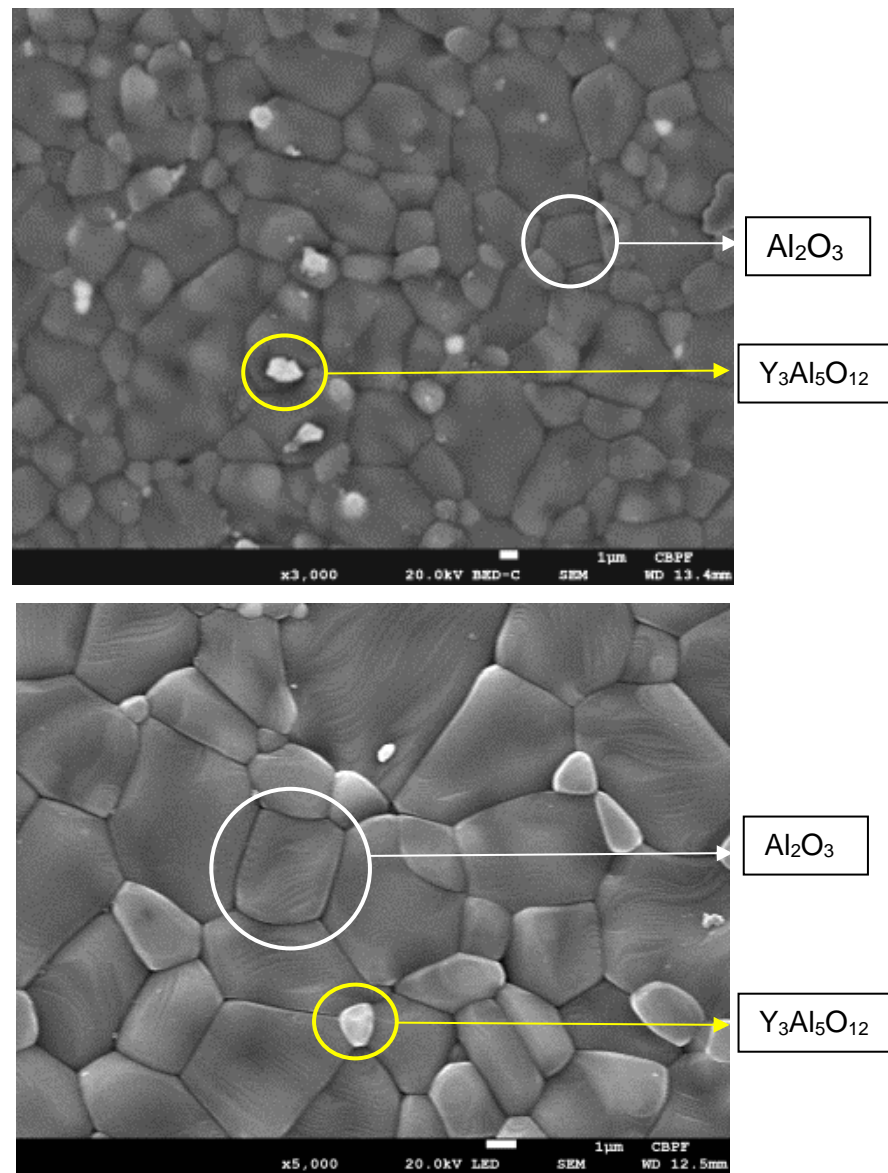


Figura 5.9: Micrografias dos compósitos sinterizados com 1% de Y_2O_3 .

Fonte: O autor

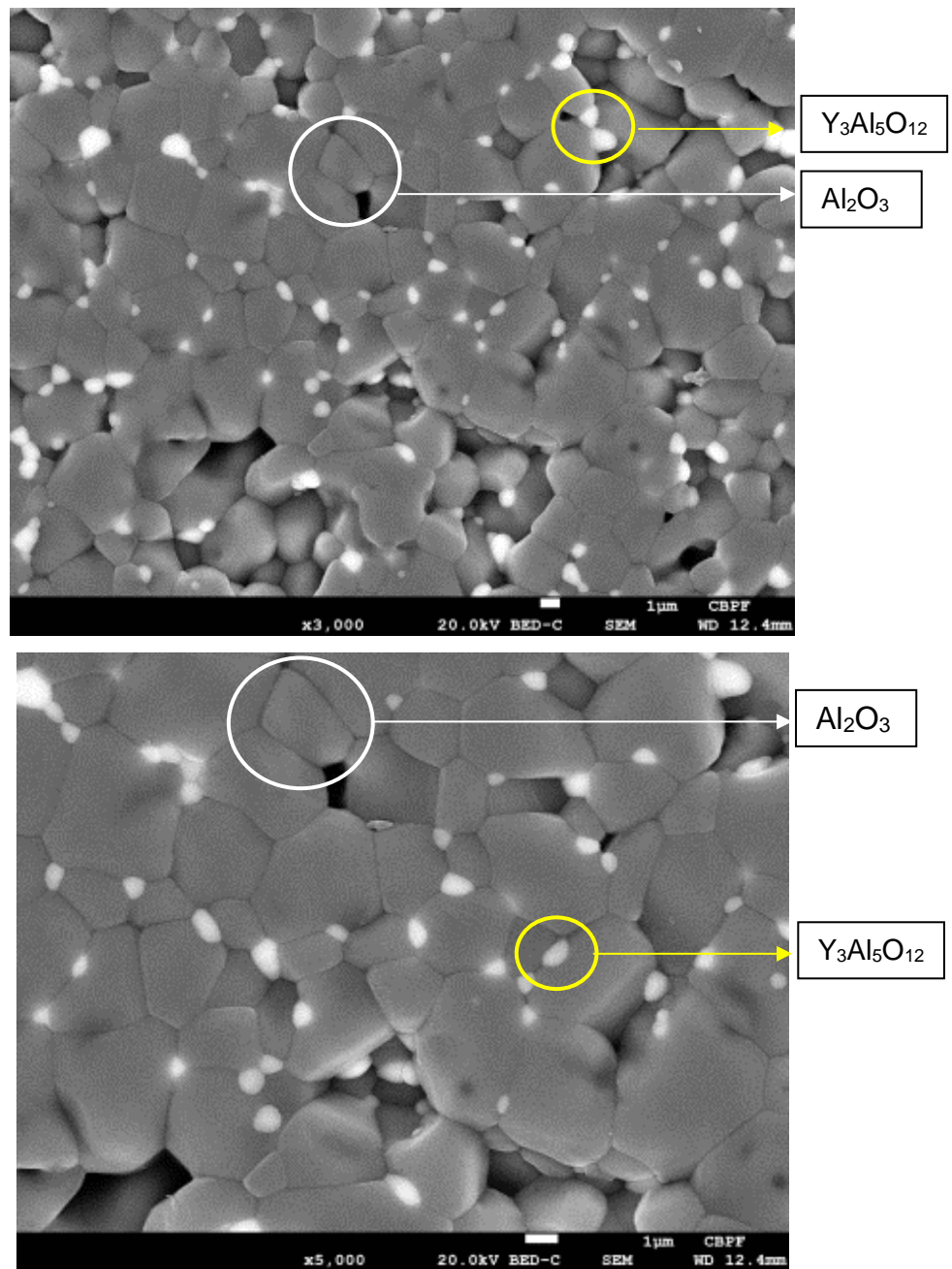


Figura 5.10: Micrografias dos compósitos sinterizados com 3% de Y_2O_3 .

Fonte: O autor

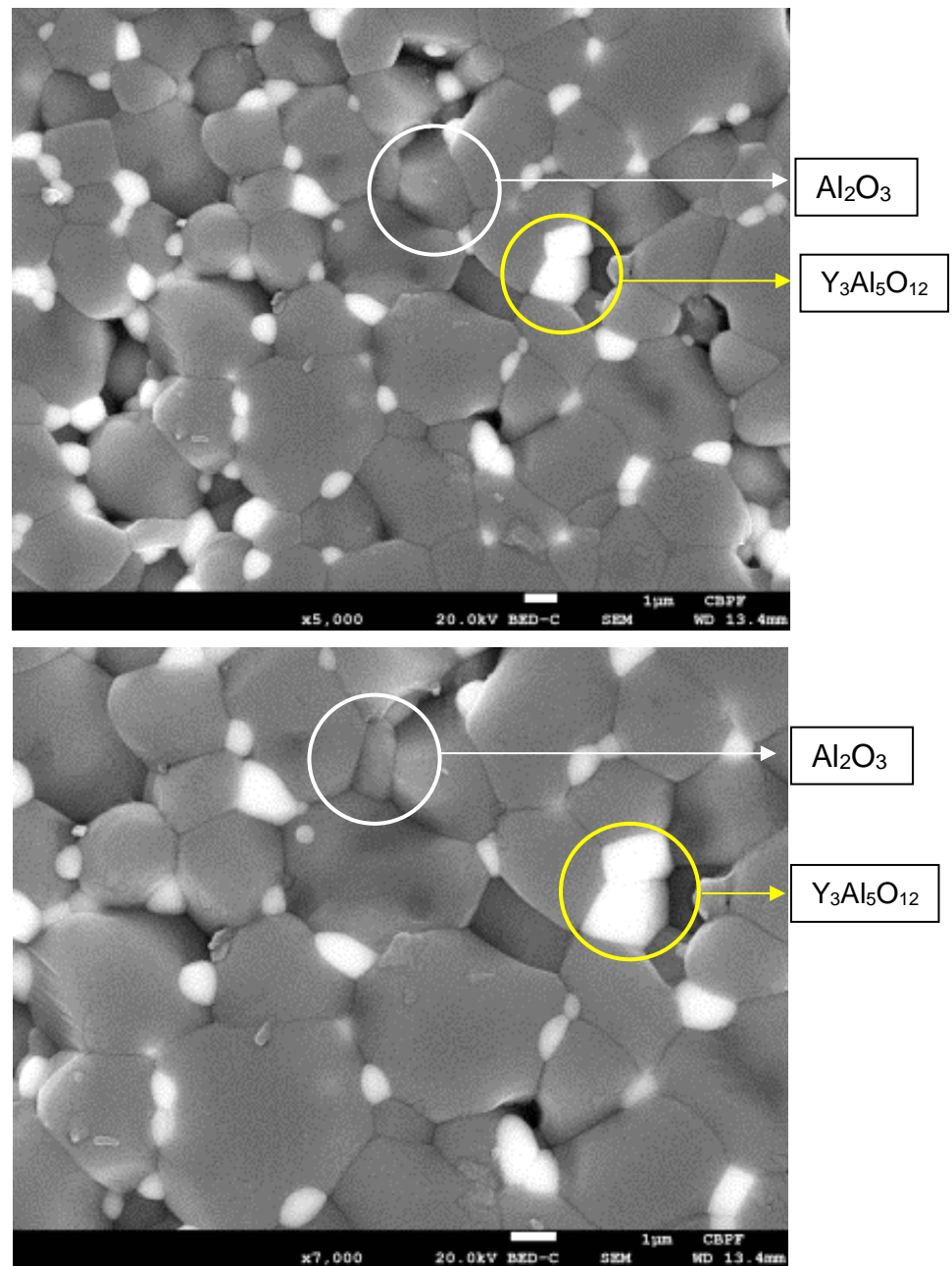


Figura 5.11: Micrografias dos compostos sinterizados com 5 %, de Y_2O_3

Fonte: O autor

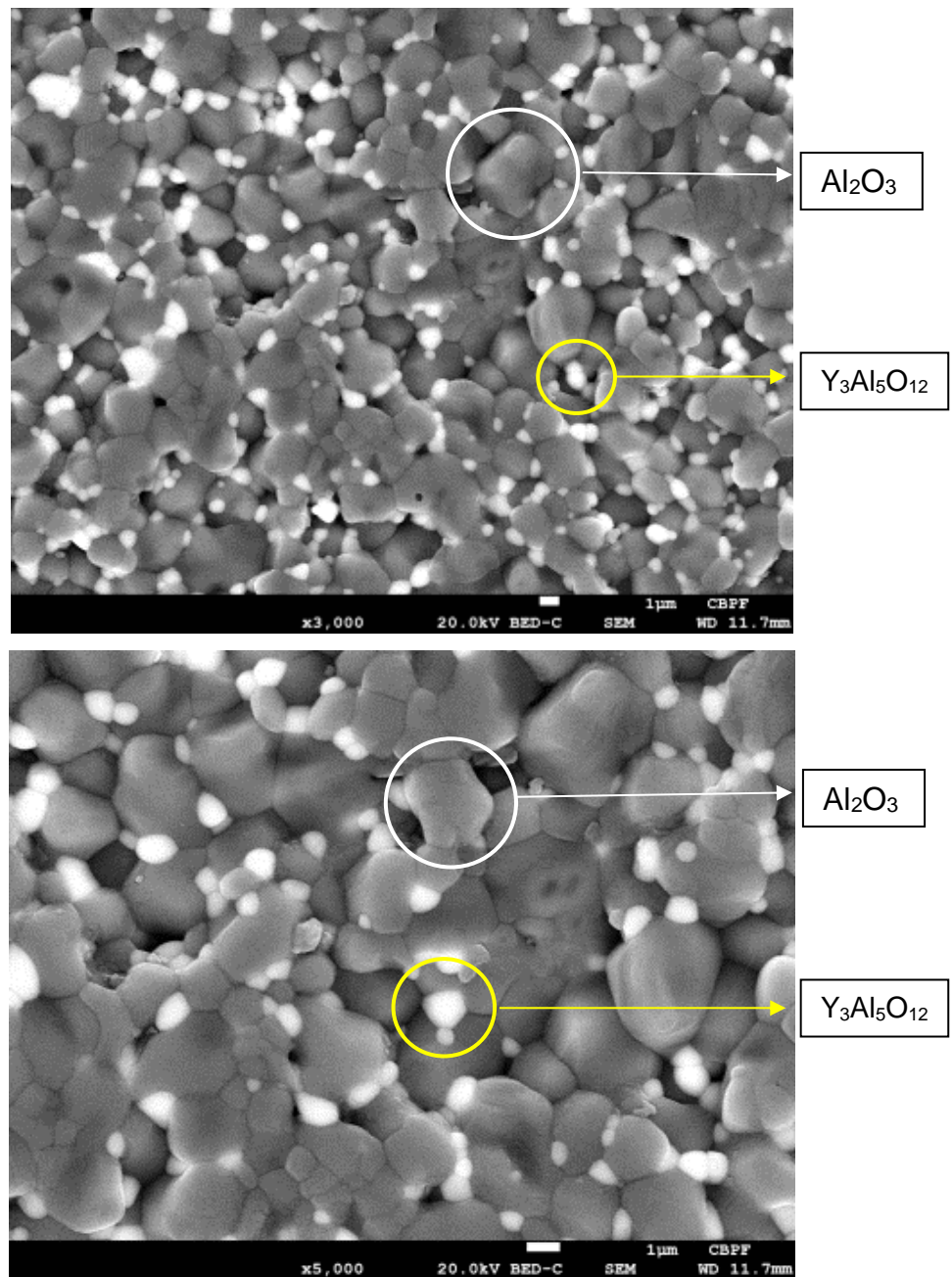
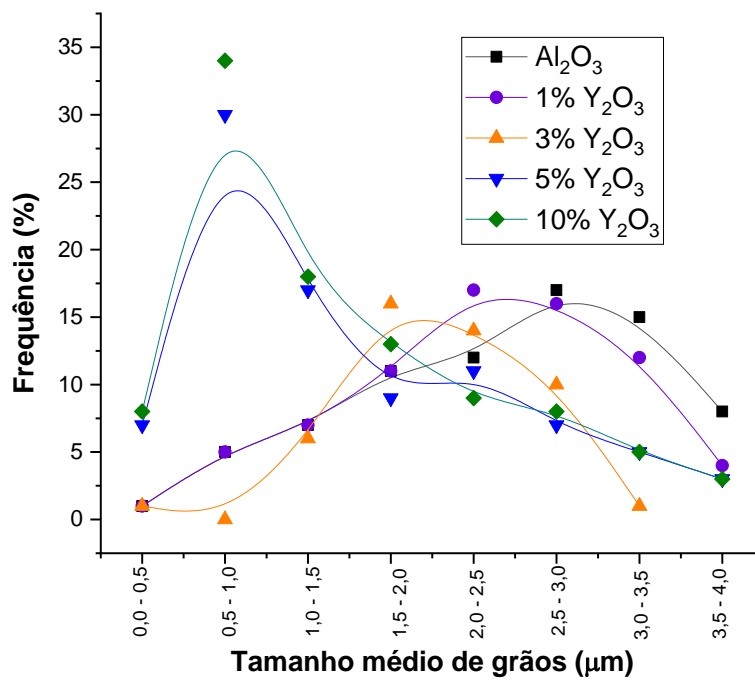


Figura 5.12: Micrografias dos compósitos sinterizados com 10% de Y_2O_3 .

Fonte: O autor

A análise das micrografias apresentadas nas Figura 5.8 a 5.12 indicam grãos maiores, compostos de Al_2O_3 com grãos brancos representativos da fase YAG, que se encontram nos contornos de grãos e junções triplas dos grãos da matriz de alumina. É possível identificar o aumento da fase YAG em função do aumento do percentual

de ítria utilizado nas misturas de pó, corroborando com os resultados apresentados na difração de raios X. A Figura 5.13 apresenta os resultados da análise de imagem realizada para quantificação de tamanhos de grãos para ambas fases cristalinas (Al_2O_3 e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) presentes nos materiais sinterizados. Além disso, os valores de tamanhos médios de grãos de Al_2O_3 em função do teor de ítria utilizado nas misturas, é apresentado na Figura 5.14.



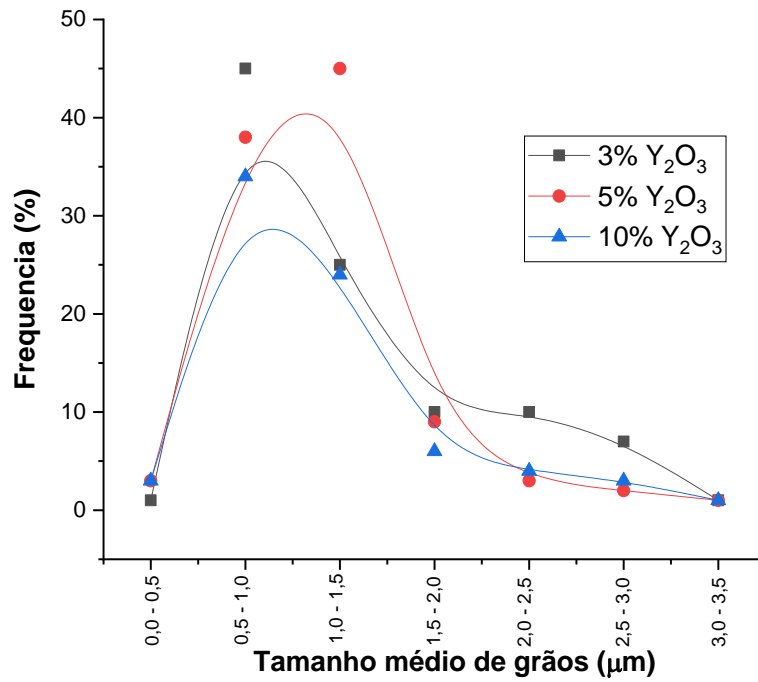


Figura 5.13- (a) Distribuição de tamanhos de grãos de Al_2O_3 e (b) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, em camadas contendo diferentes teores primários de Y_2O_3 .

Fonte: O autor

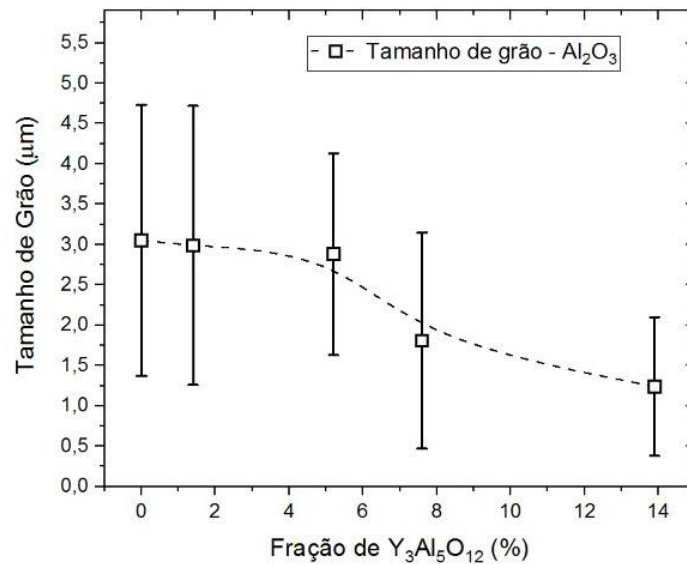


Figura 5.14: Correlação entre tamanho de grão e fração de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Fonte: O autor

A análise desses gráficos indica que os tamanhos de grãos de alumina são influenciados em função do teor de ítria utilizado. É possível observar uma tendência de diminuição do tamanho médio dos grãos de Al_2O_3 , e esta tendência ocorre pelo aumento de porcentagem de Y_2O_3 inserido, ocasionando a formação do YAG entre os intervalos analisados. Na Figura 5.13 (a) é possível verificar que há certa compatibilidade entre as curvas de distribuição de tamanhos quando analisa-se a alumina monolítica e o material dopado com 1% de Y_2O_3 . As curvas possuem perfil monomodal, com variações consideráveis de tamanho, às quais apresentam variações entre 1,5 a 4 μm . A composição contendo 3% Y_3O_2 já indica o início de redução tamanho médio de grãos, que varia entre 0,5 a 3,5 μm , porém essa tendência se torna evidente em composições contendo entre 5% e 10% de Y_3O_2 que resultam em curvas de perfil de distribuição bimodal, com inclinação das curvas semelhantes, e valores de tamanhos de grão variando entre 0,5 a 2,0 μm . Na figura 5.13 (b) são apresentados os resultados de tamanho de grão da fase YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) para composições contendo porcentagens de 3%, 5% e 10% de Y_2O_3 . Os resultados indicam que o tamanho médio de grãos de YAG não se altera em função da maior quantidade dessa fase presente na mistura, estando na ordem de 0,5 a 1,0 μm .

Ao observar a figura 5.14, representativa do tamanho médio de grão de Al_2O_3 em relação a fração de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, verifica-se que os tamanhos médios de grão de alumina sofrem variações de 3 μm para 1,25 μm , uma redução média de 42%, entre a cerâmica monolítica e o compósito reforçado com 13,9% de YAG. Esses resultados reforçam a tendência de inibição do tamanho de grãos em função da presença de uma segunda fase durante a densificação/crescimento de grão de compósitos cerâmicos. Esse comportamento pode ser relatado como consequência de dois mecanismos principais: i) no caso de compósitos que são formados de uma fase estável (Al_2O_3) e outra formada *in situ* durante a própria sinterização (YAG), como resultado de reação química no estado sólido, a condição inicial de compactação e consequentemente de pontos de contato entre as partículas, é alterada durante a reação química nas localidades onde existem partículas de ítria, alterando as condições de difusividade inicial do material. Com isso, o início da ativação os estágios finais de sinterização no estado sólido de densificação e crescimento de grão, são retardadas, diminuindo-se assim o tempo necessário para crescimento dos grãos nos compósitos. Desta forma, quanto

maior o teor de Y_2O_3 reativo na composição, maior teor de segunda fase no material; ii) as interfaces de grãos e junções triplas entre Al_2O_3/Al_2O_3 possuem diferente mobilidade atômica em comparação às interfaces $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$, portanto a difusividade necessária para permitir o crescimento de grãos é limitada nessas regiões, limitando o crescimento de grãos de alumina nas vizinhanças dos grãos recém-formados de YAG. Em regiões sem presença de YAG, os grãos crescem mais, daí o perfil bimodal das curvas de distribuição identificadas na Figura 5.13(a).

5.4 Propriedade mecânica

5.4.1 Dureza Vickers

A Tabela 5.3 apresenta os resultados de dureza e tenacidade dos compósitos com multicamadas em diferentes regiões da amostra.

Tabela 5.3: Dureza Vickers e tenacidade à fratura de cerâmica a base de alumina com diferentes teores de Y_2O_3

Material	Dureza Vickers (HV) HV _(9,8N)	Tenacidade à Fratura (MPa.m ^{1/2})
Al_2O_3 Pura	1203 ±83	2,1 ±0,8
Al_2O_3 1% Y_2O_3	1175 ±65	2,0 ±0,5
Al_2O_3 3% Y_2O_3	1097 ±39	2,7 ±0,6
Al_2O_3 5% Y_2O_3	1051 ±35	3,1 ±0,5
Al_2O_3 10% Y_2O_3	1023 ±28	3,5 ±0,3

Fonte: O autor

Os resultados de dureza apresentados na Tabela 5.3 indicam que os materiais monolíticos (Al_2O_3 Pura) apresentam dureza da ordem de 1203±83 HV, enquanto compósitos contendo 10%(Y_2O_3) que equivalem a 13,9% YAG, apresentam redução da dureza para 1023±28 HV, significando uma redução da ordem de 15% nessa propriedade o resultado é coerente com os valores de dureza das duas fases, apresentadas na Tabela 3.4, que indicam que a alumina possui dureza de 19 GPa enquanto a fase YAG possui dureza de 12 GPa. Como esperado, há uma sensível redução de dureza entre as camadas do compósito. Além disso, a sobreposição de

camadas feita a partir de estágios de pré-compactação, permitiu que o gradiente de propriedades fosse suave, conforme expectativa inicial.

5.4.2 Tenacidade a Fratura - Mecanismos de tenacificação

Conforme apresentado na Tabela 5.3, a adição de 1% de ítria não alterou significativamente a tenacidade à fratura do material, o qual apresenta valores estatisticamente similares de $2,1 \pm 0,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para alumina pura e $2,0 \pm 0,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para compósitos contendo 1% de Y_2O_3 (1,1% de YAG). A similaridade entre esses dois grupos, principalmente em termos de microestrutura (tamanhos de grãos da alumina) e da densidade relativa levam a crer que, nessas cerâmicas de natureza frágil, o principal mecanismo de tenacificação presente foi a deflexão de trincas, e como a microestrutura possui similaridade entre essas duas camadas, a tenacidade foi similar e os efeitos da segunda fase em pequena quantidade, foram desprezíveis. Por outro lado, a adição de proporções maiores a partir de 3% resultou em um aumento da tenacidade para $2,7 \pm 0,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$, a partir de 5% de Y_2O_3 valor de $3,1 \pm 0,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e 10% o resultado de $3,5 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$, observa-se que ocorre aumento da tenacidade a fratura proporcionalmente a quantidade adicionada, desta forma a adição de 10% de Y_2O_3 apresenta a maior tenacidade à fratura observada, com ganhos de 67% nessa importante propriedade mecânica.

De acordo com os resultados apresentados anteriormente o aumento da resistência, quanto a tenacidade à fratura não pode ser associada a uma diminuição da porosidade visto que não foram observadas variações significativas na densificação das camadas, indicando que o ganho de resistência a propagação de trinca está relacionado com o aumento de incrementos de ítria em sua estrutura, com isso a inserção da fase YAG após sinterização. Sugerindo que a diferença no coeficiente de expansão térmico da estrutura bifásica gerada no compósito promoveu tensões residuais que contribuem para um aumento nas propriedades mecânicas.

Os resultados de tensões térmicas residuais nos compósitos desenvolvidos foram obtidos considerando as diferentes composições químicas com materiais

sinterizadas à ($\Delta T = 1585$ °C). Como a matriz de Al_2O_3 sofre tensões de tração, os resultados indicam tensões residuais na ordem de -3,44 MPa e -161,67 MPa nas amostras contendo entre 2,2% YAG e contendo 14% YAG na composição, respectivamente. Além disso, tensões de compressão de 1,12 GPa e 0,97 GPa foram calculadas, atuando na fase secundária de YAG nas amostras respectivamente.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados da tensão residual entre as fases calculada com a utilização da equação (4.6, 4.7 e 4.8) conforme descrito na seção 4.3.6 da metodologia.

Tabela 5.4. Tensões térmicas residuais atuando nas diferentes fases presentes nos compósitos Al_2O_3 -YAG sinterizados a 1610°C.

Amostras	Coef. De exp. mistura	Tensão residual Al_2O_3	Tensão residual $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Al_2O_3 - 1% Y_2O_3	$8,49 \times 10^{-6}$ °C	- 11,34x10 ⁶	1,11x10 ⁹
Al_2O_3 - 3% Y_2O_3	$8,49 \times 10^{-6}$ °C	- 58,74x10 ⁶	1,07x10 ⁹
Al_2O_3 - 5% Y_2O_3	$8,34 \times 10^{-6}$ °C	- 86,22x10 ⁶	1,04x10 ⁹
Al_2O_3 - 10% Y_2O_3	$8,20 \times 10^{-6}$ °C	- 161,67x10 ⁶	0,97x10 ⁹

Fonte: O autor

Os valores teóricos calculados indicam que a adição de Y_2O_3 e a consequente formação de YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), produziu campos de tensão residual entre as fases durante o resfriamento dos corpos sinterizados. A adição de 1% Y_2O_3 permite a introdução de 11,34 MPa de tensão trativa sobre os grãos de Al_2O_3 e 1,11 GPa de tensão compressiva sobre os grãos de YAG dispersos na matriz de Al_2O_3 . Há uma ascensão dessas tensões, que pode ser observada, alcançando valores de tensão residual de 161,67 MPa na alumina e tensões compressivas de 0,97 GPa nos 14% de fase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, presentes no compósito desenvolvido com adições de 10% de Y_2O_3 na composição inicial da mistura.

A tensão térmica residual é um importante mecanismo de tenacificação em compósitos cerâmicos pois a presença de esforços compressivos entre as diferentes fases do material cerâmico se torna uma barreira útil à propagação de trincas em cerâmicas que apresentam fratura intergranular, como é o caso desse material. A Figura 5.15 apresenta uma típica trinca de indentação indicando a preferência por

fratura do tipo intergranular, e demonstrando deflexão de trincas durante sua propagação. .

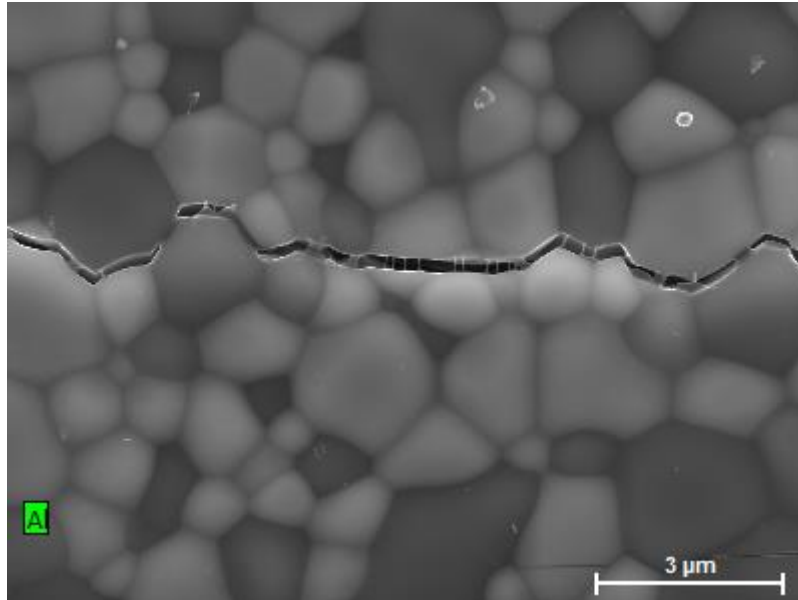


Figura 5.15 - Crescimento de trinca de indentação no compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (13.9% YAG).

5.4.3 Resistência a flexão

A Figura 5.16 apresenta os resultados de resistência a flexão em função do teor de Y_2O_3 adicionado à alumina.

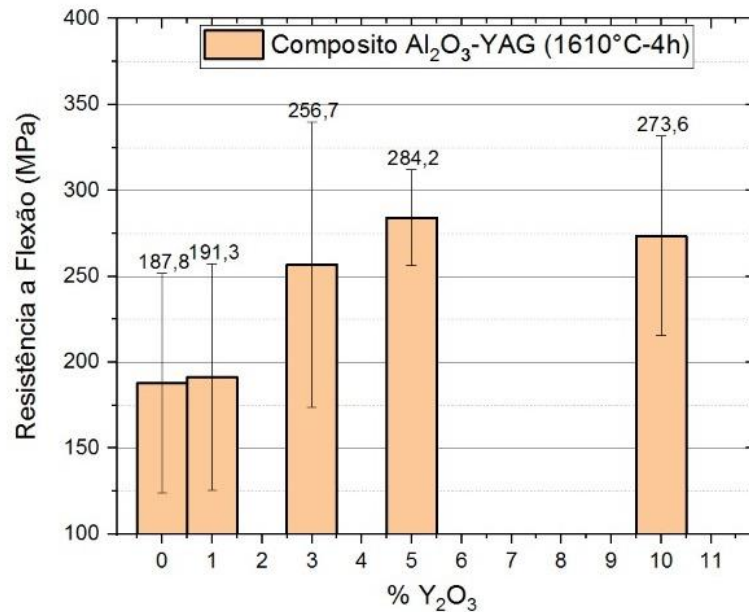


Figura 5.16: Resistência a flexão com variação dos teores de Y_2O_3 do compósito.

Fonte: O autor

Ao analisar a figura 5.16 em que compõe os valores de resistência a flexão correlacionados as porcentagens de Y_2O_3 , verifica-se que compósito com 1 % não obteve uma mudança relevante nos valores de resistência, porém a porcentagem de 3% ocorre um ganho de 68,9 MPa de resistência comparado aos valores de alumina pura um aumento de aproximadamente 36,7%, já os valores de 5% o ganho de 96,4 MPa um crescimento aproximado de 51,3% e por sua vez o valor de 10% um ganho de 85,8MPa um aumento de 45,7% aproximado comparados valores de alumina pura encontrado no experimentos. Tendo em vista a não alteração na porosidade no material informado anteriormente, pode-se se atribuir ao ganho de tenacidade devido a formação $Y_3Al_5O_{12}$.

5.4.4 Análise estatística

Os resultados da análise estatística de Weibull são apresentados na Figura 5.17.

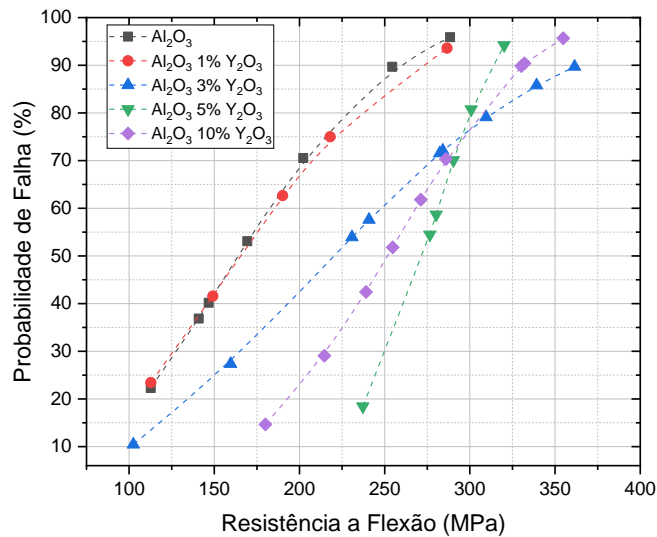
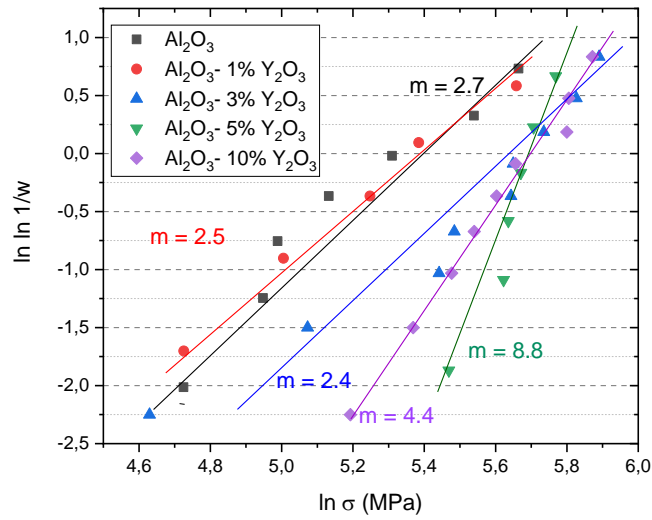


Figura 5.17: Resistência à flexão e probabilidade de falha em função da tensão, para compostos Al_2O_3 -YAG.

Fonte: O autor

A utilização de distribuição de Weibull auxilia na análise dos dados, sendo que quanto maior o módulo de Weibull, há um indicativo de que ocorreu um menor espalhamento dos resultados, além do fato de facilidade de cálculo e aplicação gráfica dos resultados.

Em nosso estudo foi correlacionado a distribuição de weibull com a probabilidade de falha de um material, com seu valor de tensão. A Figura 5.17 mostra os resultados de resistência a fratura em função da probabilidade de falha. Conforme observado, ocorre a projeção crescente do gráfico e inclinação com o aumento do teor de Y_2O_3 . Observou-se que as misturas contendo 3%, 5% e 10% de ítria apresentam tensões superiores a 300 MPa em torno de 80% de probabilidade de falha, já a porcentagem de alumina pura e 1% de ítria apresenta comportamentos semelhantes em sua projeção de carga em torno de 280 MPa e probabilidade de fratura em torno de 95%, validando o ganho de resistência com o aumento de incrementos de YAG em sua estrutura. Ao analisar o módulo de Weibull, observa-se um aumento de 2,7 para alumina pura para 4,4 com 13.9% de YAG.

6 CONCLUSÕES

Diante do exposto, conclui-se que misturas de pós cerâmicos contendo Al_2O_3 com diferentes teores de Y_2O_3 se torna válida na fabricação de compósitos à base de Al_2O_3 contendo $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ como segunda fase. Além disso, a boa interação entre as camadas e a estratégia de compactação adotada nesse trabalho, possibilitou a fabricação de compósitos com gradientes composicionais contendo consideráveis diferenças de propriedades entre as camadas.

As análises de difração de raios X indicaram que, após sinterização, há presença de Al_2O_3 e da fase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ no material. O refinamento de Rietveld indicou aumento progressivo dos teores de YAG em função do aumento de adição de Y_2O_3 na misturas iniciais. Devido às semelhanças entre os sistemas particulados escolhidos e a compatibilidade térmica entre as fases presentes após a sinterização, os corpos cerâmicos apresentaram boa densificação e baixa variação na retração entre as diferentes composições: $16,5 \pm 0,2\%$ (Alumina monolítica), $16,9 \pm 0,2\%$ (alumina-10% Y_2O_3), valores de 5% e 10% correlativo.

As análise microestrutural indicaram que a presença do reforço de YAG na microestrutura, inibiu o crescimento de grão da matriz de Al_2O_3 possibilitando que uma maior concentração de grãos por unidade de área fosse observada, a qual melhorou a tenacidade à fratura devido a maior deflexão de trincas. Aliado a isso, os valores de resistência a flexão a partir de composições dopadas com diferentes teores de Y_2O_3 levaram a um progressivo ganho em comparação à Al_2O_3 pura (monolítica) da ordem de 51,3% com 5% de Y_2O_3 . Esse ganho de resistência está relacionado ao aumento da concentração de grãos de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ na matriz de alumina. Com a diferença no coeficiente de expansão térmico entre as fases, tensões térmicas residuais foram geradas após sinterização, contribuindo de forma adicional com o aumento da resistência e tenacidade a fratura dos compósitos, com relação ao módulo de Weibull, verificou-se módulo de 2,7 para Al_2O_3 , 5% Y_2O_3 módulo de 8,8 e 10% Y_2O_3 modulo de 4,4, aumento dos valores comparado ao valor de Al_2O_3 pura.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar o comportamento dos compósitos cerâmicos com gradiente de propriedades, em trabalhos tribológicos, bem como por ensaios de dureza a quente, e na usinabilidade a seco de diferentes ligas metálicas, tais como ligas de Ni ou de ferro fundido, de forma comparativa com Al_2O_3 monolítica ou ferramentas comerciais.

8 REFERÊNCIAS

ALVES, M. F. R. P. **Zircônia estabilizada com ítria para aplicações odontológicas: propriedades ópticas e mecânicas.** 2019. 141 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

AMAT, N. F. et al. (2012) **A Review of Zirconia as a Dental Restorative Material.** Australian Journal of Basic and Applied Sciences, v. 6, n. 12, p. 9–13.

AMARAL M, LOPES MA, SILVA RF, & SANTOS JD, (2002) **Densification route and mechanical properties of Si₃N₄-bioglass biocomposites.** Biomaterials, 23(3):857-862.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. (2006) **ASTM C 373-88. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.** West Conshohocken.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM C 373-88. (2006) **Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.** West Conshohocken.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2015). **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration.** ASTM International, West Conshohocken

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. C1327-15, (2015): **Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics.** ASTM International, West Conshohocken.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16661:(2017) **Materiais Refratários Densos Conformados** - Determinação do Volume Aparente, Volume Aparente da Parte Sólida, Densidade da Massa Aparente, Densidade Aparente da Parte Sólida, Porosidade Aparente e Absorção. Rio de Janeiro: Abnt. 9 p.

BOCH, P.; NIÈPCE, J. C. (2001) **Ceramic Materials: processes, properties and applications. Processes,** Properties and Applications. London: Hermes Science Europe Ltd.

CABRAL, F. R (2011). **Produção do compósito bifásico Al₂O₃-YAG aditivado com niobatos,** Tese de Doutorado, IME (Instituto Militar de Engenharia).

CASELLAS D, NAGL MM, LLANES L, ANGLADA M. (2003) **Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects.** Journal of Materials Processing and Technology; 143-144: 148-152.

CASELLAS, D. *et al.* (1999). **Fracture toughness of zirconia-alumina composites.**

International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 17, n. 1, p. 11–20.

CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. (1997) **Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering**. Ed John Wiley & Sons, New York.

CLAUDINEI DOS SANTOS, CAIO M.F.A. COSSU, MANUEL F.R.P. ALVES, LEONARDO Q.B. CAMPOS, ROBERTO O. MAGNAGO, KURT STRECKER (2018), **Al₂O₃/Y-TZP ceramic composite with unidirectional functional gradient**, Int Journal Refractory Metals & Hard Materials, 75, 147-152.

ĆORIĆ, D.; MAJIĆ RENJO, M.; ĆURKOVIĆ, L. (2017) **Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics**. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 64, p. 14–19.

COUTINHO, S. A. (2000) **Estudo de sinterização e caracterização de Si₃N₄ com aditivos Nd₂O₃-Y₂O₃-Al₂O₃**. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (USP). São Paulo

DEGARMO, E.P.; BLACK, J.T.; KOSHER, R.A. (1997) **Materials and process in manufacturing**. 8ª edição. New Jersey: Prentice Hall

DIAS, G. L. (2013) **Estudo do Processo de Secagem em Estufa e por Microondas de Compósito Cerâmicos de Argila e Resíduos de Esteatito**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI Departamento de Ciências Térmicas e dos Flúidos CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS Departamento de Engenharia Mecânica Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia

DOW WHITNEY (2015), **Ceramic Cutting Tools, Reference Module in Mat. Science and Materials Engineering**, from Comprehensive Hard Materials, v.2, pp. 491-505.

FLORIO, D. Z. (1998). **Estudo de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmica de zircônia-ítria por espectroscopia de impedância**. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações) Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.

GERMAN, R. M. (1996) **Sintering: Theory and Practice**. Ed John Wiley & Sons, New York.

GONÇALVES, D. P. (2000) **“Análise e investigação de impactos em blindagem composta cerâmica/metal.”**, Dissertação de mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

HANNINK RH, KELLY PM, & MUDDLE BC, (2000) **Transformation toughening in zirconia-containing ceramics**. Journal of the American Ceramic Society, 83(3):461-487.

HILL, R. J. (1991) **Expanded use of the rietveld method in studies of phase abundance in multiphase mixtures**. Powder Diffraction, v. 6, n. 2, p. 74–77.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. (1987) **Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method**. Journal of Applied Crystallography, v. 20, n. 6, p. 467–474,.

HOWARD, C. J.; HILL, R. J. (1991) **The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and x-ray diffraction data**. Journal of Materials Science, v. 26, n. 1, p. 127–134.

ICHIKAWA, K. (2001). **Functionally Graded Materials in the 21st Century - A Workshop on Trends and Forecasts**, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION, (2015). ISO 6872:2015. **Dentistry – Ceramic materials**, Geneva: The Organization.

JESUS, P. R. (2016). **Efeitos da Adição do Fluoreto de Lítio na Densificação da Alumina Aditiva com 4% em Peso de Nióbia**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia.

KIEBACK B., NEUBRAND A., RIEDEL H., (2003). **Processing techniques for functionally graded, materials**, Mater. Sci. Eng. A 362, 81–105.

KINGERY, W. D; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R.(1976) **Introduction to Ceramics**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons.

KNISS, C. D., KUHNEN N. C. (2005) **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. Tese (doutorado) Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

LANKFORD, J. (1982). **Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method**. Journal of Materials Science Letters, v. 1, n. 11, p. 493–495.

LIMA, M. M. (2018) **Desenvolvimento e produção de uma nova cerâmica Ba_2AlNbO_6 pedrovskita cúbica complexa para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera**. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de tecnologia e geociência de Engenharia mecânica programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica.

MINATTO F.D, ALEXANDRE E. S., NONI JR A. et al. (2017) **Estudo de composições cerâmicas à base de alumina e vitrocerâmico do sistema LZSA para composição de estruturas multicamadas**. Cerâmica. Vol. 63(366):178-186

MINTON, T. GHANI, S. SAMMLER, F. BATEMAN, R. FÜRSTMANN, P. ROEDER, M; (2013). **Temperature of internally-cooled diamond-coated tools for dry-cutting titanium**, Int. J. Mach.Tool Manufacture75; 27–35.

MORAES, M.C. (2004). **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, IME/ RJ, Rio de Janeiro.

MORIN, C., S. GALLET LE, ARIANE M., BERNARD F., (2016). **Spark plasma sintering tool design for preparing alumina-based functionally graded materials**, Ceram. Int. 42, 3056–3063.

PALMERO P, Simone A, Esnouf C, Fantozzi G, Montanaro L. (2006). **Comparison among different sintering routes for preparing alumina–YAG nanocomposites**. J Eur Ceram Soc; 26:941–7.

PARTHASARATHY T. A., MAH T, MATSON L. E. (2004) **Processing, structure and properties of alumina–YAG eutectic composites**. J Ceram Process Res; 5:380–90.

RAHAMAN, M. N. (1995) **Ceramic Processing and sintering**. N.Y.: Macel Decker Inc, 770 p.

RIETVELD, H. M. A. (1969) **Profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. J. Appl. Crystallogr.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (2001) **Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr)**. Newsletter, 26.

RÜHLE M, & EVANS AG, (1989) **High toughness ceramics and ceramic composites**. Progress in Materials Science, 33(2):85-167.

SASSERON, ET AL. (2007) **“Sinterização de cerâmicas a base de alumina, zircônia e titânia”**. Anais do 50º congresso brasileiro de cerâmica, 2007.

SHETTY, D. K.; ROSENFELD, A. R.; DUCKWORTH, W. (1985). **Analysis of indentation crack as a wedge-loaded half-penny crack DINESH**. Journal of the American Ceramic Society, v. 61, n. 02, p. 65–67.

SHI JL, LI L, &GUO JK, (1998). **Boundary stress and its effect on toughness in thin boundary layered and particulate composites: model analysis and experimental test on Y-TZP-based ceramic composites**. Journal of the European Ceramic Society, 18(14):2035-2043.

SHI JL, LU ZL, &GUO JK, (2000). **Model analysis of boundary residual stress and its effect on toughness in thin boundary layered yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics**. Journal of Materials Research, 15(3):727-732.

WALTON, W. H. (1948) **Feret's statistical diameter as a measure of particle size**. Nature v. 162, 329-33.

WANG H, GAO L. (2001) **Preparation and microstructure of polycrystalline Al₂O₃-YAG composites**. Ceram Int; 27:721-3

WILLIAM D. CALLISTER, J., & RETHWISCH, D. G. (2012). **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC.

WIT GRZESIK, CHAPTER FIFTEEN; (2017). **Advanced Machining Processes, Advanced Machining Processes of Metallic Materials (Second Edition)**, pp. 285-397.
YOUNG, R.A. (1995) **The Rietveld Method**. Oxford university Press.

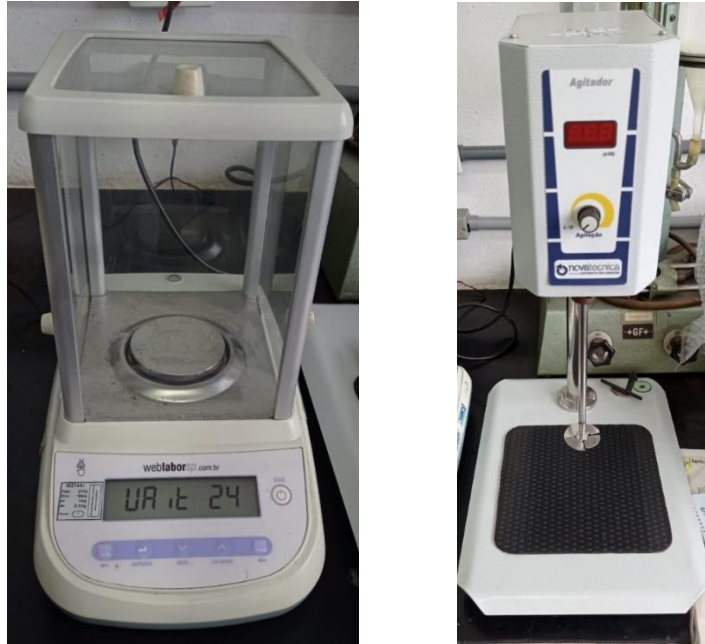
YANG, R., QI, Z., GAO, Y., YANG, J., ZHOU, Y., LIU, H., JIAO, J. (2020) **Effects of alumina sols on the sintering of α -alumina ceramics**. *Ceramics International*. v. 46, p. 20865-20870.

ZORZI, E. J. (1996) **Conformação de cerâmicas de alta tecnologia com formas complexas**. MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais-PPGEMM

ZHANG K., SHEN Q., FANG Q., WANG Z., (2003). **Design and optimization of Al₂TiO₅/Al₂O₃ systems functionally graded materials**, Key Eng. Mater. 249 141-144.

9 ANEXOS

9.1 Estrutura laboratorial



a)

b)

Figura 9.1: a) Balança marca Weblaborsp modelo M214Ai b) agitador mecânico marca Nova técnica, modelo NT 137

Fonte: O autor



Figura 9.2: Amostras inseridas na bandeja do forno marca Lucadema, modelo Geral 40N.

Fonte: O autor



Figura 9.3: Prensa hidráulica de bancada BOVENAU

Fonte: O autor



Figura 9.4: Descrição do forno marca FLYEVER modelo FE50RPN.

Fonte: O autor



Figura 9.5 – Difratorômetro marca Panalytical® modelo Empyrean
Fonte: autor.

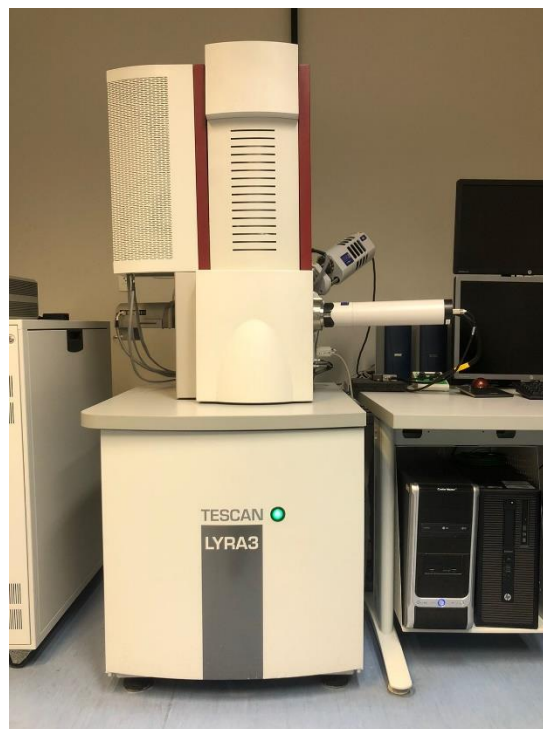


Figura 9.6: Microscópio MEV/FEG JEOL 7100FT (CBPF).
Fonte: O autor



Figura 9.7: Máquina de ensaio de ensaio biaxial, marca EMIC, modelo DL10000.

Fonte: O autor

9.2 Fotos representativas da análise de imagem

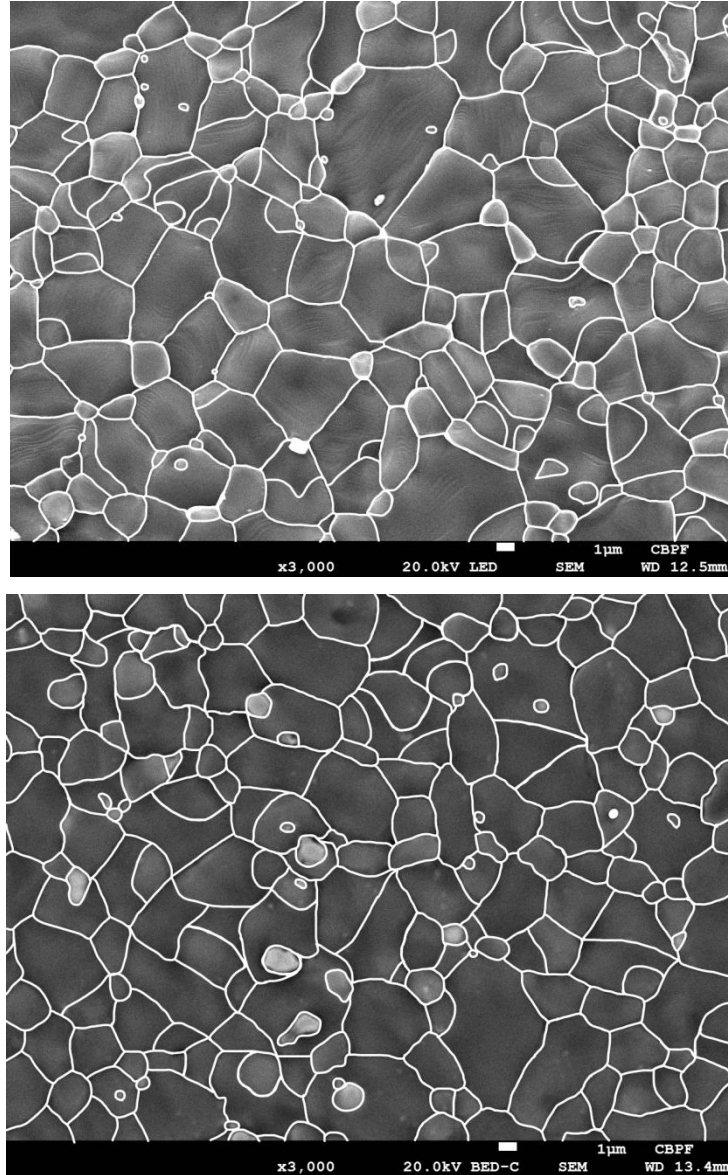


Figura 9.8: Micrografia representativa da amostra Al_2O_3 com adição de 1 e 3 % a 1610° por quatro horas e micrografia com os contornos de grão realçados.

Fonte: O autor

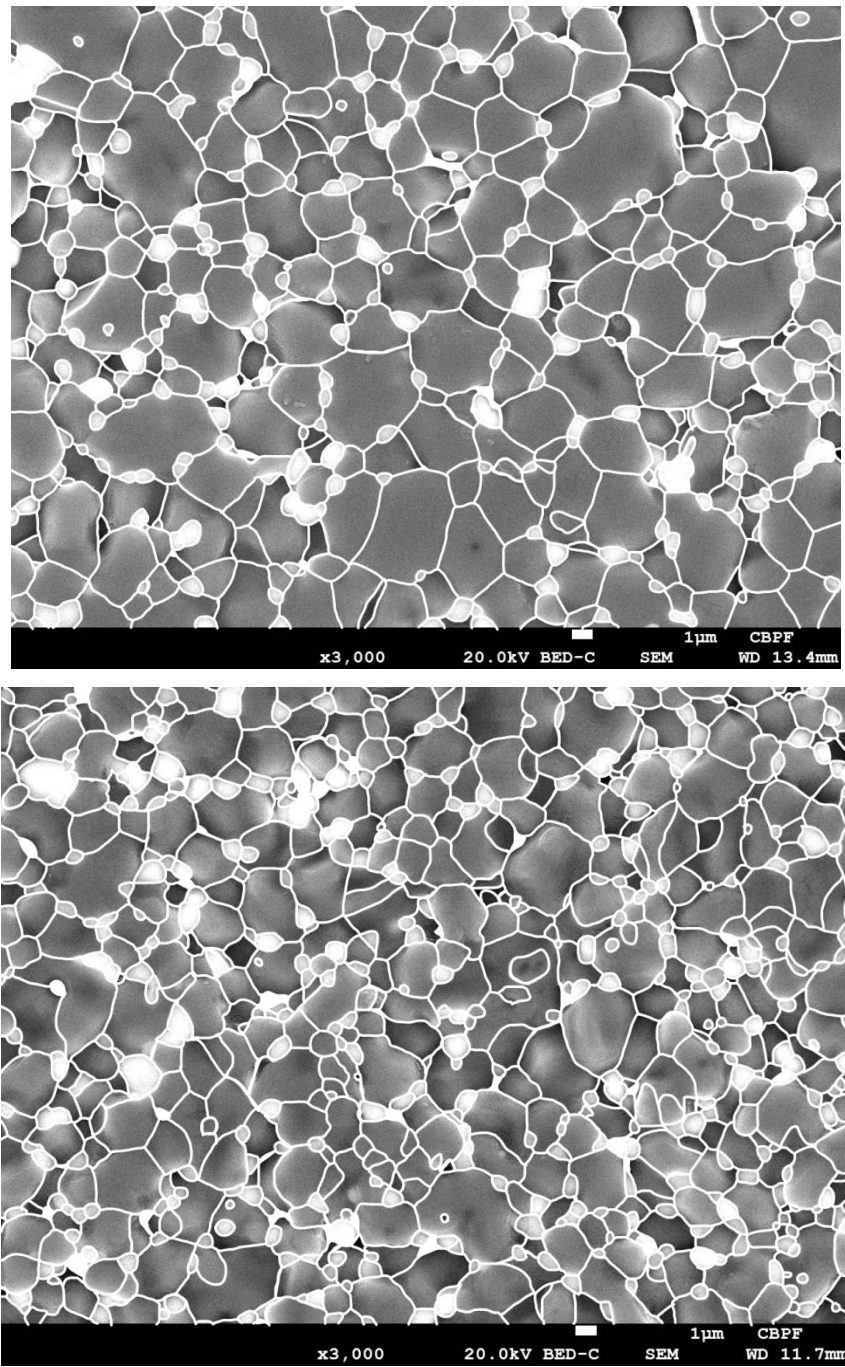


Figura 9.9: Micrografia representativa da amostra Al_2O_3 com adição de 5 e 10 % a 1610° por quatro horas e micrografia com os contornos de grão realçados.
Fonte: O autor