UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ANTONIO LUIZ PEREIRA NETO

Materiais com gradiente funcional (MGF) à base de alumina (Al_2O_3) e zircônia estabilizada com ítria (3Y-ZrO_2) obtidos por coprensagem e sinterização em dois estágios

São Carlos
2016

ANTONIO LUIZ PEREIRA NETO

Materiais com gradiente funcional (MGF) à base de alumina (Al_2O_3) e zircônia estabilizada com ítria (3Y-ZrO_2) obtidos por coprensagem e sinterização em dois estágios

Versão Corrigida
Original na unidade

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Vera Lúcia Arantes

**São Carlos
2016**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

P436m Pereira Neto, Antonio Luiz
Materiais com gradiente funcional (MGF) a base de alumina (Al_2O_3) e zircônia estabilizada com ítria (3Y-ZrO_2) obtidos por co-prensagem e sinterização em dois estágios / Antonio Luiz Pereira Neto; orientador Vera Lúcia Arantes. São Carlos, 2016.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2016.

1. MGF. 2. Alumina. 3. Zircônia. 4. 3Y-ZrO_2 . 5. Compósitos. 6. Sinterização convencional. 7. Sinterização em dois estágios. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **ANTONIO LUIZ PEREIRA NETO**.

Título da dissertação: "Materiais com gradiente funcional a base de alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZnO_2) obtidos por co-prensagem e sinterização em dois estágios".

Data da defesa: 20/06/2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Dra. **Vera Lúcia Arantes (Orientadora)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Associado **Carlos Alberto Fortulan**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Profa. Dra. **Sylma Carvalho Maestrelli**
(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

*Ao meu pai Waldomiro (in memorian),
que mesmo distante fisicamente, continua em meus pensamentos,*

*À minhas mães Maria e Sônia,
por todo amor, carinho e dedicação,*

*Às minhas filhas Jady e Joyce,
por estarem sempre ao meu lado, apesar da distância.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar ao meu lado e sempre me apontando o caminho a certo;

À Profa. Dra. Vera Lúcia Arantes pela orientação, confiança e paciência;

Ao Dr. Raphael Fortes Marcomini, pela co-orientação, amizade, paciência e, sobretudo o continuo acompanhamento sempre que eu precisei;

Aos professores que, de alguma forma, contribuíram para minha formação, em especial: Cassius Ruchert, Marcelo Chinelatto, Waldek Bose Filho e Rafael Salomão;

Ao professor Carlos Alberto Fortulan, pelo empréstimo do equipamento para a fabricação das primeiras amostras;

Ao SiMMaC-EESC-USP por facilitar os laboratórios para a fabricação e preparação das composições e MGFs deste trabalho;

Aos técnicos do laboratório SMM-EESC-USP, em especial ao Wagner, Pedro e João pela ajuda na realização deste trabalho experimental;

Ao secretário de Pós-graduação Victor Luiz Barioto e as secretárias do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP Priscila e Ana, pela amizade e por sempre me ajudarem em tudo que precisei;

Ao Dhiego Francisco Stevani, por me incentivar, não permitir que eu desanimasse e por me ajudar quando eu precisava;

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP: Leonardo, Bruno, Samuel, Veridiana, Leandro, César, Raúl Revelo, Raphael Fortes, Bacha, Vivian, Ricardo Aureliano, Márcia, Luís Bonazzi, Ricardo Kramer, Ricardo Foresto, Alysson, Reginaldo, Eré. Muito obrigado pelo companheirismo, amizade e boas conversas;

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da USP- São Carlos pela oportunidade de realização do curso de Mestrado, pela infraestrutura e formação acadêmica;

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado a todos.

“A sabedoria não nos é dada. É preciso descobri-la por nós mesmos, depois de uma viagem que ninguém nos pode poupar ou fazer por nós”.

Marcel Proust

RESUMO

PEREIRA NETO, A. L. **Materiais com gradiente funcional (MGF) a base de alumina (Al_2O_3) e zircônia estabilizada com ítria (3Y-ZrO_2) obtidos por co-prensagem e sinterização em dois estágios.** 107p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

O interesse em materiais com gradiente funcional (MGF) tem crescido nos últimos anos devido à possibilidade de se obter peças com variação de propriedades ao longo de uma ou mais dimensões, gerando desempenho ótimo dependendo da solicitação imposta ao material. Por outro lado, a sinterização em dois estágios, consiste em aquecer a peça conformada até que esta apresente densidade relativa entre 75% e 92% da densidade teórica, e, em seguida, submetê-la a um resfriamento rápido até uma temperatura inferior, onde deve permanecer por um período até o fim da densificação. Desta maneira, é possível obter peças densas, com tamanho médio de grãos inferior ao obtido via sinterização convencional, melhorando suas propriedades mecânicas. Neste trabalho, foram caracterizados, por dilatometria, compósitos alumina- zircônia parcialmente estabilizada com ítria (3Y-ZrO_2), com teor de ZrO_2 variando de 0 a 30% massa/massa. Após compatibilização do comportamento destes compósitos durante a sinterização e determinação da temperatura de pico do processo de sinterização em dois estágios (TSS), foram montadas peças com gradiente de composição. Estas peças foram sinterizadas em dois estágios, com temperatura de pico de 1450°C e temperatura de patamar de 1350°C por 8 horas. A microestrutura foi avaliada com o uso de microscópio eletrônico de varredura e realizou-se a caracterização mecânica por ensaios de dureza, tenacidade à indentação, a fim de se fazer um estudo comparativo dos resultados obtidos para as peças sinterizadas em dois estágios com os das peças com gradiente funcional densificadas via sinterização convencional a 1500°C .

A co-prensagem, seguida da técnica de sinterização em dois estágios utilizada para obtenção de peças com gradiente funcional, foi eficiente em produzir peças com densidade aparente relativa de 98,1% DT, valores de tenacidade a indentação variando entre $4,3\text{MPa.m}^{1/2}$ a $9,8\text{MPa.m}^{1/2}$ e valores de dureza entre 17,5GPa a 18,4GPa.

Palavras-chave: MGF. Alumina. Zircônia. 3Y-ZrO_2 . Compósitos. Sinterização convencional. Sinterização em dois estágios.

ABSTRACT

PEREIRA NETO, A. L. **Functionally graded materials based on alumina/zirconia composites processed by co-pressing and two-stage sintering.** 107p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

The interest for functionally graded materials (FGM) has grown up during last 2 decades owing to the possibility of developing pieces and devices with a gradual properties variation along one or more dimensions, which allows an optimum performance as a function of imposed solicitation. On the other hand, two stage sintering is a relative new sintering technique, where the shaped pieces are heated up to a relative density of 75-92% t.d., followed by a fast cooling step, up to an inferior temperature, where the piece is maintained up to the end of dense structures, with finer microstructures, responsible for better mechanical properties. In this work, we characterized alumina-ytria-stabilized zirconia composites, with different amounts of 3Y-ZrO₂, by dilatometry. After fitting thermal behavior of the distinct composites during sintering and determining temperature of maximum densification rate, co-pressed FGMs were constructed. Then pieces were sintered by pressureless traditional technique and two stage sintering, with a peak temperature of 1450°C and soaking temperature of 1350°C x 8hours. Microstructure was studied by SEM and mechanical properties: microhardness and indentation toughness, in order to compare pressureless sintered FGMs at 1500°C and two stage sintered FGMs.

Keywords: FGM. Alumina. Zircônia. 3Y-ZrO₂. Composites. Pressureless sintered. Two stage sintered.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de montagem e obtenção do MGF a verde por co-prensagem.....	32
Figura 2. Representação de tensões residuais, (a) material laminar de materiais puros, (b) e (c) material com gradiente funcional laminado, (d) material com gradiente contínuo.....	34
Figura 3. Estrutura cristalina da α -alumina.....	35
Figura 4. Representação esquemática das fases da ZrO_2 : (a) cúbico, (b) tetragonal e (c) monoclinico.....	37
Figura 5. Diagrama de fases para o sistema ZrO_2/Y_2O_3	38
Figura 6. Relação entre tenacidade à fratura(K_{IC}), cristalografia e teor de Y_2O_3	38
Figura 7. Representação esquemática do avanço de uma trinca em uma cerâmica contendo zircônia e a consequente transformação $t \rightarrow m$ de grãos na sua microestrutura.....	40
Figura 8. A propagação de trinca que ocorre na partícula (a) é desviada e torna-se bifurcada (b) aumentando a resistência à fratura	40
Figura 9. Diagrama de fases dos sistema $Al_2O_3-ZrO_2$	42
Figura 10. Curva obtida no ensaio de dilatometria.....	48
Figura 11. Técnica de impressão Vickers para medida de dureza.....	51
Figura 12. Exemplo de um corpo de prova de MGF.....	53
Figura 13. Imagens das impressões obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).55	
Figura 14. (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear dos compósitos, em função da temperatura, com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$	58
Figura 15. (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear dos compósitos, em função da temperatura, com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$	60
Figura 16. (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear dos compósitos, em função da temperatura, com taxa de aquecimento de $15^\circ C/min$	63
Figura 17. Densidades aparentes relativas das amostras sinterizadas no dilatômetro em função do conteúdo percentual de $3Y-ZrO_2$, com taxa de aquecimento a $5^\circ C/min$	67
Figura 18. Difratoograma dos compósitos homogêneos para a taxa de aquecimento de $5^\circ C$ até $1500^\circ C$	67
Figura 19. Variação da densidade aparente relativa em função da temperatura na sinterização sem pressão externa.....	69

Figura 20. Imagens obtidas com elétrons secundários (SE) das superfícies polidas do compósito Al95-Zr5 sinterizado por 3h nas temperaturas: (a) 1300°C, (b) 1400°C e imagem detectada com elétrons retroespalhados (BSE) (c) 1500°C.....	70
Figura 21. Imagens obtidas com elétrons retroespalhados (BSE) das amostras (a) Al95-Zr5, (b) Al90-Zr10, (c) Al85-Zr15, (d) Al80-Zr20, (e) Al75-Zr25 e (f) Al70-Zr30. As setas indicam a medida linear do diâmetro dos grãos.....	72
Figura 22. Variação dos tamanhos dos grãos da alumina em função da temperatura na sinterização sem uso de pressão externa.....	73
Figura 23. Dureza Vickers versus teor de 3Y-ZrO ₂ dos compósitos homogêneos.....	74
Figura 24. Imagem BSE do MGF, sinterizado pelo método convencional em temperatura de 1500°C.....	75
Figura 25. Imagens obtidas com elétrons retroespalhados (BSE) das camadas do MGF1, (a) Al90-Zr10, (b) Al70-Zr30, (c) Al90-Zr10 e (d) Al70-Zr30.....	76
Figura 26. Variação dos tamanhos médios dos grãos da Al ₂ O ₃ por camada do MGF1.....	77
Figura 27. Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura (a) camada Al95-Zr05, (b) camada Al85-Zr15. As setas indicam a localização dos poros.....	77
Figura 28. <i>Line Scan Analysis</i> do MGF1, sinterizado sem aplicação de pressão externa, para o elemento zircônio ao longo da amostra.....	78
Figura 29. Representação do perfil temperatura-tempo no processo de sinterização em dois estágios.....	81
Figura 30. Micrografias obtidas por MEV no modo BSE amostra MGF2, (a) sexta camada, e (b) interface entre as camadas 4 e 5.....	83
Figura 31. Imagens SE do MEV da amostra MGF2, (a) primeira camada, e (b) sexta camada.....	83
Figura 32. Imagem BSE do MGF, sinterizado pela técnica de sinterização em dois estágios.....	84
Figura 33. Imagem obtidas com BSE das camadas do MGF1, (a) Al95-Zr5 e (b) Al70-Zr30.....	85
Figura 34. Variação dos tamanhos médios dos grãos da alumina por camada do MGF2.....	85
Figura 35. <i>Line Scan Analysis</i> do MGF2 sinterizado pela técnica de sinterização em dois estágios para o elemento zircônio.....	86
Figura 36. Varredura de dureza ao longo do MGF2, sinterizado pela técnica de sinterização em dois estágios.....	87

Figura 37. Valores de tenacidade à indentação para o MGF2.....	88
Figura 38. Evolução da dureza e tenacidade à fratura, versus teor de 3Y-ZrO ₂ nas camadas do MGF2.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de propriedades físicas e mecânicas da alumina.....	35
Tabela 2. Valores de Propriedades físicas e mecânicas da zircônia.....	36
Tabela 3. Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e o raio da zircônia.....	37
Tabela 4. Valores de algumas propriedades físicas e mecânicas de alguns materiais.....	44
Tabela 5. Características do pó de zircônia TZ-3Y-E – Tosoh.....	45
Tabela 6. Características do pó de alumina A1000SG – Almatiss.....	46
Tabela 7. Composições Al_2O_3 / 3Y-ZrO ₂	46
Tabela 8. Composição e cálculo da massa necessária para cada camada do MGF.....	53
Tabela 9. Valores de retração, temperatura de início de retração e temperatura de máxima taxa de retração para as dilatométricas com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.....	59
Tabela 10. Valores de retração, temperatura de início de retração e temperatura de máxima taxa de retração para as dilatométricas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.....	61
Tabela 11. Valores de retração, temperatura de início de retração e temperatura de máxima taxa de retração para as dilatométricas com uma taxa de aquecimento de 15°C/min.....	64
Tabela 12. Densidade teórica dos compósitos Al_3O_2 /3Y-ZrO ₂	65
Tabela 13. Densidade a verde e densidade relativa a verde dos compósitos homogêneos.....	65
Tabela 14. Densidade relativa dos compósitos Al_2O_3 /3Y-ZrO ₂ à taxa de aquecimento de 5°C/min.....	68
Tabela 15. Valores de tamanhos médios dos grãos da Al_3O_2 dos compósitos Al_2O_3 /3Y-ZrO ₂ sinterizados sem emprego de pressão externa.....	71
Tabela 16. Comparação com os valores de dureza dos compósitos Al_2O_3 /ZrO ₂ versus compósitos Al_2O_3 /3Y-ZrO ₂ e MGF1 desse trabalho.....	79
Tabela 17. Comparação com os valores de tenacidade à indentação dos compósitos Al_2O_3 /ZrO ₂ versus MGF1.....	80
Tabela 18. Comparação da densidade relativa dos compósitos Al_2O_3 /ZrO ₂ versus MGF2.....	82
Tabela 19. Tamanho médio de grão da alumina dos compósitos Al_2O_3 /3Y-ZrO ₂	86
Tabela 20. Comparação com os valores de dureza dos compósitos Al_2O_3 /3Y-ZrO ₂ versus MGF1 e MGF2.....	90
Tabela 21. Comparação com os valores de tenacidade à indentação do MGF1 e MGF2.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MGF	Materiais com gradiente funcional.
MGF1	Peça com gradiente funcional sinterizada pelo método tradicional
MGF2	Peça com gradiente funcional sinterizada pela técnica de sinterização em dois estágios
3Y-ZrO₂	Zircônia parcialmente estabilizada com 3mol de ítria
HP	Prensagem a quente
DT	Densidade teórica
DRX	Difração de raios X
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
PVB	Polivinil Butiral
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
“Al”	Indica alumina
“Zr”	Indica zircônia
CET	Coeficiente de expansão térmica
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
BSE	Elétrons retroespalhados
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
SE	Elétrons secundários
TSS	Técnica de sinterização em dois estágios
Y-TZP	Zircônia estabilizada com ítria
ZTA	Compósito alumina-zircônia

LISTA DE SÍMBOLOS

TiC	Carbeto de Titânio
WC	Carbeto de Tungstênio
AlTiC	Carbeto de Alumínio-Titânio
WC-Co	Metal duro
°C	Graus Celsius
Al₂O₃	Alumina
ZrO₂	Zircônia
µm	mícron metro
min	minutos
CO₂	Dióxido de carbono
nm	nanômetro
Pa	Pascal
%vol	porcentagem volumétrico
K	Graus Kelvin
g	grama
Al³⁺	Íon alumínio
O²⁻	Íon oxigênio
W	watt
Ω	ohm
SiC	Carbeto de silício
%p	porcentagem em peso
Y₂O₃	Óxido de ítrio
TiO₂	Óxido de titânio
MnO	Óxido de manganês
CaO	Óxido de cálcio.
CeO₂	Óxido de cério
SiO₂	Óxido de silício
ZnO	Óxido de zinco
mm	milímetro
mA	miliampere
kV	quilovolt
Å	ångström

rpm	revoluções por minuto
ml	mililitro
Ø_{partícula}	Tamanho de partícula

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
2. OBJETIVOS.....	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1. Materiais com gradiente funcional.....	31
3.2. Processo de fabricação de Materiais com gradiente funcional.....	31
3.3. Tensões residuais nos MGFs.....	33
3.4. Alumina Al_2O_3	34
3.5. Zircônia ZrO_2	35
3.5.2. Mecanismos de tenacificação da zircônia.....	39
3.6. Compósito Alumina-Zircônia.....	41
3.7. Sinterização.....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1. Materiais utilizados.....	45
4.2. Preparação do pó.....	46
4.3. Estudo dos compósitos homogêneos.....	47
4.3.1. Conformação dos corpos de prova.....	47
4.3.2. Análise dilatométrica.....	47
4.3.3. Densidade dos compósitos homogêneos sinterizados no dilatômetro.....	48
4.3.4. Difração de raios X.....	50
4.4. Estudo dos compósitos homogêneos mediante sinterização convencional.....	50
4.4.1. Conformação dos corpos de prova.....	50
4.4.2. Densidade.....	51
4.4.2.1. Densidade relativa.....	51
4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
4.4.4. Dureza Vickers.....	51
4.5. Preparação e caracterização das peças com gradiente funcional de $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$	52
4.5.1. Peças com gradiente funcional submetidos à sinterização convencional.....	52
4.5.2. Sinterização convencional (<i>pressureless sintering</i>) do MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$	53
4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
4.5.4. Dureza Vickers.....	54
4.5.5. Tenacidade à fratura.....	54
4.6. Sinterização em dois estágios do MGF $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$	55

4.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
4.6.2. Espectroscopia de energia dispersiva.....	56
4.6.3. Dureza Vickers.....	56
4.6.4. Tenacidade à indentação.....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1. Estudo dos compósitos homogêneos por análise de dilatometria.....	57
5.1.1. Análise dilatométrica.....	57
5.1.2. Densidade das amostras submetidas a dilatometria.....	64
5.1.2.1. Densidade teórica	64
5.1.2.2. Densidade a verde	65
5.1.2.3. Densidade aparente relativa.....	66
5.1.2.4. Difração de raios X	67
5.2. Caracterização dos compósitos homogêneos obtidos pelo método de sinterização convencional.....	68
5.2.1. Densidade aparente relativa.....	68
5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	69
5.2.3. Dureza Vickers.....	73
5.3. Compósito heterogêneo: Materiais com gradiente funcional.....	74
5.3.1. Peças sinterizadas por sinterização convencional.....	74
5.3.2. Densidade.....	75
5.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	75
5.3.4. Dureza Vickers.....	78
5.3.5. Tenacidade à indentação.....	79
5.4. Sinterização em dois estágios (TSS)	80
5.4.1. Densidade.....	82
5.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	82
5.4.3. Espectroscopia de energia dispersiva.....	86
5.4.4. Dureza Vickers.....	87
5.4.5. Tenacidade à indentação.....	88
6. CONCLUSÕES.....	91
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

1. INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica de novos materiais tem sido motivada pela exigência cada vez maior de componentes que, em uso, satisfaçam a exigências múltiplas e específicas.

Materiais com gradiente funcional (MGF), por definição, são utilizados na engenharia como componentes com transições graduais de microestrutura e/ou composição ao longo de uma ou mais dimensões, o que proporciona uma variação de suas propriedades em função dos requisitos de desempenho funcional (HVIZDOS et al., 2007).

Materiais com gradiente funcional têm sido aplicados em diversas áreas tecnológicas (HE et al., 2009), estruturais (ZHANG e ZHANG, 2013), biomédicas (ASGHARZADEH SHIRIRAZI e AYATOLLAHI, 2014), elétricas (MARKOVIC et al., 2010) térmicas (WANG et al., 2015), entre outras.

A necessidade de se desenvolver peças com superfície de alta dureza e elevada inércia química e que ao mesmo tempo apresente tamanho de grão reduzido, favorecendo as propriedades mecânicas, têm sido um dos maiores desafios para vários pesquisadores.

Considerando sistemas cerâmicos, os maiores desafios para se construir MGF, que são estruturas heterogêneas, são: o projeto da transição entre as diferentes microestruturas, escolha criteriosa dos materiais, bem como da técnica de fabricação que permita continuidade entre as regiões com diferentes densidades e coeficientes de expansão térmica (KIEBACK et al., 2003). Ao estabelecer a técnica de fabricação, algumas considerações, tais como taxas de aquecimento e resfriamento, temperatura e o tempo de patamar durante a etapa de sinterização, devem ser observadas, pois regiões com diferentes coeficientes de dilatação térmica linear propiciam aparecimento de tensões internas, trincas e empenamentos na peça (HE et al., 2009).

Neste trabalho foi selecionado o compósito alumina/zircônia: a alumina, por apresentar alta resistência à corrosão, elevada dureza e alta resistência ao desgaste (KERN et al., 2015) e a zircônia, por melhorar a resistência ao choque térmico do material (JAMALI et al., 2012; FANG et al., 2013). Utilizou-se a zircônia como agente tenacificador da alumina, devido à transformação martensítica deste óxido (SKOVGAARD et al., 2010; MAMIVAND et al., 2013), responsável pela otimização da tenacidade à fratura.

Uma das soluções que vem sendo amplamente estudada e considerada como promissora para maximizar tais propriedades está fundamentada no processo de sinterização.

Dessa forma, a relevância dessa pesquisa está associada ao desenvolvimento de peças com gradiente funcional, por de meio co-prensagem, seguida de sinterização em dois estágios, que possibilitem a obtenção de características microestruturais homogêneas e, em consequência, propriedades apropriadas para serem oferecidas como solução para aplicações em engenharia.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Desenvolver e caracterizar peças com gradiente funcional (MGF) densas, à base de alumina e zircônia por co-prensagem e sinterização em dois estágios.

Objetivos Específicos

De modo a atingir o objetivo descrito, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar compósitos homogêneos com diferentes concentrações de alumina e zircônia com o intuito de estudar o comportamento térmico e mecânico desses compósitos.
- Projetar o tratamento térmico de MGFs composto por gradiente de $3Y-ZrO_2$, em função do comportamento térmico de compósitos homogêneos a base de alumina com teores crescentes de $3Y-ZrO_2$.
- Caracterizar MGFs a base de Al_2O_3 e $3YZrO_2$ obtidos por sinterização convencional e sinterização em dois estágios.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais com gradiente funcional

Mott e Evans (MOTT; EVANS, 1999) definem materiais com gradiente funcional como uma estrutura de duas fases, na qual a fração de volume da segunda aumenta através da espessura do material em um gradiente, que pode ser contínuo ou em camadas. Assim, a preparação de amostras com gradiente de composição suave pode reduzir tensões térmicas provenientes do comportamento térmico distinto entre as camadas (POPA et al., 2006), além de melhorar a resistência ao choque térmico do material.

Na conceituação de Kawasaki e Watanabe (KAWASAKI; WATANABE, 1997) materiais com gradiente funcional (MGF) são definidos como materiais que consistem de duas camadas de materiais distintos com uma ou mais camadas intermediárias, cujas estruturas, composição e morfologia variam suavemente de uma face da peça para a outra. Assim, o conceito de gradiente de composição ao longo de uma peça criado para atingir propriedades funcionais específicas resultou no desenvolvimento de materiais com gradiente funcional (MOON et al., 2002), ou seja, é uma classe de materiais em que certas propriedades mudam continuamente de uma superfície para outra (SÁNCHEZ-HERENCIA, et al., 2000) e proporcionam um compromisso razoável em termos de propriedades dos materiais, que não seria possível conseguir de outra maneira (BERANIC et al., 2005).

Para a obtenção de um MGF a base de um compósito cerâmico-cerâmico, a peça consiste dos materiais de base com as propriedades funcionais desejadas em quantidades variáveis. Esta variação pode ser pré-estabelecida para atingir respostas a carregamentos mecânicos e termomecânicos (DAO et al., 1997).

3.2. Processo de fabricação de material com gradiente funcional

Diversos processos de fabricação de MGF têm sido reportados na literatura, tais como a metalurgia do pó (POURNADERI et al., 2012; SOYAMA et al., 2015), colagem de fita (tape casting) (RINCÓN et al., 2014; MICHÁLEK et al., 2015), deposição química (KRUMDIECK et al., 2007; CAVE et al., 2008), colagem de barbotina (SCHAFFNER; ANEZIRIS, 2012; COMBE et al., 2015), entre outros.

Cada um desses métodos tem inúmeras vantagens, sua utilização depende basicamente do tipo de gradiente e microestrutura desejada e das propriedades dos materiais envolvidos.

As condições de processamento devem ser selecionadas de forma que o gradiente não seja alterado ou destruído durante o processo de fabricação. Isto pode ocorrer, por exemplo, na sinterização via fase líquida, pois o gradiente pode ser modificado facilmente pelo fluxo macroscópico da fase líquida (KIEBACK et al., 2003).

A metalurgia de pó ou co-prensagem seguida de sinterização das peças, é a mais usada, além de ser a mais econômica. Logicamente tem limitações, tais como o fato de que somente pode-se obter um gradiente discreto e também não é possível obter MGFs como camadas muito finas (KIEBACK et al., 2003).

Para obtenção de materiais com gradiente funcional laminados, um dos maiores desafios consiste no planejamento das regiões de transição. Assim, torna-se necessário selecionar os componentes e conciliar uma técnica de fabricação que permita sucesso na transição entre as camadas com diferentes densidades e retração diferencial durante a etapa de sinterização convencional.

Neste trabalho, foi escolhido a co-prensagem de pós, obtidos por moagem de alta energia e seguido da técnica de sinterização em dois estágios. As camadas foram projetadas para possuir 1 mm de espessura e 6 mm de diâmetro.

A co-prensagem é um processo simples, de baixo custo, fácil automação e alta produtividade. Essa técnica consiste em dispor a mistura dentro de um molde, em uma sequência desejada para compactar e sinterizar posteriormente (figura 1).

Figura 1. Esquema de montagem e obtenção do MGF a verde por co-prensagem.

Fonte: (SÁNCHEZ HERENCIA, 1996).

Zhu et al (ZHU et al., 2001) utilizaram a co-prensagem para depositar camadas de uma liga de NiCr (20 %Ni) com teores distintos de zircônia parcialmente estabilizada (PSZ). Depois de depositar cada uma das camadas, realizaram uma pre-compactação antes de depositar a seguinte, para finalmente prensar isostaticamente a peça. É importante observar que, embora haja difusão das fases entre as camadas, o gradiente permaneceu após a sinterização, o que significa que a co-prensagem é um método eficiente para a fabricação de peças com gradiente funcional.

3.3. Tensões residuais nos MGFs

Tensões residuais são tensões existentes em um corpo resultantes de gradientes de temperatura ou de efeitos inerciais, com exceção de força gravitacional (BRINKSMEIER, et al., 1982; WITHERS; BHADESHIA, 2001).

Considerando o processamento de peças compostas por regiões de materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica, por exemplo, (10×10^{-6} m/m K⁻¹ para zircônia e $7,8 \times 10^{-6}$ m/m K⁻¹ para alumina), durante o tratamento térmico, estes experimentam valores diferentes de dilatação e retração, bem como da taxa de deformação. Isso faz com que a camada com menor valor de coeficiente de dilatação térmica linear sofra tensão de compressão, enquanto a camada com maior coeficiente é sujeita a tensões de tração. Assim, quando um dos materiais não suporta forças trativas ou compressivas, ficam suscetíveis à formação de trincas, fragilizando as propriedades das peças, tornando-as inviáveis para utilização.

Uma solução é a construção de MGF, em que a fração volumétrica dos constituintes varia suavemente ao longo da estrutura e, por conseguinte, entre essas regiões não existe uma interface bem definida na zona de transição (KIEBACK et al., 2003). Isso significa que as propriedades dos materiais apresentam mudança suave e contínua de uma superfície à outra, minimizando problemas de interface e concentradores de tensões.

Segundo Popa et al. (POPA et al., 2006), tensões internas causadas pela variação de propriedades mecânicas e térmicas em interfaces entre dois materiais distintos pode prejudicar a implementação de compósitos em camadas. No entanto, estas tensões podem ser reduzidas e redistribuídas de uma maneira planejada (SÁNCHEZ HERENCIA, 1996), incorporando-se uma camada intermediária entre os dois materiais (BAHR et al., 2003).

A figura 2 mostra uma representação das tensões residuais presentes em MGF laminado (descontínuo) e MGF contínuo para diferentes números de camadas e composições em uma peça, onde tensões residuais podem ser reduzidas e redistribuídas de uma maneira planejada.

Figura 2. Representação de tensões residuais, (a) material laminar de materiais puros, (b) e (c) material com gradiente funcional laminado, (d) material com gradiente contínuo.

Fonte: (SÁNCHEZ HERENCIA, 1996).

3.4. Alumina Al_2O_3

A alumina é um dos materiais mais estudados e utilizados em aplicações técnicas devido à suas propriedades como elevada dureza, alta resistência ao desgaste (KERN et al., 2015) inércia química (CAO et al., 2004). É largamente utilizada para fabricação de diversos produtos como ponteiras, isolantes, refratários (SINTON, 2006) substratos eletrônicos, ferramentas de corte, articulações de quadril e peças para uso na indústria de papel e têxtil (CARBONE, 1986.).

A fase cristalina da alumina (óxido de alumínio, Al_2O_3) em sua fase mais estável é a α -alumina, quando o hidróxido de alumínio é aquecido a uma temperatura superior a 1100°C . A alfa alumina possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta, com os íons de alumínio ocupando 2/3 dos interstícios octaédricos. As camadas A e B possuem íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio, conforme figura 3.

Figura 3. Estrutura cristalina da α -alumina. Fonte: (CHIANG et al., 1997).

Apenas os óxidos de tório e zircônia são comparáveis à alumina quanto à resistência a compressão (GITZEN, 1970). Contudo, a alumina apresenta tenacidade à fratura relativamente baixa (Tabela 1) se comparado à ZrO_2 : $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Algumas das propriedades físicas, térmicas e mecânicas da alumina estão representadas na tabela 1.

Tabela 1. Valores de algumas propriedades físicas, térmicas e mecânicas da alumina.

Fonte: (ACCHAR; SEGADÃES, 2009).

Características da Alumina.	
Densidade (g/cm^3)	3,96
Módulo de elasticidade (GPa)	300-400
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	2054
Coefficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) m/m	4-9
Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	3-5
Dureza Vickers – 1kg (GPa)	18-20

3.5. Zircônia ZrO_2

A zircônia (ZrO_2), ou dióxido de zircônio, é produzida principalmente a partir do mineral zircônia (silicato de zircônio, ZrSiO_4) que é encontrado nas costas da Austrália, África do Sul, Índia e América do Norte.

Devido a suas propriedades como elevada dureza, resistência ao desgaste e ao choque térmico (CHRASKA et al., 2000) este óxido é rotineiramente utilizado para confecção de ferramentas de corte, refratários e abrasivos, sendo mais recentemente empregada na confecção de sensores de oxigênio, próteses ortopédicas e dentárias (YOSHIMURA et al., 2007; YANG et al., 2008).

Algumas das propriedades físicas, térmicas e mecânicas da zircônia estão representadas na tabela 2.

Tabela 2. Valores de propriedades físicas e mecânicas da zircônia.

Fonte: (ACCHAR; SEGADÃES, 2009).

Características da Zircônia.	
Densidade (g/cm^3)	6,1(t)
Módulo de elasticidade (GPa)	200-300
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	2680
Coefficiente de expansão térmica (10^{-6}K^{-1}) m/m	8-10
Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	9(t)
Dureza Vickers – 1kg (GPa)	13-14

*(t- tetragonal)

Diversos trabalhos são desenvolvidos utilizando a zircônia em função do seu potencial em aumentar a tenacidade à fratura de compósitos cerâmicos.

A zircônia pura apresenta três fases polimórficas: monoclínica, estável até de 1170°C ; tetragonal de 1170°C até 2370°C e cúbica, de 2370°C até a temperatura de fusão 2680°C (ŠTEFANIC et al., 2007), conforme representado na figura 4.

Figura 4. Representação esquemática das fases polimórficas da ZrO_2 : (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclínica. Fonte: (HANNINK et al., 2000).

A zircônia, durante o aquecimento, passa por um processo de transformação de fase resultando em uma mudança de volume, podendo provocar tensões externas e até mesmo fratura do material, tornando impossível o uso da zircônia pura em muitas aplicações (POUCHLY et al., 2013). Em vista disso, os corpos sinterizados de cerâmicas de zircônia são produzidos com aditivos que estabilizam as fases de alta temperatura - tetragonal e cúbica (CHEVALIER, 2006). Os estabilizadores mais adequados são óxidos cujos cátions possuam estrutura cristalina cúbica e diferença entre seus raios e raio da zircônia inferior a 40%. A tabela 3 apresenta alguns óxidos estabilizadores e suas respectivas razões percentuais.

Tabela 3. Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e o raio da zircônia (MORAES, 2004).

Elemento	Zr^{4+}	Ca^{2+}	Y^{3+}	Yb^{3+}	Mg^{2+}
Raio Iônico (Å)	0,84	1,12	1,01	1,12	0,89
R (%)	-	+33	+22	+36	+6

Dentre os estabilizadores, o óxido de ítria (Y_2O_3) é um dos mais utilizados para a estabilização da zircônia (HATTORI et al., 2004; BIALAS et al., 2015).

De acordo com Kelly e Denry (KELLY; DENRY, 2008), a estabilização parcial da zircônia tetragonal pode ocorrer em concentrações de 2 a 5 mol% de óxido de ítria e uma concentração de 8 a 12mol% de óxido de ítria para estabilização completa na fase cúbica (ANDREIUOLO et al., 2011).

No diagrama de fases da figura 5 do sistema ZrO_2/Y_2O_3 , é possível observar que a formação da fase tetragonal ocorre aproximadamente a 520°C até um percentual de 3% mol de ítria. Em conjunção com a temperatura em torno de 20°C – temperatura de transformação eutetóide da zircônia, contribui para a estabilização da fase tetragonal em temperaturas de sinterização na ordem de 1400°C a 1600°C.

Observa-se no diagrama que o aumento no percentual de Y_2O_3 reduz a temperatura da transformação de fase de tetragonal para monoclinica e que a partir de 18% mol de ítria, aproximadamente, a estrutura da zircônia se transforma na fase cúbica (SUBBARAO, E. C., 1981; COHEN, et al., 1981).

Figura 5. Diagrama de fases para o sistema $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$. Fonte: (SUBBARAO, E. C., 1981; COHEN, et al., 1981).

Resultados da literatura apresentados na figura 6 identificam uma relação entre o percentual de ítria adicionado à zircônia e os valores de K_{IC} . Observa-se ainda, que a inclusão de aproximadamente 3% mol de ítria na zircônia confere maior tenacidade à fratura, tendo constituição cristalográfica tetragonal e cúbica.

Figura 6. Relação entre tenacidade (K_{IC}), cristalografia e teor de Y_2O_3 . Fonte: (PICCONI; MACAURO, 1999).

A literatura relata que o aumento da tenacidade à fratura das cerâmicas de zircônia é resultado da transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica e que este fenômeno é influenciado por diversos fatores. Entretanto, mesmo não atuando de forma totalmente isolada, cada fator pode influenciar para que a transformação aconteça; ou seja, dificultada.

Dentre os fatores podem ser citados: tamanho de grãos ou partículas (JANSEN et al., 1998; YOSHIMURA et al., 2007), quantidade e tipo do estabilizante (SHI et al., 1998; HATTORI et al., 2004) temperatura e energia do sistema (HIRANO et al., 1998) e defeitos (ÁLVAREZ et al., 1998).

3.5.2. Mecanismos de tenacificação da zircônia

A transformação de fase da zircônia dispersa na matriz alumina acompanhada de um aumento de volume confere um aumento da tenacidade à fratura (HSU; WANG et al., 2013).

De fato, com o resfriamento a partir da temperatura de sinterização, a transformação $t \rightarrow m$ é acompanhada por uma expansão de 3 a 5 (% volume) e assim, tensões de compressão são criadas na matriz (WEIGELT et al., 2015). Estas tensões são conhecidas por afetar os campos de tensões na ponta da trinca e, impedindo sua progressão e melhorando a tenacidade dos corpos resultantes (COSTA OLIVEIRA; CRUZ FERNANDES, 2002).

Os elevados valores de tenacidade à fratura das cerâmicas Y-TZP (zircônia estabilizada com ítria) devem-se principalmente à atuação do mecanismo de tenacificação por transformação matensítica da fase tetragonal para monoclinica introduzida pelo campo de tensão na ponta da trinca. A expansão volumétrica associada à transformação causa a formação de um campo de tensão de compressão ao redor da trinca que dificulta sua propagação. Como estes fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, uma energia extra é requerida para propagar a trinca ao longo da microestrutura cerâmica, o que se traduz em um aumento de tenacidade à fratura, num mecanismo conhecido como tenacificação por transformação induzida por tensão (ANDREIUOLO et al., 2011), conforme ilustrado na figura 7.

Figura 7. Representação esquemática do avanço de uma trinca em uma cerâmica contendo zircônia e a consequente transformação $t \rightarrow m$ de grãos na sua microestrutura.

Fonte: (NONO, 1990).

Por outro lado, as tensões tangenciais que ocorrem ao redor da partícula transformada são geradas pelo aumento de volume durante a transformação, induzindo a formação de microtrincas. Assim, a trinca vai se propagando até encontrar a partícula da fase monoclinica, em seguida é desviada e torna-se ramificada (BARINOV; KRASULIN, 1982). Este comportamento está representado pela figura 8 (STEVENS, R., 1986).

Figura 8. A propagação de trinca que ocorre na partícula (a) é desviada e torna-se bifurcada (b) aumentando a resistência à fratura. Fonte: (STEVENS, R., 1986).

3.6. Compósito alumina-zircônia

Entre os materiais em geral, as cerâmicas tem se destacado devido às suas propriedades superiores, tais como alta dureza e resistência a temperaturas elevadas, inércia química e alta resistência ao desgaste, baixa condutividade térmica, resistência à corrosão e resistência à oxidação (BHOSALE et al., 2014). Contudo, algumas propriedades intrínsecas, tais como a fragilidade e a baixa tenacidade a fratura limitam sua utilização em aplicações estruturais (SZUTKOWSKA, 2004).

Logo, uma possível solução para minimizar as limitações de ambos os materiais, alumina e zircônia parcialmente estabilizada com ítria, é o desenvolvimento de compósitos monolíticos com diferentes proporções de alumina e zircônia como segunda fase e assim combinar as características vantajosas de ambas as fases: dureza e tenacidade a fratura, respectivamente (BUENO et al., 2010).

Compósitos de alumina e zircônia tetragonal são conhecidos como ZTA (“zircônia toughened alumina” ou alumina tenacificada por zircônia) (BEITOLLAHI, et al., 2010) e tem sido largamente utilizado devido à insolubilidade da alumina e a zircônia, entre a temperatura ambiente até a faixa de temperatura comumente utilizada na sinterização.

ZTA são compósitos constituídos por uma composição rica em alumina, onde a zircônia é uniformemente dispersa na matriz de alumina. Estas cerâmicas exibem propriedades mecânicas superiores em comparação com alumina e zircônia (KURTZ, 2014).

No diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (figura 9), pode ser observado que há solubilidade de aproximadamente 1% em temperatura acima de 1600°C , formando uma região sólida; porém, as demais composições químicas resultam apenas numa mistura de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Na mesma figura, observa-se um ponto eutético localizado a aproximadamente a 40% em massa de ZrO_2 à temperatura de 1900°C .

Figura 9. Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - ZrO_2 . Fonte: (SILVA, 2014).

A utilização do compósito cerâmico de alumina – zircônia (ZTA), pela introdução de partículas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3 mol de ítria na matriz de alumina, tem sido muito eficiente em aplicações estruturais, pois a adição de uma segunda fase propicia uma melhoria de propriedades como resistência à flexão, tenacidade à fratura e choque térmico (CASELLAS et al., 1999; RITTIDECH; SUEKWAMSUE, 2015).

Além disso, a inclusão de zircônia na alumina como aditivo de sinterização vem sendo praticada com objetivo de melhorar a densificação de cerâmicas a base de alumina. A adição de pequena quantidade de zircônia na alumina leva à formação de solução sólida, a qual promove o processo de densificação pela introdução de defeitos (WANG; STEVENS, 1989).

Pierri, J. J. et al. (PIERRI et al., 2005) relataram que a presença de pequenas quantidades de zircônia (1% em volume) em alumina era suficiente para inibir o crescimento de grãos de alumina, permitindo um processo de sinterização sem aplicação de pressão externa.

Compósitos de alumina e zircônia foram estudados por Rao, et al. (RAO et al., 2003), que compararam os valores de tenacidade à fratura de amostra de cerâmica de alumina pura e compósitos alumina/zircônia. Esses pesquisadores observaram que, para esses compósitos houve um aumento na tenacidade à fratura de aproximadamente 49%.

Materiais compósitos alumina/zircônia têm sido utilizados para aplicações em próteses odontológicas (VALLÉE et al., 2014), próteses ortopédicas (ROUALDES et al., 2010; KURTZ et al., 2014) e ferramentas de corte (AZHAR et al., 2010; MANDAL et al., 2011).

Neste contexto, a principal vantagem do compósito alumina-zircônia para obtenção de peças com gradiente funcional é a possibilidade de se desenvolver peças com superfícies duras e inertes quimicamente, aliadas a possibilidade impedir falhas catastróficas mediante a utilização da t-ZrO₂ como agente tenacificador.

3.7. Sinterização

A obtenção de peças cerâmicas para algumas aplicações passa por uma etapa de processamento que visa produzir microestruturas com alta densidade, ou seja, que apresentem mínima porosidade, tal que as suas propriedades intrínsecas possam ser maximizadas. Esta etapa, conhecida como sinterização, se refere a uma técnica utilizada para produzir materiais com densidade controlada a partir de pós metálicos ou cerâmicos aplicando energia térmica, prevalecendo dois fenômenos básicos: densificação e crescimento de grão (KANG, 2005).

Autores tem demonstrado que a redução do tamanho de grão de cerâmica de alumina exerce forte influência em propriedades como tenacidade à fratura, resistência à abrasão e dureza (MUCHTAR; LIN, 1998; O, Y. T. et al., 2004; ROY et al., 2007).

Como a densificação é tradicionalmente acompanhada de crescimento de grão (HAHN et al., 1990 ; KANTERS et al., 2000), métodos alternativos tem sido propostos para conferir as cerâmicas alta densidade aliada a pequeno tamanho de grão, são esses: sinterização sob pressão (WEIBEL et al., 2007; LI et al., 2009), sinterização por plasma (SANTANACH et al., 2011; GUYOT et al., 2014) sinterização por pulso elétrico (QUACH et al., 2010; LEON et al., 2014) sinterização por prensagem isostática a quente (PROMDEJ et al., 2009; NAGA et al., 2013) e sinterização por micro-ondas (BENAVENTE et al., 2014).

Contudo, esses métodos requerem equipamentos de alto custo e complexidade na utilização. Assim, a sinterização em dois estágios é um método muito atraente para produzir produtos cerâmicos, em particular devido à sua simplicidade e baixo custo se comparado a outros métodos.

Recentemente, um processo promissor de sinterização, sem aplicação de pressão, realizado em dois estágios, foi proposto por Chen e Wang (CHEN e WANG, 2000) para sinterizar pós nanométricos de Y₂O₃ com o propósito de obter cerâmicas com alta densidade e

com tamanho de grãos reduzidos.

A técnica de sinterização em dois estágios consiste em aquecer um corpo cerâmico até que este apresente densidade relativa entre 75% e 92%, seguido por tratamento térmico longo, em temperatura inferior, até o fim da densificação.

De acordo com Chinelatto, et al. (CHINELATTO et al., 2014), cerâmicas totalmente densas podem ser obtidas por esse método, sem envolver crescimento de grão. Desta maneira, é possível obter materiais densos, com tamanho médio de grão inferior ao obtido via sinterização convencional, melhorando suas propriedades mecânicas, como dureza e tenacidade a fratura.

Diversos trabalhos foram publicados utilizando a sinterização em dois estágios para diferentes materiais. A tabela 4 apresenta resultados obtidos para algumas propriedades.

Tabela 4. Valores de algumas propriedades físicas e mecânicas de alguns materiais.

Autores	Material	Dureza (GPa)	Tamanho médio de grão (μm)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa m}^{1/2}$)
Bodisová et al., 2007	Al_2O_3	$18,2 \pm 0,55$	0,5	$4,24 \pm 0,21$
Chinelatto et al., 2014	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	$18,1 \pm 0,22$	0,5	-
Wu, Z.-K, et al., 2013	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	11,5	0,3 – 0,9	4 - 5
Mazaheri et al., 2009	ZrO_2	13,51	0,3	3,16
Zhang, et al., 2012	NiFe_2O_4	8,47	0,29	2,92
Magnani, et al., 2014	SiC	$24,4 \pm 0,22$	30	$3,4 \pm 0,1$
Qu; Zhu, 2013	WC - Al_2O_3	19,71	2,38	12

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os MGF's estudados nesse trabalho são compósitos heterogêneos, formados por camadas de alumina com adições crescentes de zircônia estabilizada com ítria. A síntese dos pós foi realizada em moinho de alta energia, alcançando tamanhos finos de partículas com distribuição homogênea. Realizou-se a caracterização térmica por dilatométrica para diferentes taxas de aquecimento de compósitos, com diferentes proporções de alumina e zircônia. Foram construídas e caracterizadas peças com gradiente de composição química, oriundas das melhores combinações das composições, bem como dos ensaios de taxas de retração e retração linear total e da sinterização em dois estágios. As peças de MGF foram caracterizadas no microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foi realizado microanálise química pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) – *Line Scan Analysis* da peça MGF1 e MGF2. Finalmente, as durezas das camadas dos MGFs foram medidas pela técnica de endentação Vickers.

4.1. Materiais utilizados

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram utilizadas como matérias-primas, zircônia estabilizada com 3%mol de ítria (Y_2O_3), TZ-3Y-E (Lote: Z306234P) da Tosoh Corporation, Japão, com tamanho médio de partículas de $0,3\mu m$. A Tabela 5 apresenta as características do pó, fornecidos pelo fabricante.

Tabela 5. Características do pó de zircônia TZ-3Y-E – Tosoh.

Características do pó	TZ-3Y-E
Y_2O_3 (mol)	3
Área superficial específica (m^2/g)	16 ± 3
Características do pó	TZ-3Y-E
Densidade (g/cm^3)	6,05
Módulo de elasticidade (GPa)	205
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	2350
Coefficiente de expansão ($20-2000^{\circ}C$) $\times 10^{-6}K^{-1}$	8
Resistência à flexão (MPa) *1	1200
Dureza (HV 500g)	1300-1500

*1: JIS R1601 (3-point bending test)

A alumina utilizada foi a A1000SG (Lote: 1301427379) da Almatís Headquarters, USA. Possui tamanho médio de partículas de 0,6 μ m (informação do fabricante). A Tabela 6 apresenta as características do pó fornecido pelo fabricante.

Tabela 6. Características do pó de alumina A1000SG – Almatís.

Características do pó	A-1000SG
Densidade (g/cm ³)	3,96
Área superficial específica (m ² /g)	8,2
Pureza (%)	99,8
Temperatura de sinterização (°C)	1540

Os aditivos utilizados foram álcool Isopropílico da Quimesp Química Ltda, Lote: 08.351 de fórmula molecular, C₃H₈O e Polivinil Butiral (PVB).

4.2. Preparação do pó

Nesta pesquisa foram preparadas 6 composições, apresentadas na tabela 7, sendo que, “Al” indica Alumina A1000SG e “Zr” indica Zircônia estabilizada com 3% em mol de Ítria. Os teores relativos de Alumina e Zircônia (% em peso) presente nos compósitos estão representados pelo índice **XX**.

Tabela 7. Composições Al₂O₃ / 3Y-ZrO₂.

Composições	Alumina (%peso)	Zircônia (%peso)
Al95-Zr5	95	5
Al90-Zr10	90	10
Al85-Zr15	85	15
Al80-Zr20	80	20
Al75-Zr25	75	25
Al70-Zr30	70	30

As composições foram submetidas à moagem em moinho de alta energia, marca Frizstch modelo PULVERISETTE 4 *classic line* – *Fritch*. Foram utilizados jarros de zircônia (500 ml), esferas de zircônia com Ø=10mm, razão bola/pó de 20% e velocidade de rotação de 350rpm, por 7 horas em álcool isopropílico da Quimesp. Como plastificante, utilizou-se o PVB (1% em peso) diluído em álcool isopropílico, adicionado antes da moagem.

Ao término de cada moagem, a secagem das composições foi realizada em estufa à 100°C. Após a secagem, os pós foram desaglomerados e peneirados utilizando peneira da série Tyler (230 mesh), abertura de 63 μ m / ABNT/ASTM 230.

4.3. Estudo dos compósitos homogêneos

Nesta etapa, realizou-se a caracterização térmica por dilatometria em diferentes temperaturas de aquecimento dos compósitos homogêneos, para uma melhor compreensão do comportamento do material durante a sinterização. Os dados obtidos auxiliaram na determinação das temperaturas de sinterização nas etapas consecutivas.

4.3.1. Conformação dos corpos de prova

Para conformação dos corpos de prova, foi utilizada a técnica de prensagem uniaxial, por ser um processo rápido, de baixo custo e de fácil operação. Neste trabalho, utilizou-se a prensa hidráulica – Bonevau P15 ST, com dois punções móveis e camisa flutuante, com o objetivo de conferir uma distribuição homogênea da pressão no material compactado. A pressão utilizada foi de 100 Mpa; as dimensões dos corpos de prova a verde foram 6,0 mm de diâmetro e 7,15 mm de comprimento.

4.3.2. Análise dilatométrica

Com o intuito de se determinar o comportamento térmico de cada compósito durante a etapa de sinterização e estudar a influência da taxa de aquecimento, bem como o teor de zircônia, foram realizados ensaios dilatométricos em três diferentes taxas de aquecimento 5,10 e 15°C/min.

Os ensaios foram realizados no dilatômetro marca Netzch modelo DIL 402E, do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC.

Foi empregado o seguinte ciclo térmico:

- Aquecimento até 1500°C, com taxas de aquecimento de 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min.
- Permanência de 15 minutos a 1500°C.
- Resfriamento a 20°C/min até temperatura ambiente.

Durante o ensaio, a amostra sofre um processo de expansão no início do aquecimento, até atingir a temperatura onde a amostra começa a se contrair. Este ponto foi definido como a temperatura de início de retração.

Além do início de retração são determinados outros eventos na curva obtida no ensaio de dilatométrica, tal como o início e fim do resfriamento (figura 10). Esses pontos são utilizados, segundo Maca et al. (MACA, et al., 2008), para o cálculo do coeficiente de expansão térmica.

Figura 10. Curva obtida no ensaio de dilatométrica.

A partir da mesma curva de dilatométrica, pode-se determinar a taxa de retração das composições em função da temperatura. Esta curva indica a que temperatura de máxima taxa de densificação, assim como a temperatura na qual a sinterização é concluída. A curva é gerada por meio da primeira derivada de dL/L_0 em relação à temperatura.

4.3.3. Densidade dos compósitos homogêneos sinterizados no dilatômetro

O cálculo da densidade teórica foi realizado mediante a da regra das misturas, segundo a seguinte equação:

$$\rho_{composto} = \frac{(m_1 + m_2 + m_3)}{\left(\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \frac{m_3}{\rho_3}\right)} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde m_1 e m_2 , são as massas de cada componente utilizado e ρ_1 e ρ_2 correspondem à densidade teórica de cada um dos componentes.

Após a prensagem isostática, as amostras foram secas em estufa a 120°C durante 24 horas para remover a umidade que poderia dificultar a sinterização. As amostras, em seguida, foram pesadas numa balança analítica modelo AL500C marca MARCONI, com uma precisão de até 0,001g para determinar a massa verde (m_{verde}).

Desde que o formato do molde de prensagem é cilíndrico, utilizou-se o paquímetro digital marca Mitutoyo com precisão de 0,01 mm para medir a altura (h_{verde}) e o diâmetro (d_{verde}) das amostras e, assim, determinar o volume. A densidade verde das amostras foi calculada de acordo com a equação 2.

$$\rho_{\text{verde}} = \frac{m_{\text{verde}}}{\left(\frac{\pi d_{\text{verde}}^2}{4}\right) h_{\text{verde}}} \times 1000 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (\text{Eq.2})$$

Onde m_{verde} é expresso em gramas, enquanto d_{verde} e h_{verde} são o diâmetro e altura em milímetros.

Para determinar a densidade aparente das amostras, foi empregado o método de imersão baseado no princípio de Arquimedes.

Seguindo o procedimento estabelecido pela norma ASTM C20-00 “*Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*”, as amostras foram imersas em água fervente por 2 horas para promover a infiltração de água nos poros abertos das peças. Decorrido este tempo, as peças ficaram mergulhadas pelo menos por mais 12 horas.

A densidade aparente foi calculada utilizando a fórmula extraída da ASTM C20.

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (g/cm}^3\text{)}. \quad (\text{Eq.3})$$

A medição da massa imersa (m_i) foi realizada com a peça imersa num béquer com aproximadamente 200 ml de água destilada.

A massa úmida (m_u) foi determinada após a remoção do excesso de água usando um pano umedecido. Para finalmente secá-las a 120°C durante 24 horas, para medir a massa seca (m_s).

A densidade relativa dos corpos de prova, foi calculada pela comparação entre a densidade aparente dos corpos de prova e sua densidade teórica para as composições aquecidas com taxa de aquecimento a 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min, segundo a equação 4.

A densidade relativa é dada pela equação:

$$d_{rel} = \frac{d}{d_{teor}} \times 100 \quad (\text{Eq.4})$$

Onde;

d_{rel} =densidade relativa (%); d =densidade (g/cm³) e d_{teor} =densidade teórica (g/cm³).

4.3.4. Difração de raios X

Foi realizada uma análise de difração de raios X dos compósitos Al95-Zr5, Al90-Zr10, Al85-Zr15, Al80-Zr20, Al75-Zr25 e Al70-Zr30, sinterizadas a 1500°C para determinar as fases presentes após a queima.

Na análise feita no difratômetro de Raio X (modelo MRD-XL marca PANalytical), utilizou-se uma radiação de Co K α (1,7890 Å), voltagem de 40 kV e corrente 40 mA, com varredura do ângulo 2 θ de 5° a 85°, passo de 0,02°, em tempo de aquisição de 3s por passo.

Os difratogramas foram analisados com o software Crystallographica Search-Match para identificar os picos das fases presentes.

4.4. Estudo dos compósitos homogêneos mediante sinterização convencional

4.4.1. Conformação dos corpos de prova

A conformação dos corpos de prova dos compósitos foi realizada utilizando os mesmos parâmetros citados na seção 4.3.1.

Para a evolução da microestrutura dos compósitos durante a sinterização e auxiliar na escolha das temperaturas a serem utilizadas na sinterização em dois estágios, foi conduzido um estudo de sinterização por meio de tratamentos isotérmicos em temperaturas de 1300°C, 1400°C e 1500°C, com patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 5°C/min e resfriamento a 20°C/min até temperatura ambiente, num forno Lindberg, modelo Blue M.

4.4.2. Densidade

4.4.2.1. Densidade relativa

Para o cálculo da densidade relativa foi utilizado a equação apresentada na seção 4.4.3.1.

4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é extremamente útil para estudos da topografia de sólidos e pós devido à sua alta resolução e profundidade de foco, o que permite obter imagens tridimensionais do corpo de prova.

As observações da microestrutura das amostras dos compósitos sinterizados foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, marca FEI, modelo XL50.

As amostras dos compósitos homogêneos iniciais foram preparadas por lixamento e polimento com pasta de diamante de 3 e 1 μm . Posteriormente, foram atacadas termicamente a 100°C abaixo da temperatura de sinterização durante 30 minutos.

O tamanho dos grãos foi determinado pelo método do intercepto utilizando o software *Image J*.

4.4.4. Dureza Vickers

Com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos, foram realizados ensaios de dureza Vickers, que consiste na impressão de uma pequena marca feita na peça, pela aplicação de pressão, com uma ponta de penetração de diamante (figura 11).

A norma utilizada foi ASTM E384-11 (*Standard Test Methods for Knoop na Vickers Hardness of Materials*).

Figura 11. Técnica de impressão Vickers para medida de dureza.

A dureza Vickers (HV) do material é calculada utilizando a equação:

$$HV = \frac{2P \sin \frac{\Theta}{2}}{a} \quad (Eq.5)$$

Onde;

HV = dureza Vickers (GPa); P = carga aplicada pelo penetrador (kgf); Θ = ângulo de inclinação do penetrador; a = comprimento médio da diagonal da impressão (cm).

Para os ensaios de dureza, as peças foram embutidas em resina e submetidas a polimento da superfície.

As indentações foram feitas utilizando-se um microdurômetro digital LEICA VM HT MOT, com aplicação de carga de 1 kg durante 15 segundos. O espaçamento entre as indentações foi entre 200 a 300 μ m para garantir que este fosse pelo menos três vezes o tamanho da indentação.

4.5. Preparação e caracterização das peças com gradiente funcional de Al_2O_3 / 3Y-ZrO₂.

4.5.1. Peças com gradiente funcional submetidas à sinterização convencional

A partir dos dados obtidos pelas curvas dilatométricas dos corpos de prova, foram estabelecidas as melhores composições de acordo com as taxas de aquecimento para conformação do MGF, em função da retração linear total e das taxas de retração de cada um dos compósitos avaliados.

Para a co-prensagem das peças com gradiente funcional, o pó de cada compósito homogêneo inicial foi alocado no molde com o objetivo de formar camadas com teores relativos de 3Y-ZrO₂ crescentes. Foram então aplicadas cargas mediante as prensas uniaxial e isostática (100 e 200 MPa respectivamente).

As quantidades dos pós de cada camada foram calculadas em função das densidades teóricas calculadas para as amostras dos compósitos, com o intuito de se obter uma espessura uniforme em cada camada da peça. Os cálculos, assim como as quantidades utilizadas para cada camada se apresentam na mesma tabela.

Tabela 8. Composição e cálculo da massa necessária para cada camada do MGF.

Camada	Composição	Densidade a verde (g/cm ³)	Espessura da camada (mm)	Massa necessária da composição (g)
1	Al95-Zr5	4.05	1.0	0.114
2	Al90-Zr10	4.12	1.0	0.116
3	Al85-Zr15	4.19	1.0	0.118
4	Al80-Zr20	4.27	1.0	0.120
5	Al75-Zr25	4.35	1.0	0.123
6	Al70-Zr30	4.43	1.0	0.125

Um exemplo de amostra de MGF com as respectivas composições em cada camada, está representado na figura 12.

Figura 12. Exemplo de um corpo de prova de MGF.

4.5.2. Sinterização convencional (*pressureless sintering*) do MGF Al₂O₃/ 3Y-ZrO₂

O processo de sinterização é uma das etapas mais importantes no processamento de materiais particulados (pó), pois nesta etapa ocorre dois fenômenos concorrentes, crescimento de grão e densificação. O corpo de prova foi submetido à sinterização convencional sem aplicação de pressão externa.

Para a sinterização convencional do MGF1, foram utilizados os resultados obtidos pelas curvas dilatométricas para o planejamento dos ciclos térmicos (Figuras 14, 15 e 16). A temperatura de sinterização foi de 1500°C, com tempo de patamar de 2h e as taxas de aquecimento/resfriamento mantidas em 5°C/min.

4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após a sinterização convencional, a microestrutura do MGF foi caracterizada por Microscopia eletrônica de varredura. Os elementos químicos presentes foram determinados por espectroscopia de energia dispersiva (*EDS-Energy dispersive x-ray detector*).

O equipamento e as técnicas utilizadas para determinar o tamanho dos grãos foram as mesmas mencionadas na seção 4.4.3

4.5.4. Dureza Vickers

Para determinar a dureza do MGF foram realizadas medições de dureza Vickers em cada camada da seção longitudinal do MGF, a fim de estudar a evolução das propriedades ao longo da peça.

O equipamento e a metodologia de ensaios utilizados foram os mesmos apresentados na seção 4.4.4.

4.5.5. Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é uma propriedade que representa a capacidade de um determinado material em resistir à propagação de uma trinca. (CHIANG, Y, -M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D., 1997).

Na presente pesquisa, a tenacidade à fratura foi determinada pelo método da indentação, que consiste em realizar uma impressão com penetrador Vickers e uma carga capaz de gerar trincas na superfície da peça. A tenacidade a fratura é calculada de acordo com a equação 5, proposta por Anstis e Chantikul (ANSTIS; CHANTIKUL, 1981).

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (Eq.5)$$

Em que, K_{IC} , a tenacidade à fratura ($\text{Pa m}^{1/2}$)

E, o módulo de elasticidade do compósito, calculado pela regra das misturas (GPa)

H, a dureza Vickers do material (GPa), calculada a partir da impressão gerada.

P, a carga aplicada (N)

c, comprimento da trinca, medido desde o centro da indentação (m)

As impressões foram feitas no microdurômetro digital LEICA VM HT MOT, do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC, aplicado carga de 2kg durante 15 segundos. As diagonais das impressões, assim como as trincas, foram medidas com o microscópio marca Zeiss (figura 13).

Figura 13. Imagens das impressões obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.6. Sinterização em dois estágios do MGF $\text{Al}_2\text{O}_3 / 3\text{Y-ZrO}_2$

Foram utilizados os mesmos parâmetros para a preparação da peça com gradiente funcional mencionado na seção 4.5.1.

Na sinterização em dois estágios, o MGF foi inicialmente aquecido a alta temperatura para atingir uma densidade intermediária seguido de um resfriamento rápido e depois mantido em temperatura mais baixa, visando maximizar a densificação, sem o indesejável crescimento de grão.

Nessas curvas de sinterização, a temperatura do primeiro estágio foi de 1450°C, com tempo de permanência nulo e a temperatura do segundo estágio foi mantida a 1350°C, com tempo de permanência de 8h, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente.

Para o planejamento da sinterização em dois estágios, foram realizados ensaios de sinterização a uma taxa de aquecimento térmico de 5°C/min, até a temperatura de 1500°C.

O ensaio foi realizado em um dilatômetro horizontal da marca NETZSCH, modelo 402C.

Para verificar a evolução microestrutural dos compósitos durante a sinterização e auxiliar na determinação da temperatura do segundo estágio de sinterização, foi conduzido um

estudo de sinterização por meio de tratamentos isotérmicos em um forno elétrico, marca Lindberg, com temperaturas variando de 1300°C, 1400°C e 1500°C, com patamar de 2h e taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min até a temperatura ao ar.

4.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a amostra de MGF, a análise microestrutural foi realizada sobre as superfícies polidas, em todas as camadas. O equipamento e as técnicas utilizadas para determinar o tamanho de grãos foram as mesmas mencionadas na seção 4.4.3.

4.6.2. Espectroscopia de energia dispersiva

Após as etapas de sinterização, uma amostra de MGF sinterizada em dois estágios foi preparada por lixamento e polimento com pasta de diamante de 9, 6, 3 e 1 µm. Sobre essa superfície foi realizada uma análise com o EDS do tipo *Line scan analysis* com o objetivo de observar as mudanças de composição ao longo da peça.

O detector usado foi do tipo ApolloXSDD e a análise foi feita para o elemento zircônio.

4.6.3. Dureza Vickers

Foram realizadas medições de dureza Vickers em cada uma das camadas da seção longitudinal do MGF, a fim de estudar a evolução das propriedades ao longo da peça.

A metodologia e o equipamento de ensaio utilizado foram os mesmos apresentados na seção 4.4.2.

4.6.4. Tenacidade à indentação

A fim de estudar a evolução da tenacidade à indentação ao longo da peça, foram realizadas medições de dureza Vickers em cada uma das camadas da seção longitudinal de cada MGF.

O equipamento e a metodologia de ensaio utilizado foram os mesmos apresentados na seção 4.5.5.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estudo dos compósitos homogêneos por análise de dilatometria

5.1.1. Análise dilatométrica

Como mencionado no capítulo anterior, os ensaios de dilatometria foram realizados em três taxas de aquecimento diferentes (5, 10 e 15 °C/min) para cada um dos compósitos empregados no desenvolvimento do MGF.

Devido ao fato de que durante o resfriamento não ocorre nenhum evento térmico derivado da queima ou sinterização do compósito cerâmico (MACA, et al., 2008), somente são apresentadas somente as curvas de retração durante o aquecimento das amostras. Porém, é importante analisar também os valores de retração após todo o ciclo de queima (medido no dilatômetro para uma temperatura de 250°C aproximadamente), para compatibilização dos FGMs.

Os valores de retração total das amostras sinterizadas a 1500°C, que correspondem àqueles apresentados na curva dilatométrica, são apresentados na tabela 9 junto com a temperatura de início de retração e temperatura na qual é atingida a máxima taxa de retração.

Na figura 14(a) são apresentadas as curvas de retração linear, onde é possível observar que as curvas apresentam um comportamento semelhante até atingir a temperatura de 1200°C. Também, detecta-se que o aumento do teor relativo de 3Y-ZrO₂ faz com que a retração linear tenha início em temperaturas mais elevadas, indo de aproximadamente 1287°C a 1309°C, ou seja, retarda o início de densificação.

A figura 14(b) apresenta curvas de taxa de retração linear em função da temperatura. A partir destas curvas obtêm-se os valores de temperatura na qual ocorre a máxima taxa de retração linear. Estes valores estão expressos na tabela 9, onde nota-se um pequeno decréscimo na temperatura de máxima taxa de retração linear com o aumento da concentração de 3Y-ZrO₂.

Nas curvas de taxa de retração em função da temperatura, observa-se a presença de picos de máxima taxa de retração pouco definidos para todas as composições. Contudo, a composição Al70-Zr30 apresenta uma curva de inflexão mais acentuada em temperatura próxima de 1465°C.

Figura 14. (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear dos compósitos, em função da temperatura, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Na tabela 9, pode-se visualizar a maior similaridade entre os comportamentos durante a retração das amostras e que a retração a 1500°C encontra-se numa faixa mais estreita, entre (10,1 e 11,4%).

Tabela 9. Valores de retração, temperatura de início de retração e temperatura de máxima taxa de retração para as dilatométricas com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Amostra	Retração a 1500°C (%)	Temperatura de Início de retração (°C)	Temperatura de máxima taxa de retração (°C)
Al95-Zr5	10,1	1287	1495
Al90-Zr10	10,6	1294	1493
Al85-Zr15	10,7	1307	1468
Al80-Zr20	10,8	1305	1462
Al75-Zr25	10,9	1302	1440
Al70-Zr30	11,4	1309	1465

Os valores de retração total das amostras sinterizadas a 1500°C, que correspondem àqueles apresentados na curva dilatométrica, são apresentados na tabela 10 juntamente com a temperatura de início de retração e temperatura na qual é atingida a máxima taxa de retração.

Na figura 15(a) são mostradas as curvas de retração linear, onde é possível observar que as curvas apresentam um comportamento análogo até atingir a temperatura de 1300°C. Ademais, observar-se um comportamento semelhante ao observado nos compósitos sinterizados com taxa de aquecimento de 5°C/min, onde o aumento do teor relativo de 3Y-ZrO₂ faz com que a retração linear tenha início em temperaturas mais elevadas, neste caso, indo de aproximadamente 1306°C a 1334°C, ou seja, retarda o início de densificação.

Pode-se constatar, que, a exemplo dos valores obtidos no ensaio dilatométrico com taxa de aquecimento de 5°C/min, os valores de retração são crescentes à medida que a concentração relativa de 3Y-ZrO₂ aumenta, atingindo maior valor de retração de aproximadamente 10,5%, para a composição com 30% de 3Y-ZrO₂.

Tomando-se os valores médios de tamanhos de partículas das matérias primas iniciais, pelo método de Bouvard e Lange (BOUVARD; LANGE, 1991), o limiar de percolação iniciar-se-ia para uma fração volumétrica equivalente a 35%.

Como a dureza de ZrO₂ é inferior à da alumina, essa relação $R_m/R_i = 2$ deve aumentar durante o processo de moagem de alta energia, o que diminui o valor da fração volumétrica para níveis entre 20 e 25%, em volume.

A figura 15(b) apresenta curvas de taxa de retração linear em função da temperatura. Através destas curvas, obtêm-se os valores de temperatura na qual ocorre a máxima taxa de retração linear. Pelos valores demonstrados na 10, tem-se uma redução de 80°C na temperatura de máxima taxa de retração linear.

Nas curvas de taxa de retração em função da temperatura, observa-se na figura 15(b) ampliada, a presença de picos pouco definidos, dificultando a identificação precisa dos valores de temperatura.

Figura 15. (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear dos compósitos, em função da temperatura, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Na tabela 10, verifica-se que as temperaturas de início de retração são crescentes com o aumento do teor de $3Y-ZrO_2$ e que os valores de retração a $1500^\circ C$ encontram-se numa faixa maior, entre (8,5% e 10,5%) quando comparado com a taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$.

Tabela 10. Valores de retração, temperatura de início de retração e temperatura de máxima taxa de retração para as dilatométricas com uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$.

AMOSTRA	Retração a $1500^\circ C$ (%)	Temperatura de Início de retração ($^\circ C$)	Temperatura de máxima taxa de retração ($^\circ C$)
Al95-Zr5	8,5	1306	1496
Al90-Zr10	8,8	1317	1497
Al85-Zr15	9,0	1321	1475
Al80-Zr20	9,3	1326	1461
Al75-Zr25	10,1	1333	1458
Al70-Zr30	10,5	1338	1416

Os valores de retração total das amostras sinterizadas a $1500^\circ C$, que correspondem àqueles apresentados na curva dilatométrica, são apresentados na tabela 11 juntamente com a temperatura de início de retração e temperatura na qual é atingida a máxima taxa de retração.

Para efeito de comparação, foi realizado ensaio dilatométrico para alumina pura, com taxa de aquecimento de $15^\circ C/min$ até $1500^\circ C$.

Na tabela 11 e figura 16(a), visualiza-se que a alumina pura apresenta uma retração de 8,0% enquanto o compósito contendo 30% $3Y-ZrO_2$ retrai 10,5% após o resfriamento. Pode-se observar que o maior teor de $3Y-ZrO_2$, a retração atingida pelos compósitos é maior.

Na figura 16(a) são mostradas as curvas de retração linear, onde é possível observar que as curvas apresentam um comportamento comparável até atingir a temperatura de $1300^\circ C$. Também, é possível observar um comportamento semelhante ao observado nos compósitos sinterizados com taxas de aquecimento de $5^\circ C/min$ e $10^\circ C/min$, onde, o aumento do teor relativo de $3Y-ZrO_2$ faz com que a retração linear tenha início em temperaturas mais elevadas, neste caso, indo de aproximadamente $1317^\circ C$ a $1348^\circ C$, o que retarda o início de densificação.

Pode-se constatar, que a exemplo dos valores obtidos no ensaio dilatométrico com taxas de aquecimento de $5^\circ C/min$ e $10^\circ C/min$, os valores de retração são crescentes à medida que o conteúdo relativo de $3Y-ZrO_2$ aumenta, atingindo maior valor de retração de aproximadamente 11,1%, para a composição com 30% de $3Y-ZrO_2$.

A figura 16(b) apresenta curvas de taxa de retração linear em função da temperatura. Através destas curvas, obtém-se os valores de temperatura na qual ocorre a máxima taxa de retração linear. Pelos valores demonstrados na tabela 11, tem-se uma redução de 55°C na temperatura de máxima taxa de retração linear, valor muito similar ao encontrado para o ensaio de dilatometria com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Nas curvas de taxa de retração em função da temperatura, observa-se a presença de picos pouco definidos para todas as composições. Contudo, a composição Al70-Zr30 apresenta uma curva de inflexão mais acentuada em temperatura próxima de 1465°C.

Ao se aplicar menores taxa de aquecimento durante a sinterização, as peças ficam expostas a maiores tempos de permanência, na faixa de temperatura onde ocorrem os mecanismos operantes nos estágios iniciais e intermediários da sinterização. Nesses estágios, os mecanismos atuantes favorecem a densificação, ao contrário do estágio final, que ocorrem em temperaturas superiores, sendo responsável pelo crescimento de grão.

Os resultados de dilatometria obtidos para compósitos com teores crescentes de 3Y-ZrO₂ indicaram que, para taxas de aquecimento superiores, ocorreu uma maior variação nos valores de retração total e da taxa de densificação. Por essa razão, a taxa de 5°C/min foi selecionada para a sinterização dos compósitos homogêneos e das peças com gradiente de composição química, que discutiremos adiante.

Além da influência da taxa de aquecimento, vale destacar que o aumento da quantidade relativa de 3Y-ZrO₂, de 20% (em peso) para 30% p., foi a que representou maior variação no comportamento dilatométrico. Esse fenômeno pode ser explicado pela ocorrência de percolação da fase de reforço, no caso 3Y-ZrO₂, responsável pela restrição da retração. (BOUVARD; LANGE, 1991).

Figura 16. (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear dos compósitos, em função da temperatura, com taxa de aquecimento de 15°C/min.

Na tabela 11, verifica-se que as temperaturas de início de retração são crescentes com o aumento do teor de 3Y-ZrO₂ e que os valores de retração a 1500°C encontram-se numa faixa maior, entre (8,7% e 11,1%) quando comparado com a taxa de aquecimento de 5°C/min.

Tabela 11. Valores de retração, temperatura de início de retração e temperatura de máxima taxa de retração para as dilatométricas com uma taxa de aquecimento de 15°C/min.

Amostra	Retração a 1500°C (%)	Temperatura de Início de retração (°C)	Temperatura de máxima taxa de retração (°C)
Al ₂ O ₃ -100%	8,0	1296	1495
Al95-Zr5	8,7	1317	1442
Al90-Zr10	8,9	1325	1450
Al85-Zr15	9,0	1332	1425
Al80-Zr20	9,0	1337	1475
Al75-Zr25	9,4	1342	1441
Al70-Zr30	11,1	1348	1420

Analisando-se o efeito da taxa de aquecimento, observa-se que o uso de taxa de 5°C/min apresenta menor diferença nos valores de máxima e mínima retração entre as composições e maior similaridade entre os comportamentos durante a retração das amostras 1500°C, quando comparado com as outras taxas de aquecimento.

Ao comparar os valores de temperatura de início de retração entre a taxa de 5°C com as demais taxas, é possível observar valores levemente inferiores de temperatura de início de retração para todas as composições.

Sun et al (SUN et al., 2008), que estudaram a otimização dos parâmetros de processamento para obtenção de material com gradiente funcional à base de alumina/zircônia, observaram que baixas taxas de resfriamentos, como por exemplo, 4°C/min, impediram a propagação de trincas e fissuras causadas por incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica nos materiais estudados.

Considerando as observações apresentadas pelos autores e a diferença do coeficiente de expansão térmica entre a alumina e zircônia, durante a sinterização, optou-se por utilizar a taxa de 5°C/min para o resfriamento, visto que tensões térmicas residuais podem provocar trincas e delaminações no período inicial do resfriamento.

5.1.2. Densidade das amostras submetidas a dilatométrie

5.1.2.1. Densidade teórica

A partir da densidade teórica da Al₂O₃ (3,96 g/cm³) e da 3Y-ZrO₂ (6,05 g/cm³), foram calculadas as densidades teóricas dos compósitos utilizando a regra das misturas.

Os resultados da densidade teórica são apresentados na tabela 12.

Tabela 12. Densidade teórica dos compósitos Al_2O_3 -3Y-ZrO₂.

Composições	Al_2O_3 (%peso)	3Y-ZrO ₂ (%peso)	Densidade teórica (g/cm ³)
Al95-Zr5	95	5	4.03
Al90-Zr10	90	10	4.10
Al85-Zr15	85	15	4.18
Al80-Zr20	80	20	4.25
Al75-Zr25	75	25	4.33
Al70-Zr30	70	30	4.42

Esses valores foram os empregados para a determinação dos valores de densidade aparente relativa, apresentados a seguir.

5.1.2.2. Densidade a verde

Na tabela 13 são apresentados os resultados da densidade a verde e densidade relativa a verde para os compósitos homogêneos.

Tabela 13. Densidade a verde e densidade relativa a verde dos compósitos homogêneos.

Amostra	Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade relativa a verde (% DT)
Al95-Zr5	2,30±0,02	57,07±0,5
Al90-Zr10	2,47±0,01	60,24±0,2
Al85-Zr15	2,55±0,01	61,00±0,3
Al80-Zr20	2,68±0,02	63,05±0,2
Al75-Zr25	2,75±0,02	63,51±0,3
Al70-Zr30	2,86±0,03	64,70±0,3

Pode-se observar que existe um pequeno ganho na densidade a verde com o aumento relativo dos teores de 3Y-ZrO₂.

Os valores atingidos durante a prensagem proporcionam um nível razoável de empacotamento para se obter peças com densidade apreciáveis após a sinterização, uma vez que estes valores são semelhantes com aqueles obtidos por outros pesquisadores que trabalharam com alumina. Por exemplo, o compósito alumina-zircônia trabalhado por Novak e Beranic (NOVAK; BERANIC, 2005), atingiu valores entre 46-59 %DT, também por colagem de barbotina, contudo, no caso da alumina pura utilizada por Lance, Valdivieso e Goeuriot (LANCE; VALDIVIESO; GOEURIOT, 2004) apresentou valores de densidade a verde entre 45 e 62 %DT, após a colagem por barbotina.

5.1.2.3. Densidade aparente relativa

Uma comparação entre as densidades aparentes obtidas nas amostras sinterizadas no dilatômetro em função do conteúdo de $3Y-ZrO_2$ para a taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ é apresentada na figura 17. Observa-se uma variação da densidade aparente relativa com o aumento do conteúdo de $3Y-ZrO_2$. O decréscimo dos valores de densidade aparente relativa com o aumento do teor de $3Y-ZrO_2$ deve-se ao fato de que a segunda fase, no caso a zircônia apresentar tamanho de partícula inferior a da matriz o que favorece uma densificação diferencial, resultando em formação de poros de maior tamanho. (GERMAN, 1992).

Os resultados apresentados na figura 17 indicam um aumento da taxa de queda da densidade aparente relativa, indicando a proximidade do limiar de percolação, acima do qual a fase dispersa causa uma restrição da densificação do compósito.

As imagens da microestrutura ilustram o início da interação entre as partículas de $3Y-ZrO_2$ presentes na microestrutura para as amostras contendo 25% p. de $3Y-ZrO_2$, fenômeno que se acentua para a composição com adição de 30% p. $3Y-ZrO_2$, como pode ser visualizado na figura 21, página 72, na discussão dos resultados de MEV.

Como mostrado na figura 17, observa-se que amostras sinterizadas no dilatômetro com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ atingiram níveis de densificação inferiores a 94% da densidade teórica, o que significa que estas apresentaram níveis de porosidade que poderiam afetar as propriedades mecânicas dos compósitos.

Por essa razão, optou-se por utilizar a técnica de sinterização em dois estágios para melhorar a densificação e, simultaneamente, evitar o crescimento de grão.

Figura 17. Densidades aparentes relativas das amostras sinterizadas no dilatômetro em função do conteúdo percentual de 3Y-ZrO₂, com taxa de aquecimento a 5°C/min.

5.1.2.4. Difração de raios X

A figura 18 mostra o difratograma das amostras Al95-Zr5, Al90-Zr10, Al85-Zr15, Al80-Zr20, Al75-Zr25 e Al70-Zr30, sinterizadas no dilatômetro.

Figura 18. Difratograma dos compósitos homogêneos para a taxa de aquecimento de 5°C até 1500°C.

5.2. Caracterização dos compósitos homogêneos obtidos pelo método de sinterização convencional

5.2.1. Densidade aparente relativa

Os ensaios de sinterização convencional dos compósitos homogêneos foram realizados em temperaturas de 1300°C, 1400°C e 1500°C, com patamar de 2h e taxa de aquecimento de 5°C/min. Os resultados da densidade aparente relativa (%DT) dos compósitos estão descritos na tabela 14.

Tabela 14. Densidade relativa dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$ à taxa de aquecimento de 5°C/min.

Composição	Densidade relativa (%)		
	Temperatura (1300°C)	Temperatura (1400°C)	Temperatura (1500°C)
Al95-Zr5	72,8±0,1	90,8±0,4	95,7±0,1
Al90-Zr10	72,1±0,1	90,2±0,2	95,5±0,3
Al85-Zr15	71,6±0,2	89,8±0,1	95,2±0,2
Al80-Zr20	71,0±0,2	89,5±0,3	95,0±0,3
Al75-Zr25	70,7±0,3	89,1±0,4	94,7±0,1
Al70-Zr30	70,4±0,2	88,8±0,4	93,8±0,3

Na tabela 14, observa-se que, com o aumento do teor de 3Y-ZrO₂, a densidade varia pouco entre as composições estudadas.

A figura 19 apresenta a evolução dos valores de densidade relativa em função da temperatura de sinterização dos compósitos. Observa-se que a densidade das amostras aumenta rapidamente na faixa de temperatura de sinterização entre 1300°C a 1400°C e amostras com valores expressivos de densidade quando a temperatura de sinterização atinge 1500°C.

O comportamento observado nos compósitos corrobora com o comportamento observado por pesquisadores que trabalharam com compósitos alumina-zircônia (RAO et al, 2003; PULGARIN; ALBANO, 2014). Esses observaram que a densidade dos corpos sinterizados aumenta rapidamente com a temperatura de sinterização entre 1350 e 1400°C e amostras com valores razoáveis de densidade obtidos quando a temperatura de sinterização é aumentada para 1500°C.

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o aumento do teor de zircônia na matriz de alumina requer temperatura mais elevada na sinterização. Desta forma, ao serem sinterizadas na mesma temperatura, espera-se que as peças constituídas por maiores teores de zircônia apresentem maiores valores de densidade relativa dentro da faixa de temperatura estuda (LIU et al., 1998; TUAN et al., 2002).

Figura 19. Variação da densidade aparente relativa em função da temperatura na sinterização sem pressão externa.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na figura 20 são apresentadas as micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente do compósito Al95-Zr5 sinterizado sem aplicação de pressão externa, nas temperaturas de 1300°C, 1400°C e 1500°C, por 2h, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Pode-se observar que para amostras sinterizadas a temperatura de 1300°C, (figura 20(a)) há pouca mudança na microestrutura e início de empescoamento no contato entre as partículas, caracterizando o estágio inicial de densificação. Na temperatura de 1400°C (figura 20(b)) a microestrutura apresenta-se com grãos arredondados, típica de estágio intermediário de sinterização. Na temperatura de 1500°C (figura 20(c)), observa-se uma microestrutura com grãos mais arredondados e pouca porosidade.

A figura 20(c) apresenta uma micrografia do compósito Al95-Zr5 sinterizado a 1500°C, onde é possível observar que pequenos grãos de zircônia estão localizados nos contornos de grão e nas junções triplas dos contornos de grão da alumina, promovendo o ancoramento parcial dos contornos de grão, o que inibe parcialmente o crescimento de grão da alumina. Detecta-se também a distribuição de tamanhos de grão da alumina varia ao longo da microestrutura, o que pode ser associado à distância entre as inclusões de zircônia.

Autores como Casellas, et al. (CASELLAS et al., 1999), Rao, et al. (RAO, P. G. et al., 2003), Pierri, et al. (PIERRI et al., 2005), Bartolomé et al. (BARTOLOMÉ, et al., 2006), Guimarães, et al. (GUIMARÃES et al., 2009) e Exare, et al. (EXARE et al., 2015) utilizaram diferentes teores de zircônia e observaram comportamento semelhante do apresentado na presente pesquisa. Os autores descreveram que as inclusões de zircônia nessas posições promovem o efeito de ancoramento dos contornos de grãos da alumina, inibindo o crescimento de grãos da matriz, o que favorece altas densidades finais, e consequentes aumentos dos valores de resistência a flexão, resistência ao desgaste e tenacidade à fratura.

Figura 20. Imagens obtidas com elétrons secundários (SE) das superfícies polidas do compósito Al95-Zr5 sinterizado por 3h nas temperaturas: (a) 1300°C, (b) 1400°C e imagem detectada com elétrons retroespalhados (BSE) (c) 1500°C.

A tabela 15 apresenta os valores de tamanhos médios dos grãos da Al_3O_2 dos compósitos sinterizados sem emprego de pressão externa, determinado pelo método do intercepto utilizando o software *Image J*.

Tabela 15. Valores de tamanhos médios dos grãos da Al_3O_2 dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$ sinterizados sem emprego de pressão externa.

Temperatura (°C)	1300	1400	1500
Composição	g(μm)	g(μm)	g(μm)
Al95-Zr5	0,60 $\pm$ 0,13	0,72 $\pm$ 0,18	1,25 $\pm$ 0,28
Al90-Zr10	0,59 $\pm$ 0,12	0,71 $\pm$ 0,17	1,16 $\pm$ 0,28
Al85-Zr15	0,57 $\pm$ 0,13	0,70 $\pm$ 0,17	1,07 $\pm$ 0,29
Al80-Zr20	0,55 $\pm$ 0,12	0,69 $\pm$ 0,16	1,03 $\pm$ 0,28
Al75-Zr25	0,53 $\pm$ 0,12	0,68 $\pm$ 0,16	0,99 $\pm$ 0,28
Al70-Zr30	0,50 $\pm$ 0,10	0,63 $\pm$ 0,14	0,96 $\pm$ 0,26

Na figura 21, são mostradas imagens de MEV obtidas com detector de elétrons retroespalhados (BSE) das amostras (a) Al95-Zr5, (b) Al90-Zr10, (c) Al85-Zr15, (d) Al80-Zr20, (e) Al75-Zr25 e (f) Al70-Zr30, sinterizadas a 1500°C por 2 horas, onde observam-se microestruturas homogêneas, em que os grãos de zircônia (regiões claras) estão bem distribuídos na matriz, localizados nos contornos de grão e nos pontos tríplexes da alumina.

Ao se comparar o tamanho de grão da alumina nos compósitos, podemos observar que com o aumento do conteúdo relativo de zircônia, o tamanho de grão da matriz diminui, por exemplo, a amostra Al95-Zr5 tem um tamanho de grão aproximadamente de 1,25 $\pm$ 0,28 μm , enquanto que a amostra Al70-Zr30 tem um tamanho de grão de 0,96 $\pm$ 0,26 μm . Essa redução no tamanho de grão da alumina provavelmente está relacionada com a presença de inclusões de zircônia em quase todas as junções triplas no material Al70-Zr30. Isto é consistente com o encontrado por Lange e Hirlinger (LANGE; HIRLINGER, 1984), que trabalharam com compósitos alumina-zircônia e relataram que um controle eficiente do crescimento de grão da matriz foi obtido quando a maioria das junções dos contornos de grãos da alumina estava preenchida com inclusões de zircônia.

Figura 21. Imagens obtidas com elétrons retroespalhados (BSE) das amostras (a) Al95-Zr5, (b) Al90-Zr10, (c) Al85-Zr15, (d) Al80-Zr20, (e) Al75-Zr25 e (f) Al70-Zr30. As setas indicam a medida linear do diâmetro dos grãos.

A figura 22 apresenta a evolução dos valores de tamanhos dos grãos da alumina em função da temperatura de sinterização dos compósitos. Observa-se que, até a temperatura de 1400°C, o crescimento de grão é pequeno. Entre as temperaturas de 1400°C e 1500°C, há um aumento da taxa de crescimento de grão, em média 56,4%, sendo o maior crescimento de 74,05%, observado na composição Al95-Zr5.

Kern et al (KERN et al., 2015) avaliaram a evolução do tamanho de grão da alumina e zircônia em função da temperatura de sinterização para compósitos a base de alumina-zircônia e observaram que o crescimento de grão acelerado da alumina é influenciado pelo aumento da temperatura de sinterização.

O crescimento de grão é esperado em todas as composições, visto que nesta faixa de temperatura, a sinterização está em seu estágio final e a densificação é sempre acompanhada de crescimento de grão. (KANTERS et al., 2000).

Figura 22. Variação dos tamanhos dos grãos da alumina em função da temperatura na sinterização sem uso de pressão externa.

5.2.3. Dureza Vickers

Na figura 23, apresentam-se os resultados do ensaio de dureza Vickers em função do teor de $3Y-ZrO_2$ para os compósitos homogêneos sinterizados pelo método convencional. Em geral, pode-se observar que com o aumento do teor de $3Y-ZrO_2$, a dureza diminui. Este efeito é esperado, pois ao se adicionar um material com dureza menor, caso da zircônia (~14 GPa), na matriz de alumina (~19 GPa), devem ser obtidos compósitos de durezas com valores intermediários, o que é comprovado nos ensaios realizados. Os resultados de dureza das amostras contendo teores de zircônia de 5% a 15% estão coerentes com o trabalho de Sarkar et al (SARKAR et al., 2007) que estudaram o compósito de alumina-zircônia e encontraram valores variando de 17 GPa a 15 GPa.

Naglieri et al. (NAGLIERI et al., 2013), também estudaram o papel do conteúdo de zircônia sobre a microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos de alumina/zircônia. Eles utilizaram teores de zircônia no intervalo de 5 a 20% vol. e encontraram valores de dureza semelhantes ao apresentado na figura 23.

Figura 23. Dureza Vickers versus teor de 3Y-ZrO₂ dos compósitos homogêneos.

5.3. Compósitos heterogêneos: Materiais com gradiente funcional

5.3.1. Peças sinterizadas por sinterização convencional

A seguir apresentam-se os resultados obtidos nas análises realizadas no MGF1, formado por seis camadas, variando-se as composições das camadas de compósitos alumina/zircônia com diferentes teores proporcionais de cada componente, de uma superfície a outra.

O MGF1 foi sinterizado pelo método de sinterização convencional, em temperatura de 1500°C, com patamar de 2h e taxa de aquecimento de 5°C/min.

5.3.2. Densidade

A densidade aparente foi medida pelo método de imersão baseada no princípio de Archimedes e apresentou valor aproximado de $4,31\text{g/cm}^3$, sendo que a densidade teórica calculada foi de $4,53\text{ g/cm}^3$.

A densidade relativa está apresentada neste trabalho em termos da porcentagem da densidade teórica (DT%) e o valor médio obtido foi de 95,1% DT, o que está coerente com os resultados obtidos para os compósitos monolíticos sinterizados pelo método convencional a 1500°C , figura 19 do item 5.2.1. No entanto, este valor de densidade demonstra que há porosidade nas peças, o que pode comprometer as propriedades mecânicas.

Segundo Maleksaeed, et al (MALEKSAEED, 2008), propriedades como dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura são influenciadas pela densidade, pois os poros internos reduzem a seção resistente e atuam como concentradores de tensão.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem panorâmica da peça MGF1, sinterizada pelo método convencional, feita com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) é apresentada na figura 24. É possível observar o gradiente de composição claramente definido, causado pelo aumento do teor de 3Y-ZrO_2 (fase mais clara) quando se desloca da esquerda para a direita.

Pode-se observar na imagem de MEV da seção transversal, que a microestrutura do MGF apresenta um gradiente de composição ao longo da espessura, mostrando que foi obtida uma boa integração entre as camadas, livres de trincas e delaminações. Isto demonstra que pelo processo de co-prensagem seguido de sinterização, é possível produzir peças com gradiente funcional.

Figura 24. Imagem BSE do MGF, sinterizado pelo método convencional em temperatura de 1500°C .

A figura 25 apresenta micrografias de camadas das amostras sinterizadas a 1500°C por 2h. Pode-se observar que, apesar da presença de alguns aglomerados, a moagem de alta energia foi eficiente para proporcionar boa distribuição da zircônia (regiões mais claras) na matriz alumina (região mais escura). Observa-se que, nas imagens obtidas com detector de elétrons retroespalhados (BSE) das camadas Al90-Zr10 e Al70-Zr30 microestruturas homogêneas, com características semelhantes ao apresentado na seção 5.2.2.

Ao comparar os tamanhos de grão da alumina nas diferentes camadas, detecta-se que, com o aumento da concentração de zircônia, o tamanho de grão da matriz diminui. Por exemplo, na imagem da figura 25(c) Al90-Zr10, a fase correspondente de tamanho de grão é de aproximadamente de $1,14 \pm 0,26 \mu\text{m}$, enquanto que na imagem da figura 25(d), Al70-Zr30, o tamanho de grão é de $0,88 \pm 0,16 \mu\text{m}$.

Figura 25. Imagens obtidas com elétrons retroespalhados (BSE) das camadas do MGF1, (a) Al90-Zr10, (b) Al70-Zr30, (c) Al90-Zr10 e (d) Al70-Zr30.

Na figura 26 é apresentada a curva dos tamanhos médios dos grãos da Al_2O_3 em cada camada e, portanto, em função do conteúdo de 3Y-ZrO_2 . Como mostrado, com o aumento do teor de zircônia o tamanho de grão da alumina tende a diminuir, o que corrobora aos dados apresentados por Biotteau-Deheuvels et al. (BIOTTEAU-DEHEUVELS, 2012).

Figura 26. Variação dos tamanhos médios dos grãos da Al_2O_3 por camada do MGF1.

Na figura 27, são mostradas imagens da superfície de fratura. São observados poros alojados nas junções triplas dos grãos de alumina, o que sugere que a temperatura utilizada não foi suficiente para provocar a densificação, resultando em densidade relativamente baixa do MGF, conforme demonstrado na seção 5.2.1, tabela 14.

Figura 27. Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura (a) camada Al95-Zr5, (b) camada Al85-Zr15. As setas indicam a localização dos poros.

A figura 28 apresenta o resultado de *Line Scan Analysis* do elemento zircônio sobre uma micrografia do MGF1 sinterizada pelo método convencional. A micrografia foi obtida no MEV com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) da amostra polida.

Como mencionado na seção 5.3.2, as partículas brancas da micrografia correspondem a zircônia, enquanto que a matriz (áreas escuras) é composta de alumina. Como observado no espectro, existem alguns picos correspondentes aos pontos onde a faixa onde foi feita a varredura intersecta partículas de ZrO_2 . No entanto, é possível visualizar uma elevação do teor de zircônia da esquerda para a direita, o que é coerente ao projetado, considerando o teor de 3Y- ZrO_2 variando de 5% a 30%, dentro das 6 camadas do MGF.

É importante observar que, a diminuição do teor de Y- ZrO_2 , é graduada ou escalonada, indicando que, durante a sinterização do MGF1, o gradiente projetado foi mantida com sucesso.

Figura 28. *Line Scan Analysis* do MGF1, sinterizado sem aplicação de pressão externa para o elemento zircônio, ao longo da amostra.

5.3.4. Dureza Vickers

Na tabela 16, apresenta-se o resultado da varredura de dureza Vickers do MGF1. Estes valores são referentes a média de 6 medições feitas em cada camada no MGF1, com carga de 2kg durante 15 segundos.

Assim como os resultados obtidos para os compósitos monolíticos, item 5.2.3, observa-se que o valor de microdureza Vickers do MGF da camada contendo de 5% de teor de zircônia foi de $17,9 \pm 0,4$ GPa. Com o aumento do teor de zircônia, ocorre uma redução nos valores de microdureza, sendo que na camada com maior conteúdo de 3Y- ZrO_2 , foi obtido o valor de dureza de aproximadamente $16,9 \pm 0,5$ GPa e um comportamento quase linear ao longo das camadas intermediárias.

Assim, para amostras submetidas ao método de sinterização convencional, a temperatura de 1500°C promove densidade relativa de 95,1% DT, tamanho de grão médio da alumina variando entre 0,88µm a 1,14µm e valores de dureza abaixo do material da matriz (alumina ~19 GPa), porém superiores ao da zircônia (~14 GPa).

Os valores de dureza Vickers obtidos nas camadas do MGF1 variam entre 17-18GPa, semelhantes aos encontrados na literatura (tabela 16). A esse respeito, Meng et al (MENG et al., 2012), declara que valores de dureza para compósitos alumina-zircônia com estrutura micro-nano estão numa faixa entre 14 a 15GPa.

Tabela 16. Comparação com os valores de dureza dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ versus compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$ e MGF1 desse trabalho.

Autor	Teor de 3Y-ZrO_2 (%peso)	Dureza Vickers (GPa)	Dureza Vickers (GPa)	Dureza Vickers (GPa)
Benavente et al., 2014	5	16,4	17,6	17,9
Kern et al., 2015	10	18,6	17,2	17,6
Bartolomé et al., 2006	15	16,0	16,4	17,4
Li Y et al., 2012	20	17,1	16,1	17,2
Sommer et al., 2009	25	17,6	15,7	17,0
Olhero et al., 2009	30	14,7	15,3	16,9
Esse trabalho compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$			↑	↑
Esse trabalho (MGF)				↑

5.3.5. Tenacidade à indentação

A tabela 17 apresenta os resultados da análise de tenacidade à indentação para o MGF sinterizado pelo método de sinterização convencional, sem aplicação de pressão externa. É possível observar uma correlação entre os valores obtidos e o teor de 3Y-ZrO_2 em cada camada, ou seja, a tenacidade à fratura das camadas aumenta à medida em que o teor de zircônia é ampliado.

Como mostrado na tabela 17, os valores de tenacidade à indentação do MGF são similares aos encontrados na literatura.

Tabela17. Comparação com os valores de tenacidade à indentação dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ versus MGF1.

Autor	Conteúdo de ZrO_2 (% peso)	Tenacidade à indentação ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	Tenacidade à indentação ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
Benavente et al., 2014	5	3,3	2,8
Kern et al., 2015	10	4,0	3,1
Bartolomé et al., 2006	15	4,5	3,3
Li Y et al., 2012	20	4,2	3,5
Sommer et al., 2012	24	4,0	3,9
Olhero et al., 2009	30	4,9	4,4
Esse trabalho			↑

Para grande parte de aplicações estruturais, na produção de materiais cerâmicos, busca-se atingir máxima densificação e mínimo crescimento de grão. No entanto, na sinterização convencional, a densificação é sempre acompanhada de crescimento de grão (KANTERS et al., 2000). Assim, é difícil obter compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com elevados valores de densidade sem que ocorra crescimento de grão. (LIU, 1998), (SANKAR, 2007), (BENAVENTE et al., 2014), (EXARE, 2015).

5.4. Sinterização em Dois Estágios (TSS)

Recentemente, uma nova abordagem foi apresentada por Chen e Wang (CHEN e WANG, 2000), na qual o aquecimento é realizado em forno convencional, mas o processo de sinterização é dividido em duas etapas.

A técnica de sinterização em duas etapas, proposta por Chen e Wang (CHEN e WANG, 2000), têm como premissa a obtenção de cerâmicas com tamanho de grãos reduzidos e densas, porque inibe o crescimento acelerado de grãos no estágio final de sinterização. A sinterização consiste em submeter a amostra a um rápido aquecimento até uma temperatura T_1 , para obter uma densidade intermediária, seguido de resfriamento rápido e patamar a uma temperatura mais baixa, T_2 , por um período mais longo que o primeiro patamar, até a completa densificação.

Para o sucesso da sinterização em duas etapas, é primordial a escolha das temperaturas T_1 e T_2 , descritas acima. Caso forem atingidas densidades maiores que um valor crítico na primeira etapa de aquecimento, a densidade de junções triplas diminuem, assim, o efeito do mecanismo de arraste dos pontos triplos é reduzido e o controle de crescimento de grãos é prejudicado no estágio final de sinterização. Em contrapartida, se os valores de

densidade obtidos no primeiro estágio forem menores que um certo valor crítico, não será possível obter altos valores de densificação na segunda etapa de sinterização. (CHEN e WANG, 2000; HESABI, Z. R., 2009).

De acordo com Chen e Wang (CHEN e WANG, 2000), devem ser selecionadas temperaturas que garantam densidades relativas entre 75% e 92% da densidade teórica no primeiro estágio de sinterização.

Com base nas curvas de taxa de retração apresentadas na tabela 9 do item 5.1.1 e figura 19 do item 5.2.1, foi definida a temperatura de sinterização no primeiro estágio T_1 . Pela figura 19, pode-se esperar que ocorra crescimento de grão em temperaturas superiores a 1490°C. Considerando que as condições estabelecidas para sinterização no primeiro estágio afetam o segundo patamar, o crescimento de grãos deve ser evitado no primeiro estágio de sinterização Wang et al. (WANG, et al., 2006). Dessa forma, a temperatura escolhida para o primeiro estágio de sinterização foi de 1450°C.

Além disso, a escolha da temperatura T_2 deve estar em uma faixa de temperatura onde a difusão pelo contorno de grão ou a difusão volumétrica opera enquanto o movimento do contorno de grão é restrito. (MAZAHERI, et al., 2009).

Com base nos resultados da sinterização convencional apresentados na figura 19 do item 5.2.1, que demonstra que até a temperatura de 1400°C o crescimento de grão é pequeno e praticamente constante, foi definida a temperatura de 1350°C para o segundo estágio de sinterização.

A figura 29 apresenta as condições utilizadas na presente pesquisa para a sinterização em dois estágios, segundo a proposta de sinterização em dois estágios de Chen e Wang (CHEN e WANG, 2000).

Figura 29. Representação do perfil temperatura-tempo no processo de sinterização em dois estágios.

5.4.1. Densidade

A tabela 18 apresenta os valores de densidade relativa do MGF2, sinterizado pela técnica de sinterização em dois estágios. O valor médio de 98,1% DT é superior aos resultados obtidos para os compósitos monolíticos, figura 19 do item 5.2.1, também superior à densidade do MGF1 sinterizado pelo método convencional a 1500°C, item 5.3.1.

Este valor de densidade é muito próximo ao obtido por Bodisová e colaboradores (BODISOVÁ et al., 2015), que estudaram o efeito de dopantes como, ZrO_2 e Y_2O_3 e MgO para suprimir o crescimento de grão da alumina na sinterização em dois estágios; eles conseguiram com a inclusão de 250ppm de ZrO_2 amostras quase que totalmente densas (99,6% DT).

Tabela 18. Comparação da densidade relativa dos compósitos Al_2O_3/ZrO_2 versus MGF2.

Autor	Conteúdo de ZrO_2 (% peso)	Densidade Relativa (DT%)
Wang et al., 2009	5	97,5
Chinelatto et al., 2014	5	98,5
Esse trabalho	MGF	98,1

5.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na figura 30, são apresentadas as imagens de MEV obtidas com o detector de elétrons retroespalhados. A figura 30(a), apresenta a sexta camada do MGF2, onde se pode observar a boa dispersão das partículas de ZrO_2 (partículas brancas).

Por outro lado, a figura 30(b) apresenta a região de interface entre as camadas 4 e 5 da amostra de MGF2, em que, apesar da pequena diferença no teor de ZrO_2 (de 20 para 25%), é possível detectar a interface entre as duas camadas.

É interessante observar que embora haja diferença de retração entre a fase dispersa e a matriz na etapa de queima, não são observadas trincas ou delaminações nesta interface.

Figura 30. Micrografias obtidas por MEV no modo BSE amostra MGF2, (a) sexta camada, e (b) interface entre as camadas 4 e 5.

Imagens da superfície de fratura são mostradas na figura 31. Aqui, pode-se observar que o modo de fratura intergranular é dominante, com pequenas frações de fratura transgranular. Segundo Rao e colaboradores (RAO et al., 2003), esse é o tipo de fratura mais comum nos compósitos refinados de alumina-zircônia.

Figura 31. Imagens SE do MEV da amostra MGF2, (a) primeira camada, e (b) sexta camada.

A imagem panorâmica da peça MGF2, sinterizada pela técnica de sinterização em dois estágios, obtidas por meio de detector de elétrons retroespalhados (BSE) é apresentada na figura 32. É possível observar o gradiente claramente definido, causado pelo aumento do conteúdo de Y-TZP (fase branca) quando se desloca da esquerda para a direita.

Semelhante ao que foi apresentado anteriormente no item 5.3.3, figura 24, pode-se observar uma variação marcada nas regiões de transições das diferentes camadas ao longo da peça, representadas pela variação nas composições e a distribuição das fases nos compósitos.

É possível visualizar nas imagens de MEV da seção transversal da peça com gradiente funcional, que a microestrutura possui uma mudança de gradiente de composição ao longo da espessura, mostrando que foi obtida uma boa integração entre as camadas, livres de trincas e sem delaminações em todas as regiões de transição.

Para o MGF2 produzido, poros isolados foram eliminados após a sinterização, indicando densidades relativamente elevadas.

Figura 32. Imagem BSE do MGF, sinterizado pela técnica de sinterização em dois estágios.

A figura 33 apresenta imagens de MEV obtidas com detector de elétrons retroespalhados (BSE) das camadas (a) Al95-Zr5 e (b) Al70-Zr30, do MGF sinterizado pela técnica de sinterização em dois estágios apresentados anteriormente na tabela 16. Pode ser visto por meio das imagens, microestruturas homogêneas, com características semelhantes ao apresentado na seção 5.3.2.

Assim como nos resultados obtidos para o MGF1, observa-se que, com o aumento do teor de Y-TZP o crescimento médio de grão da alumina diminui. Como por exemplo, na imagem da figura 33(a) Al95-Zr5 os valores obtidos estão numa faixa de $0,67 \pm 0,27 \mu\text{m}$, enquanto que na imagem da figura 33(b) Al70-Zr30, os valores são de aproximadamente $0,54 \pm 0,38 \mu\text{m}$.

Figura 33. Imagens obtidas com BSE das camadas do MGF1, (a) Al95-Zr5 e (b) Al70-Zr30.

Tal como mostrado na figura 34, com o aumento do teor de zircônia, o tamanho de grão da Al_2O_3 diminui, o que permite afirmar que a utilização de zircônia estabilizada com ítria, associado à técnica de sinterização em dois estágios é eficiente em suprimir o crescimento acentuado de grão da alumina.

Este resultado corrobora os obtidos por Bodisová e colaboradores (BODISOVÁ et al., 2015), quando estudaram o efeito de dopantes como ZrO_2 e Y_2O_3 e MgO para suprimir o crescimento de grão da alumina na sinterização em dois estágios de compósitos homogêneos; eles observaram que os óxidos de zircônio e ítria são mais eficazes em termos de supressão de crescimento de grãos da alumina.

Figura 34. Variação dos tamanhos médios dos grãos da alumina por camada do MGF2.

A tabela 19 mostra valores de tamanho médio de grãos da alumina dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$, apresentados na literatura.

Tabela 19. Valores de tamanhos médios dos grãos da alumina dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$.

Autor	Conteúdo de ZrO_2 (%peso)	Tamanho médio de grão (nm)
Wang et al., 2009	5	550,0
Chinelatto et al., 2014	5	538,4

5.4.3. Espectroscopia de energia dispersiva

A figura 35 apresenta o resultado do ensaio *Line Scan Analysis* do elemento zircônio sobre uma micrografia do MGF1 sinterizada pelo método convencional. A micrografia foi obtida no MEV com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) da amostra polida.

Como mencionado na seção 5.3.2, as partículas brancas da micrografia correspondem a zircônia, enquanto que a matriz (áreas escuras) é composta de alumina. Como observado no espectro, existem alguns picos correspondentes aos pontos onde a faixa onde foi feita a varredura intersecta partículas de ZrO_2 . No entanto, é possível visualizar uma elevação do teor de zircônia da esquerda para a direita, o que é coerente ao projetado, considerando que o teor de ZrO_2 varia de 5% a 30%, dentro das 6 camadas do MGF2.

É importante observar uma variação mais suave em relação à figura 28 e que o aumento do teor de ZrO_2 , é graduado ou escalonado, o que indica que, durante a sinterização do MGF, o gradiente projetado foi mantido com sucesso.

Figura 35. *Line Scan Analysis* do MGF2 sinterizado pela técnica de sinterização em dois estágios, para o elemento zircônio.

5.4.4. Dureza Vickers

Os valores de dureza Vickers correspondentes a cada camada do MGF2 sinterizado pela técnica de sinterização em dois estágios são apresentados na figura 36. Estes valores são referentes a média de 6 medições feitas em cada camada no MGF2, com carga de 2 kg durante 15 segundos.

Os valores de dureza obtidos nas camadas do MGF2 sinterizado em dois estágios (TSS) são superiores aos encontrados nas camadas do MGF1 sinterizado pelo método convencional sem uso de pressão externa. O mesmo acontece quando comparado com o compósito de alumina-zircônia, que atingiu uma dureza máxima de 18,10 GPa para amostras também sinterizadas por TSS (CHINELATTO, 2014).

Assim como os resultados obtidos para o MGF1, para as camadas contendo de 5% de inclusões de zircônia, há uma pequena redução nos valores de microdureza na camada de 30% e um comportamento quase linear ao longo das camadas intermediárias.

A partir deste resultado, pode-se concluir que, para o método de sinterização utilizado (sinterização em dois estágios) os teores de zircônia utilizados são eficazes para promover peças com níveis de dureza próximos ao do material da matriz (alumina 19 GPa).

Figura 36. Varredura de dureza ao longo do MGF2, sinterizado pela técnica de sinterização em dois estágios.

5.4.5. Tenacidade à indentação

A figura 37 apresenta os resultados da análise de tenacidade à indentação para o MGF2 sinterizado pelo método de sinterização em dois estágios. É possível observar uma correlação entre os valores obtidos e o teor de 3Y-ZrO₂ presente em cada camada. Embora estes resultados sejam para compósitos sinterizados pela técnica de sinterização em dois estágios, observa-se, por exemplo, que para amostras com o mesmo teor de 3Y-ZrO₂ (5%, 10% e 15%p) sinterizadas por microondas, o valor máximo de tenacidade à indentação atingido foi de 6 MPa.m^{1/2} (BENAVENTE, 2014), enquanto que no nosso caso foi obtido valor máximo de 6,9 MPa.m^{1/2}.

Com estes resultados, observamos que os compósitos de alumina-zircônia, sinterizados pela técnica de sinterização em dois estágios, representam uma boa alternativa para fabricação de peças, onde são desejáveis altos valores de dureza e elevada tenacidade à indentação.

Figura 37. Valores de tenacidade à indentação para o MGF2.

A figura 38 mostra a evolução da dureza e tenacidade à indentação versus teor de 3Y-ZrO₂ presente em cada camada do MGF2. Nota-se que a com o aumento do teor de inclusões de 3Y-ZrO₂ a dureza diminui e a tenacidade à indentação atinge valores consideráveis, causado pelo aumento do conteúdo de 3Y-ZrO₂.

Figura 38. Evolução da dureza e tenacidade à indentação, versus teor de 3Y-ZrO₂ nas camadas do MGF2.

Os resultados apresentados neste trabalho contribuíram para comprovar o emprego da técnica de co-prensagem, seguida de sinterização em dois estágios para a obtenção de peças com gradiente funcional, o que auxiliou sobremaneira para contrair conhecimentos científicos relacionados à fabricação de MGF. Portanto, os resultados constituem-se em contribuição para a área de ciência e engenharia de materiais; uma vez que, pelo conhecimento do pesquisador, não são reportados na literatura, resultados relacionados a confecção de material com gradiente funcional sinterizado com o emprego da técnica de sinterização em dois estágios.

Como mostrado na tabela 20, os valores dureza do MGF2, são superiores aos obtidos para os compósitos homogêneos, bem como para o MGF1, sinterizados sem uso de pressão externa.

Tabela 20. Comparação com os valores de dureza dos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-ZrO}_2$ versus MGF1 e MGF2.

Conteúdo de 3Y-ZrO ₂ (% peso)	Dureza Vickers (GPa)	Dureza Vickers (GPa)	Dureza Vickers (GPa)
5	17,6	17,9	18,4
10	17,2	17,6	18,3
15	16,4	17,4	18,0
20	16,1	17,2	17,8
25	15,7	17,0	17,6
30	15,3	16,9	17,5
MGF1
MGF2			

A tabela 21 apresenta os valores de tenacidade à indentação do MGF2, os quais são superiores aos obtidos para o MGF1, sinterizado sem uso de pressão externa.

Tabela 21. Comparação com os valores de tenacidade à indentação do MGF1 e MGF2.

Conteúdo de 3Y-ZrO ₂ (% peso)	Tenacidade à indentação (MPa.m ^{1/2})	Tenacidade à indentação (MPa.m ^{1/2})
5	2,8	4,3
10	3,1	5,1
15	3,3	6,4
20	3,5	7,2
25	3,9	8,3
30	4,4	9,8
MGF1
MGF2		

6. CONCLUSÕES

- A partir dos dados obtidos na dilatometria, observa-se que a diferença máxima de retração entre os compósitos acentua-se entre o compósito com teor de ZrO_2 , (20%p); e o compósito com teor de ZrO_2 , (30%p). Esta diferença não influencia na maximização dos esforços que ocorrem durante a retração.
- Nos compósitos homogêneos, a densidade diminui com o aumento do conteúdo de 3Y- ZrO_2 , visto que a densificação é prejudicada devido a ancoragem da microestrutura exercida pela zircônia na matriz alumina, bem como pelo fenômeno de percolação.
- A co-prensagem, seguida da técnica de sinterização em dois estágios utilizada para obtenção de peças com gradiente funcional, foi eficiente em produzir peças densas, com propriedades mecânicas superiores à alcançada pela sinterização sem uso de pressão externa, na faixa de temperatura entre 1350°C a 1450°C.
- A crescente variação nos teores relativos de zircônia promoveu elevados valores de tenacidade à fratura, quando comparados com a alumina pura.
- Os altos valores de dureza obtidos na amostra sinterizada pela técnica de sinterização em dois estágios (17,5 a 18,4 GPa), superiores aos valores encontrados na literatura, e a tenacidade à fratura variando entre 4,3 a 9,8 $\text{MPa.m}^{1/2}$, conferem a estes materiais potencial de aplicações, quando comparados com outros materiais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a resistência ao desgaste dos MGFs à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Y-ZrO}_2$.
- Utilização de punção ranhurado com o objetivo de aumentar a adesão entre camadas com diferentes composições.
- Realizar ensaios que simulem a usinagem de peças com gradiente funcional estudadas.
- Estudar propriedades físicas dos materiais com gradiente funcional, como condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica.
- Avaliar a mudança no modo de fratura em relação ao dano causado por choque térmico.
- Estudar MGFs com camada intermediária de maior e menor espessura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AI, Y. et al. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{n})/\text{ZrO}_2$ dental ceramics prepared by two-step microwave sintering. **Materials and Design**, v. 65, p. 1021-1027, 2015.

ABOUDI, J. et al. Higher-order theory for functionally graded materials. **Composites: Part B**, v. 30, p. 777-832, 1999.

ACCHAR, W.; SEGADÃES, A. M. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide, **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 27, p. 427-430, 2009.

ÁLVAREZ, M. R. et al. Structural and Textural Study on $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 1201-1210, 1998.

ALBERO, J. L. A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. **Cerâmica Industrial**, v.5, p. 23-28, 2000.

ANDREIUOLO, R. et al. A zircônia na Odontologia Restauradora, **Rev. bras. Odontolog.**, v. 68, n. 1, p. 49-53, 2011.

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

ASGHARZADEH SHIRAZI, H.; AYATOLLAHI, M. R. Biomechanical analysis of functionally graded biomaterial disc in terms of motion and stress distribution in lumbar spine. **International Journal of Engineering Science**, v. 84 p. 62-78, 2014.

AZHAR, A. Z. A. et al. The effects of MgO addition on microstructure, mechanical properties and wear performance of zirconia-toughened alumina cutting inserts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497 p. 316-320, 2010.

BAHR, H.-A. et al. Cracks in functionally graded materials. **Materials Science and Engineering**, A362, p. 2-16, 2003.

BARINOV, S. M. and KRASULIN, Y. L. Subcritical crack growth in brittle materials in microcracking conditions. **Strength of Materials**, v. 14, n.9, p. 1256-1261, 1982.

BARTOLOMÉ, J. F. et al. Percolative mechanism of sliding wear in alumina/zirconia composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 2619-2625, 2006.

BASU, B. et al. $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites with tailored toughness. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 372, p. 278-284, 2004.

BEITOLLAHI, A. et al. Synthesis and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nanocomposite powder by sucrose process. **Journal Mater. Sci: Mater Electron**, v. 21, p. 130-136, 2010.

BENAVENTE, R. et al. Mechanical properties and microstructural evolution of

alumina–zircônia nanocomposites by microwave sintering. **Ceramics International**, v. 40, p. 11291-11297, 2014.

BERANIC, S. et al. The Preparation and Properties of Functionally Graded Alumina/Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) Ceramics for Biomedical Applications. **Key Engineering Materials**, v. 290, p. 348-352, 2005.

BHOSALE, S. B. et al. Effect of process parameters on MRR, TWR and surface topography in ultrasonic machining of alumina–zirconia ceramic composite. **Ceramics International**, v. 40, p. 12831-12836, 2014.

BIALAS, A. et al. Catalytic combustion of toluene over copper oxide deposited on two types of yttria-stabilized zirconia. **Catalysis Today**, v. 257, p. 144-149, 2015.

BIOTTEAU-DEHEUVELS, K. et al. Effect of Ca-, Mg- and Si-doping on microstructures of alumina–zirconia composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2711-2721, 2012.

BODISOVÁ, K. et al. Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, p. 330-332, 2007.

BODISOVÁ, K. et al. Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering. **Ceramics International**, v. 41, p. 11975–11983, 2015.

BOUVARD, D.; LANGE, F. F. Relation between percolation and particle coordination in binary powder mixtures. **Acta metal. mater**, vol. 39, n°12, p. 3083-3090, 1991.

BRINKSMEIER, E. et al. Residual Stresses - Measurement and Causes in Machining Processes. **Annals of the CIRP**, v. 31, p. 491-510, 1982.

BUENO, S. et al. Processing of alumina-coated tetragonal zirconia materials and their response to sliding wear. **Ceramics International**, v. 36, p. 1545-1552, 2010.

CANNON, W. R. Transformation Toughened Ceramics. **Structural Ceramics**, p. 195, 1989.

CAO, X. Q. et al. Ceramic materials for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1-10, 2004.

CARBONE, T. Aluminas para Ind. Cer. **Cerâmica**, v. 32, n. 203, p. 309-314, 1986.

CASELLAS, D., et al. Fracture toughness of zirconia-alumina composites. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 17, p. 11-20, 1999.

CASELLAS, D., et al. Fracture toughness of zirconia and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143-144, p. 148-152, 2003.

CASELLAS, D., et al. Microstructural coarsening of zirconia-toughened alumina composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 7, p. 1958-1963, 2005.

CALAMBÁS PULGARIN, H. L.; ALBANO, M. P. Sintering, microstructure and hardness of different alumina-zirconia composites. **Ceramics International**, v. 40, p. 5289-5298, 2014.

CANEVALORO JUNIOR, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Editora Artliber Ltda, 2004.

CARNEIRO, M. B. et al. Desenvolvimento de ferramenta de corte em gradação funcional com seis camadas. **7º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO**, 2013, Penedo, RJ, Brasil.

CAVE, H. M., et al. Development of a model for high precursor conversion efficiency pulsed-pressure chemical vapor deposition (PP-CVD) processing. **Chemical Engineering Journal**, n. 135, p. 120-128, 2008.

CHEN, I.-W.; WANG, X.-H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **NATURE**, v. 404, p. 168-171, 2000.

CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? / **Biomaterials**, v. 27, p. 535-543, 2006.

CHIANG, Y. -M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1997.

CHINELATTO, A.S.A. et al. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina-zirconia nanocomposites. **Ceramics International**, v. 40, p. 14669-14676, 2014.

CHRASKA, T. et al. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zircônia. **Materials Science and Engineering**, A286, p. 169-178, 2000.

CHU, C. et al. Structure optimization and properties of hydroxyapatite-Ti symmetrical functionally graded biomaterial. **Materials Science and Engineering**, A316, p. 205-210, 2001.

COHEN, J. B., et al. Phase equilibria in some zircônia systems: Science and thecnology of zircônia. **The American Ceramic Society**, v. 3, p. 25, 1981.

COMBE, E. et al. Microwave sintering of Ge-doped In₂O₃ thermoelectric ceramics prepared by slip casting process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 145–151, 2015.

COSTA OLIVEIRA, F. A. ; Cruz Fernandes. J. Mechanical and thermal behaviour of cordierite–zirconia composites. **Ceramics International**, v. 28, p. 79-91, 2002.

DAGUANO, J. K. M. F., et al. O Compósito ZrO₂-Al₂O₃ para Aplicação como Implante Odontológico. **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, p. 455-462, 2006.

DAO, M. et al. A micromechanical study of residual stresses in functionally graded materials. **Acta Materialia**, v. 45, p. 3265-3276, 1997.

De AZA, A.H. et al. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. **Biomaterials**, v. 23, p. 937-945, 2002.

DENRY, I.; KELLY, R. State of art of ZrO_2 for dental applications. **Dent Mater**, v.24 p.299-307, 2008.

EVANS, A. G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, p.187-206, 1990.

EXARE, C. et al. Structural evolution of ZTA composites during synthesis and processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 1273-1283, 2015.

FANG, Y. et al. Design and fabrication of laminated-graded zirconia self-lubricating composites. **Materials & Design**, v. 49, p. 421-425, 2013.

FATHI, M. H.; KHARAZIHA, M. Two-step sintering of dense, nanostructural forsterite. **Materials Letters**, v. 63, p.1455-1458, 2009.

GERMAN, R. M. **Sintering: theory and practice**. New York. John Wiley & Sons, p. 550, 1996.

GHOSH, A. Correlation of Electrical Conductivity with Microstructure in 3Y-TZP System: From Nano to Submicrometer Grain Size Range. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91, p. 3768-3770, 2008.

GITZEN, W.H. **Alumina as a ceramic material**. American Ceramic Society, Columbus, Ohio: American Ceramic Society, p. 253, 1970.

GUIMARÃES, F. T. A. et al. Correlation between microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 nanocomposites. **Ceramics International**, v. 35, p. 741-745, 2009.

GUYOT, P. et al. Hot pressing and spark plasma sintering of alumina: Discussion about an analytical modelling used for sintering mechanism determination. **Scripta Materialia**, v. 84-85, p. 35-38, 2014.

HAHN, H. et al. Sintering characteristics of nanocrystalline TiO_2 . **Journal Mater. Res.**, v. 5, n. 3, p. 609-614, 1990.

HANNINK, R. H. J. et al. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 461-487, 2000.

HATTORI, M. et al. Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia. **Journal of Power Sources**, v. 126, p. 23-27, 2004.

HE, Z. et al. Fabrication and characteristics of alumina-iron functionally graded materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, p. 815-818, 2009.

HESABI, Z. R. et al. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. **Journal of the European Cermaic Society**. v. 29, p. 1371-1377, 2009.

HIRANO, M. et al. Fabrication, electrical conductivity and mechanical properties of Sc_2O_3 -doped tetragonal zirconia ceramics. **Sol. State Ionics**, v. 111, p. 161-169, 1998.

HSU, Y.-W. et al. Mechanism of lower activation energy for tetragonal ZrO_2 crystallite growth in the 3 mol% yttria partially stabilized zirconia (3Y-PSZ) precursor powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 82-87, 2013.

HVIZDOS, P. et al. Mechanical and thermal shock behavior of an alumina/zirconia functionally graded material prepared by electrophoretic deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1365-1371, 2007.

ISOBE, T. et al. Pore size control of Al_2O_3 ceramics using two-step sintering. **Ceramics International**, v. 38, p. 787-793, 2012.

JAMALI, H. et al. Comparasion of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. **Ceramics International**, v. 38, p. 6705-6712, 2012.

JANSEN, S. R. et al. Effects of Grain Size and Ceria Addition on Ageing Behaviour and Tribological Properties of Y-TZP Ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 557-563, 1998.

SONG, J. et al. The effect of an alumina counterface on friction reduction of $\text{CuO}/3\text{Y-TZP}$ composite at room temperature. **Wear**, v. 274-275, p.75-83, 2012.

KANG, S.-J. L. "Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure", 1st Edition, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005.

KANTERS, J. et al. Effect of initial grain size on sintering trajectories. **Acta Mater**, v. 48, p. 1239-1246, 2000.

KAWASAKI, A.; WATANABE, R. Concept and P/M Fabrication of Functionally Graded Materials. **Ceramics International**, v. 23, p.73-83, 1997.

KERN, F.; PALMERO, P. Microstructure and mechanical properties of alumina 5 vol% zirconia nanocomposites prepared by powder coating and powder mixing routes. **Ceramics International**, v. 39, p. 673-682, 2013.

KERN, F. et al. Processing of alumina-zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance. **Ceramics International**, v. 41, p. 889-898, 2015.

KIEBACK, B. et al. Processing techniques for functionally graded materials. **Materials Science and Engineering**, A362, p. 81-105, 2003.

KIM, H. J. et al. Fabrication of functionally graded bio materials by nano composite deposition system. **Virtual and rapid manufacturing: Advanced research in virtual and prototyping**. London: Taylor & Francis group, 2008.

KRUMDIECK, S. P. et al. Expansion transport regime in pulsed-pressure chemical vapor deposition. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 6121-6128, 2007.

KURTZ, S. M. et al. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 31,

p. 107-116, 2014.

LANCE, D. et al. Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina. **Journal of the Eur. Cer. Society**, v. 24, n. 9, p. 2749-2761, 2004.

LANGE, F. F., HIRLINGER, M. M. Hindrance of grain growth in Al_2O_3 by ZrO_2 inclusion. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, P.164-168, 1984.

LEON, C. A. et al. Pulsed electric current sintering of Cu matrix composites reinforced with plain and coated alumina powders. **Powder Technology**, v. 252, p. 1-7, 2014.

LI, B. et al. Oxidation behavior and mechanical properties degradation of hot-pressed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrB}_2/\text{ZrO}_2$ ceramic composites. **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 27, p. 747-753, 2009.

LI, J.; YE, Y. Densification and Grain Growth of Al_2O_3 Nanoceramics During Pressureless Sintering. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, p. 139-143, 2006.

LIU, G. J. et al. Processing and Mechanical Behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Nanocomposites. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 2, p. 281-288, 1998.

Li, Y. et al. Improving the surface hardness of zirconia toughened (ZTA) composites by surface treatment with a boehmite gel. **Ceramics International**, v. 38, p. 2889-2892, 2012.

MACA, K. et al. Sintering densification curve: A practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data. **Science of Sintering**, v. 40, n. 2, p. 117-122, 2008.

MAGNANI, G. et al. Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method. **Cer. Inter.**, v. 40, p.1759-1763, 2014.

MALEKSAEEDI, S. et al. In situ vibration enhanced pressure slip casting of submicrometer alumina powders. **Journal of the Eur. Cer. Soc.**, v. 28, p. 3059-3064, 2008.

MAMIVAND, M. et al. Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia. **Acta Materialia**, v. 61, p. 5223-5235, 2013.

MAMOTT, G. T. et al. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journal of Material Science**, v. 26, p. 4054-4061, 1991.

MANDAL, N. et al. Optimization of flank wear using Zirconia Toughened Alumina (ZTA) cutting tool: Taguchi method and Regression analysis. **Measurement**, v. 44, p. 2149-2155, 2011.

MARKOVIC, S. et al. Electrical properties of barium titanate stannate functionally graded materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 1427-1435, 2010.

MAZAHERI, M. et al. Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation. **Scripta Materialia**, v. 59, p. 139-142, 2008.

MAZAHERI, M. et al. Two-step sintering of nanocrystalline 8Y2O3 stabilized ZrO_2

synthesized by glycine nitrate process. **Ceramics International**, v. 35, p. 13-20, 2009.

MAZAHARI, M. et al. Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth. **Ceramics International**, v. 35, p. 685-691, 2009.

MENG, F. et al. Densification and mechanical properties of fine-grained $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composites consolidated by spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 512, p. 63- 67, 2012.

MICHÁLEK, M. et al. Comparison of aqueous and non-aqueous tape casting of fully stabilized ZrO_2 suspensions. **Powder Technology**, v. 274, p. 276-283, 2015.

MOON, R. J. et al. R-curve behavior in alumina-zirconia composites with repeating graded layers. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 69, p. 1647-1665, 2002.

MORAES, C. C. S. B. M., **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias**. 258p. Tese (Doutorado) Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

MOTT, M.; EVANS, J.R.G. Zirconia/alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing. **Materials Science and Engineering**, A271, p. 344-352, 1999.

MUCHTAR, A.; LIN, L. C. Indentaion fracture toughness of high purity submicron alumina. **Acta mater.**, v. 46, n. 5, p. 1683-1690, 1998.

NAGA, S. M. et al. Effect of the preparation route on the mechanical properties of Yttria–Ceria doped Tetragonal Zirconia/Alumina composites. **Ceramics International**, v. 39, p. 1835-1840, 2013

NAGLIERI, V. et al. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties. **Materials**, v. 6, p. 2090-2102, 2013.

NONO, M.C.A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Ce-TZP)**. 140f. Tese (Doutorado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial, São José dos Campos, SP, 1990.

NOVAK, S.; BERANIC, S. Densification of Step-Graded $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composites. **Materials Science Forum**, v. 492-493, p. 207-212, 2005.

OLHERO, S. M. et al. Aqueous Colloidal Processing of ZTA Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 9-16, 2009.

O, Y. T. et al. Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina. **Materials Science and Engineering**, A374, p. 191-194, 2004.

PIERRI, J. J., et al. Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando a produção de nanocompósitos de ZrO_2 em matriz da Al_2O_3 . **Cerâmica**, v. 51, p. 8-12, 2005.

PICONI, C. ; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial/**Biomaterials**, v. 20, p. 1-25, 1999.

POPA, M. et al. Thermal residual stress gradients in an alumina–zirconia composite obtained by electrophoretic deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 553-558, 2006.

POUCHLY, V. et al. Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 2275-2283, 2013.

POURNADERI, S. et al. Fabrication of Al/Al₂O₃ composites by in-situ powder metallurgy (IPM). **Powder Technology**, v. 229, p. 276-284, 2012.

PROMDEJ, C. et al. Effect of hot isostatically pressed sintering on microstructure of translucent alumina compact. **Current Applied Physics**, v. 9, p. 960-966, 2009.

PULGARIN, H. L.; ALBANO, M. P. Three different alumina-zirconia composites: Sintering, micro-structure and mechanical properties. **Materials Science & Engineering**, A639, p. 136-144, 2015.

QU, H.; ZHU, S. Two step hot pressing sinter. of dense fine grained WC–Al₂O₃ composites. **Ceramics International**, v. 39, p. 5415-5425, 2013.

QUACH, D. V. et al. Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering. **Acta Materialia**, v. 58, p. 5022-5030, 2010.

RAFFERTY, et al. Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic. **Ceramics International**, v. 34, p. 15-21, 2008.

RAO, P. G.; et al. Preparation and mechanical properties of Al₂O₃-15%wt.%ZrO₂ composites. **Scripta Materialia**, v. 48, p. 437-441, 2003.

RAZAVI HESABI, Z. et al. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. **Journal of the Eur. Cer. Soc.**, v. 29, p. 1371-1377, 2009.

REED, J. S.; LEJUS, A. –M. Affect of grinding and polishing on near-surface phase transformations in zirconia. **Materials Research Bulletin**, v. 12, p. 949-954, 1977.

RICE, R.W. Review Ceramic tensile strength-grain size relations: grain sizes, slopes, and branch intersections. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 1673-1692, 1997.

RINCÓN et al. Tape casting of alumina/zirconia suspensions containing graphene oxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 1819-1827, 2014.

RITTIDECH, A.; SUEKWAMSUE, N. Influence of yttria additives on structural, microstructural and mechanical properties of alumina-zirconia composites prepared by two-stage sintering. **Ceramics International**, v. 41, p. S123-S126, 2015.

ROBERT KELLY, J. ; ISABELLE DENRY, B. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. **Dental Materials**, v. 24, p. 289-298, 2008.

ROY, R. S. et al. Improved sliding wear-resistance of alumina with sub-micron grain size: A comparison with coarser grained material. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4737-4743, 2007.

- ROUALDES, O. In vitro and in vivo evaluation of an alumina–zirconia composite for arthroplasty applications. **Biomaterials**, v. 31, p. 2043-2054, 2010.
- SANCHEZ HERENCIA, A. J. Materiales cerámicos con función gradiente. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio**, v. 35, p. 247-256, 1996.
- SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J. et al. Electrical transport properties in zirconia/alumina functionally graded materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20 p. 1611-1620, 2000.
- SANTANACH, J. G. et al. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth. **Acta Materialia**, v. 59, p. 1400-1408, 2011.
- SARKAR, D. et al. Preparation and characterization of an Al_2O_3 - ZrO_2 nanocomposites, Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture. **Composites**, v. 38, p. 124-131, 2006.
- SARKAR, D. et al. Influence of ZrO_2 on the thermo-mechanical response of nano-ZTA. **Ceramics International**, v. 33, p. 255-261, 2007.
- SCHAFFNER, S.; ANEZIRIS, C. G. Pressure slip casting of coarse grain oxide ceramics. **Ceramics International**, v. 38, p. 417-422, 2012.
- SCHWARZ, S.; GUILLON, O. Two step sintering of cubic yttria stabilized zirconia using Field Assisted Sintering Technique/Spark Plasma Sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 637-641, 2013.
- SHI, Y. et al. Toughening of hot-pressed ZrSiO ceramics by addition of 4 Y-TZP. **Materials Letters**, v. 35 p. 161-165, 1998.
- SHISHKOVSKY, I. V. Synthesis of functional gradient parts via RP methods. **Rapid Prototyping Journal**, v. 7, n. 4, p. 207-211. 2001.
- SILVA, M. V. et al. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão, **Cerâmica**, v. 60, p. 323-331, 2014.
- SINTON, C. W. **Raw materials for glass and ceramics: sources, processes, and quality control**. John Wiley & Sons Inc, 2006.
- SKOVGAARD, M. et al. Effect of microscale shear stresses on the martensitic phase transformation of nanocrystalline tetragonal zirconia powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, p. 2749-2755, 2010.
- SOMMER, F. et al. Mechanical properties of zirconia toughened alumina with 10–24 vol.% 1Y-TZP reinforcement. **Journal of the European Ceramic Society**, v.32, p. 4177–4184, 2012.

SOYAMA, J. et al. The effect of zirconium addition on sintering behaviour, microstructure and creep resistance of the powder metallurgy processed alloy Ti–45Al–5Nb–0.2B–0.2C. **Materials and Design**, v. 84, p. 87-94, 2015.

ŠTEFANIC, G. et al. The influence of thermal treatment on the phase development of ZrO₂–NiO precursors. **Journal of Molecular Structure**, v. 834-836, p. 435-444, 2007.

STEVENS, R. An introduction to zircônia: Zirconia and zircônia ceramics. [S.L.], 2nd ed Twickenham: Magnesiumelektrum, 1986.

SUBBARAO, E. C. Zirconia – An overview. Science and Technology of Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 3, p. 1, 1981.

SZUTKOWSKA, M. Fracture resistance behavior of alumina–zirconia composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 153 -154, p. 868-874, 2004.

TARTAJ, J.; TARTAJ, P. Two-Stage Sintering of Nanosize Pure Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. S103-S106, 2009.

TEIXEIRA, L. H. P. et al. Sinterização e propriedades mecânicas do compósito Y-TZP/Al₂O₃. **Cerâmica**, v. 53, p. 227-233, 2007.

TRAVITZKY, N. A. et al. Microwave sintering and mechanical properties of Y-TZP/20 wt.% Al₂O₃ composites. **Materials Science and Engineering**, v. A286, p. 225-229, 2000.

TUAN, W. H. et al. Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2827-2833, 2002.

TUAN, W. –H. et al. Critical zirconia amount to enhance the strength of alumina. **Ceramics International**, v. 34, p. 2129-2135, 2008.

VALLÉE, A. et al. Alumina–zirconia composites functionalized with laminin-1 and laminin-5 for dentistry: Effect of protein adsorption on cellular response. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 114, p. 284-293, 2014.

X. ZHANG; H. ZHANG. Optimal design of functionally graded foam material under impact loading. **Int. Journal of Mechanical Sciences**, v. 68 p. 199-211, 2013.

YANG, H. et al. Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO₂ nanopowders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, p. 474-478, 2008.

YOSHIMURA, H. N. et al. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO–Y₂O₃–CaO. **Cerâmica**, v. 53, p. 116-132, 2007.

WANG, C.-H. et al. Phase transformation and nanocrystallite growth behavior of 2 mol% yttria-partially stabilized zirconia (2Y-PSZ) powders. **Ceramics International**, v. 39, p. 5165-5174, 2013.

WANG, C.-J. et al., Two-step sintering of fine alumina–zirconia ceramics. **Ceramics International**, v. 35, p. 1467-1472, 2009.

WANG, F. et al. Thermal wave scattering in functionally graded materials containing a spherical inclusion. **Thermochimica Acta**, v. 600, p. 116-123, 2015.

WANG, J. STEVENS, R. Review Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 3421-3440, 1989.

WANG, X. -H et al. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 431-437, 2006.

WANG, X. -H. et al. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, II: $BaTiO_3$ and Ni–Cu–Zn Ferrite. **J. Am. Ceramics Society**, v. 89, p. 438-443, 2006.

WEIBEL, A. et al. Hot pressing of nanocrystalline TiO_2 (anatase) ceramics with controlled microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2641-2646, 2007.

WEIGELT, C. et al. Effect of minor titanium additions on the phase composition of TRIP steel/magnesia partially stabilised zirconia composite materials. **Ceramics International**, v. 41, p. 2328-2335, 2015.

WITHERS, P. J.; BHADESHIA, H. K. D. H. Residual stress Part 1 – Measurement techniques. **Materials Science and Technology**. Leeds: Maney Publishing, v. 17, p. 355-365, 2001.

WU, Z.-K. et al. Low temperature degradation of Al_2O_3 -doped 3Y-TZP sintered at various temperatures. **Ceramics International**, v. 39, p.7199-7204, 2013.

ZHANG, Z. et al. Synthesis and characterization of dense and fine nickel ferrite ceramics through two-step sintering. **Ceramics International**, v. 38 p. 3343-3350, 2012.

ZHU, J. et al. Fabrication of ZrO_2 –NiCr functionally graded material by powder metallurgy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, p. 130-135, 2001.