

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIAS – UNACET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**FLÁVIA DAGOSTIM MINATTO**

**COMPÓSITO CERÂMICO MULTICAMADA ALUMINA/LZSA:  
ESTUDO DAS COMPOSIÇÕES DAS CAMADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Coorientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Junior

**CRICIÚMA  
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M663c Minatto, Flávia Dagostim.

Compósito cerâmico multicamada alumina/LZSA : estudo das composições das camadas / Flávia Dagostim Minatto; orientador: Oscar Rubem Klegues Montedo, – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2015.

107 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2015.

1. Compósitos de matriz cerâmica. 2. Compósitos cerâmicos multicamada. 3. Colagem de folhas cerâmicas. 4. Alumina. 5. Vitrocerâmico. 6. Tensões residuais. I. Título.

CDD. 22<sup>a</sup> ed. 666.3

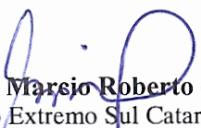
Flávia Dagostim Minatto

Compósito cerâmico multicamada alumina/LZSA: Estudo das composições das camadas.

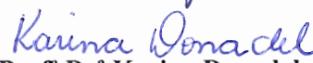
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 27 de fevereiro de 2015.

**Banca Examinadora:**

  
**Prof. Dr. Marcelo Roberto da Rocha**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Elídio Angioletto**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Karina Donadel**  
Centro Universitário Barriga-Verde - UNIBAVE



A meus pais, Devino e Estéla, e  
meus irmãos, Davi e Rúbia.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus que permitiu que eu concluísse mais esta etapa na vida.

Agradeço a meus pais, Devino e Estela, pelo apoio e disponibilidade em me auxiliar sempre que necessário, e a meus caros irmãos, Davi e Rúbia, pela amizade e apoio incondicionais.

Agradeço aos colegas e amigos de laboratório, que tornaram este período de mestrado mais divertido: Pâmela, Kétlin, Edivelton, Lisandro, Nayadie e Cristian. Em especial, agradeço Elizandra Alexandre, que muito me auxiliou neste projeto, pela convivência e pela paciência.

Ao orientador, professor Oscar Rubem Klegues Montedo, agradeço a dedicação e os ensinamentos durante estes dois anos de mestrado. Agradeço também ao professor Agenor de Noni Junior, meu co-orientador, por estar sempre disponível a esclarecer as dúvidas surgidas neste período.

Recebem também minha gratidão os membros do IDT/I-Parque Mateus Milanez e Augusto Wanderlind, que muito auxiliaram e socorreram quando precisei.

Agradeço à empresa Archroma, que gentilmente forneceu o indispensável aditivo utilizado na confecção das folhas cerâmicas de frita LZSA.

Agradeço a empresa Zschimmer & Schwarz, em especial a Jorge Henrique Macarini, que me forneceu alguns dos aditivos essenciais utilizados no desenvolvimento do trabalho, além de orientações quanto a sua correta utilização.

Agradeço também a empresa Khemeia Indústria Química AS, pelo fornecimento do dispersante utilizado.



“[...] Escrever livros é um trabalho sem fim, e muito estudo cansa o corpo.”

Eclesiastes 12,12



## RESUMO

Compósitos de matriz cerâmica têm sido desenvolvidos nas últimas décadas como um meio eficiente de melhoramento da tenacidade à fratura de materiais cerâmicos. Neste cenário, os compósitos cerâmicos multicamada se destacam por seu relativo baixo custo e facilidade de obtenção. Estes compósitos são confeccionados com camadas alternadas de dois materiais cerâmicos, gerando interfaces fracas ou fortes, e têm como mecanismo de tenacificação o desvio de trajetória de trincas em propagação camada após camada no compósito, gerando fratura por etapas. No presente trabalho, foram estudadas composições a base de alumina e de vitrocerâmico LZSA para compor as camadas a fim de obter compósito multicamada com interfaces fortes. Assim, foi esperado obter tensões residuais compressivas nas camadas finas a base de LZSA intercaladas às camadas a base de  $Al_2O_3$ , sob leve tensão residual de tração. As composições foram definidas por planejamento experimental fatorial, gerando corpos de prova por prensagem os quais foram sinterizadas e caracterizados quanto ao coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade. Estas caracterizações levaram à seleção de três composições (percentuais em massa) a base de alumina (CA1: 100%  $Al_2O_3$ ; CA2: 90%  $Al_2O_3$  e 10%  $ZrO_2$ ; CA-PC: 90%  $Al_2O_3$ , 5%  $ZrO_2$  e 5%  $SiC_{whiskers}$ ) e três composições a base de frita LZSA (CF6: 70% LZSA, 10%  $Al_2O_3$  e 20%  $SiC_{whiskers}$ ; CF8: 50% LZSA, 10%  $Al_2O_3$ , 20%  $TiO_2$  e 20%  $SiC_{whiskers}$ ). Estas composições estavam, teoricamente, hábeis a gerar tensões residuais de compressão nas camadas a base de LZSA (até -32,35 MPa) e de tração nas camadas a base de  $Al_2O_3$  (mínimo de 0,27 MPa). Técnica de colagem de folha cerâmica foi empregada para produzir folhas das composições selecionadas, utilizando quantidades de ligantes e plastificantes indicadas na literatura. Percentual de dispersante (poliacrilato de amônia) foi determinada através de ensaio de tempo de escoamento, chegando à quantidade de 0,5% (em massa) do dispersante para as suspensões das composições de alumina e 1,0% para as suspensões das composições de frita LZSA. As folhas foram então preparadas, com aplicação manual, utilizando um binil. Foram obtidas folhas cerâmicas homogêneas, flexíveis e com resistência a verde suficiente para o manuseio. A espessura das folhas das composições de alumina variou de 130 a 210  $\mu m$  e as folhas das composições de frita LZSA entre 180 e 230  $\mu m$ .

**Palavras-chave:** Compósito cerâmico multicamada. Tensões residuais. Suspensão cerâmica. Colagem de folha cerâmica.



## ABSTRACT

Ceramic matrix composites have been developed in recent decades as an efficient way of improving the ceramic materials toughness. In this scenario, multilayered ceramic composites has highlighted by their relatively low cost and easy production. These composites are made by stacked layers of two different ceramic materials, joined by weak or strong interfaces, and present as toughening mechanism the crack path deviation layer by layer in the composite, providing a step like fracture. In present work, compositions have been studied based on alumina and glass ceramic LZSA to compose the layers in order to obtain multilayer composite with strong interfaces. Thus, it was expected to obtain compressive residual stresses in thin layers LZSA-based interspersed with layers of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based were expected to obtain on a low residual tensile stress. The compositions were defined by factorial design, generating specimens by pressing which were sintered. Coefficient of thermal expansion and modulus of elasticity of specimens were determined. Results were used to select three compositions  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based (CA1: 100 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; CA2: 90 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 10 wt%  $\text{ZrO}_2$ ; CA-PC: 90 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 wt%  $\text{ZrO}_2$  e 5 wt%  $\text{SiC}_{\text{whiskers}}$ ) and three LZSA-based composition (CF6: 70 wt% LZSA, 10 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 20 wt%  $\text{SiC}_{\text{whiskers}}$ ; CF8: 50 wt% LZSA, 10 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20 wt%  $\text{TiO}_2$  e 20 wt%  $\text{SiC}_{\text{whiskers}}$ ). Using a mathematical approach, such compositions would be able to generate residual compressive stress in the LZSA based layers (up to -32.35 MPa) and tensile stress on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  based layers (at least 0.27 MPa). Ceramic sheets were prepared by tape casting for these selected compositions, using amounts of binders and plasticizers listed in the literature. The amount of dispersant (ammonium polyacrylate) was determined by flow time test, reaching the amount of 0.5 wt% of the dispersant for the alumina based slurries and 1.0 wt% for the LZSA based slurries. The sheets were then prepared with manual application using a doctor blade. Homogenous, flexible and enough strength green ceramic sheets were obtained. The alumina based sheets thickness ranges between 130 and 210  $\mu\text{m}$ , and frit LZSA based sheets between 180 and 230  $\mu\text{m}$ .

**Key-words:** Multilayer ceramic composites. Residual stresses. Slurry. Tape casting.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classificação de alguns tipos de compósitos. ....	32
Figura 2 – Mecanismos de tenacificação em compósitos: (a) deflexão de trinca em propagação; (b) formação de ponte entre faces da trinca por reforço fibroso; e (c) extração de fibra. ....	33
Figura 3 – Curva típica carga-deslocamento do compósito laminado entalhado $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ , comparado ao material monolítico. ....	35
Figura 4 – (a) Amostra fraturada no teste de tenacidade, mostrando a delaminação na camada intermediária (interface fraca). (b) representação esquemática da propagação da trinca. ....	36
Figura 5 – Micrografia ao MEV da estrutura lamelar de primeira e segunda ordem de (a) concha de <i>Strombus gigas</i> e (b) corpo de prova produzido pela técnica SHELL. ....	37
Figura 6 – (a) Deflexão e (b) bifurcação de uma trinca em crescimento ao atingir a camada sob compressão residual, em compósito baseado no sistema alumina/zircônia. ....	42
Figura 7 – Trincas produzidas por indentação Vickers com carga de 29,4 N em um compósito multicamada a base de alumina e zircônia na camada sob tensão residual de (a) compressão e de (b) tração. ....	43
Figura 8 – Algoritmo de projeto de compósito multicamada com tensões residuais. ....	46
Figura 9 – Folha cerâmica verde produzida via técnica de colagem ( <i>tape casting</i> ). ....	51
Figura 10 – Processo de produção de folhas cerâmicas pela técnica de colagem ( <i>tape casting</i> ). ....	52
Figura 11 – (A) Esquematização da obtenção das fitas cerâmicas por laminação de pós e (B) fitas de $\text{B}_4\text{C}$ - 30 % SiC (em massa) e de $\text{B}_4\text{C}$ obtidas pelo emprego da técnica. ....	53
Figura 12 – Processo de empilhamento sequencial de camadas para obtenção do CCM. ....	54
Figura 13 – Esquema do recobrimento de fitas cerâmicas verdes e empilhamento para formar o compósito multicamada. ....	56
Figura 14 – Diagrama do processo de deposição eletroforética. ....	61
Figura 15 – Microestrutura da interface alumina/zircônia em compósito multicamada feito por deposição eletroforética em (a) baixa e (b) alta ampliação. ....	62
Figura 16 – Micrografia eletrônica dos whiskers de carbeto de silício (SI-TUFF™ SC-050 Silicon Carbide Microfiber). ....	65



Figura 17 – Montagem da caixa com as peças de composições a base de frita LZSA para queima.....	72
Figura 18 – Papel alumínio pronto para a colagem (a) e aplicação da suspensão sobre o papel alumínio, deslizando o binil com as laterais apoiadas na fita adesiva.....	77
Figura 19 – Geometrias propostas indicando as espessuras das camadas. ....	79
Figura 20 – DRX mostrando o comportamento amorfo da frita LZSA.	81
Figura 21 – ATD/TG da frita precursora do vitrocerâmico LZSA.....	82
Figura 22 – Ensaio de amolecimento em dilatômetro ótico, indicando as temperaturas de sinterização, amolecimento, esfera, meia esfera e fusão da frita LZSA. ....	82
Figura 23 – Ensaio de dilatométrica ótica das composições de frita selecionadas para as camadas de compressão até a fusão. ....	86
Figura 24 – Ensaio de sinterização em dilatômetro ótico das composições de alumina selecionadas para as camadas de tração. ....	86
Figura 25 – Comportamento de sinterização das composições de alumina feitas com folhas cerâmicas das composições selecionadas, com temperatura máxima de 1600 °C e patamar de 10 h.....	88
Figura 26 – Tempo de escoamento das suspensões de alumina das três composições selecionadas de acordo com o percentual de dispersante adicionado. ....	92
Figura 27 – Tempo de escoamento das suspensões de frita LZSA das três composições selecionadas de acordo com o percentual de dispersante adicionado. ....	92
Figura 28 – Folhas de alumina das três composições escolhidas. Da esquerda para a direita: CA1, CA-PC e CA2. ....	93
Figura 29 – Folhas da composição de frita LZSA CF8.....	94



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de camadas de tração/compressão em compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fortes.....	40
Tabela 2 – Exemplos de solventes e aditivos orgânicos utilizados na técnica de colagem de folhas cerâmicas em sistemas não aquosos.....	50
Tabela 3 – Composição química da frita LZSA utilizada. ....	63
Tabela 4 – Características químicas da zircônia utilizada.....	64
Tabela 5 – Características físicas da zircônia utilizada.....	64
Tabela 6 – Características do carbetto de silício utilizado, conforme ficha técnica do produto. ....	65
Tabela 7 – Fatores e níveis envolvidos no planejamento fatorial $2^3$ para as composições a base de frita LZSA.....	67
Tabela 8 – Estrutura do planejamento fatorial $2^3$ com três pontos centrais para a camada de compressão (a base de frita LZSA).....	67
Tabela 9 – Fatores e níveis envolvidos no planejamento fatorial $2^2$ para as composições a base de alumina. ....	68
Tabela 10 – Estrutura do planejamento fatorial $2^2$ com três pontos centrais para a camada de tração. ....	68
Tabela 11 – Composições adotadas das suspensões para técnica de colagem de folha cerâmica. ....	75
Tabela 12 – Geometrias propostas para os compósitos multicamada. ..	78
Tabela 13 – Propriedade térmicas e mecânicas das composições a base de alumina (sinterizadas a 1600 °C por 7 h). ....	84
Tabela 14 – Propriedades térmicas e mecânicas das composições a base de frita LZSA sinterizadas a 770 °C (CF1 a CF4) ou 900 °C (CF5 a CF11), com resfriamento controlado.....	84
Tabela 15 – Tensões residuais teóricas para as diversas combinações possíveis entre as combinações de camadas alumina/frita LZSA. Em destaque as combinações com potencialidade de originar as tensões adequadas. ....	89
Tabela 16 – Densidade das suspensões de frita e alumina. ....	91



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCM	Compósito Cerâmico Multicamada
LZSA	$\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
SHELL	<i>Sequential Hierarchical Engineered Layer Lamination</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
ATZ	Alumina/ Zircônia Tetragonal
AMZ	Alumina/Zircônia Monoclínica
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
MEK	Metil Etil Cetona
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
PEG	Polietilenoglicol
CMC	Carboximetilcelulose
ATD	Análise Térmica Diferencial
DRX	Difratometria de Raios X
PVA	Polivinilálcool
TG	Termogravimetria
LDCM	Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
PET	Polietileno tereftalato
CA	Composição de Alumina
CF	Composição de Frita
PC	Ponto Central
E	Módulo de Elasticidade
$K_{IC}$	Tenacidade à Fratura Modo 1
$\alpha$	Coefficiente de expansão térmica linear
$\rho$	Densidade
$\sigma$	Tensão (mecânica)



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>29</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	29
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>31</b>
3.1 COMPÓSITOS CERÂMICOS MULTICAMADA .....	31
<b>3.1.1 Compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fracas</b> ...	<b>34</b>
3.1.1.1 CCMs biomiméticos.....	36
3.1.1.2 Composição da interface fraca .....	38
<b>3.1.2 Compósitos cerâmicos multicamadas com interfaces fortes</b> ...	<b>39</b>
3.1.2.1 Modo de fratura.....	42
3.1.2.2 Projeto e cálculo das tensões residuais teóricas .....	45
3.1.2.3 Confiabilidade e resistência limiar .....	47
3.2 PRINCIPAIS FORMAS DE OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS MULTICAMADA .....	48
<b>3.2.1 Compósitos cerâmicos multicamada produzidos por empilhamento de folhas cerâmicas</b> .....	<b>49</b>
3.2.1.1 Produção das folhas cerâmicas.....	49
3.2.1.1.1 <i>Técnica de colagem de folhas cerâmicas</i> .....	49
3.2.1.1.2 <i>Técnica de laminação de pós</i> .....	52
3.2.1.2 Conformação e sinterização .....	54
<b>3.2.2 Compósitos cerâmicos multicamada obtidos pela formação de camadas <i>in situ</i></b> .....	<b>57</b>
3.2.2.1 Colagem sequencial de suspensão.....	57
3.2.2.2 Centrifugação sequencial .....	59
3.2.2.3 Deposição eletroforética.....	60
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>63</b>
4.1 MATERIAIS .....	63
<b>4.1.1 Pós cerâmicos</b> .....	<b>63</b>
4.1.1.1 Frita precursora do vitrocerâmico LZSA .....	63
4.1.1.2 Alumina.....	64
4.1.1.3 Zircônia .....	64
4.1.1.4 Whiskers de carbetto de silício.....	64
4.1.1.5 Dióxido de titânio.....	66
<b>4.1.2 Aditivos orgânicos</b> .....	<b>66</b>
4.2 PLANEJAMENTO DAS COMPOSIÇÕES .....	66
4.3 METODOLOGIA .....	68
<b>4.3.1 Preparação da frita LZSA</b> .....	<b>68</b>
<b>4.3.2 Preparação dos corpos de prova das composições propostas</b> .....	<b>69</b>



4.3.2.1	Corpos de prova das composições à base de alumina .....	69
4.3.2.2	Corpos de prova das composições à base frita LZSA .....	70
4.3.2.3	Determinação dos parâmetros de queima .....	70
4.3.2.4	Queima dos corpos de prova prensados .....	71
4.3.2.5	Caracterização das composições .....	72
<b>4.3.4</b>	<b>Obtenção das folhas para compósitos cerâmicos multicamada .....</b>	<b>73</b>
4.3.4.1	Produção das folhas cerâmicas.....	73
4.3.4.1.1	<i>Preparação das suspensões para colagem de folha cerâmica</i> .....	74
4.3.4.1.2	<i>Colagem das folhas cerâmicas</i> .....	76
4.3.4.2	Montagem proposta dos CCMs.....	78
4.2.4.3	Queima dos CCMs .....	79
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>81</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA FRITA LZSA .....	81
5.2	SELEÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PARA AS CAMADAS DO COMPÓSITO.....	83
<b>5.2.1</b>	<b>Caracterização das amostras monolíticas .....</b>	<b>83</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Tensões residuais teóricas.....</b>	<b>85</b>
5.2.2.1	Temperatura de acoplamento e temperatura de sinterização .....	85
5.2.2.2	Cálculo das tensões .....	88
5.3	OBTENÇÃO DAS FOLHAS CERÂMICAS .....	91
<b>5.3.1</b>	<b>Suspensões cerâmicas.....</b>	<b>91</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Folhas cerâmicas obtidas .....</b>	<b>93</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>95</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos encontram diversas aplicações por suas propriedades de alta rigidez, resistência mecânica, resistência ao desgaste, resistência química e habilidade de suportar elevada temperatura. Além disso, sua elevada dureza, baixa densidade e boa resistência à compressão, relativamente aos metais, tornam materiais cerâmicos e compósitos cerâmicos atrativos para o uso em sistemas de blindagem. No entanto, sua inerente fragilidade, baixas tenacidade e confiabilidade ainda restringem seu uso (ORLOVSKAYA et al., 2005a).

Compósitos de matriz cerâmica tem se mostrado como uma boa opção no que se refere ao aumento da tenacidade, comparado ao material monolítico. Neste meio, os compósitos cerâmicos multicamada destacam-se por seu menor custo de fabricação e mais fácil processamento quando comparado aos compósitos reforçados com fibras, por exemplo (CLEGG et al., 1990).

Os Compósitos Cerâmicos Multicamada (CCMs) são formados pelo empilhamento alternado de camadas de dois materiais distintos, insolúveis entre si, de forma simétrica, ou seja, a camada de base deve ser igual, em composição e espessura, à camada do topo. Assim, o número total de camadas sempre será ímpar (ORLOVSKAYA et al., 2006) e pode variar desde compósitos ensanduichados (três camadas) até projetos com dezenas de camadas empilhadas. De forma geral, estes compósitos são formados por camadas mais espessas, denominadas muitas vezes como a “matriz” e por camadas mais finas, as quais fornecem o mecanismo de tenacificação. Os CCMs podem ser divididos em dois grupos ao avaliar-se o mecanismo de tenacificação envolvido: CCMs com interfaces fracas e CCMs com interfaces fortes. No primeiro, efeitos como delaminação e desvios de trinca por deflexão estão envolvidos, resultantes de uma menor resistência da camada mais fina em relação à “matriz”. No segundo, deflexão e bifurcação de trincas são observados, devido à presença de tensões compressivas nas camadas finas, que provocam o desvio de uma trinca em propagação.

Em ambos os casos, as camadas componentes do compósito devem ser rigorosamente selecionadas, de modo a se obter o produto final com as características desejadas. No caso específico dos CCMs com interfaces fortes, a escolha de composições para as camadas que sejam capazes de originar as tensões residuais é uma etapa de extrema importância, bem como a definição de suas espessuras, de modo a se maximizar as tensões de compressão (benéficas) e minimizar as tensões de tração (que podem gerar defeitos quando elevadas). Avaliações de

características como módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica são indispensáveis nesta etapa.

CCMs podem ser fabricados por diferentes processos, como empilhamento de folhas cerâmicas produzidas por *tape casting* ou laminação de pós, ou com as camadas formadas *in situ*, por *slip casting*, centrifugação ou deposição eletroforética sequencial, entre outros. A escolha do processo adotado dependerá das características dos materiais empregados e geometria proposta para o compósito. A técnica de *tape casting* (colagem de folhas cerâmicas) é uma das mais conhecidas, sendo bastante utilizada por sua versatilidade no emprego de diversas composições e bom acabamento nas peças produzidas.

Desta forma, no presente trabalho, foram exploradas as características mais marcantes dos compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fracas ou fortes, como composições e propriedades mecânicas bem como as formas de processamento e suas peculiaridades. A metodologia empregada visou à obtenção das características adequadas para as camadas para um possível compósito multicamada com características aprimoradas de tenacidade à fratura a partir da inserção de camadas com tensões compressivas, utilizando-se alumina como “matriz” e vitrocerâmico do sistema  $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA) como intercamada. Técnica de colagem de folhas cerâmicas foi empregada na obtenção de folhas de composições avaliadas que demonstraram potencial de utilização em compósitos cerâmicos multicamada.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar composições a base de alumina e de frita LZSA que apresentem potencialidade de geração de tensões residuais em compósito cerâmico multicamada.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente estudo tem como objetivos específicos:

- Definir, por meio de planejamento fatorial, composições para as camadas de tração (alumina) e compressão (frita LZSA) e escolher as que mais se adequem segundo critérios estabelecidos por equacionamento apresentado;
- Produzir folhas cerâmicas das composições selecionadas via técnica de colagem de suspensão;
- Estudar as características de sinterização das camadas componentes, a fim de definir as condições de queima para o compósito.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo proporciona uma revisão acerca do tema referente aos compósitos cerâmicos multicamada. A fundamentação está dividida em duas seções principais: a primeira visa à explanação sobre as características mecânicas dos compósitos cerâmicos multicamada, e a segunda apresenta as principais formas de processamento para obtenção destes compósitos.

#### 3.1 COMPÓSITOS CERÂMICOS MULTICAMADA

Antes de apresentar os compósitos cerâmicos multicamada, uma breve descrição acerca de materiais compósitos, especialmente compósitos de matriz cerâmica, faz-se necessária.

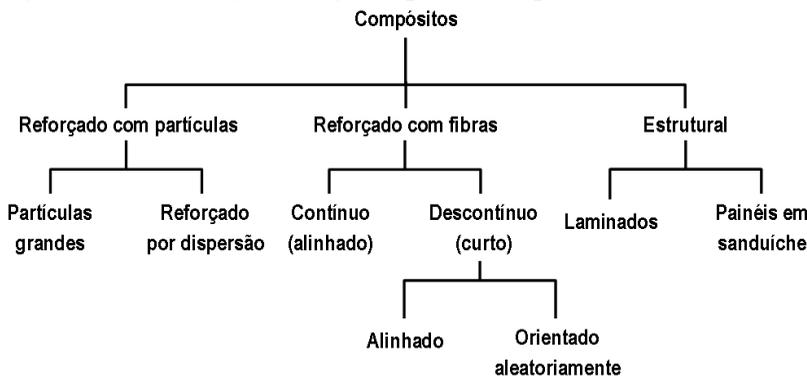
Materiais compósitos são formados por uma combinação de dois ou mais constituintes cuja forma e composição química são distintas (CALLISTER, 2008; SMITH; HASHEMI, 2012) e que sejam essencialmente insolúveis entre si (SMITH; HASHEMI, 2012). De forma geral, quaisquer materiais multifásicos que exibam as propriedades proporcionais de ambas fases constituintes podem ser consideradas compósitos (CALLISTER, 2008), podendo-se assim obter o compósito com propriedades melhoradas em relação aos constituintes isolados (SMITH; HASHEMI, 2012). Madeira e ossos são exemplos de compósitos que ocorrem na natureza, assim como alguns aços e materiais cerâmicos formam diferentes fases de forma natural, gerando materiais multifásicos. No contexto da engenharia de materiais, no entanto, compósitos são definidos como materiais multifásicos manufaturados, não sendo, por conseguinte, considerados compósitos aqueles nos quais as fases distintas ocorram ou então sejam formadas naturalmente. Uma interface definida entre as fases é também um requisito de material compósito (CALLISTER, 2008).

Na formação de compósitos para aplicação em diversas áreas de engenharia, diferentes combinações entre polímeros, cerâmicos e metais são possíveis. Também são numerosas as formas como estes compósitos podem ser estruturados. De forma geral, compósitos podem ser divididos de acordo com o tipo de reforço empregado, conforme a classificação apresentada na Figura 1.

No que se refere aos compósitos de matriz cerâmica, seu desenvolvimento nas últimas décadas tem proporcionado melhoria significativa nos quesitos resistência mecânica e tenacidade à fratura, quando comparados a esses materiais na ausência do reforço. Os

compósitos de matriz cerâmica mais comuns são reforçados com fibras contínuas, fibras descontínuas (*whiskers* ou agulhas) e partículas. A incorporação destes reforços em uma matriz cerâmica têm potencial de elevar sua tenacidade à fratura entre cerca de 6 a 20 MPa.m<sup>1/2</sup>. As interações entre as trincas que avançam pela matriz cerâmica e as fibras ou whiskers presentes na matriz são responsáveis pelas melhorias observadas nas características de fratura destes compósitos (CALLISTER, 2008). Whiskers de SiC, por exemplo, quando adicionados a uma matriz de alumina, à razão de 20% (em volume), podem elevar sua tenacidade à fratura de 4,5 para 8,5 MPa.m<sup>1/2</sup> (SMITH; HASHEMI, 2012).

Figura 1 – Classificação de alguns tipos de compósitos.



Fonte: Callister (p. 424, 2008).

De acordo com Smith e Hashemi (2012), três mecanismos principais podem estar envolvidos no melhoramento da tenacidade à fratura em compósitos de matriz cerâmica, pela interação da trinca com os reforços:

- *Deflexão de trinca*: mudança na direção de propagação da trinca ao encontrar o reforço (Figura 2a). Sucessivas deflexões fazem com que a trinca percorra um caminho sinuoso e uma maior tensão é necessária para sua propagação.

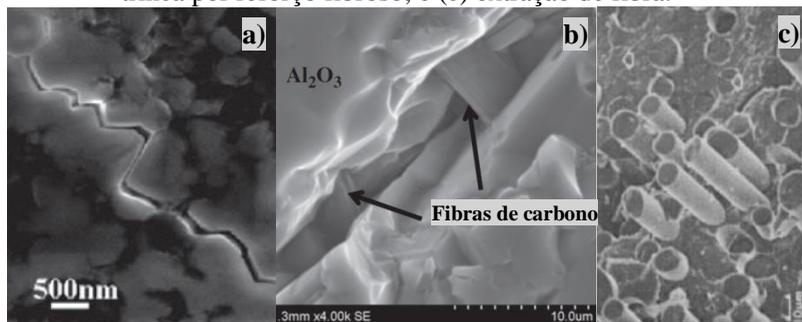
- *Formação de ponte no interior da fenda*: fibras e whiskers são capazes de formar pontes, como pode ser visto na Figura 2b, entre as faces de uma trinca. Esta conexão entre as faces eleva a tensão necessária para a propagação da trinca.

- *Extração de fibras*: o atrito entre as fibras ou whiskers com a matriz exige aplicação de tensão elevada para que sejam removidas

(Figura 2c) da matriz e a trinca se propague. Boa ligação na interface entre reforço e matriz é necessária neste caso para que este fenômeno contribua com o aumento da tenacidade do compósito.

Compósitos que contam com a utilização de partículas de zircônia parcialmente estabilizada no interior de uma matriz cerâmica, tipicamente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou mesmo  $\text{ZrO}_2$ , proporciona também aumento de tenacidade à fratura. É o chamado aumento da tenacidade por transformação. A estabilização parcial da zircônia, utilizando como estabilizadores  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CeO}$ , permite a conservação da fase tetragonal metaestável nas condições ambientes, em vez da fase monoclinica, que é estável nestas condições. No momento em que uma trinca propaga-se através do compósito, as partículas metaestáveis de zircônia sofrem transformação para a fase monoclinica estável pela ação da tensão aplicada. O volume da partícula sofre ligeiro aumento com a transformação da fase, gerando tensão compressiva nas superfícies próximas às extremidades da trinca, mantendo-a fechada. Desta forma, a propagação da trinca é detida (CALLISTER, 2008).

Figura 2 – Mecanismos de tenacificação em compósitos: (a) deflexão de trinca em propagação; (b) formação de ponte entre faces da trinca por reforço fibroso; e (c) extração de fibra.



Fonte: (a) Thomson et al. (2012, p. 627); (b) Cao et al. (2013, p. 7041); (c) Evans e Marshall (1989, p. 2569).

Compósitos Cerâmicos Multicamada (CCMs) utilizam também destes fenômenos já conhecidos de tenacificação. Estes são formados por camadas alternadas de materiais cerâmicos, empilhados de forma simétrica, ou seja, as faces externas devem ser iguais, portanto, o número de camadas é ímpar (ORLOVSKAYA et al., 2005a). Há duas categorias principais para estes compósitos: CCMs com interfaces fracas

e CCMs com interfaces fortes. No caso do compósito com interfaces fracas, o mecanismo de deflexão da trinca, por delaminação das camadas, é o principal mecanismo. Com as interfaces fortes, combinações adequadas de composições e espessura das camadas alternadas provocam o surgimento de tensões elevadas de compressão em finas camadas, que constituem o principal mecanismo de tenacificação, pela retenção de trincas e desvio de sua trajetória. Outros mecanismos podem ainda estar envolvidos, uma vez que as camadas individuais, por sua vez, podem ser formadas tanto por materiais monolíticos como por materiais compósitos, em geral reforçados por partículas ou por *whiskers*.

Nas seções a seguir apresenta-se uma explanação acerca de compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fracas e compósitos cerâmicos com interfaces fortes, suas características mecânicas e estruturais, bem como as principais formas de processamento e de caracterização.

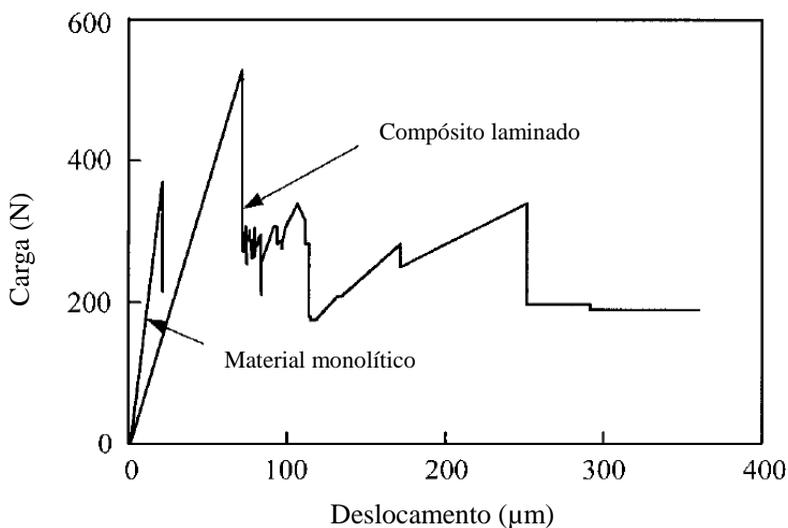
### **3.1.1 Compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fracas**

A utilização de interfaces fracas no interior de compósitos de matriz cerâmica é um conceito já utilizado há décadas em compósitos reforçados com fibras. As interfaces fracas provocam delaminação e deflexão de trincas em propagação na direção perpendicular ao alinhamento das fibras em tais compósitos. Tendo este fenômeno por inspiração, e levando em conta a dificuldade e altos custos de produção de compósitos de matriz cerâmica reforçados com fibras, Clegg et al. (1990) introduziram uma nova forma de se obter estas mesmas interfaces fracas, de forma simples e menos dispendiosa: um compósito cerâmico multicamada com interfaces fracas. Neste trabalho, eles produziram finas folhas de carbetto de silício por laminação, estas folhas foram então recobertas com carbono (para produzir as interfaces fracas), empilhadas, prensadas e sinterizadas. Como resultado, obteve-se uma cerâmica com tenacidade à fratura cerca de quatro vezes superior ao carbetto de silício monolítico e trabalho de fratura até cem vezes superior.

A inserção de interfaces fracas intercalando camadas de cerâmica rígidas causa uma mudança no comportamento de fratura da cerâmica, podendo torná-la uma fratura não catastrófica, diferentemente do que normalmente ocorre com cerâmicas monolíticas (WANG et al., 2002). Isso é possível devido às mudanças de trajetória da trinca em propagação ao encontrar a interface fraca. A diferença no modo de

fratura entre uma cerâmica monolítica típica e um compósito laminado pode ser claramente observada na Figura 3. Percebe-se, no caso do material monolítico, um único pico de queda de carga, correspondente à fratura, catastrófica, da cerâmica. Em contrapartida, o compósito laminado, durante a fratura, apresenta uma sequência de picos de queda de carga, correspondente a fratura etapa por etapa, das camadas presentes (CLEGG et al., 1990; WANG et al., 2002). Este comportamento indica fratura não catastrófica (TOMASZEWSKI et al., 2007).

Figura 3 – Curva típica carga-deslocamento do compósito laminado entalhado  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ , comparado ao material monolítico.

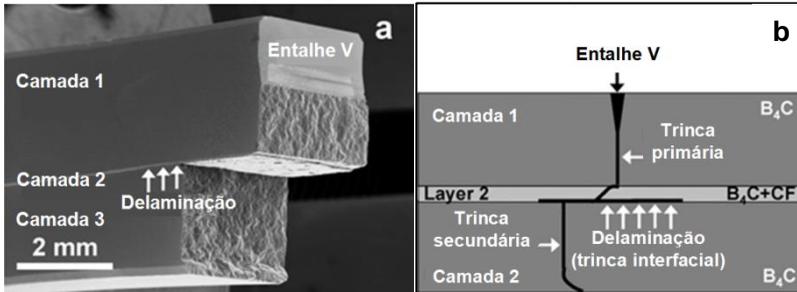


Fonte: Wang et al. (2002, p. 2458).

O efeito de fratura por etapas, camada após camada, é também apresentado por Lugovy et al. (2011), que estudaram o efeito de interfaces fracas em compósitos de três camadas à base de carvão de boro. A intercamada, composta por 70% em peso de nanofibras de carbono e carvão de boro, apresentou delaminação, isto é, um descolamento da camada na propagação da trinca, causando seu desvio. A Figura 4 representa este fenômeno. Neste compósito, as camadas externas (espessas) tiveram tensão de tração residual de 11,3 MPa,

enquanto que a intercamada (fina) teve 455,7 MPa de tensão residual de compressão.

Figura 4 – (a) Amostra fraturada no teste de tenacidade, mostrando a delaminação na camada intermediária (interface fraca). (b) representação esquemática da propagação da trinca.



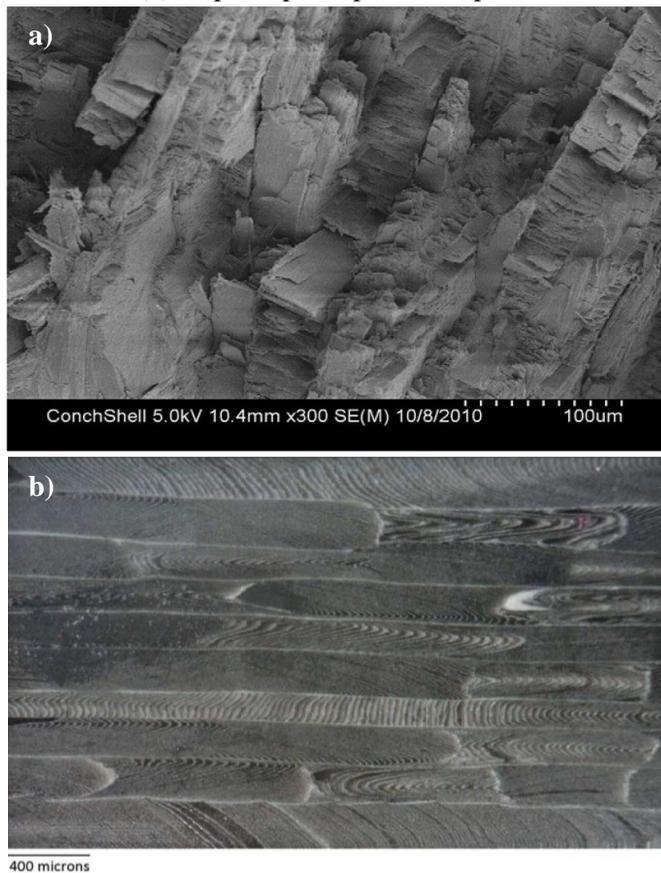
Fonte: Lugovy et al. (2011, p. 2260).

### 3.1.1.1 CCMs biomiméticos

Muitos trabalhos desenvolvidos que envolvam o uso de interfaces fracas para promover a tenacificação da cerâmica tem sua inspiração em biomateriais (BOUVILLE et al., 2014; CLEGG, 1992; KARAMBELAS; SANTHANAM; WING, 2013; LI et al., 2008; MUNCH et al., 2008; WANG et al., 2002; WEI et al., 2011), especialmente em conchas de moluscos, por sua estrutura formada basicamente por camadas de material cerâmicos intercaladas por finíssimas camadas de material proteico.

A reprodução de biomateriais como proposta para tenacificação de cerâmicas para uso estrutural é encontrada desde trabalhos simples, incorporando finas camadas fracas em uma cerâmica rígida, como ocorre nos sistemas SiC/C (CLEGG et al., 1990), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN (KOVAR; THOULESS; HALLORAN, 1998; LI et al., 2008), ZrB<sub>2</sub>-SiC/BN (WEI et al., 2011), até projetos de elevada complexidade, como a técnica SHELL (*Sequential Hierarchical Engineered Layer Lamination*), que busca reproduzir a microestrutura hierárquica das camadas componentes de concha de *Strombus gigas* (KARAMBELAS; SANTHANAM; WING, 2013), ou a microestrutura tipo “tijolo e argamassa” da madrepérola (BOUVILLE et al., 2014). Em todos estes casos, a estrutura é formada somente por componentes cerâmicos, diferentemente do que ocorre na natureza.

Figura 5 – Micrografia ao MEV da estrutura lamelar de primeira e segunda ordem de (a) concha de *Strombus gigas* e (b) corpo de prova produzido pela técnica SHELL.



Fonte: Karambelas, Santhanam e Wing (2013, p. 1316-1321).

Estes projetos biomiméticos apresentam bons potenciais de tenacificação e de ganho de resistência nas cerâmicas, além de aumento da confiabilidade destes materiais, quesitos de grande importância quando se trata de uso estrutural destes. Karambelas, Santhanam e Wing (2013) com a técnica SHELL, conseguiram reproduzir a geometria, embora não exatamente na mesma escala, e a microestrutura hierárquica multicamada lamelar característica da concha do molusco *Strombus gigas*, utilizando-se de nitreto de silício e como fase rígida e nitreto de

boro para compor as interfaces fracas. Foram obtidos resultados promissores de tolerância ao dano, que excederam em muito referente ao nitreto de silício monolítico, e o compósito foi praticamente imune aos danos causados por indentações quase estáticas com carga de até 50 kg. A Figura 5 apresenta a estrutura da concha natural do molusco *Strombus gigas* bem como a estrutura obtida no estudo relatado, através da técnica SHELL.

Bouville et al. (2014), em um projeto com inspiração na microestrutura no nácar (madrepérola), conseguiram um material com uma combinação de alta resistência a flexão (470 Mpa), dureza (290 GPa) e tenacidade ( $22 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), com características que se mantiveram inclusive em altas temperaturas (600 °C), em compósito formado por plaquetas de alumina alinhadas, unidas por fase vítrea e nanopartículas de alumina. De acordo com Bouville et al. (2014), este resultado é muito promissor, uma vez que em geral resistência e tenacidade são mutuamente exclusivas no material cerâmico.

### 3.1.1.2 Composição da interface fraca

A escolha do material para compor a interface fraca em um compósito multicamada é uma etapa fundamental (WANG et al., 2002). De forma geral, a camada matriz, mais espessa e densa, é a responsável pela resistência mecânica do compósito, enquanto que as interfaces fracas (camadas intermediárias, mais finas) determinam a tenacidade e o trabalho de fratura. Desta forma, para se obter bons resultados de resistência mecânica, tenacidade e trabalho de fratura, as camadas espessas devem apresentar boa resistência mecânica, enquanto que a camada interfacial deve apresentar baixa resistência à fratura, suficiente porém para manter a integridade do compósito durante sua utilização. Esta menor resistência em relação à camada “matriz” é que permite a ocorrência de fenômenos como a delaminação (descolamento) e deflexão quando uma trinca em crescimento atinge a interface, que é mais evidenciada quanto menor for a resistência interfacial (KOVAR; THOULESS; HALLORAN, 1998; WANG et al., 2002).

Materiais como grafite (CLEGG et al. 1990; WEI; ZHANG; LI, 2014; ZHANG; TELLE; UEBEL, 2014), nitreto de boro (KOVAR; THOULESS; HALLARON, 1998; LI et al., 2008; WANG et al., 2002; ZAN et al., 2004) e compostos de titânio como carbetos, diboretos e nitretos (GRIGORIEV et al., 2006; ZHANG; YUE; WATANABE, 1999) são frequentemente citados para compor as interfaces fracas. Por apresentarem temperatura de fusão, em geral, muito elevada, estes

materiais não óxidos ao serem submetidos ao processo de sinterização juntamente com o componente da matriz do compósito (camadas espessas), não sinteriza-se completamente. Esta sinterização incompleta é a responsável, neste caso, pela menor resistência na interface em relação à parte massiva do compósito e desta forma os mecanismos relacionados à interface fraca em CCMs. Para evitar que esta sinterização incompleta torne a interface excessivamente fraca, em alguns casos, é necessário adicionar um auxiliar de sinterização à camada interfacial e, assim, evitar que esta se torne prejudicial à resistência do compósito (WANG et al., 2002).

### **3.1.2 Compósitos cerâmicos multicamadas com interfaces fortes**

Trabalhos com compósitos cerâmicos multicamadas onde são exploradas interfaces fortes entre as camadas podem resultar em melhoramentos consideráveis de propriedades como trabalho de fratura (BERMEJO et al., 2006b; WEI et al., 2001), resistência à flexão (GRIGORIEV et al., 2006; ZHOU et al., 2011) e tenacidade à fratura (BERMEJO et al., 2006b, 2007a; LUGOVY et al., 2004; LÜ et al., 2012; ORLOVSKAYA et al., 2005a, 2005b, 2006; WANG et al., 2011; ZHANG et al., 2011; ZHOU et al., 2011) no laminado em relação ao material base na sua forma monolítica, devido à presença de tensões residuais nas camadas. Em alguns casos, apesar de não ocorrer aumento significativo de resistência à flexão, esta é mantida e, em geral, com medidas mais uniformes que aquelas obtidas de seus respectivos monólitos (BERMEJO et al., 2006a). A Tabela 1 apresenta algumas combinações de camadas tração/compressão encontradas na literatura referente aos compósitos com interfaces fortes.

Tabela 1 – Exemplos de camadas de tração/compressão em compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fortes.

Camada de tração	Camada de compressão	Referência(s)
ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CAI; GREEN; MESSING, 1997.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> (3Y)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Mulita	RAO; RÖDEL; LANGE, 2001.
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + TiN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	LUGOVY et al., 2005.
ZrO <sub>2</sub> (3Y)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	KIEFER; MOON; LANGE, 2005.
B <sub>4</sub> C	B <sub>4</sub> C + SiC	ORLOVSKAYA et al., 2005b.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> (3Y)	ZrO <sub>2</sub>	DE PORTU et al., 2005; NICOLAIDIS et al., 2008.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + <i>m</i> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + <i>t</i> ZrO <sub>2</sub>	BERMEJO et al., 2006a.
TiB <sub>2</sub>	SiC	GRIGORIEV et al., 2006.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + <i>t</i> ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + <i>t</i> ZrO <sub>2</sub>	CHEN et al., 2007; GURAUKIS; SANCHEZ-HERANCIA; BAUDÍN, 2007.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PASCUAL; LUBE; DANZER, 2008.
ZrB <sub>2</sub> + SiC	ZrB <sub>2</sub> + SiC	WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2011; ZHOU et al., 2011.

Fonte: Da autora.

Como se pode observar na Tabela 1, diversos estudos têm sido desenvolvidos envolvendo o sistema alumina/zircônia na confecção de compósitos cerâmicos multicamadas com interfaces fortes. Este sistema cerâmico é adequado para compósitos multicamada, pois os componentes são insolúveis entre si e não formam fase intermediária (SBAIZERO; LUCCHINNI, 1996). Além disso, estes dois componentes estão aptos a desenvolver tensões residuais entre as camadas por dois meios: incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica e transformação de fase da zircônia. Apesar de, nos dois casos, o sistema empregado na confecção dos compósitos seja alumina/zircônia e de surgirem tensões residuais tanto em um quanto no outro, o fato de a zircônia utilizada ser ou não estabilizada altera o cenário de forma bastante significativa.

Nos casos onde apenas zircônia estabilizada é utilizada nas composições com alumina para a formação das camadas do compósito,

sendo o coeficiente de expansão térmica da zircônia maior que o da alumina, tensão residual biaxial de compressão tende a ser gerada nas camadas compostas apenas ou com maior conteúdo de alumina, e tensão residual biaxial de tração nas camadas composta apenas ou com maior conteúdo de zircônia (CAI; GREEN; MESSING, 1998; CHLUP et al., 2012; DE PORTU et al., 2005; HADRABA; MACA; CIHLAR, 2004; PARENTE et al., 2012; PASCUAL; LUBE; DANZER, 2008; SBAIZERO; LUCCHINNI, 1996; TARLAZZI et al., 2000; TOMASZEWSKI, 1999). Parente et al. (2012) testaram três conteúdos de zircônia na alumina em camada intermediária de um compósito cujas camadas exteriores eram constituídas por alumina, no qual verificaram uma elevação de  $-477$  MPa para  $-1035$  MPa de tensão compressiva residual nas superfícies, e  $95$  MPa para  $207$  MPa de tensão de tração associada na camada central, para conteúdo de zircônia aumentando de  $30$  vol% para  $50$  vol%, mantendo as mesmas espessuras das camadas.

Por outro lado, ao se utilizar camadas compostas por zircônia não estabilizada, as tensões estão associadas à transformação martensítica da zircônia, de fase tetragonal para monoclinica durante o resfriamento após a sinterização (BERMEJO et al., 2006a; NICOLAIDIS et al., 2008; VANDEPERRE et al., 2001). A transformação de fase da zircônia faz com que se altere o coeficiente de expansão térmica da composição onde esta está contida. Bermejo et al., (2006a) utilizaram duas composições contendo alumina e zircônia na preparação de compósitos multicamada, uma das quais continha alumina e zircônia tetragonal (estabilizada, denominada ATZ) e a outra contendo alumina e zircônia monoclinica (não estabilizada, denominada AMZ). Em baixas temperaturas ( $<700$  °C), o coeficiente de expansão térmica da composição AMZ apresentado foi de  $8,4 \cdot 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>, valor este que é elevado a  $10,5 \cdot 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> com o aumento da temperatura entre  $800$  °C e  $1200$  °C, enquanto que a composição ATZ tem seu coeficiente mantido constante em  $9,82 \cdot 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> independente da temperatura (nas faixas citadas) (BERMEJO et al., 2006a). Desta forma as tensões residuais geradas são compressivas na camada que contém a zircônia não estabilizada e de tração nas demais. As tensões residuais geradas nestes sistemas podem ser bastante expressivas e estão intimamente legadas às espessuras das camadas. Nos sistemas ATZ/AMZ, tensões compressivas (sinal negativo) podem atingir valores tais como  $-678$  MPa,  $-691$  MPa e  $-718$  MPa, com tensões de tração (sinal positivo) residual associadas de  $116$  MPa,  $97$  MPa e  $60$  MPa, respectivamente para razões de espessuras (entre as espessuras das camadas ATZ e AMZ) aproximadas de  $4,6$ ,  $5,7$  e  $9,5$  (BERMEJO et al., 2006b). Valores de tensões residuais

semelhantes a estes são apontados também em outros trabalhos (BERMEJO et al., 2006a, 2007a, 2007b, 2007c, 2008). Nicolaidis et al. (2008) estimaram a geração de tensão residual de compressão de até 2 GPa em finíssimas camadas ( $<1\mu\text{m}$ ) compostas por zircônia não estabilizada, contrapostas a tensões de tração de apenas 2 a 14 MPa nas camadas adjacentes de alumina, mais espessas.

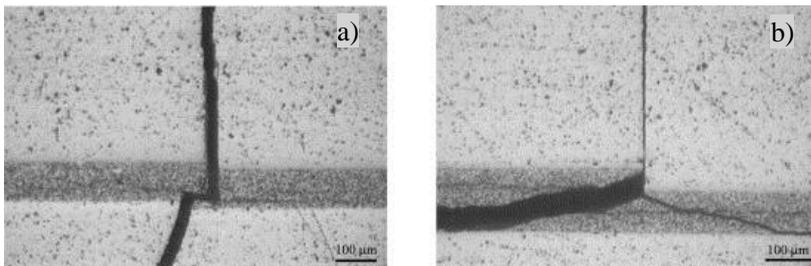
A presença de tensões residuais e seus respectivos efeitos nestes compósitos também favorece seu desempenho em altas temperaturas, conforme demonstram Bermejo et al. (2007c) e Vandeperre et al. (2001).

### 3.1.2.1 Modo de fratura

Tensões compressivas residuais no interior de compósitos cerâmicos multicamadas podem alterar o comportamento de propagação de uma trinca em crescimento de forma bastante significativa e com isso elevar a energia necessária para promover sua propagação e consequente rompimento do espécime.

Deflexão e bifurcação (Figura 6) de trincas são os principais mecanismos de propagação de trincas em compósitos multicamadas contendo tensões residuais compressivas internas (ŠEVEČEK; BERMEJO; KOTOUL, 2013), acontecendo no momento em que a extremidade da trinca atinge tal camada compressiva (HBAIEB; MCMEEKING; LANGE, 2007).

Figura 6 – (a) Deflexão e (b) bifurcação de uma trinca em crescimento ao atingir a camada sob compressão residual, em compósito baseado no sistema alumina/zircônia.

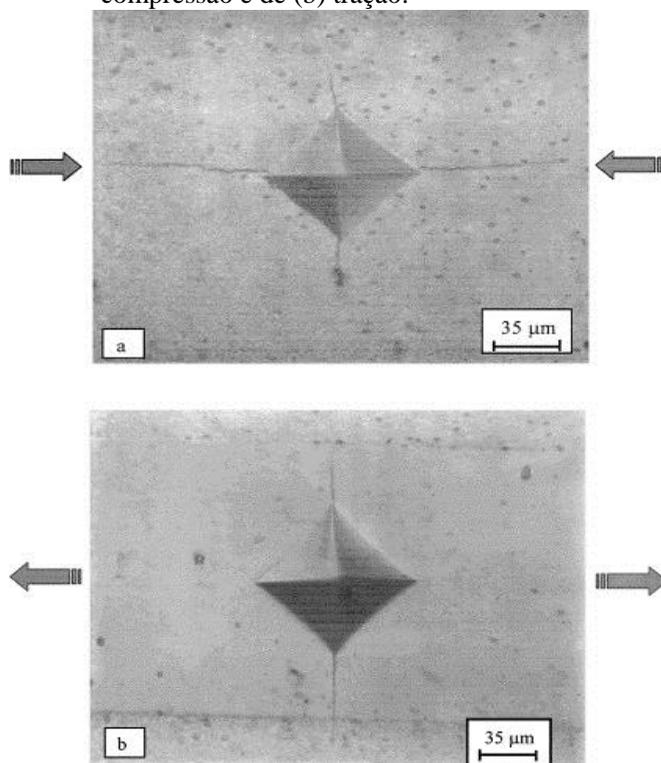


Fonte: Bermejo et al. (2007c, p. 4898).

A Figura 7 (TARLAZZI et al., 2000) apresenta o efeito de propagação de trincas em camadas sob tensão residual de compressão

(a) e de tração (b) a partir de uma falha artificial (indentação Vickers). Pode-se observar a tendência gerada pelas tensões compressivas em desviar lateralmente as trincas, que se propagam mais intensamente paralelamente às interfaces. Por outro lado, tensões residuais de tração promovem a propagação da trinca perpendicular à interface (CAI; GREEN; MESSING, 1998; TARLAZZI et al., 2000). Desta forma, os desvios provocados nas camadas compressivas podem alterar a trajetória de uma trinca em crescimento (CAI; GREEN; MESSING, 1998).

Figura 7 – Trincas produzidas por indentação Vickers com carga de 29,4 N em um compósito multicamada a base de alumina e zircônia na camada sob tensão residual de (a) compressão e de (b) tração.



Fonte: Tarlazzi et al. (2000, p. 33).

No entanto, não basta a existência de tensões compressivas no compósito multicamada para que ocorra desvio de trajetória de uma

trinca em crescimento. Este comportamento é dependente de diversos fatores, o que levou ao desenvolvimento de trabalhos teóricos a respeito, utilizando-se de ferramentas matemáticas, de forma a se prever o comportamento de fratura destes compósitos, especialmente no que se refere às condições para ocorrer ou não a bifurcação de uma trinca em crescimento (HBAIEB; MCMEEKING; LANGE, 2007; KOTUOL; SEVECEK; VYSLOUZIL, 2012; LUGOVY et al., 2002; NÁHLÍK et al., 2010; ŠEVEČEK; BERMEJO; KOTUOL, 2013;). Lugovy et al. (2002) estudaram o efeito da espessura das camadas compressivas internas para que ocorra a deflexão ou bifurcação da trinca, e encontraram que uma espessura mínima relativa à espessura do compósito é requerida, sendo esta dependente ainda das características elásticas e térmicas dos materiais componentes, da espessura total do compósito e do número de camadas que o constituem. Náhlík et al. (2010) também utilizaram de uma ferramenta matemática para simular comportamento de desvio de propagação de trinca em compósitos cerâmicos multicamada sob flexão, encontrando valor ótimo de espessura e número de camadas do compósito em termos de melhorar sua resistência a falha, tendo estes valores concordado bem com dados experimentais. Neste sentido, Rao, Rödel e Lange (2001) encontraram falha catastrófica de componentes multicamadas com camadas compressivas muito finas ou tensões residuais de compressão muito baixas, demonstrando assim a necessidade de uma espessura mínima para a obtenção do comportamento não-catastrófico de falha.

O melhoramento da resistência ao trincamento pela inserção de interfaces fortes (camadas finas compressivas) deve-se à redução da força motriz de propagação de trinca em sua extremidade, isto é, resistência ao crescimento de trinca. É o chamado comportamento *R-curve*, observado em muitos casos de compósitos multicamadas com interfaces fortes (BERMEJO et al., 2006b, 2007a; GURASKIS; SÁNCHEZ-HERENCIA; BAUDÍN, 2007; KOTUOL; SEVECEK; VYSLOUZIL, 2012; MOON et al., 2000, 2001, 2002; LUBE et al., 2007). A presença de tensões altamente compressivas no interior do compósito multicamada provoca por este comportamento controlado da fratura, caracterizado pelo comportamento *R-curve* (LUBE et al., 2007). Compósitos multicamadas que apresentam este comportamento tem o valor de tenacidade a fratura aparente aumentado conforme a trinca avança camada pós camada, com picos de elevada tenacidade nas camadas sob compressão residual. O comportamento *R-curve*, isto é, a resistência ao trincamento, é mais pronunciado com altas tensões de compressão residual presentes no compósito (BERMEJO et al., 2006b)

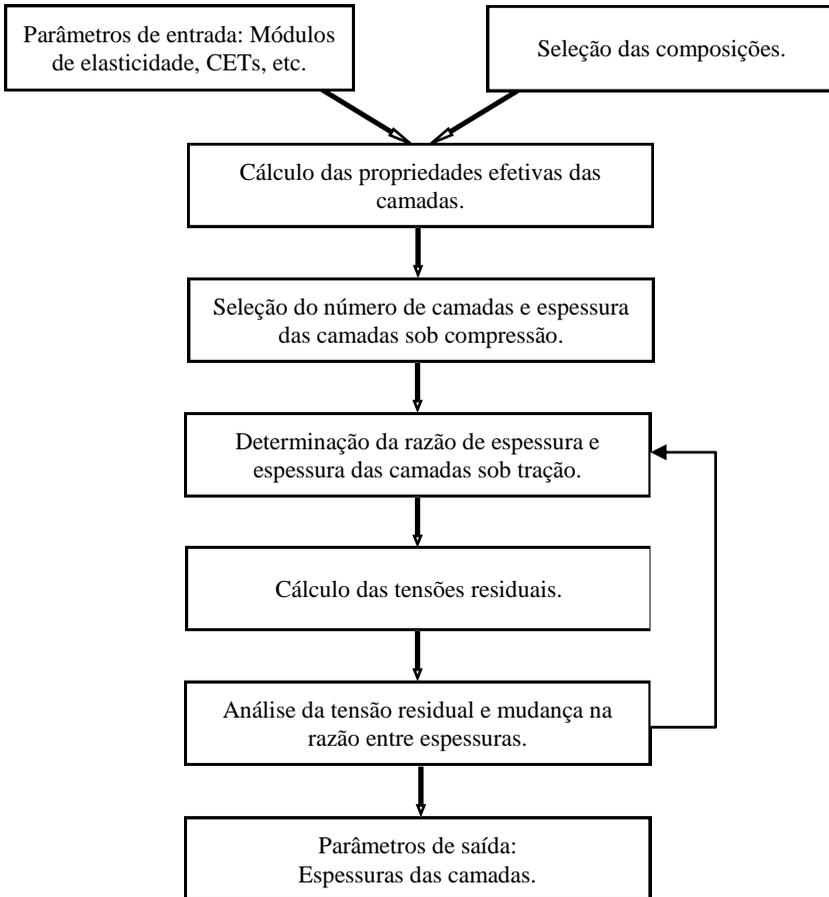
Todos estes efeitos contribuem para a elevação da energia dispensada na ruptura da cerâmica, implicando em aumento do valor da tenacidade e do trabalho de fratura quando comparado a um material semelhante na sua forma monolítica.

### 3.1.2.2 Projeto e cálculo das tensões residuais teóricas

A definição das composições e espessuras das camadas para a obtenção de um compósito com tensões residuais capaz de desenvolver as características mecânicas já mencionadas na seção 2.2.1 segue o algoritmo apresentado na Figura 8. Seguindo estas etapas, objetiva-se maximizar a tensão residual de compressão, minimizar a tensão residual de tração e maximizar a tenacidade à fratura aparente (ORLOVSKAYA et al., 2008)

Para o cálculo das tensões residuais entre camadas perfeitamente unidas por interfaces rígidas (fortes), Lugovy et al. (1999) e Orlovskaya et al. (2005a) apresentam um equacionamento, demonstrado nas equações 1 e 2. Estas tensões são estabelecidas durante o resfriamento após a sinterização, devido à diferença no coeficiente de expansão térmica entre os materiais que compõem as camadas.

Figura 8 – Algoritmo de projeto de compósito multicamada com tensões residuais.



Fonte: Orlovskaya et al. (2008, p. 16).

Estes compósitos apresentam número de camadas ímpar, uma vez que as camadas externas (topo e base) devem ser iguais. Assim, as camadas que incluem a parte externa são designadas pelo índice 1 (camada sob compressão) e as camadas internas pelo índice 2 (camada sob tração). O número de camadas designado pelo índice 1 é  $(N+1)/2$ , e pelo índice 2  $(N-1)/2$  (ORLOVSKAYA et al., 2005a). De acordo com este equacionamento, as tensões residuais nas camadas de compressão e de tração são representadas por:

$$\sigma_{r1} = \frac{E'_1 E'_2 f_2 (\alpha_{T2} - \alpha_{T1}) \Delta T}{E'_1 f_1 + E'_2 f_2} \quad (1)$$

$$\sigma_{r2} = \frac{E'_2 E'_1 f_1 (\alpha_{T1} - \alpha_{T2}) \Delta T}{E'_1 f_1 + E'_2 f_2} \quad (2)$$

Onde:  $E'_j = E_j / (1 - \nu_j)$ ,  $f_1 = (N + 1)l_1 / 2w$ ,  $f_2 = (N - 1)l_2 / 2w$ ,  $E_j$  é o módulo de elasticidade e  $\nu_j$  a razão de Poisson do componente  $j$ ,  $l_1$  e  $l_2$  são as espessuras das camadas do primeiro e segundo componente,  $\alpha_{T1}$  e  $\alpha_{T2}$  são os coeficientes de expansão térmica lineares do primeiro e segundo componente, respectivamente,  $\Delta T$  é a diferença entre a temperatura de acoplamento (temperatura na qual as camadas são livres de tensões) e a temperatura atual, e  $w$  é a espessura total do espécime (ORLOVSKAYA et al., 2005a).

A temperatura de acoplamento, em geral, é estimada com base em dados da literatura, e não de forma experimental para diferentes combinações de camadas que formam o compósito. Chlup et al. (2014), entretanto, recentemente desenvolveram um método que combina dados experimentais e simulação numérica, tendo como entrada dados de dilatométrica das fases monolíticas que compõe as camadas para a determinação da real temperatura livre de tensões. Para este estudo foi utilizado um sistema alumina/zircônia. Por meio deste estudo, foi constatada uma temperatura livre de tensões de  $1470 \pm 40$  °C para o sistema alumina/zircônia, temperatura esta muito próxima à temperatura de sinterização do material, diferente do que se costuma assumir para este tipo de laminado (CHLUP et al., 2014).

### 3.1.2.3 Confiabilidade e resistência limiar

De acordo com Rao et al. (1999), camadas finas compressivas inseridas em um compósito cerâmico laminar possuem a capacidade de deter trincas grandes, tanto superficiais quanto internas. Este fenômeno produz a resistência limiar, tensão abaixo da qual o material não se rompe. Com isso aumenta-se a tolerância ao dano e a confiabilidade do material para componentes estruturais (PHILLIPPS; CLEGG; CLYNE, 1994; RAO et al., 1999).

Lugovy et al. (2005) também encontraram um valor de tensão limiar para um compósito laminado a base de nitreto de silício e nitreto de titânio com trincas de determinado comprimento. A resistência limiar

e a tolerância ao dano são proporcionais à tensão compressiva nas camadas finas do compósito (LUGOVY et al., 2005; RAO et al., 1999) e está relacionada com a composição e espessura das camadas (SÁNCHEZ-HERENCIA; GURAUSKIS; BAUDÍN, 2006). Bermejo et al. (2006b) em trabalho baseado no sistema alumina/zircônia sugeriram a existência de resistência limiar a partir de resultados de resistência a flexão de corpos de prova multicamada, uma vez que este valor era praticamente constante independentemente do tamanho de falha inicial. Além disso, constataram que a resistência limiar é ditada pela magnitude das tensões compressivas nas camadas finas. Neste estudo, a propagação da trinca dava-se perpendicularmente ao empilhamento das camadas, com as indentações na superfície do corpo de prova.

Em trabalho subsequente, Bermejo, Torres e Llanes (2008) testaram a influência da configuração de carregamento, paralelo e transversal ao empilhamento das camadas, na existência de uma resistência limiar. Neste trabalho, a configuração transversal teve resistência limiar semelhante aos seus trabalhos anteriores ( $170 \pm 8$  MPa). Quanto ao carregamento paralelo, observou-se a detenção da trinca, iniciada por indentação Vickers no centro da camada central sob tração, ao propagar-se e atingir as camadas vizinhas sob compressão, antes de se estenderem ao restante do compósito. Este efeito foi observado independentemente do tamanho inicial da trinca, obtendo-se valor praticamente constante de resistência à flexão, e este com baixa dispersão, caracterizando uma resistência limiar, aliás, superior ao carregamento paralelo ( $401 \pm 10$  MPa), desde que a trinca inicie-se na parte central do compósito (BERMEJO; TORRES; LLANES, 2008). Observações semelhantes foram feitas por Rao et al. (1999), em compósito a base de alumina e mulita, na mesma configuração de carregamento.

O aumento da confiabilidade de cerâmicas através de compósitos laminados é também citado por Lube et al. (2007) como uma das vantagens deste método, uma vez que a falha do compósito ocorre de forma controlada. Medri et al. (2012) citam ainda a baixa dispersão de resultados de resistência mecânica à flexão, o que confere confiança nos resultados obtidos.

### 3.2 PRINCIPAIS FORMAS DE OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS MULTICAMADA

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas as principais formas de produção de compósitos cerâmicos multicamadas. Dois

principais grupos serão abordados: compósitos cujas camadas são obtidas a partir do empilhamento de folhas cerâmicas e compósitos cujas camadas são produzidas concomitantemente ao próprio compósito. Os procedimentos adotados na fabricação por estas duas vias principais estão relatados nas seções a seguir.

### **3.2.1 Compósitos cerâmicos multicamada produzidos por empilhamento de folhas cerâmicas**

Folhas cerâmicas podem ser produzidas partir de técnicas como o *tape casting* e a laminação de pós. Estas folhas, ao serem empilhadas e submetidas à conformação em uma geometria adequada e sinterização, dão origem a compósitos cerâmicos multicamadas. As principais técnicas de produção de folhas cerâmicas e como estas são conformadas em compósitos multicamadas serão apresentadas nas seções abaixo.

#### 3.2.1.1 Produção das folhas cerâmicas

As técnicas mais usuais para a produção de folhas cerâmicas para posterior fabricação de um compósito multicamada são as técnicas de *tape casting* e de laminação de pós. Estas técnicas são apresentadas nesta seção. Em muitos casos, na etapa de fabricação dos compósitos, outras técnicas podem ser incorporadas conjuntamente, complementando estas, quando necessário.

##### 3.2.1.1.1 Técnica de colagem de folhas cerâmicas

A técnica de colagem (ou fundição) de folhas (ou fitas) cerâmicas, também conhecida por *tape casting*, é uma das mais difundidas, sendo encontrada em diversos estudos referentes a compósitos cerâmicos multicamadas. Nesta técnica, as folhas cerâmicas são produzidas a partir de uma suspensão na qual estão presentes os componentes cerâmicos, o solvente e os aditivos orgânicos necessários (dispersantes, ligantes e plastificantes). Os aditivos orgânicos garantem a coesão e a flexibilidade das folhas após a secagem, e são eliminados na etapa de queima do compósito (CHARTIER; ROUXEL, 1997). A atuação dos aditivos é também importante na reologia da suspensão. A ordem como eles são adicionados também influencia na sua atividade: inicialmente devem ser inseridos o pó cerâmico, o solvente e dispersante. Após homogeneização, que pode ser feita em moinho (MEDRI et al., 2012) ou por ultrassonicação (CHARTIER; ROUXEL, 1997), adiciona-

se o ligante. Novamente a suspensão deve ser bem homogeneizada em moinho e, por fim, adiciona-se o plastificante e submete-se a nova etapa de homogeneização (MEDRI et al., 2012), ou adiciona-se o plastificante na mesma etapa em que adiciona-se o ligante, reduzindo a operação a dois estágios (LÜ et al., 2012; QIN et al., 2003; WEI; ZHANG; LI, 2014; ZHANG; YUE; WATANABE, 1999). Cada uma dessas etapas de homogeneização das suspensões pode variar de 1h até 24 h (BLANKS et al., 1998; LÜ et al., 2012; MEDRI et al., 2012; QIN et al., 2003; TARLAZZI et al., 2000; WEI et al., 2012; ZAN et al., 2004; ZHANG; YUE; WATANABLE, 1999) em moinho de bolas, em rotação relativamente baixa (160 rpm-200rpm) (XIE et al., 2013).

O solvente utilizado, que pode ser um solvente orgânico ou água, condiciona a utilização dos demais aditivos, que devem ser a estes compatíveis. A Tabela 2 apresenta algumas combinações de solventes, dispersantes, ligantes e plastificantes para sistemas não aquosos.

Tabela 2 – Exemplos de solventes e aditivos orgânicos utilizados na técnica de colagem de folhas cerâmicas em sistemas não aquosos.

Solvente	Dispersante	Ligante/plastificante	Referência
MEK/EtOH	Ésteres fosfóricos	Polivinilbutiral/ polietilenoglicol	CHARTIER; ROUXEL, 1997; MEDRI et al., 2012.
MEK/EtOH	Trioleato de glicerol	Polivinilbutiral/ benzilftalato	TARLAZZI et al., 2000.
MEK/2- propanol	Óleo de peixe	Polivinilbutiral	ZHANG; YUE; WATANABLE, 1999.
Tolueno/n- butanol		Polivinilbutiral/ adipato de diotilo	LENČEŠ et al., 2000.
Etanol		Polivinilbutiral/ polietilenoglicol	WEI et al., 2012; WEI; ZHANG; Li, 2014.

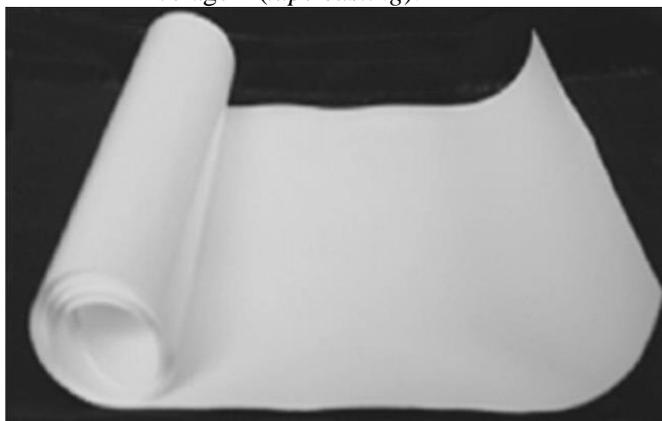
Fonte: Da autora.

Para suspensões cerâmicas aquosas, como dispersantes são utilizados polieletrólitos e poliacrilatos (KIEFER; MOON; LANGE, 2005; NICOLAIDIS et al., 2008; SÁNCHEZ-HERENCIA; GURAUSKIS; BAUDÍN, 2006; TOMASZEWSKI et al., 2007; VANDEPERRE et al., 2001). Como ligantes e plastificantes são citados

polivinilálcool e glicerol, respectivamente (QIN et al., 2003; ZOU; HUANG; WANG, 2004) e emulsões poliméricas baseadas em látex acrílico (BLANKS et al., 1998; CUI et al., 2003; NICOLAIDIS et al., 2008; SÁNCHEZ-HERENCIA; GURAUSKIS; BAUDÍN, 2006; TOMASZEWSKI et al., 2007; VANDEPERRE et al., 2001).

Wang et al. (2011) produziu fitas cerâmicas (Figura 9) de composições de zircônia/alumina e alumina/nitreto de silício via tape casting aquoso e destaca sua excelente plasticidade, de modo que as fitas verdes moldadas após secagem podem ser enroladas como folhas de papel.

Figura 9 – Folha cerâmica verde produzida via técnica de colagem (*tape casting*).

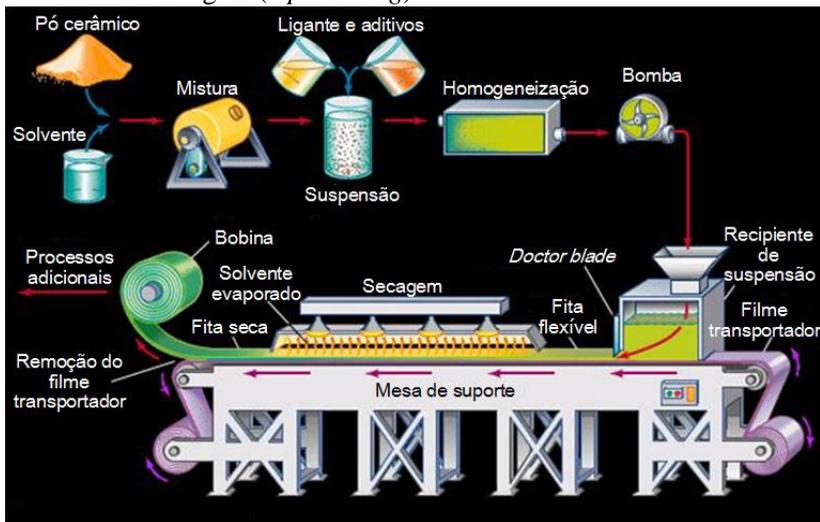


Fonte: Wang et al. (2011, p. 189).

A moldagem das folhas cerâmicas por esta técnica é feita através da aplicação da suspensão sobre uma superfície lisa, que pode ser de vidro ou um substrato polimérico, dependendo do funcionamento do equipamento (com movimento do carro ou da esteira, respectivamente), com um *doctor blade*. Antes da aplicação, é interessante fazer a desaeração da suspensão, a fim de evitar que bolhas de gás contidas na suspensão causem defeitos grosseiros na fita. Isto pode ser feito sob vácuo (LŮ et al., 2012; XIE et al., 2013). A espessura da aplicação é controlada no equipamento, por meio de ajustes de micrômetros situados no *doctor blade*. A espessura da folha cerâmica resultante pode ser reduzida a menos da metade daquela determinada após a secagem da folha (BLANKS et al., 1998; CAI; GREEN; MESSING, 1997; KUO; KRIVEN, 1998), devendo isso ser levado em consideração no momento

de projetar a fabricação do laminado. A espessura das fitas após a evaporação do solvente variam, em geral de 40  $\mu\text{m}$  (ZOU et al., 2003) a 520  $\mu\text{m}$  (SÁNCHEZ-HERENCIA; GURAUSKIS; BAUDÍN, 2006). A etapa de secagem pode ser feita naturalmente, a temperatura ambiente, ou então empregando uma câmara de secagem ao equipamento. A Figura 10 apresenta de forma esquematizada o processo de fabricação de folhas cerâmicas por esta técnica.

Figura 10 – Processo de produção de folhas cerâmicas pela técnica de colagem (*tape casting*).



Fonte: Mason (2007).

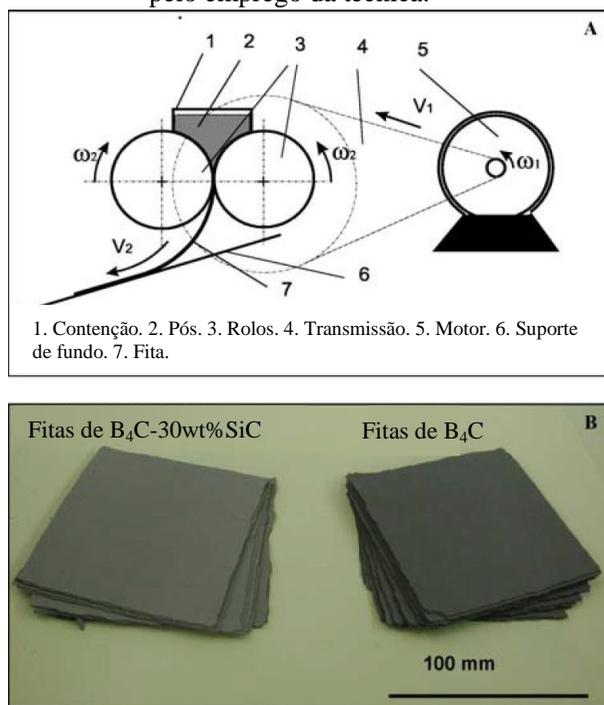
Outro ponto importante na etapa de moldagem da fita é a velocidade de aplicação da suspensão. Velocidades típicas encontradas variam de cerca de 3,0 mm/s até 20 mm/s (BLANKS et al., 1998; CHARTIER; MERLE; BESSON, 1995; CHARTIER; ROUXEL, 1997; CUI et al., 2003; PAVLACKA et al., 2013; QIN et al., 2003; TARLAZZI et al., 2000; YANG et al., 2012; ZHANG; YUE; WATANABLE, 1999) e está relacionada com a taxa de cisalhamento da suspensão.

### 3.2.1.1.2 Técnica de laminação de pós

Outra forma de se obter folhas cerâmicas consiste na técnica de laminação de pós. O pó cerâmico para laminação é preparado por

moagem dos componentes, seguido de secagem (em caso de moagem a úmido), adição dos ligantes e/ou plastificantes ao pó, granulação (em peneiras de 30 a 60 mesh) e laminação na espessura desejada (LI et al. 2008; LUGOVY et al., 2004, 2005; ORLOVSKAYA et al., 2005a, 2005b, 2006; WANG et al., 2002; WANG et al., 2012). Os aditivos orgânicos mais comuns para a laminação são o PVA como ligante e glicerol como plastificante (LI et al., 2008; QINGFENG et al., 2007; WANG et al., 2012), e borracha crua dissolvida em gasolina (LUGOVY et al., 2004, 2005; ORLOVSKAYA et al., 2005a, 2005b, 2006). A velocidade de laminação pode variar de 1 a 1,5 m/min (LUGOVY et al., 2004; ORLOVSKAYA et al., 2006).

Figura 11 – (A) Esquemática da obtenção das fitas cerâmicas por laminação de pós e (B) fitas de  $B_4C$ - 30 % SiC (em massa) e de  $B_4C$  obtidas pelo emprego da técnica.



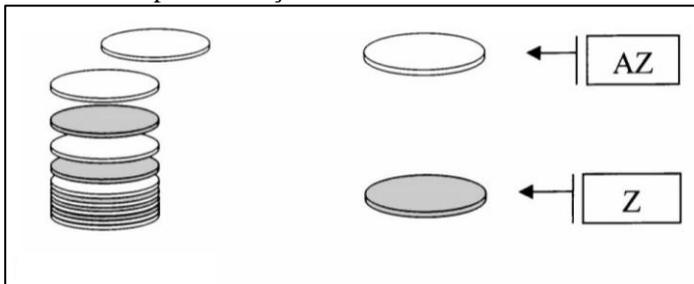
Fonte: Orlovskaya et al. (2005b, p. 5787).

Com esta técnica é possível obter desde folhas cerâmicas relativamente finas, com espessura aproximada de 200  $\mu\text{m}$  (CLEGG et al., 1990; LI et al., 2008; QINGFENG et al., 2007; WANG et al., 2002; WANG et al., 2012) até folhas mais espessas, com cerca de 0,8-1,0 mm de espessura (LUGOVY et al., 2004; ORLOVSKAYA et al., 2005a). A espessura é facilmente ajustada através da abertura entre os rolos laminadores, e as folhas apresentam alta densidade a verde (HYATT, 1971 apud ORLOVSKAYA et al., 2005b). No entanto, folhas mais finas, especialmente, inferiores a 100  $\mu\text{m}$  ainda são um desafio para esta técnica. Isto porque apenas uma quantidade limitada de ligantes e plastificantes são admitidos no processamento, o que pode ser insuficiente para fornecer resistência e elasticidade nas folhas verdes após a laminação em pequenas espessuras (LUGOVY et al., 2004). A Figura 11 apresenta um esquema do equipamento de laminação de pós para obtenção das fitas cerâmicas (a) e a aparência das folhas (ou fitas) produzidas por esta técnica (b).

### 3.2.1.2 Conformação e sinterização

A partir das folhas cerâmicas verdes, estas devem ser cortadas no formato desejado (círculos, quadrados ou retângulos) para que sejam submetidas ao processo de conformação, isto é, as folhas cerâmicas tornam-se o compósito cerâmico multicamada, ou compósito cerâmico laminado, e este pode ser consolidado. Este processo se dá por uma sequência de empilhamento (Figura 12), prensagem e sinterização. A forma como isso é feito está apresentada nesta seção.

Figura 12 – Processo de empilhamento sequencial de camadas para obtenção do CCM.

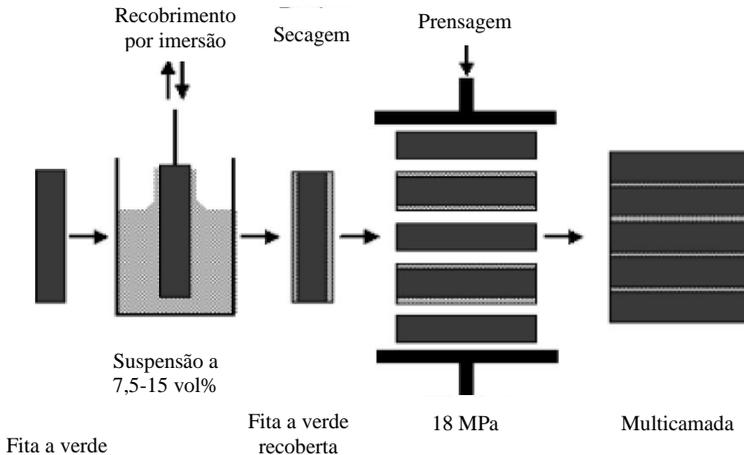


Fonte: Tarlazzi et al. (2000, p. 31).

Em alguns casos, especialmente quando se trata de compósitos com interfaces fracas, não se realiza o empilhamento direto das folhas cerâmicas. Nestes casos, aplica-se a intercamada por outro método, por exemplo, recobrimo a folha referente à camada “matriz” com uma suspensão que contém os componentes da interface fraca. O caso mais conhecido é aquele da pesquisa de Clegg et al. (1990), no qual folhas de carbeto de silício foram recobertas com grafite. Isso é também encontrado em diversas pesquisas que envolvam interface a base de nitreto de boro. Li et al. (2008) produziram suspensões de BN com diferentes quantidades de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para compor a camada interfacial dos compósitos, que foram aplicadas através de submersão da camada “matriz” (composta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ ) na suspensão. Suspensões a base de BN foram utilizadas também por Wang et al. (2002) e por Zan et al. (2004) para recobrir folhas a base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . O mesmo é possível com outros materiais, como suspensão de  $\text{LaPO}_4$ , para recobrir folha de alumina (TOMASZEWSKI et al., 2007) e suspensão de SiC com  $\text{ZrB}_2$  no recobrimento de folhas de partículas e whiskers de SiC (WANG et al., 2012). A espessura da camada interfacial neste casos é dependente da concentração da suspensão e do tempo de imersão. Em um outro sistema, Lenčêš et al. (2000), recobriram a folha “matriz” com pontos de BN a partir de uma suspensão, passando-a através de uma tela. Camada interfacial de TiC pode também ser aplicada com técnica semelhante, como no estudo de Zhang, Yue e Watanabe (1999), no qual “pintou-se” a camada de alumina com uma suspensão contendo o pó de TiC. Estes processos permitem a formação de camadas interfaciais muito finas, o que é interessante neste tipo de compósito, de modo a se obter alto trabalho de fratura e manter a resistência a flexão relativamente alta, como demonstraram Zan et al. (2004). Há relatos de processamento semelhante em compósito com interfaces fortes (NICOLAIDIS et al., 2008; KIEFER; MOON; LANGE, 2005), no entanto, é menos comum. Este processo está representado na Figura 13. Nestes casos, as camadas após o recobrimento são empilhadas e o restante do procedimento de conformação e sinterização é realizado.

No entanto, nem todos os compósitos cerâmicos multicamadas com interfaces fracas são processados desta forma. Zou, Huang e Wang (2004) em trabalhos também com o sistema laminado  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ , produziram a matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por compactação em molde e a intercamada de BN por colagem de folha cerâmica.

Figura 13 – Esquema do recobrimento de fitas cerâmicas verdes e empilhamento para formar o compósito multicamada.



Fonte: Nicolaidis et al. (2008, p. 2125).

Nos compósitos cerâmicos multicamadas com interfaces fortes, por sua vez, o método mais utilizado é o de empilhar as folhas verdes alternadamente, de modo a produzir o compósito com a geometria requerida (CAI; GREEN; MESSING, 1997, 1998; CHARTIER; ROUXEL, 1997; DE PORTU et al., 2005; LUGOVY et al., 2005; MEDRI et al., 2012; ORLOVSKAYA et al., 2005a; QIN et al., 2003; QINGFENG et al., 2007; QUINN; MELANDRI; DE PORTU, 2013; RUSSO et al., 1992; SÁNCHEZ-HERENCIA et al., 2006; TARLAZZI et al., 2000; VANDEPERRE et al., 2001; WANG et al., 2011).

Após o empilhamento das camadas, sejam elas recobertas ou não, a sequência do processamento pode seguir algumas linhas diferentes até a consolidação final. Russo et al. (1992), Chartier e Rouxel (1997), Cai, Green e Messing (1998), Sung, Koo e Park. (1999), Tarlazzi et al. (2000), De Portu et al. (2005), Medri et al. (2012), Quinn, Melandri e De Portu (2013) e Pavlacka et al. (2013) e realizaram laminação do compósito por termoprensagem, em temperaturas de cerca de 65 °C a 110 °C, pressão de 15MPa a 100 MPa, por tempo que variavam de 15 a 30 min. A termoprensagem assegura boa aderência entre as camadas empilhadas (QUINN; MELANDRI; DE PORTU, 2013). Quando as folhas cerâmicas são feitas com ligantes e plastificantes cuja  $T_g$  fica abaixo da temperatura ambiente, a prensagem a frio é suficientemente efetiva na aderência entre as camadas, não sendo necessário o

aquecimento na prensagem (KIEFER; MOON; LANGE, 2005; NICOLAIDIS et al., 2008; SÁNCHEZ-HERENCIA; GURAUSKIS; BAUDÍN, 2006; VANDEPERRE et al., 2001). Segue-se após isso com as etapas de eliminação dos ligantes e plastificantes (pirólise) e sinterização sem aplicação de pressão.

Outra forma de produzir os compósitos multicamada a partir de folhas cerâmicas é por prensagem a quente. Neste processo, as folhas são recortadas, empilhadas, e então sinterizadas com aplicação de pressão (*hot pressing*), geralmente entre 15 e 35 MPa, com tempos de permanência na temperatura máxima variando desde 15 min até cerca de 4 h, a depender das características dos materiais utilizados (LUGOVY et al., 2004, 2005; ORLOVSKAYA et al., 2005a, 2005b, 2006; PARK; SARUHAN; SCHNEIDER, 2000; QIN et al., 2003; QINGFENG et al., 2007; WANG et al., 2011). Após a sinterização, os compósitos prensados a quente, especialmente aqueles com interfaces fortes, apresentam boa densificação (WANG et al., 2011), atingindo densidades relativas entre 97 % e 100 % em relação à teórica (ORLOVSKAYA et al., 2005; QIN et al., 2003).

### **3.2.2 Compósitos cerâmicos multicamada obtidos pela formação de camadas *in situ***

As camadas de um compósito cerâmico multicamada podem ser produzidas concomitantemente ao compósito em si. É o caso das camadas produzidas *in situ*. As principais técnicas a este tema relacionadas são apresentadas nesta seção.

#### **3.2.2.1 Colagem sequencial de suspensão**

A técnica de colagem sequencial de suspensão, conhecida por *slip casting* sequencial, para a produção de compósitos cerâmicos multicamada vale-se dos princípios de colagem cerâmica já utilizados anteriormente em cerâmicas tradicionais. A suspensão contendo as matérias primas de cada camada é vazada no molde de gesso, com apenas uma superfície filtrante (BERMEJO et al., 2007b), e permanece o tempo suficiente (determinado por estudo cinético da colagem da suspensão) para formar a espessura determinada. Desta forma, nesta técnica, as principais variáveis envolvidas são a quantidade de sólidos na suspensão e o tempo de colagem. O primeiro diz respeito principalmente à densidade aparente a verde (GURAUSKIS; SÁNCHEZ-HERENCIA; BAUDÍN, 2007). O último está diretamente

relacionado à espessura da camada formada, visto esta ser função do tempo de colagem da suspensão (BERMEJO et al., 2007b). De acordo com Bermejo et al. (2007b), a espessura da camada está relacionada com a raiz quadrada do tempo de colagem, segundo a Equação 3:

$$e = kt^{1/2} \quad (3)$$

Onde  $e$  é a espessura da parede,  $k$  é a constante de colagem e  $t$  é o tempo de colagem. Em seu trabalho, esta correlação foi utilizada como primeira aproximação acerca do tempo de colagem de cada camada (BERMEJO et al., 2007b). Como a espessura é determinada pelo tempo de colagem, camadas extremamente finas podem ser formadas, desde cerca de 5  $\mu\text{m}$  (LUGOVY et al., 2011). O controle do tempo de colagem permite obter camadas com espessuras uniformes, o que é fundamental para garantir a simetria do compósito multicamada (BERMEJO et al., 2007c; BERMEJO; TORRES; LLANES, 2008).

Atingida a espessura determinada, a suspensão é retirada, e outra, contendo os componentes da camada seguinte é vazada sobre a camada formada, e assim sucessivamente, até que o compósito seja finalizado (REQUENA; MORENO; MOYA, 1989). A última camada depositada deve necessariamente ser idêntica à primeira, a fim de garantir a simetria do compósito. De acordo com Requena, Moreno e Moya (1989), a técnica de colagem de suspensão permite produzir peças de compósitos cerâmicos multicamadas com formatos complexos sem a necessidade de adicionar ligantes orgânicos.

As suspensões para a colagem comumente são preparadas com o conteúdo de sólidos entre 36vol. % e 38vol.% (BERMEJO et al., 2007b; PARENTE et al., 2012; YEH; HON, 1997), com pós cerâmicos submicrométricos, água deionizada como solvente e utilizando-se um polieletrólito como dispersante/estabilizante na suspensão (BERMEJO et al., 2006a; GURAUSKIS; SÁNCHEZ-HERENCIA; BAUDÍN, 2007; RAO; Rödel; LANGE, 2001; REQUENA; MORENO; MOYA, 1989; YEH; HON, 1997). Esta técnica forma um compósito bem empacotado, com densidade pós-queima atingindo 98%-99% da teórica (BERMEJO et al., 2006a, 2006b; PARENTE et al., 2012; REQUENA; MORENO; MOYA, 1989), sendo que a consolidação dos compósitos formados geralmente é feita através de secagem e sinterização sem aplicação de pressão (BERMEJO et al., 2006a, 2006b, 2007b, 2007c; BERMEJO; TORRES; LLANES, 2008; GURAUSKIS; SÁNCHEZ-HERENCIA; BAUDÍN, 2007, PARENTE et al., 2012; RAO; RÖDEL; LANGE, 2001; REQUENA; MORENO; MOYA, 1989; YEH; HON, 1997).

### 3.2.2.2 Centrifugação sequencial

O processamento de compósitos multicamada por centrifugação sequencial é realizado a partir de suspensões coloidais contendo os componentes das camadas homogêneas e em estado coagulado, um estado de cadeia de partículas fracamente ligadas de modo a não ocorrer segregação dos componentes da suspensão durante a centrifugação e estabelecimento das partículas nas camadas formadas (CHANG et al., 1991; MARSHAL; MORGAN; HOUSLEY, 1997; MOON et al., 2002; SBAIZERO; LUCCHINI, 1996; VELAMAKANNI et al., 1990). A coagulação é feita através da adição de sais como o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (VELAMAKANNI et al., 1990) ou  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (SBAIZERO; LUCHINNI, 1996), que ajusta a força iônica da suspensão, produzindo forças de hidratação repulsivas de curto alcance e reduzindo as forças eletrostáticas entre as partículas presentes na suspensão (MARSHAL et al., 1997; VELAMAKANNI et al., 1990), e influencia na viscosidade da suspensão (VELAMAKANNI et al., 1990). Esta condição é frequentemente indicada como sendo alcançada com a suspensão dos pós cerâmicos em água deionizada ao pH 4 ou pH 2 (ajustado com a adição de  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), homogênea por ultrassonicação (CHANG et al., 1991; MARSHAL; MORGAN; HOUSLEY, 1997; TOMASZEWSKI, 1999; VELAMAKANNI et al., 1990).

Em alguns casos, em vez de suspensão em estado coagulado, utiliza-se a suspensão em estado floculado (MOON et al., 2000, 2001). Nesse caso, não há adição de eletrólito (VELAMAKANNI et al., 1990), e ocorre separação das partículas de acordo com seu tamanho no momento da centrifugação. Moon et al. (2001) valeram-se desta circunstância para produzir um compósito cerâmico multicamada com gradiente de tamanho de partícula.

Para obter o compósito, a suspensão é vasada em um molde, submetido a centrifugação até total acomodação das partículas da suspensão. Então o sobrenadante é despejado fora do molde e a suspensão que contém os componentes da camada seguinte é vasada sobre a camada já formada. Este procedimento é repetido até a formação completa do compósito multicamada (SBAIZERO; LUCCHINI, 1996). O conteúdo de sólidos nas suspensões varia entre 20vol.% (CHANG et al., 1991; VELAMAKANNI et al., 1990) a 25vol.% (SBAIZERO; LUCCHINI, 1996). Podem ser depositadas camadas tão finas quanto se queira, semelhante à técnica de colagem de suspensão. Neste caso, no entanto, a espessura da camada é determinada pela massa de sólidos presentes na suspensão centrifugada (SBAIZERO;

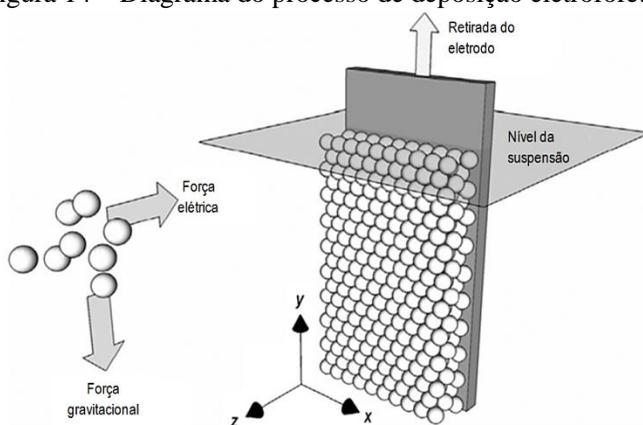
LUCCHINNI, 1996). A técnica apresenta boa compactação a verde, e a densidade relativa após a sinterização atinge valores superiores a 95% (MOON et al., 2001, 2002).

Após a consolidação dos corpos e a devida secagem, realiza-se a prensagem isostática a frio seguida de sinterização (MARSHALL; MORGAN; HOUSLEY, 1997; SBAIZERO; LUCCHINNI, 1996; TOMASZEWSKI, 1999) ou então os compósitos são simplesmente sinterizados, sem aplicação de pressão (MOON et al., 2000, 2001, 2002).

### 3.2.2.3 Deposição eletroforética

A formação de compósitos cerâmicos multicamada por meio de deposição eletroforética é realizado a partir de suspensões cerâmicas diluídas, com conteúdo de sólidos de 5 a 15 % (em massa) (FERRARI; SÁNCHEZ-HERENCIA; MORENO, 1998; HADRABA et al., 2013). O meio líquido presente pode ser água (FERRARI; SÁNCHEZ-HERENCIA; MORENO, 1998), etanol (HATTON; NICHOLSON, 2001) ou isopropanol (CHLUP et al., 2014; HADRABA et al., 2013; MACA; HADRABA; CIHLAR, 2004). A deposição do pó cerâmico disperso ocorre por meio da aplicação de uma corrente elétrica constante (HADRABA et al., 2013), transferida pelo meio líquido entre dois eletrodos submersos (eletrodo de trabalho e contra eletrodo), normalmente feitos de aço inoxidável (HADRABA; MACA; CIHLAR, 2004; HATTON; NICHOLSON, 2001). O eletrodo de trabalho recebe as partículas (Figura 14), formando a camada cerâmica. Para a formação de sucessivas camadas de materiais diferentes, basta que se alternem as suspensões do recipiente ao atingir a espessura desejada (FERRARI; SÁNCHEZ-HERENCIA; MORENO, 1998; HADRABA; MACA; CIHLAR, 2004; HATTON; NICHOLSON, 2001). É necessário estudo cinético da deposição para se determinar com precisão o tempo necessário para atingir a espessura desejada. Este tempo é, ainda, afetado pela concentração de sólidos na suspensão, a qual diminui durante o processo, fazendo com que constantemente altere-se o tempo de deposição de modo a manter constante a espessura depositada (HADRABA; MACA; CIHLAR, 2004).

Figura 14 – Diagrama do processo de deposição eletroforética.



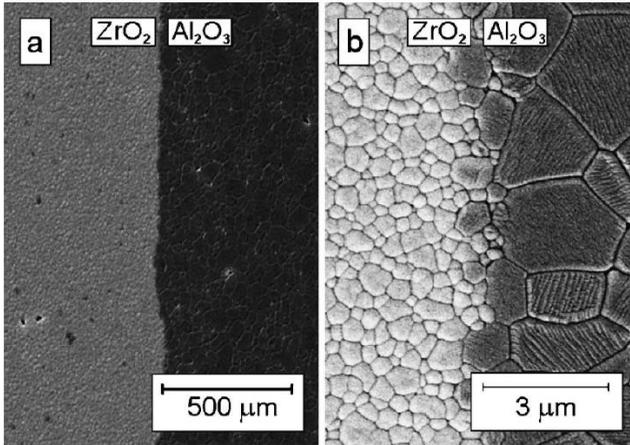
Fonte: Hadraba et al. (2013, p. 2306).

Uma boa dispersão das partículas na suspensão é fundamental. Agentes dispersantes/estabilizantes e agitação periódica das suspensões podem ser empregados para manter as partículas dispersas durante o processo (CHLUP et al., 2012, 2014; FERRARI; SÁNCHEZ-HERENCIA; MORENO, 1998; HADRABA; MACA; CIHLAR, 2004; HADRABA et al., 2012, 2013).

O procedimento pós a deposição das camadas, de uma forma geral, é de secagem prévia natural do compósito sobre o eletrodo, após o que o material é removido e submetido à nova secagem, seguido de calcinação a uma temperatura abaixo da sinterização e por fim sinterizados, nas condições adequadas ao material (HADRABA et al., 2012, 2013), ou simplesmente sinterizados após a secagem (FERRARI; SÁNCHEZ-HERENCIA; MORENO, 1998).

Hadraba, Maca e Cihlar (2004) demonstraram que as camadas depositadas por deposição eletroforética apresentam ligação de boa qualidade, apesar de alguma heterogeneidade na interface (Figura 15), que provoca um aumento de porosidade de cerca de 2 % em relação ao material monolítico depositado nas mesmas condições. A densidade relativa dos compósitos foi de cerca de 97 % da densidade teórica.

Figura 15 – Microestrutura da interface alumina/zircônia em compósito multicamada feito por deposição eletroforética em (a) baixa e (b) alta ampliação.



Fonte: Hadraba, Maca e Cihlar (2004, p. 855).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais utilizados e as técnicas empregadas, desde a etapa de seleção das composições até a conformação das folhas cerâmicas via técnica de colagem.

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados no presente estudo podem ser divididos em duas categorias distintas: pós cerâmicos e aditivos orgânicos.

#### 4.1.1 Pós cerâmicos

Os materiais cerâmicos utilizados foram frita precursora do vitrocerâmico  $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LZSA), alumina alfa, zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria, carбето de silício e dióxido de titânio. As características físicas e químicas destes materiais são dadas a seguir.

##### 4.1.1.1 Frita precursora do vitrocerâmico LZSA

A frita precursora do vitrocerâmico do sistema LZSA utilizada foi produzida pela Tecnofrita Produtos Cerâmicos (Içara - SC). A composição da frita foi fundida em forno industrial descontínuo a gás (GLP), em cadinho de alumina, a 1480 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min e patamar de 2 h na temperatura máxima e resfriada em água. A composição química da frita é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química da frita LZSA utilizada.

<b>Elementos</b>	<b>Teor (%)</b>	<b>Elementos</b>	<b>Teor (%)</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6,63	$\text{B}_2\text{O}_3$	0,98
CaO	0,13	$\text{Li}_2\text{O}$	8,98
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,25	BaO	<0,1
$\text{K}_2\text{O}$	0,82	$\text{Co}_2\text{O}_3$	<0,1
MgO	<0,05	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	<0,1
MnO	<0,05	PbO	<0,1
$\text{Na}_2\text{O}$	3,74	SrO	<0,1
$\text{P}_2\text{O}_5$	<0,05	ZnO	<0,1
$\text{SiO}_2$	65,15	$\text{ZrO}_2\text{+HfO}_2$	8,75
$\text{TiO}_2$	0,06	Perda ao fogo	0,51

Fonte: Da autora.

#### 4.1.1.2 Alumina

A alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Inframat® Advanced Materials™, EUA) utilizada apresenta pureza de 99.85%, com 100 % de fase alfa, tamanho de grão menor 100 nm e tamanho médio de partículas de 350 nm. A área de superfície específica é de  $4.5 \pm 1$  m<sup>2</sup>/g e densidade 3,94 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.1.1.3 Zircônia

A zircônia utilizada (TZ-3Y-E, Tosoh, Japão), estabilizada com 3 % molar de ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), apresenta as características químicas e físicas conforme as Tabelas 4 e 5:

Tabela 4 – Características químicas da zircônia utilizada.

Característica químicas	% (em massa)
ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	(> 99,9)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,15±0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25±0,10
SiO <sub>2</sub>	≤0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤0,01
Na <sub>2</sub> O	≤0,04
Perda ao fogo	≤1,2

\* Valor calculado:  $100 - (\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O})$ . Conteúdo típico de háfnia: < 3,0 % (em massa).

Fonte: Tosoh Corporation, 2004.

Tabela 5 – Características físicas da zircônia utilizada.

Característica físicas	Valor
Área de superfície específica	16±3 m <sup>2</sup> /g
Tamanho do cristalito	27 nm
Tamanho de partícula (D <sub>50</sub> )	0,6 µm
Tamanho granulado	60 µm
Densidade solta	1,3 g/cm <sup>3</sup>
Densidade a queimado	6,06 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: Tosoh Corporation, 2004.

#### 4.1.1.4 Whiskers de carbetto de silício

A Tabela 6 apresenta as características físicas e químicas dos *whiskers* de carbetto de silício (ACM™ - Advanced Materials

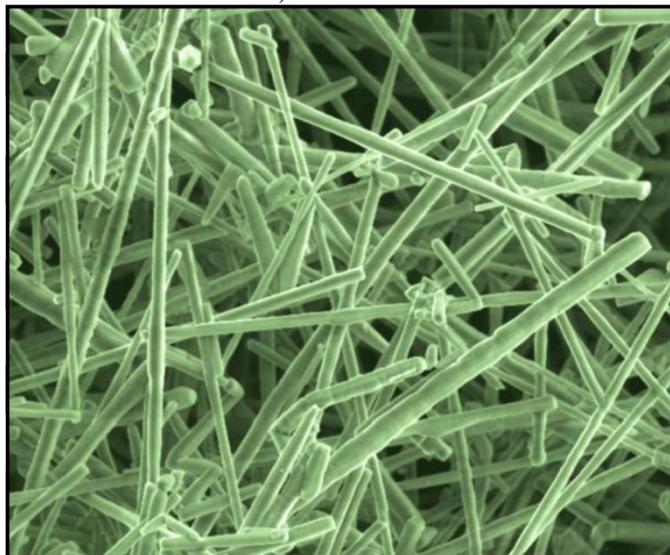
Composite, EUA) utilizado. Na micrografia da Figura 16 pode observar a morfologia dos *whiskers*.

Tabela 6 – Características do carбето de silício utilizado, conforme ficha técnica do produto.

Propriedade	Resultado
Composição química	$\beta$ -SiC monocristalino
Estrutura cristalina	Diamante cúbico
Geometria	Microfibra de haste rígida com alta razão comprimento/diâmetro
Diâmetro médio	0.65 $\mu\text{m}$
Comprimento ( $D_{50}$ )	10-12 $\mu\text{m}$
Módulo de elasticidade (estimado)	450 GPa
Densidade	3,21
Dureza (Escala Mohs)	9,5

Fonte: Ficha técnica fornecida pela ACM™.

Figura 16 – Micrografia eletrônica dos whiskers de carбето de silício (SI-TUFF™ SC-050 Silicon Carbide Microfiber).



Fonte: Ficha técnica fornecida pela ACM™.

#### 4.1.1.5 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>, Inframat® Advanced Materials™, EUA) utilizado apresentou fase anatásio, com 99,9% de pureza, e tamanho de partícula primário ~40 nm.

#### 4.1.2 Aditivos orgânicos

Foram utilizados aditivos orgânicos com as funções de dispersante, ligante e plastificante, todos em conformidade com o meio aquoso adotado. Faz-se notar que, em determinado caso, álcool isopropílico P.A. (Vetec Química Fina Ltda) foi combinado à água deionizada.

Como dispersante foi utilizado um poliacrilato de amônia Roltan AP-700 (Khomeia, Brasil), indicado para uso em dispersão de pós de cerâmicas técnicas. Na função de plastificante utilizou-se polietilenoglicol (PEG) PA 400 (Synth, Brasil). Foram utilizados três tipos de ligante, conforme a aplicação:

- Optapix PA 42 (Zschimmer-Schwarz, Alemanha), granulado, a base de polivinilálcool, doravante denominado apenas como PVA, utilizado em solução a 20 % (em massa) em água deionizada;
- Trucel 10 (Zschimmer-Schwarz, Alemanha), a base de carboximetilcelulose de baixa viscosidade, doravante denominado apenas CMC, utilizado em solução a 10 % (em massa) em água deionizada;
- Mowilith LDM 6138 (Archroma), um ligante acrílico líquido denominado ora em diante apenas como Mowilith.

## 4.2 PLANEJAMENTO DAS COMPOSIÇÕES

A fim de verificar as características térmicas e mecânicas das camadas isoladas que seriam posteriormente empregadas na fabricação dos compósitos, planejamentos fatoriais foram executados para composições a base de frita (para compor as camadas mais finas, de compressão) e de alumina (para compor as camadas mais espessas, de tração).

Conforme consta na Seção 3.1.2.2, é possível prever as tensões residuais de tração e compressão às quais as camadas do compósito

estarão submetidas a partir de seu coeficiente de expansão térmico e módulo de elasticidade.

Planejamento fatorial  $2^3$  com três pontos centrais foi proposto para o caso das camadas finas, a base de frita LZSA. Os fatores envolvidos foram os percentuais de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  e  $SiC_w$ , em massa, na composição. Os níveis propostos são demonstrados na Tabela 7. A Tabela 8 apresenta a estrutura do planejamento, com a quantidade percentual de LZSA sendo ajustada de acordo com as demais, de modo a se obter 100 %. Desta forma, a quantidade percentual de frita LZSA não é tratada como uma variável da mesma forma que os demais componentes.

Tabela 7 – Fatores e níveis envolvidos no planejamento fatorial  $2^3$  para as composições a base de frita LZSA.

Fator	Níveis		
	-1	0	+1
% $Al_2O_3$	0	5	10
% $TiO_2$	0	10	20
% $SiC_w$	0	10	20

Fonte: Da autora.

Tabela 8 – Estrutura do planejamento fatorial  $2^3$  com três pontos centrais para a camada de compressão (a base de frita LZSA).

Ensaio	Matéria-prima (% em massa)			
	[LZSA]	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$SiC_w$
1	[100]	0	0	0
2	[90]	10	0	0
3	[80]	0	20	0
4	[70]	10	20	0
5	[80]	0	0	20
6	[70]	10	0	20
7	[60]	0	20	20
8	[50]	10	20	20
9	[75]	5	10	10
10	[75]	5	10	10
11	[75]	5	10	10

Fonte: Da autora.

Para as camadas de tração, com composições a base de alumina, planejamento fatorial  $2^2$  com três pontos centrais foi proposto. Neste

caso, os fatores envolvidos são os percentuais, em massa, de  $Zr_2O_3$  e  $SiC_w$ . Os níveis assumidos neste caso são apresentados na Tabela 9. Os percentuais de alumina foram igualmente ajustados de modo a se obter 100% em cada ensaio (Tabela 10), não sendo, portanto, tratado como uma variável.

Tabela 9 – Fatores e níveis envolvidos no planejamento fatorial  $2^2$  para as composições a base de alumina.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
% $ZrO_2$	0	5	10
% $SiC_w$	0	5	10

Fonte: Da autora.

Tabela 10 – Estrutura do planejamento fatorial  $2^2$  com três pontos centrais para a camada de tração.

Ensaio	Matéria-prima (% em massa)		
	$[Al_2O_3]$	$ZrO_2$	$SiC_w$
1	[100]	0	0
2	[90]	10	0
3	[90]	0	10
4	[80]	10	10
5	[90]	5	5
6	[90]	5	5
7	[90]	5	5

Fonte: Da autora.

## 4.3 METODOLOGIA

### 4.3.1 Preparação da frita LZSA

A frita LZSA utilizada neste trabalho foi recebida granulada. Portanto, antes de sua utilização, realizou-se a moagem desta, até obter tamanho de partícula apropriado para posteriores prensagem de corpos de prova e colagem de folhas.

A moagem foi feita em moinho de alta energia Retsch (Alemanha), modelo PM 100, em jarro de alumina de 500 mL, em duas etapas. Na primeira etapa, realizada a seco, foram empregadas esferas de alumina de 10 mm (200 g de esferas), em moagem a 400 rpm por 15 min, respeitando-se o limite de carga do moinho de 220 g de material

e/ou, um terço do volume total. Nesta etapa, as partículas de frita foram reduzidas a diâmetros inferiores a 500  $\mu\text{m}$  (garantido por peneiramento). Na segunda etapa, realizada a úmido (50% em massa de água deionizada), foi obtida a frita com diâmetro médio de partícula pequeno o suficiente para os processos subsequentes. Nesta segunda etapa, foram empregadas esferas de alumina de 5 mm, em moagem a 600 rpm por 10 min, com 5 minutos de intervalo para evitar o superaquecimento do moinho. Com este processo de moagem, obteve-se o pó com diâmetro médio de partícula de 2,23  $\mu\text{m}$  e área de superfície específica de  $4,18 \pm 0,06 \text{ m}^2/\text{g}$ . A densidade do pó, avaliada por picnometria a hélio, resultou em  $2,5584 \pm 0,008 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Após a moagem, a frita foi seca em estufa com circulação de ar (Cienlab) a 80 °C até não se observar variação de massa. Em seguida, foi destorroada, peneirada (500  $\mu\text{m}$ ) e armazenada para posterior utilização.

Análise de Difratomia de raios X (DRX) foi realizada com o pó moído, a fim de verificar a existência de cristalinidade residual na frita. Análise Térmica Diferencial (ATD - SDT Q600, TA Instruments) foi realizada para observação de picos de cristalização do vitrocerâmico.

### **4.3.2 Preparação dos corpos de prova das composições propostas**

Os corpos de prova para avaliação das propriedades necessárias à avaliação das tensões residuais teóricas, cujas composições são descritas na Seção 4.2, foram preparados via prensagem, adicionando-se os aditivos adequados a cada tipo de preparação (LZSA ou alumina), conforme descrito a seguir.

#### **4.3.2.1 Corpos de prova das composições à base de alumina**

As composições a base de alumina, propostas na Tabela 10, foram cuidadosamente pesadas em balança analítica (AUY220, Shimadzu) na quantidade que poderia ser posta no moinho (110 g), considerando moagem a úmido (50% em massa de água deionizada), produzindo o material em três bateladas para cada composição.

Na homogeneização das composições foram adicionados 1 % em massa, sobre a massa de sólidos, de ligante (PVA, a partir de suspensão a 20 % em massa em água deionizada) e 1 %, também em massa e sobre a massa de sólidos, de plastificante (PEG), a fim de produzir as composições em pós cerâmicos prensáveis. A homogeneização foi feita em moinho de alta energia (Retsch, PM 100, Alemanha), por 1 h a 200

rpm, em jarro de alumina de 500 mL, com 200 g de esferas de 5 mm. Após a moagem, as suspensões foram secas em estufa com circulação de ar, a 80 °C, agitando-se a suspensão frequentemente (aproximadamente, a cada 1 h), com auxílio de uma espátula, para promover secagem mais homogênea e facilitar a posterior granulação. Por fim, após a secagem, as composições foram destorroadas em almofariz de ágata até a formação de grânulos com diâmetro máximo de 500 µm, apropriados para a prensagem.

Peças de todas as composições a base de alumina foram obtidos via prensagem, em prensa hidráulica semiautomática (GT0785, Gabbrielli Technology, Itália), em molde de aço com dimensões nominais de 12,00 cm x 6,25 cm, utilizando-se 100 g da composição preparada. A prensagem foi feita a pressão final de 110 MPa, obtendo peças com espessuras a verde entre 5,0 mm e 5,8 mm. A densidade a seco foi medida via método geométrico, com no mínimo três medidas de cada dimensão das peças.

Estas peças prensadas foram então cortadas com uma navalha e polidas com lixa de granulação N° 500, a fim de obter corpos de prova de dimensões nominais 6,25 cm x 1,5 cm, os quais foram submetidos a processo de queima.

#### 4.3.2.2 Corpos de prova das composições à base frita LZSA

Os corpos de prova à base de frita LZSA foram obtidos de maneira semelhante aos corpos de prova das composições a base de alumina (Seção 5.2.3.1), ressalvadas as seguintes modificações: utilização de 5 % de ligante (CMC, a partir de solução a 10 %) e 5 % de plastificante (PEG) na preparação dos pós das composições propostas; utilização de 80 g do pó na prensagem; prensagem a 100 MPa de pressão específica final. Foram obtidos corpos de prova com espessura entre 5,3 mm e 7,0 mm.

#### 4.3.2.3 Determinação dos parâmetros de queima

No caso das composições a base de frita, para determinar as condições adequadas para a sinterização, algumas composições representativas foram submetidas a processo de amolecimento, em dilatômetro ótico (Misura HSM ODHT, Itália). Desta forma, foi possível observar a temperatura de sinterização, amolecimento e fusão das diferentes composições. O experimento foi realizado com corpo de prova cilíndrico obtido pela prensagem em prensa manual própria do

equipamento, com dimensões aproximadas de 3 mm de altura por 2 mm de diâmetro. A taxa de aquecimento para estes testes foi de 20 °C/min, até temperatura máxima de 10 °C acima da temperatura de fusão de cada composição (desligamento automático). Complementarmente, análises de termogravimetria e ATD, em ar sintético, com vazão de 100 mL/min, 10 °C/min, até 1000 °C, (SDT Q600, TA Instruments, EUA) foram realizadas a fim de determinar a temperatura de eliminação dos aditivos orgânicos e temperaturas de cristalização do vitrocerâmico.

A temperatura de sinterização das composições a base de alumina, por sua vez, foram realizadas igualmente em dilatômetro ótico Misura, utilizando, neste caso, avaliação de curva de sinterização, a fim de verificar tempo e temperatura adequados à maior densificação possível. Corpos de prova com dimensões aproximadas de 13 mm de altura e base quadrada de 5 mm de lado, obtidos por corte das peças prensadas, foram submetidos à avaliação da curva de sinterização sob taxa de aquecimento de 5 °C/min, temperatura máxima de 1600 °C, com patamar de 7 h.

#### 4.3.2.4 Queima dos corpos de prova prensados

A partir do estudo de sinterização, foram estabelecidas as condições de queima para os corpos de prova das composições a base de frita LZSA e a base de alumina.

Para as composições de alumina, foi assumida a condição de taxa de aquecimento de 1 °C/min até 500 °C, para eliminação dos aditivos orgânicos, com patamar de 15 min, seguido de aquecimento a 5 °C/min até 1600 °C, com patamar de 7 h. A queima foi feita em forno mufla (Fortlab 1700), sem controle de atmosfera.

Para as queimas dos corpos de prova das composições a base de frita, no entanto, algumas medidas foram necessárias para evitar expansão excessiva. De acordo com o estudo de sinterização e ATD/TG realizados, foi estabelecido que a queima devesse ser levada até temperatura de 900 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min até 450 °C e 10 °C/min até 900 °C, controlando o resfriamento através de patamares de 30 min a cada 30 °C até 650 °C, para garantir a cristalização do vitrocerâmico. Entretanto, a maioria das composições apresentou expansão, de modo a impedir qualquer caracterização mecânica dos referidos corpos de prova. A partir desta observação, algumas modificações na queima foram adotadas. A partir da análise termogravimétrica, pode-se inferir que algumas composições reagem com o oxigênio a temperaturas elevadas, portanto, finos de carvão foram

inseridos no meio de queima, a fim de consumir o oxigênio presente na câmara do forno. Para algumas composições, foram ainda necessárias inserções de barreiras físicas nas laterais e sobre as amostras, conforme a Figura 17, para evitar a expansão. As composições 1, 2, 3 e 4 não responderam bem a estas modificações e foi necessário reduzir a temperatura de queima a fim de diminuir a expansão dos corpos de prova, sendo adotado para estas a temperatura máxima de 770 °C.

Figura 17 – Montagem da caixa com as peças de composições a base de frita LZSA para queima.



Fonte: Da autora.

#### 4.3.2.5 Caracterização das composições

Para os cálculos de tensões residuais teóricas, foi necessário caracterizar as composições preparadas quanto ao módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ).

O módulo de elasticidade foi obtido por análise de som, no equipamento Sonelastic, com modo vibracional flexional, com os dados sendo analisados no Software Sonelastic® Versão 2.8. Os corpos de prova foram produzidos já com as dimensões adequadas a este ensaio, não sendo, portanto, necessárias outras operações, a não ser lixamento

das extremidades de algumas composições de frita LZSA. Os ensaios foram feitos com, no mínimo, três peças de cada composição, em triplicata para cada corpo de prova ensaiado.

Para a determinação do coeficiente de expansão térmica linear, foram cortados corpos de prova de dimensões nominais 25 mm x 3 mm x 3 mm, a partir dos corpos de prova sinterizados, utilizando, para a máquina de corte (IsoMet™ 1000 Precision Saw, Buehler). O ensaio foi realizado em dilatômetro de contato (Netzsch, DIL 402 C, Alemanha), no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM), no Centro de Tecnologia em Materiais do SENAI de Criciúma (SC, Brasil). Os ensaios foram realizados entre as temperaturas de 25 e 325 °C, com taxa de aquecimento de 7,5 °C.

Além destas caracterizações, essenciais para aplicar o equacionamento para previsão de tensões residuais, as composições também foram avaliadas quanto à densidade após a queima. Corpos de prova das composições de alumina foram submetidos ainda à avaliação de tenacidade à fratura, pelo método de entalhe.

Os resultados obtidos para as composições a base de frita LZSA e composições a base de alumina foram confrontados e selecionados os pares frita LZSA/alumina com potencial de geração de tensões de compressão nas camadas de frita e de tração nas camadas de alumina, para, então, produzir as folhas cerâmicas e os compósitos com estas composições selecionadas.

#### **4.3.4 Obtenção das folhas para compósitos cerâmicos multicamada**

Tendo-se selecionado quais composições seriam empregadas na confecção dos compósitos, foram produzidas folhas cerâmicas destas composições pela técnica de colagem de folhas cerâmicas, para montar os compósitos, conforme consta descrito a seguir.

##### **4.3.4.1 Produção das folhas cerâmicas**

Foram produzidas folhas de três composições a base de frita LZSA e três a base de alumina. A preparação das suspensões para colagem de folhas cerâmicas e suas respectivas aplicações são descritas a seguir.

#### *4.3.4.1.1 Preparação das suspensões para colagem de folha cerâmica*

Para compor as suspensões para a obtenção de folhas cerâmicas resistentes e flexíveis pela técnica de colagem, aditivos orgânicos como dispersante, ligante e plastificante são necessários. As quantidades de ligantes e plastificantes inseridas nas suspensões tiveram como critérios dados da literatura com materiais semelhantes e informações dos fabricantes dos aditivos. Os percentuais de sólidos foram também estabelecidos de acordo com dados da literatura.

A quantidade de dispersante adequada foi obtida por um estudo simples de tempo de escoamento, já tendo o restante da composição (percentuais de sólidos, de ligante e de plastificante) estabelecida. Para tal, amostras de suspensão a base de frita LZSA e de alumina das composições (Tabelas 8 e 10) selecionadas foram preparadas com quantidades de dispersante (Roltan AP-700, Khemeia) variando de 0 a 1,0% (em massa). As suspensões de alumina foram preparadas e deixadas em repouso por pelo menos 4 h para remoção das bolhas remanescentes da homogeneização. Após esse período, o tempo de escoamento foi avaliado utilizando-se um copo Ford de 100 mL (Servitech) e um cronômetro, repetindo-se cada ensaio por três vezes. No caso das suspensões de frita, não foi necessário o descanso, sendo realizado ensaio de tempo de escoamento logo após a homogeneização. Foi também avaliada a densidade das suspensões, com uso de densímetro de 100 cm<sup>3</sup>, repetindo-se o ensaio três vezes para cada amostra.

A Tabela 11 apresenta as proporções escolhidas entre os materiais utilizados na preparação das suspensões para a colagem em folha, que resultaram em folhas adequadas ao prosseguimento do estudo.

Tabela 11 – Composições adotadas das suspensões para técnica de colagem de folha cerâmica.

Componente	Suspensão de frita LZSA		Suspensão de Alumina	
		% em massa		% em massa
Solvente	Água deionizada	19,0	Água deionizada	29,5
	Álcool isopropílico	15,0		
Dispersante	Roltan Ap-700	1,00	Roltan AP-700	0,50
Pó cerâmico	Composição de frita LZSA	40,0	Composição de alumina	50,0
Plastificante	PEG	5,00	PEG	5,00
Ligante	Mowilith	20,0	PVA	15,0

Fonte: Da autora.

As suspensões foram preparadas misturando os componentes em um béquer de 250 mL, adicionados um a um, na mesma ordem como são apresentados na Tabela 11, levando em seguida a mistura ao moinho de alta energia (Retsch, PM 100, Alemanha), para processo de homogeneização.

As suspensões das composições a base de alumina foram preparadas em jarro de alumina, de 500 mL, com massa total de suspensão de 220 g, utilizando esferas de alumina de 5 mm como meio de moagem, sendo, em geral, produzidas três bateladas de suspensão, que foram misturadas em um recipiente maior após a moagem e deixadas descansar por no mínimo 24 h antes da aplicação, afim de eliminar espuma formada durante o processo. Quando necessário, fez-se uso de mesa vibratória (Bertel, Brasil) para eliminação de bolhas de ar remanescentes na suspensão após o descanso.

Quanto às suspensões das composições a base de frita, fez-se necessária a adição de quantidade considerável de álcool isopropílico na homogeneização para evitar a formação de bolhas de gás na suspensão durante o processo de homogeneização, após a observação de que mesmo após muitas horas de descanso estas não seriam eliminadas, gerando graves defeitos nas folhas cerâmicas. Testadas as quantidades de 5%, 10% e 15%, observou-se melhoria progressiva na qualidade da suspensão (homogeneidade) e na qualidade das folhas produzidas (diminuição de defeitos gerados por bolhas de ar). Com 15% de álcool isopropílico houve a eliminação completa das bolhas, gerando uma suspensão homogênea e pronta para uso logo após a moagem. Estas suspensões foram preparadas e moinho de alumina, com 100 g de

esferas de alumina de 10 mm como meio de moagem, produzindo 100 g de suspensão por batelada.

#### 4.3.4.1.2 Colagem das folhas cerâmicas

A colagem das folhas cerâmicas foi realizada através de aplicação das referidas suspensões em substrato adequado, previamente escolhido, utilizando-se um binil de abertura ajustável, com duas câmaras de 6 cm x 6 cm, comportando volume de suspensão de, no máximo, 150 mL.

Foram testados três substratos para a aplicação das folhas de alumina e de frita LZSA: vidro, folhas de polietileno tereftalato (PET) e papel alumínio.

As folhas produzidas a partir das suspensões a base de alumina comportaram-se bem sobre o substrato de alumínio, espalhando-se adequadamente e soltando-se com facilidade após a secagem. Sobre os outros dois substratos, as folhas ficaram fortemente aderidas, impedindo a retirada integral da folha após a secagem.

Por sua vez, as suspensões de frita comportaram-se melhor sobre o substrato de PET, sendo as folhas retiradas sem dificuldades após a secagem. Sobre os outros substratos testados, houve aderência excessiva, impedindo a remoção.

Selecionados os substratos mais adequados à produção de cada tipo de suspensão, iniciou-se a produção das folhas. As folhas de alumina, como seriam utilizadas, na fabricação do compósito, para a formação das camadas mais espessas, foram produzidas em maiores quantidades que as suspensões a base de frita LZSA.

Para a aplicação das suspensões a base de alumina, a bancada onde o papel alumínio foi disposto foi umedecida com água, em seguida assentou-se o papel com a parte brilhante para cima (foram testados os dois lados, sendo este o mais adequado), desenrolando-o diretamente sobre a bancada, a fim de que ficasse corretamente aderido à superfície e se evitasse a formação de bolsas de ar sob o papel. Os defeitos do papel, como partes amassadas ou bolhas formadas no momento da colocação, foram removidos com um pano macio. Excessos de água foram removidos com um pano seco. O caminho a ser percorrido pelo binil na folha de alumínio foi marcado com fita adesiva transparente de 12 mm de largura, de modo que as laterais do binil deslizassem sem romper o substrato, conforme pode ser observado na Figura 18. Após a secagem, a fita colada no papel alumínio serviu para separar as três folhas produzidas, sendo facilmente retirada e dividindo o papel simplesmente

puxando-a do início ao fim do papel alumínio. Separadas as três folhas, estas foram viradas para baixo, deixando exposto o papel alumínio. Este então foi removido facilmente, puxando-o a partir de uma das extremidades da folha. Cada folha de alumina produzida tinha comprimento aproximado de 2,2 m, com largura de 12 cm e espessura entre 130 e 210  $\mu\text{m}$ . Foram produzidos, no total, cerca de 50 m de folhas de cada uma das três composições de alumina selecionadas.

Figura 18 – Papel alumínio pronto para a colagem (a) e aplicação da suspensão sobre o papel alumínio, deslizando o binil com as laterais apoiadas na fita adesiva.



Fonte: Da autora.

As suspensões de frita foram produzidas em menor escala, uma vez que estas comporiam, no compósito, as camadas mais finas. A moldagem das folhas das composições a de frita LZSA foi igualmente realizada com o auxílio de um binil. Neste caso, a aplicação da suspensão foi sobre uma sequência de 4 a 5 folhas de PET (lâminas de retroprojeter tamanho A4, isto é 210 mm por 297 mm). Aproximadamente 80 mL de suspensão, distribuídas nas duas cavidades do binil, perfaziam cerca de 1 m de folha cerâmica, com largura de 12 cm e espessura (após secagem) de 180 a 230  $\mu\text{m}$ .

A velocidade de colagem das folhas, uma vez que esta foi realizada manualmente, não foi absolutamente constante. Este valor foi determinado por cronometragem do tempo gasto desde a partida do binil até a conclusão de cada aplicação e medição do comprimento de cada folha. Estes dados foram colhidos em 10 ocasiões, calculando-se por fim a velocidade média de aplicação de 0,15 m/s.

#### 4.3.4.2 Montagem proposta dos CCMs

Além dos coeficientes de expansão térmicos, as relações entre as espessuras das camadas são também importantes na definição das tensões residuais. Assim sendo, três geometrias são propostas: três, cinco, e nove camadas, sendo sempre internas as camadas de compressão e externas as de tração. As camadas de compressão (composição e frita LZSA) terão sempre a mesma espessura nominal (espessura de uma única folha cerâmica), enquanto que as camadas de tração (composição de alumina) terão sua espessura determinada de acordo com a Equação 4, de modo a manter constante a espessura nominal total do compósito. As camadas de tração serão, portanto, produzidas pelo empilhamento de tantas folhas quantas forem necessárias para se obter as espessuras especificadas.

$$l_1 = \frac{w - \frac{(N-1)}{2} \cdot l_2}{\frac{(N+1)}{2}} \quad (4)$$

Onde  $l_1$  é a espessura da camada externa,  $w$  é a espessura total do compósito,  $N$  é o número de camadas total e  $l_2$  é a espessura da camada interna. Note-se que os termos  $(N - 1)/2$  e  $(N + 1)/2$  são, respectivamente, o número de camadas de internas e externas. (ORLOVSKAYA et al., 2005).

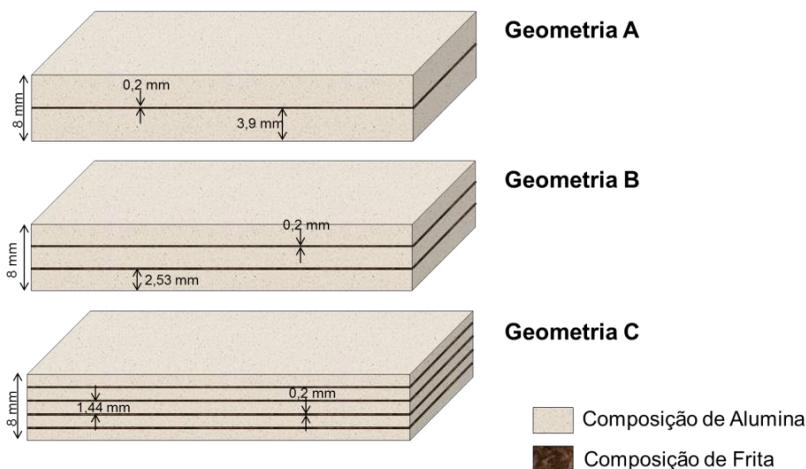
A Tabela 12 apresenta as três geometrias propostas e as respectivas espessuras das camadas. A Figura 19 apresenta estas configurações.

Tabela 12 – Geometrias propostas para os compósitos multicamada.

Geometria	Número de camadas, N	Espessura (mm)		
		$l_1$	$l_2$	w
A	3	3,90	0,20	8,00
B	5	2,53	0,20	8,00
C	9	1,44	0,20	8,00

Fonte: Da autora.

Figura 19 – Geometrias propostas indicando as espessuras das camadas.



Fonte: Da autora.

A geometria dos compósitos, isto é, a espessura relativa entre as camadas de tração e compressão, o número de camadas e a espessura total são considerados no cálculo das tensões residuais (Equações 1 e 2). No presente trabalho, as camadas externas devem apresentar tensão residual de tração (composições de alumina), enquanto que as internas devem apresentar tensão residual de compressão (composições de frita LZSA). Uma vez que, ao contrário do adotado neste estudo, as Equações 1 e 2 consideram como as camadas externas em compressão e as camadas internas em tração, estas equações devem ser multiplicadas por (-1) a fim de ajustar o sinal das tensões residuais teóricas.

#### 4.2.4.3 Queima dos CCMs

Para determinar a condição de queima mais adequado dos compósitos, um novo estudo da sinterização das camadas foi feito. Corpos de prova das composições de alumina foram obtidos por empilhamento de camadas e cortados nas dimensões adequadas ao ensaio de sinterização no dilatômetro ótico (Misura HSM ODHT) para determinar temperatura e tempo de sinterização. No ensaio, taxa de aquecimento de 10 °C/min foi utilizada até 500 °C e 5 °C/min até 1600 °C. Com isso, a temperatura de maior taxa de sinterização pode ser determinada. Um novo ensaio, seguindo as mesmas taxas de aquecimento foi realizado para cada amostra, desta vez deixando

patamar de 10 h na temperatura de máxima sinterização determinada. Após o ensaio, verificou-se a densidade das peças sinterizadas por 10 h por técnica de mergulho em água.

Ensaio de amolecimento (40 °C/min até a fusão) foi realizado no caso das composições de frita.

Foi realizado ensaio de ATD (aquecimento de 20 °C/min até 1000 °C, em nitrogênio e cadinho de platina) de amostras queimadas das composições de frita selecionadas para a confecção dos compósitos, com a finalidade de verificar a existência de fase vítrea residual que decorresse em temperatura de transição vítrea, a qual poderia ser um indicativo da temperatura de acoplamento.

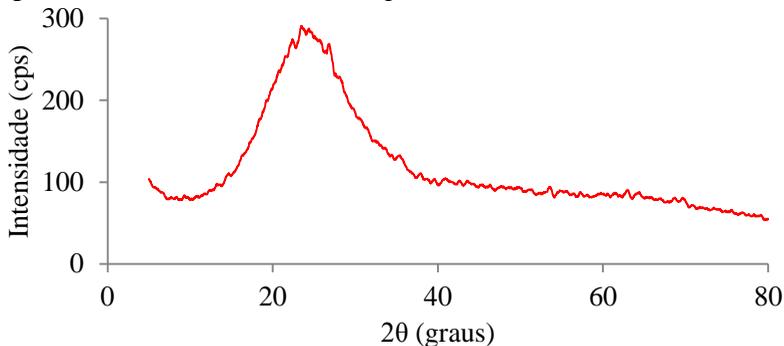
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da caracterização da frita utilizada e das composições propostas. A seguir, com as composições selecionadas, será apresentado o projeto de tensões residuais teóricas que devem estabelecer-se no compósito cerâmico multicamada e a obtenção das folhas cerâmicas para fabricação dos compósitos.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FRITA LZSA

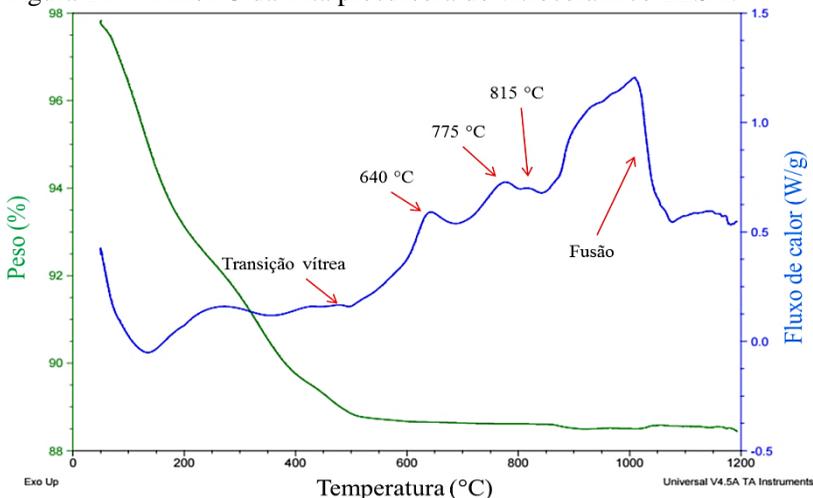
A natureza amorfa da frita precursora do vitrocerâmico LZSA foi comprovada com ensaio de DRX, como pode ser observado na Figura 20. Foi, então, avaliado o comportamento térmico da frita a partir de análise térmica diferencial (ATD), a fim de se verificar indicações de cristalização neste material. Os picos de cristalização estão indicados na Figura 21. Pode-se observar três picos de cristalização, nas temperaturas aproximadas de 640 °C, 775 °C e 815 °C.

Figura 20 – DRX mostrando o comportamento amorfo da frita LZSA.



Fonte: Da autora.

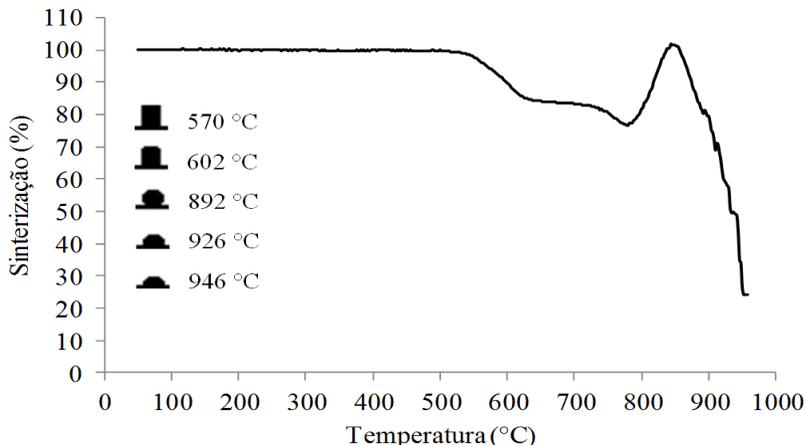
Figura 21 – ATD/TG da frita precursora do vitrocerâmico LZSA.



Fonte: Da autora.

A Figura 22 fornece os dados de comportamento térmico da frita LZSA. São indicadas as temperaturas de comportamentos típicos de vidros: sinterização (570 °C), amolecimento (602 °C), esfera (892 °C), meia esfera (926 °C) e fusão (946 °C).

Figura 22 – Ensaio de amolecimento em dilatômetro ótico, indicando as temperaturas de sinterização, amolecimento, esfera, meia esfera e fusão da frita LZSA.



Fonte: Da autora.

## 5.2 SELEÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PARA AS CAMADAS DO COMPÓSITO

Nesta seção serão apresentados os dados das amostras monolíticas obtidas a partir das composições propostas para a avaliação de tensões residuais.

### 5.2.1 Caracterização das amostras monolíticas

As composições propostas para as camadas de compressão e de tração no compósito, após a queima, foram caracterizadas quanto ao módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ). Estes dados foram essenciais para prever as tensões residuais que devem se estabelecer no compósito no resfriamento após a sinterização.

As Tabelas 13 e 14 apresentam os dados de Módulo de Elasticidade e coeficiente de expansão térmica linear de todas as composições testadas, respectivamente, para as camadas de tração (alumina) e de compressão (frita LZSA). Note-se que as últimas três composições mostradas nas tabelas 8 e 10 referem-se ao ponto central do planejamento fatorial (repetido, neste caso, três vezes). No caso do ensaio do módulo de elasticidade, no mínimo três amostras foram testadas para cada composição, com triplicata para cada amostra. Quanto ao ensaio de coeficiente de expansão térmica linear, apenas uma amostra foi testada para cada composição.

As Tabelas 13 e 14 também trazem os dados de densidade dos corpos de prova de todas as composições estudadas antes da queima (peças prensadas secas) e após a queima, bem como a densidade relativa obtida nas composições queimadas. A densidade teórica foi calculada a partir de dados de densidade dos pós cerâmicos fornecidos pela literatura ou fabricante, ou medido, no caso da frita LZSA, considerando a média ponderada de acordo com cada composição.

Tabela 13 – Propriedade térmicas e mecânicas das composições a base de alumina (sinterizadas a 1600 °C por 7 h).

Propriedade	Amostra						
	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6	CA7
$\rho_{\text{seco}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,50	2,59	2,28	2,33	2,40	2,38	2,41
$\rho_{\text{queimado}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,79	4,00	2,71	3,30	3,63	3,60	3,63
$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,94	4,15	3,87	4,08	4,01	4,01	4,01
$\rho_{\text{relativa}}$ (%)	96,16	96,33	70,02	80,86	90,53	89,85	90,51
E (GPa)	360,60	359,14	130,91	233,01	283,17	265,35	284,95
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	7,58	7,75	5,92	6,01	6,86	6,86	6,81
K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3,74	3,75	2,06	2,61	2,75	3,13	3,04

Fonte: Da autora.

Tabela 14 – Propriedades térmicas e mecânicas das composições a base de fritas LZSA sinterizadas a 770 °C (CF1 a CF4) ou 900 °C (CF5 a CF11), com resfriamento controlado.

Propriedade	Amostra					
	CF1	CF2	CF3	CF4	CF5	CF6
$\rho_{\text{seco}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,52	1,67	1,74	1,80	1,45	1,56
$\rho_{\text{queimado}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,12	1,51	1,69	2,03	1,36	1,43
$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,56	2,70	2,89	3,03	2,69	2,83
$\rho_{\text{relativa}}$ (%)	43,78	56,00	58,27	66,93	50,49	53,11
E (GPa)	25,57	32,10	41,19	53,36	24,45	19,05
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	10,21	9,41	9,57	8,62	8,30	7,06

Propriedade	Amostra				
	CF7	CF8	CF9	CF10	CF11
$\rho_{\text{seco}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,70	1,80	1,63	1,70	1,71
$\rho_{\text{queimado}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,61	1,75	1,72	1,65	1,74
$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,94	3,16	2,86	2,86	2,86
$\rho_{\text{relativa}}$ (%)	53,11	55,32	60,01	57,68	60,71
E (GPa)	19,58	21,51	23,67	21,93	21,65
$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	9,11	6,24	6,39	6,01	6,35

Fonte: Da autora.

A densificação das amostras de composições de alumina, pelo que se percebe nos dados da Tabela 13 foi dificultada pela presença de whiskers de carbeto de silício, enquanto que a zircônia, como era de esperar, melhorou a densificação. Como não foi realizado controle de atmosfera no forno, é possível que tenha havido reação de oxidação do

carbeto de silício, gerando porosidade excessiva nos corpos de prova. A porosidade afeta especialmente o módulo de elasticidade (E) dos corpos de prova destas composições, nas quais também se observa diminuição do valor da tenacidade à fratura.

As composições de frita não ficaram bem densificadas no processo de queima, apesar dos cuidados adotados. A porosidade excessiva, que chega, em alguns casos, a mais de 50 %, prejudicou as características mecânicas destes materiais e pode ter influenciado no valor do coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ), desviando estes valores do esperado segundo dados abstraídos de Montedo (2005), que obteve o valor de  $4,9 \times 10^{-6} (\text{°C}^{-1})$  para este sistema vitrocerâmico.

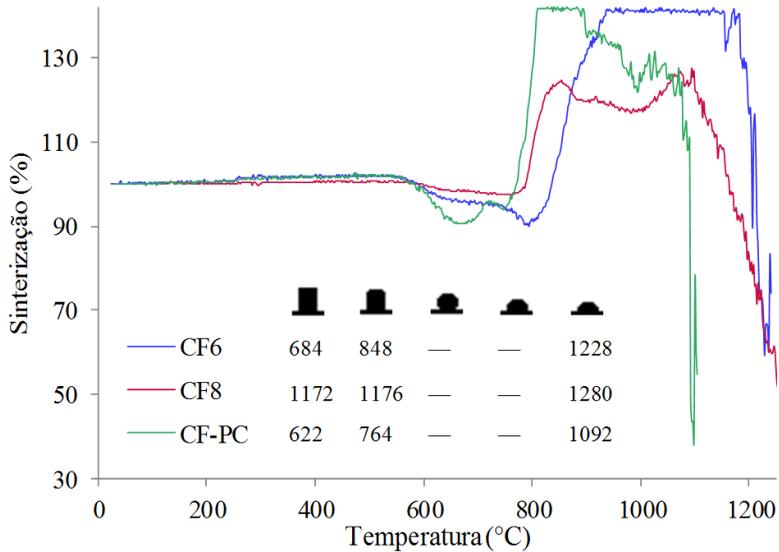
A geração de tensões residuais é dependente principalmente da diferença de CET entre as amostras que compõe as camadas. No compósito em estudo, as camadas de alumina, conforme proposto, devem estar sob tração, portanto, apresentarem CET superior às camadas de compressão. De acordo com os valores obtidos, verifica-se que somente as composições CA1, CA2 e ponto central (CA5, CA6 e CA7, ora em diante, CA-PC) entre as composições a base de alumina apresentam CET superior a algumas das composições a base de frita. Entre as camadas de frita LZSA, as composições CF6, CF8 e ponto central (CF9, CF10 e CF11, ora em diante, CF-PC) apresentaram CET inferior àqueles das composições de alumina, portanto, são as mais adequadas a gerar as tensões residuais.

## **5.2.2 Tensões residuais teóricas**

### **5.2.2.1 Temperatura de acoplamento e temperatura de sinterização**

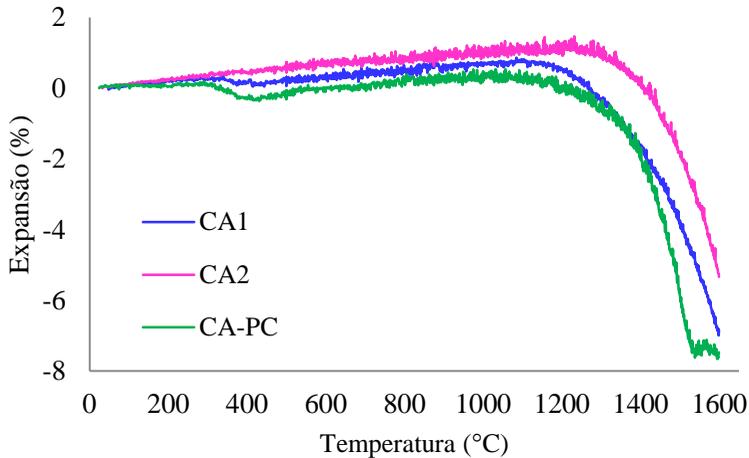
A temperatura de acoplamento, ou seja, temperatura a partir da qual, no resfriamento, as tensões residuais devem se estabelecer, no caso estudado, devem ser determinada pela camada de frita, uma vez que esta sinteriza e amolece em temperaturas muito abaixo da temperatura de sinterização da alumina ou suas composições. Ensaio de dilatométrica ótica das composições de alumina e de frita confirmam este comportamento, como pode ser visto nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 – Ensaio de dilatometria ótica das composições de frita selecionadas para as camadas de compressão até a fusão.



Fonte: Da autora.

Figura 24 – Ensaio de sinterização em dilatômetro ótico das composições de alumina selecionadas para as camadas de tração.



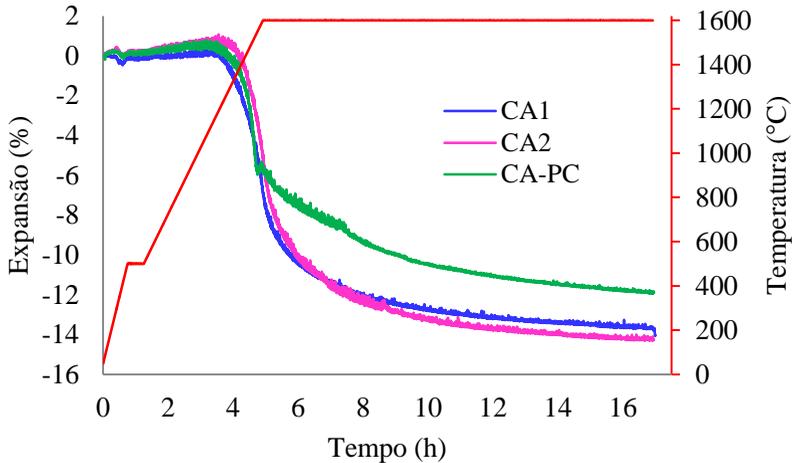
Fonte: Da autora.

Desta forma, compreende-se que a temperatura de acoplamento depende das camadas de compressão enquanto que a temperatura de sinterização dos compósitos é determinada pelas camadas de tração (alumina).

Nos ensaios de ATD das três composições de frita selecionadas (sinterizadas conforme indicado na Seção 4.3.2.4) não fica evidente transição vítrea de uma possível fase vítrea residual, que poderia ser assumida como a temperatura de acoplamento. Será assumida como temperatura de acoplamento, portanto, a temperatura referente ao último pico de cristalização da frita LZSA precursora, 815 °C. Esta temperatura está situada próximo às temperaturas de amolecimento das amostras, conforme a Figura 23, e é mais conservadora do que assumir a temperatura de transição vítrea da frita LZSA precursora, uma vez que, cristalizando-se, o vitrocerâmico já poderia gerar tensões, que seriam subestimadas se utilizada temperatura de referência muito inferior no equacionamento.

A temperatura de sinterização do compósito formado por este sistema alumina/LZSA, por sua vez, deve ser igual ou superior a 1600 °C. Conforme a Figura 24, nesta temperatura ainda não se observa a densificação máxima, portanto, temperaturas inferiores seriam ineficazes. A Figura 25 mostra a curva de sinterização a 1600 °C, com patamar de 10 h para estas composições de alumina. Os corpos de prova foram confeccionados com empilhamento de folhas das composições de alumina, a fim de verificar mais veridicamente o comportamento esperado para a sinterização de compósitos feitos a partir desta técnica.

Figura 25 – Comportamento de sinterização das composições de alumina feitas com folhas cerâmicas das composições selecionadas, com temperatura máxima de 1600 °C e patamar de 10 h.



Fonte: Da autora.

Os corpos de prova sinterizados neste ensaio apresentaram densidade aparente de 3,68 g/cm<sup>3</sup> para CA1 (93,4% da densidade teórica), 3,80 g/cm<sup>3</sup> para CA2 (91,5 %) e 3,54 g/cm<sup>3</sup> (88,3 %) para a CA-PC. Estes dados, somados à tendência de densificação ainda perceptível nos gráficos, demonstram que um tempo superior às 10 h testadas deveriam ser aplicados para obter os compósitos com máxima densificação.

#### 5.2.2.2 Cálculo das tensões

Inserindo os dados de módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ), bem como os dados referentes à geometria dos compósitos (Seção 4.3.4.2), pode-se obter os dados de tensões residuais que devem se estabelecer a partir do resfriamento. A razão de Poisson foi assumida em 0,25 para todos os casos. A Tabela 15 apresenta as tensões residuais teóricas previstas para todas as combinações possíveis entre as composições a base de frita LZSA e de alumina, para as três geometrias propostas.

Tabela 15 – Tensões residuais teóricas para as diversas combinações possíveis entre as combinações de camadas alumina/frita LZSA. Em destaque as combinações com potencialidade de originar as tensões adequadas.

Compo- nente 1.	Compo- nente 2.	Tensões residuais previstas					
		<i>Geometria A</i>		<i>Geometria B</i>		<i>Geometria C</i>	
		$\sigma_1$ (MPa)	$\sigma_2$ (MPa)	$\sigma_1$ (MPa)	$\sigma_2$ (MPa)	$\sigma_1$ (MPa)	$\sigma_2$ (MPa)
CA1	CF1	-1,87	72,94	-3,83	72,81	-8,06	72,51
CA1	CF2	-1,63	63,69	-3,34	63,54	-7,02	63,21
CA1	CF3	-2,28	88,81	-4,66	88,54	-9,77	87,96
CA1	CF4	-1,54	60,08	-3,15	59,84	-6,59	59,33
CA1	CF5	-0,49	19,10	-1,00	19,06	-2,11	18,99
CA1	CF6	0,28	-10,75	0,56	-10,73	1,19	-10,70
CA1	CF7	-0,83	32,51	-1,71	32,46	-3,60	32,36
CA1	CF8	0,80	-31,27	1,64	-31,22	3,46	-31,12
CA1	CF - P.C	0,83	-32,35	1,70	-32,29	3,58	-32,18
CA2	CF1	-1,31	51,20	-2,69	51,12	-5,66	50,96
CA2	CF2	-1,11	43,35	-2,28	43,28	-4,79	43,11
CA2	CF3	-1,56	60,96	-3,20	60,82	-6,72	60,52
CA2	CF4	-0,97	37,73	-1,98	37,61	-4,15	37,37
CA2	CF5	-0,28	10,95	-0,58	10,93	-1,21	10,90
CA2	CF6	0,27	-10,70	0,56	-10,69	1,19	-10,67
CA2	CF7	-0,56	21,68	-1,14	21,66	-2,40	21,60
CA2	CF8	0,68	-26,44	1,39	-26,41	2,93	-26,34
CA2	CF - P.C	0,70	-27,37	1,44	-27,34	3,03	-27,26
CA3	CF1	-2,28	89,07	-4,67	88,72	-9,77	87,97
CA3	CF2	-2,33	90,88	-4,76	90,43	-9,94	89,48
CA3	CF3	-3,12	121,79	-6,37	121,03	-13,27	119,40
CA3	CF4	-2,99	116,51	-6,08	115,56	-12,62	113,56
CA3	CF5	-1,21	47,26	-2,48	47,08	-5,19	46,70
CA3	CF6	-0,45	17,65	-0,93	17,60	-1,94	17,49

CA3	CF7	-1,30	50,76	-2,66	50,61	-5,59	50,28
CA3	CF8	-0,14	5,59	-0,29	5,57	-0,61	5,53
CA3	CF - P.C	-0,15	6,01	-0,32	5,99	-0,66	5,94
CA4	CF1	-2,24	87,34	-4,59	87,15	-9,64	86,73
CA4	CF2	-2,27	88,71	-4,66	88,47	-9,77	87,94
CA4	CF3	-3,05	119,10	-6,25	118,68	-13,09	117,77
CA4	CF4	-2,90	113,01	-5,92	112,49	-12,38	111,38
CA4	CF5	-1,17	45,54	-2,39	45,44	-5,03	45,24
CA4	CF6	-0,42	16,28	-0,86	16,25	-1,80	16,19
CA4	CF7	-1,27	49,39	-2,60	49,31	-5,46	49,12
CA4	CF8	-0,10	4,02	-0,21	4,02	-0,44	4,00
CA4	CF - P.C	-0,11	4,38	-0,23	4,37	-0,48	4,35
CA - P.C	CF1	-1,80	70,04	-3,68	69,91	-7,74	69,63
CA - P.C	CF2	-1,72	67,00	-3,52	66,84	-7,39	66,51
CA - P.C	CF3	-2,34	91,27	-4,79	91,00	-10,05	90,42
CA - P.C	CF4	-1,97	76,98	-4,04	76,68	-8,45	76,05
CA - P.C	CF5	-0,74	28,98	-1,52	28,93	-3,20	28,82
CA - P.C	CF6	-0,09	3,36	-0,18	3,35	-0,37	3,34
CA - P.C	CF7	-0,93	36,12	-1,90	36,07	-4,00	35,96
CA - P.C	CF8	0,27	-10,56	0,55	-10,54	1,17	-10,51
CA - P.C	CF - P.C	0,28	-10,82	0,57	-10,81	1,20	-10,77

Fonte: Da autora.

Estas combinações apresentaram potencialidade de originar tensões compressivas (indicadas pelo sinal negativo) nas camadas com composições a base de frita e tensões baixas de tração nas camadas com composição a base de alumina, o que é muito promissor no desenvolvimento de propriedades mecânicas aprimoradas para este sistema. Percebe-se que as tensões residuais de compressão são maiores na geometria A, na qual a razão entre as espessuras é máxima, com apenas uma camada de compressão ensanduichada entre duas espessas camadas de tração. Uma leve diminuição das tensões residuais de compressão verifica-se ao se elevar o número de camadas (Geometrias B e C), no entanto, a diferença é pequena e não deve comprometer as

características finais, e sim contribuir com maior energia de fratura visto que há mais possibilidades de desvio de trincas em propagação pela presença de camadas compressivas no interior do compósito.

O projeto de produção de compósitos cerâmicos multicamada, portanto, incluiria as três geometrias propostas, com combinação entre três composições a base de alumina e três composições a base de frita. Desta forma, vinte e quatro compósitos diferentes poderiam ser obtidos para verificação de propriedade mecânicas.

### 5.3 OBTENÇÃO DAS FOLHAS CERÂMICAS

Nesta Seção, as características medidas das suspensões para gerar as folhas cerâmicas por colagem são descritas e apresentadas as folhas obtidas pela técnica, utilizando as suspensões descritas.

#### 5.3.1 Suspensões cerâmicas

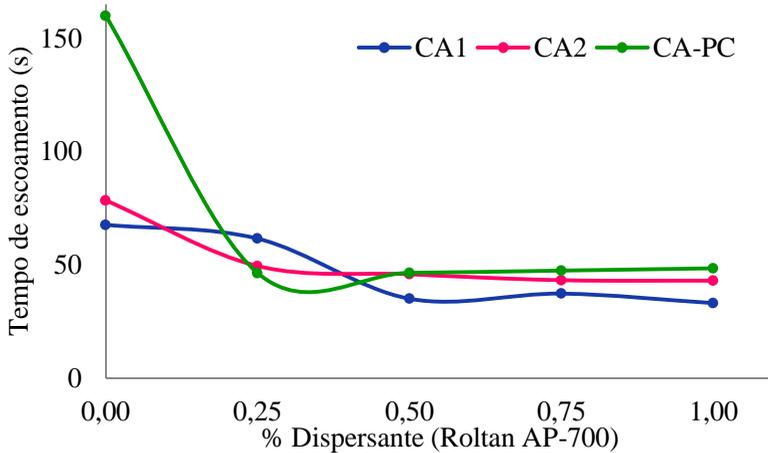
Os gráficos de tempo de escoamento versus quantidade de dispersante para as composições analisadas são dados nas Figuras 26 e 27. As suspensões avaliadas apresentaram as densidades descritas na Tabela 16.

Tabela 16 – Densidade das suspensões de frita e alumina.

Composição	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
CA1	1,63
CA2	1,58
CA-PC	1,60
CF6	1,34
CF8	1,32
CF-PC	1,34

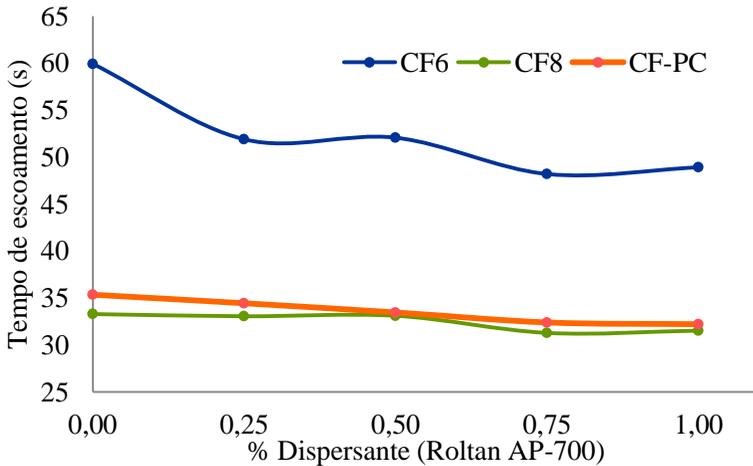
Fonte: Da autora.

Figura 26 – Tempo de escoamento das suspensões de alumina das três composições selecionadas de acordo com o percentual de dispersante adicionado.



Fonte: Da autora.

Figura 27 – Tempo de escoamento das suspensões de fritas LZSA das três composições selecionadas de acordo com o percentual de dispersante adicionado.



Fonte: Da autora.

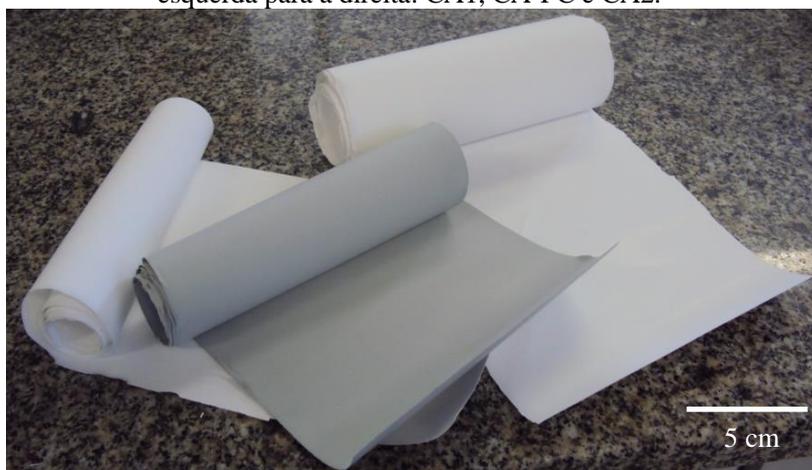
Percebe-se, na Figura 26, uma estabilização no tempo de escoamento a partir de 0,50 % de dispersante Roltan AP-700 na suspensão. Esta quantidade foi então adotada para a produção das suspensões para colagem de folhas das composições a base de alumina.

Na faixa estudada, nota-se, na Figura 27, tendência de leve diminuição do tempo de escoamento com o aumento do teor de dispersante. Conjuntamente à este experimento, foi verificada a influência do aditivo na formação de bolhas e qualidade final das folhas. Com estas avaliações, a quantidade de 1 % do dispersante Roltan AP-700 foi a mais adequada, portanto, utilizada nas suspensões para a produção das folhas cerâmicas.

### 5.3.2 Folhas cerâmicas obtidas

As folhas cerâmicas obtidas pela técnica de colagem, a partir das suspensões descritas, apresentaram uniformidade na espessura no sentido do comprimento, aparência homogênea, flexibilidade e resistência suficiente para o manuseio, como enrolar e cortar com tesoura ou estilete. Nas Figuras 28 e 29 pode-se observar o aspecto destas folhas. A coloração cinza que pode ser observada em algumas folhas deve-se à presença de carbeto de silício nestas composições.

Figura 28 – Folhas de alumina das três composições escolhidas. Da esquerda para a direita: CA1, CA-PC e CA2.



Fonte: Da autora.

Figura 29 – Folhas da composição de frita LZSA CF8.



Fonte: Da autora.

## 6 CONCLUSÃO

Os compósitos cerâmicos multicamada são promissores no que se refere a aumento de tenacidade e trabalho de fratura, quando comparados os respectivos monólitos cerâmicos. Dentre as diversas formas de processamento, a técnica de colagem de folhas cerâmicas, para a produção de folhas para compor estes compósitos, ganha destaque por sua versatilidade de componentes presentes, uniformidade de espessura, possibilidade de produzir camadas finas e bom acabamento superficial.

No presente trabalho foram exploradas as possibilidades de gerar compósitos cerâmicos multicamada com interfaces fortes partindo-se de camadas a base de alumina e frita, respectivamente para estados de tração e compressão, cujas composições foram definidas via planejamento fatorial. Os resultados indicaram que há possibilidade de estabelecimento de tensões residuais com a combinação de três composições de frita LZSA e outras três composições de alumina, que combinadas entre si formam oito sistemas alumina/LZSA. Com as três geometrias propostas, as quais, pelos cálculos executados, apresentaram tensões residuais teóricas próximas entre si para cada sistema estudado, um total de vinte e quatro possibilidades de compósito multicamada são propostos.

Dentre as composições selecionadas, a combinação entre as composições CA1 (100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e CF-PC (75% LZSA, 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{SiC}_w$  e 10%  $\text{TiO}_2$ ), com a geometria A (compósito com três camadas) foi a que demonstrou o maior potencial de geração de tensão residual de compressão na camada a base de LZSA, chegando, teoricamente, a -32,35 MPa, com tensão residual de tração associada de apenas 0,83 MPa nas camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para os cálculos, foi assumida a temperatura do último pico de cristalização do vitrocerâmico (815 °C) como referência, abaixo da qual as tensões se estabeleceriam entre camadas.

Folhas cerâmicas foram obtidas com sucesso a partir das suspensões de frita e alumina, através de técnica de colagem de folha cerâmica (*tape casting*) com aplicação manual. As folhas obtidas estão hábeis aos processamentos necessários para a formação dos compósitos indicados.



## REFERÊNCIAS

BERMEJO, R. et al. Fatigue behavior of alumina–zirconia multilayered ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n.5, p.1618-1625, May/2008.

\_\_\_\_\_. Fracture behaviour of an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  multi-layered ceramic with residual stresses due to phase transformations. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, Hoboken, v. 29, n.1, p.71-78, Jan/2006a.

\_\_\_\_\_. High-temperature mechanical behaviour of flaw tolerant alumina–zirconia multilayered ceramics. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.55, n.17, p.4891-4901, Aug/2007c.

\_\_\_\_\_. Processing optimisation and fracture behaviour of layered ceramic composites with highly compressive layers. **Composite Science and Technology**, Amsterdam, v.67, n.9, p.1930-1938, Jul/2007b.

\_\_\_\_\_. Residual stresses, strength and toughness of laminates with different layer thickness ratios. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.54, n.18, p.4745-4757, Oct/2006b.

\_\_\_\_\_. Threshold strength evaluation on an  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  multilayered system. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.27, n.2-3, p.1443–1448, 2007a.

BERMEJO, R.; TORRES, Y.; LLANES, L.. Loading configuration effects on the strength reliability of alumina–zirconia multilayered ceramics. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v.68, n.1, p.244-250, Jan/2008.

BLANKS, K. S. et al. Crack deflection in ceramic laminates using porous interlayers. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.18, n.13, p.1945-1951, Nov/1998.

BOUVILLE, F. et al. Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents. **Nature Materials**, London, v.13, p. 508-514, Mar/2014.

CAI, P. Z.; GREEN, D. J.; MESSING G. L. Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates, I: experimental observations of processing defects. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.80, n.8, p.1929-1939, Aug/1997.

\_\_\_\_\_. Mechanical characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  hybrid laminates. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.18, n.14, p.2025-2034, Dec/1998.

CALLISTER JÚNIOR, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CAO, J. J. et al. Preliminary study of in situ transformed carbon fibers/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic matrix composites. **Ceramics International**, Amsterdam, v.39, n.6, p.7037-7042, Aug/2013.

CHANG, J. C. et al. Centrifugal consolidation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  composite slurries vs interparticle potentials: particle packing and mass segregation. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.74, n.9, p. 2201-2204, Sept/1991.

CHARTIER, T.; MERLE, D.; BESSON J. L. Laminar Ceramic Composites. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.15, n.2, p.101-107, 1995.

CHARTIER, T.; ROUXEL, T. Tape-cast alumina-zirconia laminates: processing and mechanical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.17, n.2-3, p.299-308, 1997.

CHEN, W. W. et al. Dynamic Fracture of Ceramics in Armor Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.90, n.4, p.1005-1018, Apr/2007.

CHLUP, Z. et al. Fracture behaviour of alumina and zirconia thin layered laminate. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.32, n.9, p.2057-2061, Jul/2012.

\_\_\_\_\_. On the determination of the stress-free temperature for alumina-zirconia multilayer structures. **Ceramics International**, Amsterdam, v.40, n.4, p.5787-5793, May/2014.

CLEGG, W. J. et al. A simply way to make tough ceramics, **Nature**, London, v.347, p.455-457, Oct/1990.

CLEGG, W. J. The fabrication and failure of laminar ceramic composites. **Acta Metallurgica et Materialia**, Amsterdam, v.40, n.11, p.3085-3093, Nov/1992.

CUI, X. et al. A study on green tapes for LOM with water-based tape casting processing. **Materials Letters**, v.57, n.7, p. 1300–1304, Jan/2003.

DE PORTU, G. et al. Effect of residual stresses on the fracture behaviour of notched laminated composites loaded in flexural geometry. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v.65, n.10, p.1501-1506, Aug/2005.

EVANS, A. G.; MARSHALL, D. B. The mechanical behavior of ceramic matrix composites. **Acta Metallurgica**, Amsterdam, v. 37, n.10, p. 2567-2583, Oct/1989.

FERRARI, B.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; MORENO, R. Electrophoretic forming of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y-TZP layered ceramics from aqueous suspensions. **Materials Research Bulletin**, v.33, n.3, p.487-499, Mar/1998.

GRIGORIEV, O. N. et al. Structure, nonlinear stress–strain state and strength of ceramic multilayered composites. **Composites Part B: Engineering**, Amsterdam, v.37, n.6, p.530-541, 2006.

GURAUSKIS, J.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; BAUDÍN, C. Alumina– zirconia layered ceramics fabricated by stacking water processed green ceramic tapes. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.27, n.2-3, p.1389-1394, 2007.

HADRABA, H. et al. Laminated alumina/ zirconia ceramic composites prepared by electrophoretic deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.32, n.9, p.2053-2056, 2012.

\_\_\_\_\_. Layered ceramic composites via control of electrophoretic deposition kinetics. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.33, n.12, p. 2305-2312, Oct/2013.

HADRABA, H.; MACA, K.; CIHLAR, J. Electrophoretic deposition of alumina and zirconia II. Two-component systems. **Ceramics International**, Amsterdam, v.30, n.6, p.853-863, 2004.

HATTON, B.; NICHOLSON, P. S. Design and fracture of layered  $Al_2O_3/TZ3Y$  composites produced by electrophoretic deposition. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.84, n.3, p.571-576, Mar/2001.

HBAIEB, K.; MCMEEKING, R. M.; LANGE, F. F. Crack bifurcation in laminar ceramics having large compressive stress. **International Journal of Solids and Structures**, Amsterdam, v.44, n.10, p. 3328–3343, May/2007.

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

KIEFER, T.; MOON, H.; LANGE, F. F. Compressive surface layer to avoid edge cracking in laminar ceramic composite. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.88, n.10, p.2855-2858, Oct/2005.

KOTOUL, M.; SEVECEK, O.; VYSLOUZIL, T. Crack growth in ceramic laminates with strong interfaces and large compressive residual stresses. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, Amsterdam, v.61, p.40-50, Oct/2012.

KOVAR, D.; THOULESS, M. D.; HALLORAN J. W. Crack deflection and propagation in layered silicon nitride/boron nitride ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.81, n.4, p.1004-1012, Apr/1998.

KUO, D. H.; KRIVEN, W. M. Fracture of multilayer oxide composites. **Materials Science and Engineering: A**, Amsterdam, v.241, n.1-2, p.241-250, Jan/1998.

LENČEŠ, Z. et al. Multifunctional  $Si_3N_4/(\beta\text{-SialON}+TiN)$  layered composites. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.20, n.30, p.347-355, Mar/2000.

LI, X. et al. Micro/nanoscale mechanical characterization and in situ observation of cracking of laminated  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  composites. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdam, v.28, n.8, p.1501-1508, Dec/2008.

LÜ, Z. et al.  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  laminated ceramic composites. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.32, n.7, p.1435-1439, Jun/2012.

LUBE, T., et al. Effective fracture toughness in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  laminates. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.27, n.2-3, p.1449-1453, 2007.

LUGOVY, M. et al. Apparent fracture toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based laminates with residual compressive or tensile stresses in surface layers. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.53, n.2, p.289-296, Jan/2005.

\_\_\_\_\_. Crack arrest in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based layered composites with residual stress. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v.64, n.13-14, p.1947-1957, Oct/2004.

\_\_\_\_\_. Crack bifurcation features in laminar specimens with fixed total thickness. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v.62, n.6, p.819-830, May/2002.

\_\_\_\_\_. Mechanical behavior and failure mechanisms of boron carbide based three-layered laminates with weak interfaces. **Ceramics International**, Amsterdam, v.37, n.7, p.2255-2261, Sept/2011.

\_\_\_\_\_. Microstructural engineering of ceramic-matrix layered composites: effect of grain-size dispersion on single-phase ceramic strength. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v.59, n.2, p.283-289, Feb/1999.

MACA, K.; HADRABA, H.; CIHLAR, J. Electrophoretic deposition of alumina and zirconia I. Single-component systems. **Ceramics International**, Amsterdam, v.30, n.6, p.843-852, 2004.

MASON, T. O. Doctor blading. **Encyclopædia Britannica**. 2007.  
Disponível em: <

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/6657/advanced-ceramics/76692/Tape-casting> >. Acesso em: 07/jan/2015.

MARSHALL, D. B.; MORGAN, P. E. D.; HOUSLEY, R. M. Debonding in Multilayered Composites of Zirconia and LaPO<sub>4</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.80, n.7, p.1677-1683, Jul/1997.

MEDRI, V. et al. ZrB<sub>2</sub>-based laminates produced by tape casting. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, Hoboken, v.9, n.2, p.349-357, Mar-Apr/2012.

MONTEDO, O. R. K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. 2005. 147 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MOON, R. et al. Comparison of R-Curves from Single-Edge V-Notched-Beam (SEVNB) and Surface-Crack-in-Flexure (SCF) fracture-toughness test methods on multilayered alumina–zirconia composites. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.83, n.2, p.445-447, Feb/2000.

\_\_\_\_\_. Fracture resistance curve behavior of multilayered alumina–zirconia composites produced by centrifugation. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.49, n.6, p.995-1003, Apr/2001.

\_\_\_\_\_. Weight function analysis on the R-curve behavior of multilayered alumina–zirconia composites. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.85, n.6, p.1505-1511, Jun/2002.

MUNCH, E. et al. Tough, bio-inspired hybrid materials. **Science**, Washington, v.322, n.5907, p.1516–1520, Dec/2008.

NÁHLÍK, L. et al. Prediction of crack propagation in layered ceramics with strong interfaces. **Engineering Fracture Mechanics**, Amsterdam, v.77, n.11, p.2192-2199, Jul/2010.

NICOLAIDIS, I. et al. Forming of ceramic laminates comprising thin layers of a few particles. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.91, n.7, p.2124-2129, Jul/2008.

ORLOVSKAYA, N. et al. **Manufacturing and Mechanical Properties of Ceramic Laminates Produced by Rolling and Hot Pressing Techniques**. Drexel University. (2008). Disponível em: <  
[http://www.researchgate.net/publication/242484024\\_Manufacturing\\_and\\_Mechanical\\_Properties\\_of\\_Ceramic\\_Laminates\\_Produced\\_by\\_Rolling\\_and\\_Hot\\_Pressing\\_Techniques](http://www.researchgate.net/publication/242484024_Manufacturing_and_Mechanical_Properties_of_Ceramic_Laminates_Produced_by_Rolling_and_Hot_Pressing_Techniques) > Acesso em: 06/Nov/2014.

ORLOVSKAYA, N. et al. Design of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramic laminates by the residual stresses. **Journal of Materials Science**, Berlin, v.40, n.20, p.5443-5450, Oct/2005a.

\_\_\_\_\_. Robust design and manufacturing of ceramic laminates with controlled thermal residual stresses for enhanced toughness. **Journal of Materials Science**, Berlin, v.40, n.20, p.5483-5490, Oct/2005b.

\_\_\_\_\_.  $\text{SiC}/\text{SiC}_{\text{woven}}$  fabric laminates: Design, manufacturing, mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, Amsterdam, v.37, n.6, p.524-529, 2006.

PARENTE, P. et al. Characterization of residual compressive stresses in layered ceramics by positron annihilation spectroscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.32, n.16, p.3989-3993, Dec/2012.

PARK, S.Y.; SARUHAN, B.; SCHNEIDER, H. Mullite/zirconia laminate composites for high temperature application. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.20, n.14-15, p.2463-2468, Dec/2000.

PASCUAL, J.; LUBE, T.; DANZER, R. Fracture statistics of ceramic laminates strengthened by compressive residual stresses. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.28, n.8, p.1551-1556, 2008.

PAVLACKA, R. et al. Fracture behavior of layered alumina microstructural composites with highly textured layers. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.96, n.5, p.1-9, May/2013.

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

QIN, S. et al. Design, fabrication and properties of layered SiC/TiC ceramic with graded thermal residual stress. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.23, n.9, p.1491-1497, Aug/2003.

QINGFENG, Z. et al. Improvement of mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  multilayer ceramics by adding SiC whiskers into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers. **Ceramics International**, Amsterdam, v.33, n.3, p.385-388, Apr/2007.

QUINN, G. D.; MELANDRI, C.; DE PORTU, G. Edge chipping resistance of alumina/zirconia laminates. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.96, n.7, p.2283-2291, Jul/2013.

RAO, M. P. et al. Laminar ceramics that exhibit a threshold strength. **Science**, Washington, v.286, n.5437, p.102-105, Oct/1999.

RAO, M. P.; RÖDEL, J.; LANGE, F. F. Residual stress induced R-curves in laminar ceramics that exhibit a threshold strength. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.84, n.11, p. 2722-2724, Nov/2001.

REQUENA, J.; MORENO, R.; MOYA, J.S. Alumina and alumina/zirconia multilayer composites obtained by slip casting. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.72, n.8, p.1511-1513, Aug/1989.

RUSSO, C.J. et al. Design of a laminated ceramic composite for improved strength and toughness. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.75, n.12, p.3396-3400, Dec/1992.

SÁNCHEZ-HERENCIA, A.J.; GURAUSKIS, J.; BAUDÍN, C. Processing of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$  laminates from water-based cast tapes. **Composites Part B: Engineering**, v.37, n.6, p.499-508, 2006.

SBAIZERO, O.; LUCCHINI, E. Influence of residual stresses on the mechanical properties of a layered ceramic composite. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.16, n.8, p.813-818, 1996.

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

SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5. ed Porto Alegre: AMGH, 2012. XIX, 707 p.

SUNG, J. S.; KOO, K. D.; PARK, J. H. Lamination and sintering shrinkage behavior in multilayered ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.82, n.3, p.537-544, Mar/1999.

TARLAZZI, A. et al. Tribological behaviour of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-ZrO}_2$  laminated composites. **Wear**, Amsterdam, v.244, n.1-2, p.29-40, Aug/2000.

THOMSON, K. E. et al. Characterization and mechanical testing of alumina-based nanocomposites reinforced with niobium and/or carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.60, n.2, p.622-632, Jan/2012.

TOMASZEWSKI, H. et al. Multilayer ceramic composites with high failure resistance. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.27, n.2-3, p.1373-1377, 2007.

TOMASZEWSKI, H. Residual stresses in layered ceramic composites. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.19, n.6-7, p.1329-1331, Jun/1999.

VANDEPERRE, L. J. et al. Thermal shock of layered ceramic structures with crack-deflecting interfaces. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.84, n.1, p.104-110, Jan/2001.

VELAMAKANNI, B.V. et al. New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces, **Langmuir**, Washington, v.6, n.7, p.1323-1325, Jul/1990.

WANG, C. A. et al. Control of composition and structure in laminated silicon nitride/boron nitride composites. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v.85, n.10, p.2457-2461, Oct/2002.

WANG, G. et al. Fabrication and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  laminated composites. **Powder Technology**, Amsterdam, v.214, n.2, p.188-193, Dec/2011.

WANG, H. et al. The fabrication and mechanical properties of  $\text{SiC}/\text{ZrB}_2$  laminated ceramic composite prepared by spark plasma sintering. **Ceramics International**, Amsterdam, v.38, n.6, p. 5015-5022, Aug/2012.

WEI, C. et al. The fabrication and mechanical properties of bionic laminated  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}/\text{BN}$  ceramic prepared by tape casting and hot pressing. **Scripta Materialia**, Amsterdam, v.65, n.9, p.791-794, Nov/2011.

\_\_\_\_\_. Microstructure and mechanical properties of laminated  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$  ceramics with  $\text{ZrO}_2$  interface layers. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, Amsterdam, v.30, n.1, p.173-176, Jan/2012.

WEI, C.; ZHANG, X.; LI, S. Laminated  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$ /graphite ceramics with simultaneously improved flexural strength and fracture toughness. **Ceramics International**, Amsterdam, v.40, n.3, p.5001-5006, Apr/2014.

WEI, P. et al. Tough multilayered  $\alpha$ - $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics prepared by spark plasma sintering. **Materials Letters**, Amsterdam, v.49, n.3-4, p.239-243, Jun/2001.

XIE, Y. et al. Fabrication of laminated  $\text{SiC}_w/\text{SiC}$  ceramic composites by CVI. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.33, n.10, p. 1701-1706, Sept/2013.

YANG, W. S. et al. Microstructure and mechanical properties of short carbon fibre/ $\text{SiC}$  multilayer composites prepared by tape casting. **Composites Science and Technology**, Amsterdam, v.72, n.6, p.675-680, Mar/2012.

YEH, C. H.; HON, M. H.. The  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  layered composites by slip casting. **Ceramics International**, Amsterdam, v.23, n.4, p.361-366, 1997.

ZAN, Q. et al. Effect of geometrical factors on the mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  multilayer ceramics. **Ceramics International**, Amsterdam, v.30, n.3, p.441-446, 2004.

ZHANG, G. J.; YUE, X. M.; WATANABE, T.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/(\text{MoSi}_2+\text{Mo}_2\text{B}_5)$  multilayer composites prepared by tape casting. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.19, n.2, p.2111-2116, Oct/1999.

ZHANG, W.; TELLE, R.; UEBEL, J. R-curve behaviour in weak interface-toughened  $\text{SiC-C}$  laminates by discrete element modeling. **J. Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.34, n.2, p.217-227, Feb/2014.

ZHANG, X. et al. Toughening of laminated  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ceramics with residual surface compression. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.31, n.13, p.2415-2423, Nov/2011.

ZHOU, P. et al. Laminated  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ceramic with improved strength and toughness. **Scripta Materialia**, Amsterdam, v.64, n.3, p.276-279, Feb/2011.

ZOU, L. et al. The measurement and characterization of the interfacial toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  composites by a three-point bending test. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.23, n.11, p.1987-1996, Oct/2003.

ZOU, L.; HUANG, Y.; WANG, C.A. The characterization and measurement of interfacial toughness for  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  composites by the four-point bend test. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, v.24, n.9, p.2861-2868, Aug/2004.