



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DA Al_2O_3 PURA E DO COMPÓSITO
 Al_2O_3 -Y-PSZ PRODUZIDAS POR SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E
SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS**

RAFAEL HIDEKI TASHIRO

Foz do Iguaçu
2025

**AVALIAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DA Al_2O_3 PURA E DO COMPÓSITO
 Al_2O_3 -Y-PSZ PRODUZIDAS POR SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E
SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS**

RAFAEL HIDEKI TASHIRO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Profa. Dra Priscila Lemes

Foz do Iguaçu
2025

RAFAEL HIDEKI TASHIRO

AVALIAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DA Al_2O_3 PURA E DO COMPÓSITO Al_2O_3 -Y-PSZ PRODUZIDAS POR SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **PRISCILA LEMES**
Data: 06/01/2026 16:46:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientador: Profa. Dra. Priscila Lemes
UNILA

Documento assinado digitalmente
 **GISLAINE BEZERRA PINTO FERREIRA**
Data: 06/01/2026 18:41:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Gislaíne Bezerra Pinto Ferreira
UNILA

Documento assinado digitalmente
 **JOSE FERREIRA DA SILVA JUNIOR**
Data: 06/01/2026 17:56:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jose Ferreira Da Silva Junior
UNILA

Foz do Iguaçu, 08 de Dezembro de 2025.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Rafael Hideki Tashiro

Curso: Engenharia de Materiais

Tipo de Documento	
☒ graduação	☐ artigo
☐ especialização	☒ trabalho de conclusão de curso
☐ mestrado	☐ monografia
☐ doutorado	☐ dissertação
	☐ tese
	☐ CD/DVD – obras audiovisuais

Título do trabalho acadêmico: **AVALIAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL DA Al_2O_3 PURA E DO COMPÓSITO Al_2O_3 -Y-PSZ PRODUZIDAS POR SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E SINTERIZAÇÃO EM DUAS ETAPAS**

Nome do orientador(a): Priscila Lemes

Data da Defesa: 08/12/2025

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de 2025.

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho a Elisa Aoki Akiyama.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão desta jornada acadêmica e para a realização deste Trabalho de Conclusão de Curso.

Meu primeiro e mais sincero agradecimento é direcionado aos meus pais, pelo amor incondicional, pelos ensinamentos valiosos e por serem meu alicerce durante toda a vida. Um agradecimento especial também ao meu irmão, pelo companheirismo e apoio constante.

À minha orientadora Priscila Lemes, minha gratidão é imensa. Agradeço não apenas pela orientação e pelo conhecimento compartilhado durante a elaboração deste trabalho, mas por todo o apoio e incentivo ao longo da graduação. Sua contribuição foi fundamental para o meu amadurecimento acadêmico e profissional. Tenho enorme admiração pela educadora e pela pessoa ímpar que você é, com sua dedicação exemplar, seu comprometimento e seu espírito animado.

Aos queridos professores da banca, José Ferreira da Silva Junior e Gislaíne Bezerra Pinto Ferreira, agradeço de verdade. Levo comigo não apenas o conhecimento transmitido em salas de aula, mas as lições que me mostraram novas formas de pensar e enxergar o mundo.

A todos os meus amigos, que tornaram os anos da graduação memoráveis, vai meu agradecimento. Um destaque especial para o Gianluca Presotto, meu primeiro e grande amigo da graduação. Dividir com você as ansiedades antes das provas, os trabalhos complexos e tantas risadas foi o que tornou tudo mais leve e significativo. Esta vitória também é sua.

Um agradecimento muito especial a todos os profissionais que prestaram seu auxílio técnico durante o desenvolvimento desta pesquisa. Meus sinceros agradecimentos aos técnicos da UNILA, Paula Regina e Sandy González, e à Stefany Doroskevich pela ajuda na confecção da matriz de compactação.

Por fim, mas não menos importante, direciono minha gratidão à bateria Fúria Latina. Aos ex-integrantes e aos atuais, obrigado por cada ensaio, cada apresentação e cada amizade. Foi com vocês que eu aprendi a extrair força do cansaço e a acreditar que, com foco e paixão, sempre podemos evoluir e conquistar os objetivos que traçamos para nossas vidas.

RESUMO

A busca por materiais de alto desempenho motiva o desenvolvimento de compósitos de matriz cerâmica. Um desafio fundamental no seu processamento é a sinterização, que visa a densificação, mas é juntamente acompanhada pelo crescimento de grãos, um fenômeno que pode comprometer a densificação. Este estudo produziu e avaliou compósitos cerâmicos de alumina (Al_2O_3) e zircônia parcialmente estabilizada com ítria (Y-PSZ), com o propósito central de investigar como duas técnicas de sinterização distintas – a sinterização convencional (CS) e a sinterização em duas etapas (TSS) – influenciam a microestrutura e as propriedades físicas desses materiais, com foco especial em conter o crescimento dos grãos. Para isso, as matérias-primas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e granulometria a laser (DTP), a fim de analisar a morfologia e distribuição de tamanhos de partículas, além de análises de difração de raios-x (DRX) para caracterização cristalográfica. Foram fabricados corpos de prova por prensagem uniaxial e realizados os tratamentos térmicos sob dois ciclos: CS a 1500°C e a 1450°C com patamar único por 4 horas, e TSS com um pico rápido a 1450°C seguido de uma etapa prolongada a 1305°C , também por 4 horas. Os resultados revelaram que os pós iniciais possuíam forte tendência à aglomeração, um fator que marcou todo o processamento. A sinterização convencional se mostrou mais eficaz para a densificação, alcançando valores 10% superiores de densidade relativa para a alumina pura em CS contra TSS e 12% maiores para o compósito em CS contra TSS. Na sinterização convencional, esses resultados ocorreram ao custo de um crescimento de grão mais significativo e de uma microestrutura menos homogênea. Por outro lado, a sinterização em duas etapas cumpriu com sucesso seu papel principal, inibindo o crescimento dos grãos e resultando em microestruturas mais refinadas, com tamanho médio de grãos de alumina de $0,61\ \mu\text{m}$ para amostras de alumina pura e uma distribuição média de $0,56\ \mu\text{m}$ para o compósito. No entanto, a densificação limitada apresentada pelas técnicas, indicam que a sinterização não foi concluída principalmente devido ao grau de aglomeração, distribuição de tamanhos de partículas e cristalografia apresentada pelas matérias-primas. A incorporação de Y-PSZ trouxe um ligeiro ganho de densidade a verde, mas sua natureza aglomerada limitou seu efeito inibidor no crescimento de grãos durante a CS. Conclui-se que a sinterização em duas etapas (TSS) é uma técnica eficiente para obter microestruturas refinadas, porém seu sucesso pleno depende crucialmente de se superar o desafio da aglomeração dos pós e de se aprimorar os parâmetros do processo para alcançar uma densificação satisfatória em conjunto com o controle granulométrico.

Palavras-chave: Alumina; Zircônia parcialmente estabilizada com Ítria; sinterização; microestrutura; densificação.

RESUMEN

La búsqueda de materiales de alto rendimiento motiva el desarrollo de compuestos de matriz cerámica. Un desafío fundamental en su procesamiento es la sinterización, que busca la densificación, pero viene acompañada del crecimiento de grano, un fenómeno que puede comprometer la densificación. Este estudio produjo y evaluó compuestos cerámicos de alúmina (Al_2O_3) y circonita parcialmente estabilizada con itria (Y-PSZ), con el propósito central de investigar cómo dos técnicas de sinterización distintas – la sinterización convencional (CS) y la sinterización en dos etapas (TSS) – influyen en la microestructura y las propiedades físicas de estos materiales, con especial atención a contener el crecimiento de los granos. Para ello, las materias primas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y granulometría láser (DTP), a fin de analizar la morfología y distribución de tamaños de partícula, además de análisis de difracción de rayos X (DRX) para caracterización cristalográfica. Se fabricaron probetas por prensado uniaxial y se realizaron los tratamientos térmicos bajo dos ciclos: CS a 1500°C y a 1450°C con una meseta única de 4 horas, y TSS con un pico rápido a 1450°C seguido de una etapa prolongada a 1305°C , también por 4 horas. Los resultados revelaron que los polvos iniciales poseían una fuerte tendencia a la aglomeración, un factor que marcó todo el procesamiento. La sinterización convencional fue más eficaz para la densificación, alcanzando valores de densidad relativa un 10% superiores para la alúmina pura en CS frente a TSS y un 12% mayores para el compuesto en CS frente a TSS. En la sinterización convencional, estos resultados se obtuvieron a costa de un crecimiento de grano más significativo y una microestructura menos homogénea. Por otro lado, la sinterización en dos etapas cumplió con éxito su papel principal, inhibiendo el crecimiento de los granos y resultando en microestructuras más refinadas, con un tamaño medio de grano de alúmina de $0,61\ \mu\text{m}$ para las muestras de alúmina pura y una distribución media de $0,56\ \mu\text{m}$ para el compuesto. Sin embargo, la densificación limitada presentada por las técnicas indica que la sinterización no se completó, principalmente debido al grado de aglomeración, la distribución de tamaños de partícula y la cristalografía presentada por las materias primas. La incorporación de Y-PSZ aportó una ligera ganancia en la densidad en verde, pero su naturaleza aglomerada limitó su efecto inhibitor del crecimiento de grano durante la CS. Se concluye que la sinterización en dos etapas (TSS) es una técnica eficiente para obtener microestructuras refinadas, aunque su éxito completo depende crucialmente de superar el desafío de la aglomeración de los polvos y de mejorar los parámetros del proceso para alcanzar una densificación satisfactoria junto con el control del tamaño de grano.

Palabras clave: Alúmina; Circonita parcialmente estabilizada con itria; sinterización; microestructura; densificación.

ABSTRACT

The pursuit of high-performance materials drives the development of ceramic matrix composites. A fundamental challenge in their processing is sintering, which aims for densification but is simultaneously accompanied by grain growth, a phenomenon that can compromise densification. This study produced and evaluated ceramic composites of alumina (Al_2O_3) and yttria-partially stabilized zirconia (Y-PSZ), with the central purpose of investigating how two distinct sintering techniques - conventional sintering (CS) and two-step sintering (TSS) - influence the microstructure and physical properties of these materials, with special focus on containing grain growth. For this purpose, the raw materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and laser particle size analysis (PSD) to analyze particle morphology and size distribution, in addition to X-ray diffraction (XRD) analyses for crystallographic characterization. Test specimens were fabricated by uniaxial pressing and subjected to thermal treatments under two cycles: CS at 1500°C and at 1450°C with a single dwell time of 4 hours, and TSS with a rapid peak at 1450°C followed by a prolonged stage at 1305°C, also for 4 hours. The results revealed that the initial powders had a strong tendency to agglomerate, a factor that marked the entire processing. Conventional sintering proved more effective for densification, achieving relative density values 10% higher for pure alumina in CS compared to TSS and 12% higher for the composite in CS compared to TSS. In conventional sintering, these results occurred at the cost of more significant grain growth and a less homogeneous microstructure. On the other hand, two-step sintering successfully fulfilled its main role, inhibiting grain growth and resulting in more refined microstructures, with an average alumina grain size of 0.61 μm for pure alumina samples and an average distribution of 0.56 μm for the composite. However, the limited densification presented by the techniques indicates that sintering was not completed, mainly due to the degree of agglomeration, particle size distribution, and crystallography presented by the raw materials. The incorporation of Y-PSZ brought a slight gain in green density, but its agglomerated nature limited its inhibitory effect on grain growth during CS. It is concluded that two-step sintering (TSS) is an efficient technique for obtaining refined microstructures, but its full success depends crucially on overcoming the challenge of powder agglomeration and improving process parameters to achieve satisfactory densification together with grain size control.

Keywords: Alumina; Yttria-Partially Stabilized Zirconia; sintering; microstructure; densification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma e Esquema do Processo Bayer para obtenção de alumina. .	15
Figura 2 - Estrutura cristalina da γ -alumina.	16
Figura 3 – Estrutura cristalina da α -alumina.	17
Figura 4 - Esquema de tenacificação por transformação de fase induzida pela propagação de uma trinca.....	18
Figura 5 - Diagrama de fases zircônia-ítria para adições de ítria em até 10 % mol de Y_2O_3 . (T) fase tetragonal, (C) cúbica e (M) monoclinica.	20
Figura 6 - Esquema de diminuição da energia superficial das partículas; (a) Densificação seguida por crescimento de grão; (b) Crescimento das partículas.	22
Figura 7 - (a) Estágio inicial do modelo de sinterização representado por esferas em contato tangencial; (b) Quase no final do estágio inicial, início da coalescência; (c) Estágio intermediário, os grãos começam a fechar canais de poros nos contornos de grãos; ((d) Estágio final, os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro dodecaedros se encontram.	25
Figura 8 - Esquema de densificação de cerâmicas com crescimento de grão durante a sinterização convencional (CS) e sinterização em duas etapas (TSS).	26
Figura 9 - Fluxograma do trabalho.	30
Figura 10 - Moinho de jarro giratório.	32
Figura 11 - Prensa hidráulica utilizada no processamento.	33
Figura 12 - Matriz (56,3 x 7,35 mm) utilizada para fabricação de dos corpos de prova.	33
Figura 13 - Ciclos de sinterização utilizados neste trabalho.	35
Figura 14 - Difratoograma de alumina comercial utilizado no trabalho.	39
Figura 15 - Espectro de EDS da alumina comercial.	39
Figura 16 - Distribuição granulométrica da alumina comercial.	41
Figura 17 - Micrografias de MEV da alumina; a) 500x; b) 5000x.	41
Figura 18 - Difratoograma de Y-PSZ utilizado no trabalho.	42
Figura 19 - Espectro de EDS de Y-PSZ.	43
Figura 20 - Distribuição granulométrica de Y-PSZ.	44
Figura 21 - Micrografias de MEV de Y-PSZ; a) 1000x; b) 10000x.	44
Figura 22 - Micrografia das amostras de pastilhas: a) Alumina em CS; b) Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em CS. Aumento 10000x; c) Micrografia de elétrons retroespalhados de Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ. Aumento de 5000x.	46
Figura 23 - Micrografia das amostras: a) Alumina em CS; b) Alumina em TSS; c) Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em CS; d) Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em TSS. Aumento 5000x; e) Micrografia de elétrons retroespalhados de Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em CS; f) Micrografia de elétrons retroespalhados de Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em TSS. Aumento em 10000x.	48
Figura 24 - Gráfico comparativo de densidade aparente de cada amostra em barra em diferentes processamentos.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de algumas propriedades físicas e mecânicas de alguns materiais.	28
Tabela 2 - Valores de tamanhos médios dos grãos de alumina das amostras de Al_2O_3 pura e Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ para cada processamento.	48
Tabela 3 - Valores de densidade a verde das amostras.	52
Tabela 4 - Valores de densidade aparente das pastilhas em CS.	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al ₂ O ₃	Alumina
BSE	Elétrons Retroespalhados
CS	Sinterização convencional
DRX	Difratometria de raio x
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
LADEMA	Laboratório de Desempenho, Estrutura e Materiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TSS	Sinterização em duas etapas
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
Y-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada com ítria
ZTA	Alumina tenacificada por zircônia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 ALUMINA.....	15
3.2 ZIRCÔNIA	17
3.3 COMPÓSITO DE MATRIZ CERÂMICA.....	19
3.3.1 <i>Compósito Alumina-Zircônia Estabilizada com Ítria</i>	20
3.4 SINTERIZAÇÃO	21
3.4.1 <i>Estágios de Sinterização</i>	24
3.4.2 <i>Sinterização em Duas Etapas</i>	26
3.4.3 <i>Aplicações de Compósitos</i>	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS	31
4.2 MÉTODOS.....	31
4.2.1 <i>Homogeneização e Mistura dos Pós de Al₂O₃ e YSZ</i>	32
4.2.2 <i>Obtenção dos Corpos de Prova</i>	32
4.2.3 <i>Sinterização</i>	34
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	35
4.3.1 <i>Caracterização das matérias primas</i>	35
4.3.2 <i>Caracterização dos Corpos de Prova</i>	36
4.3.2.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	36
4.3.2.2 <i>Densidade Aparente</i>	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA, FÍSICA E MICROESTRUTURAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS	38
5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, MICROESTRUTURAL E FÍSICA	

DOS CORPOS DE PROVA.....	45
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
5.2.2 Densidade das Amostras.....	52
5.2.2.1 Densidade a Verde	52
5.2.2.2 Densidade dos Pós Sinterizados	53
6 CONCLUSÕES	57
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

Os cientistas estão constantemente se esforçando para melhorar várias propriedades dos materiais técnicos. Isso deu origem a uma nova categoria de materiais chamados compósitos. Materiais compósitos são combinação de duas ou mais classes de materiais que geralmente são insolúveis entre si e cujas propriedades podem ser combinadas. Consiste em uma fase contínua, denominada de matriz, e uma ou mais fases dispersas, comumente chamadas de reforços, e podem estar na forma de fibras, partículas e camadas (Sijo; Jayadevan, 2016). E a demanda por estes materiais vêm crescendo desde o século XX em vários campos, como na indústria aeroespacial, biomédica, componentes eletrônicos, escudos balísticos.

De diversos compósitos existentes, os compósitos de matriz cerâmica (CMCs) apresentam uma matriz cerâmica reforçada por partículas, fibras curtas, fibras longas ou laminados. No contexto específico dos sistemas alumina-zircônia, a alumina tenacificada por zircônia (ZTA) representa um material compósito particulado em que a zircônia atua como fase de reforço distribuída na matriz de alumina. A presença dessa segunda fase influencia diretamente a evolução microestrutural durante a sinterização, afetando a densificação e o crescimento de grão. A interação entre as fases durante o processamento pode promover a inibição do crescimento de grão e facilitar a obtenção de microestruturas refinadas, fatores que, por consequência, impactam propriedades mecânicas como tenacidade à fratura (Chawla, 2019; SILVA, 2008; Wang; Stevens, 1989).

O desempenho de sinterização e a microestrutura final desses compósitos são fortemente influenciados pelas características da matéria-prima, tais como a distribuição de tamanho de partícula, o grau de aglomeração e a estabilidade das fases dos pós precursores. A presença de aglomerados, por exemplo, pode levar a uma distribuição heterogênea das fases, prejudicando a densificação e favorecendo o crescimento irregular de grãos. Da mesma forma, a utilização de pós com alta pureza de fase e morfologia controlada é essencial para garantir uma sinterização homogênea e previsível (Legros et al., 1999; SILVA, 2008). Portanto, o controle dos parâmetros de matéria-prima representa uma etapa fundamental para o sucesso do processamento subsequente.

A sinterização na produção de materiais por conformação de pós geralmente envolve dois processos simultaneamente: densificação e crescimento de

grãos. A sinterização tem como objetivo principal a densificação do material, processo que converte um compactado de pó em um corpo sólido com elevada densidade. Contudo, este processo é invariavelmente acompanhado pelo crescimento de grão, um fenômeno concorrente que, ao promover o alargamento dos contornos de grão, em consequência pode prejudicar propriedades mecânicas. Como solução para este impasse, a sinterização em duas etapas (TSS - Two-Step Sintering) surge como uma alternativa superior à sinterização convencional (CS). A estratégia da TSS permite atingir uma densificação elevada enquanto inibe significativamente o crescimento de grão na etapa final. Como resultado, obtém-se uma microestrutura refinada, caracterizada por um menor tamanho médio de grão em comparação com a CS. Esse refinamento microestrutural se traduz diretamente em uma melhoria no conjunto de propriedades do material, com incrementos notáveis em densidade, dureza e tenacidade à fratura (MAZAHERI; ZAHEDI; HEJAZI, 2008; MAZAHERI; ZAHEDI; SADRNEZHAAD, 2008).

Neste trabalho, compósitos de alumina (Al_2O_3) zircônia parcialmente estabilizada com ítria (*Y-PSZ*) foram produzidos por sinterização convencional (CS) e por sinterização em duas etapas (TSS) e caracterizados de acordo com suas propriedades físicas e microestruturais a fim de comparar a influência do tratamento térmico com o material produzido a partir da alumina pura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral produzir e caracterizar compósitos de Al_2O_3 e Y-PSZ utilizando diferentes técnicas de sinterização para evitar crescimento de grão.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar as matérias-primas de acordo com suas propriedades físicas, morfológicas, microestruturais e cristalográficas.
- Produzir corpos de prova de Al_2O_3 pura e de Al_2O_3 -Y-PSZ por compactação a seco.
- Sinterizar os corpos de provas via rota convencional e em duas etapas nas amostras produzidas.
- Avaliar a microestrutura das amostras sinterizadas e a distribuição de tamanhos de grãos.
- Caracterizar as amostras de acordo com suas propriedades físicas.
- Avaliar e comparar os resultados obtidos.

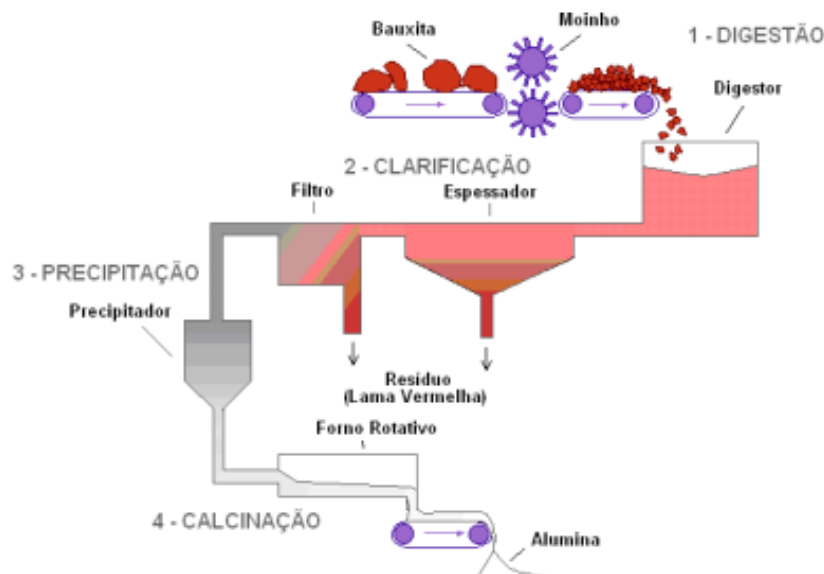
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ALUMINA

A alumina, ou óxido de alumínio (Al_2O_3), é um dos componentes de maior relevância do conjunto de materiais cerâmicos de alto desempenho. Além de possuir características vantajosas, como elevada dureza, estabilidade térmica, resistência ao desgaste e inércia química, este é um material cerâmico abundante e de custo acessível quando em relação a outras matérias-primas cerâmicas especiais (Harper, 2001).

A bauxita é a principal matéria-prima utilizada para a produção de alumina. O Processo Bayer, ilustrado na Figura 1, baseia-se na digestão da bauxita em solução cáustica de hidróxido de sódio (NaOH), seguida pela precipitação do hidróxido de alumínio. Esse método é amplamente considerado a rota preferencial para a obtenção de alumina em escala comercial (Filho; Alves; Da Motta, 2007).

Figura 1 - Fluxograma e Esquema do Processo Bayer para obtenção de alumina.

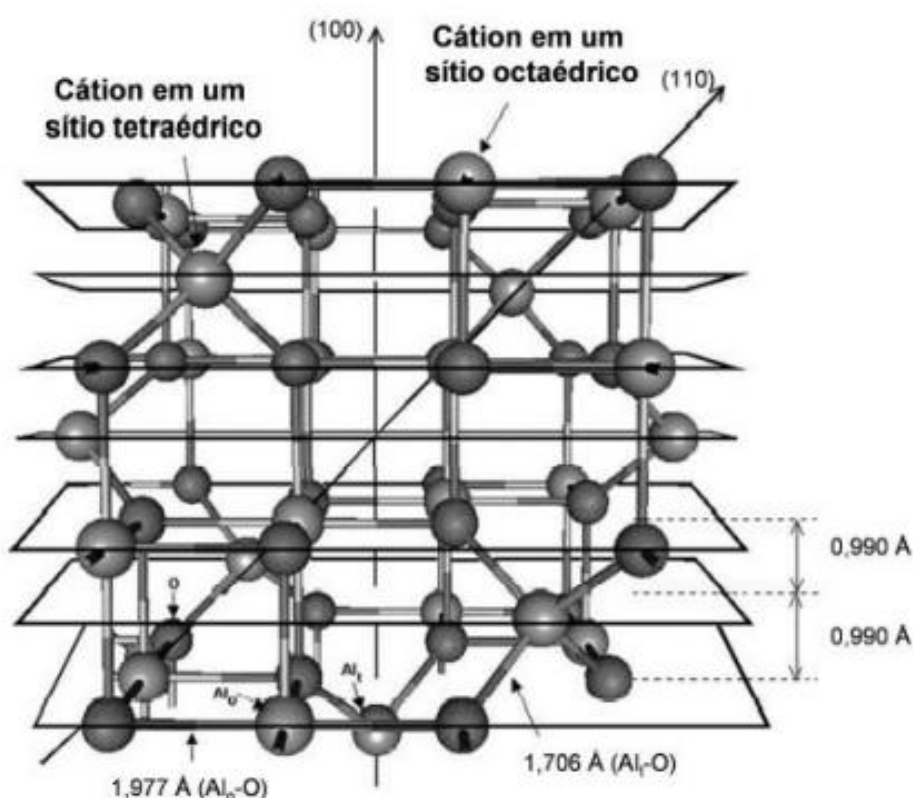


Fonte: De Filho et al. (2007).

A alumina apresenta um comportamento polimórfico dependente da temperatura, sendo particularmente relevante na faixa de 400°C a 1200°C, onde ocorre uma sequência característica de transformações de fase metaestáveis. No intervalo de 400 a 800 °C, desenvolve-se a série de fases transitórias denominada "família gamma", composta por aluminas de transição com distintas estruturas cristalinas.

Inicialmente, entre 400 a 500 °C, forma-se a γ -alumina, que cristaliza em uma estrutura cúbica do tipo espinélio com vacâncias catiônicas (Figura 2). Esta configuração defectiva confere ao material alta área superficial e porosidade controlada, propriedades que a tornam particularmente valiosa para aplicações catalíticas e como suporte catalítico.

Figura 2 - Estrutura cristalina da γ -alumina.



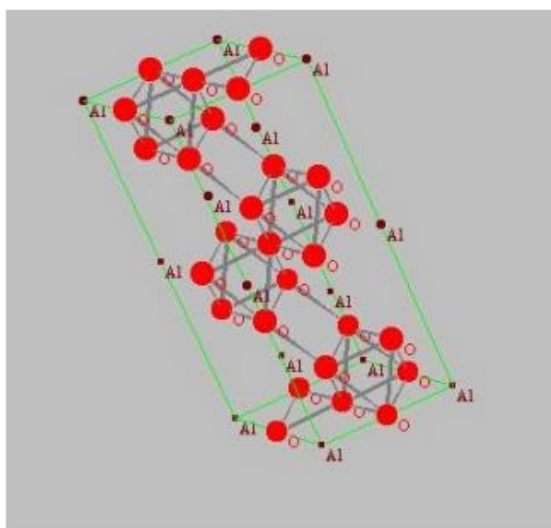
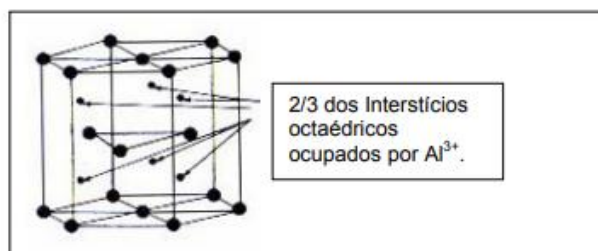
Fonte: De Santos (2016).

Com o aumento progressivo da temperatura para 700-800 °C, observa-se a transformação para a δ -alumina, de estrutura cristalina tetragonal ou ortorrômbica, representando um estágio intermediário de ordenamento das vacâncias na rede cristalina. Subsequentemente, na faixa de 900-1000°C, forma-se a θ -alumina, com estrutura monoclinica, que constitui a última fase metaestável antes da transformação final.

A fase de maior estabilidade termodinâmica da alumina é a α -alumina, formando-se entre cerca de 1050 °C e 1200 °C, conhecida também por coríndon, cuja estrutura cristalina apresenta-se na forma romboédrica, organizada por meio de uma

rede hexagonal de empacotamento, cujas ligações são predominantemente de natureza iônica, como podemos observar na Figura 3 (Cai et al., 2003; Feighery; Irvine, 1999; Lamouri et al., 2017; Reed, 1995).

Figura 3 – Estrutura cristalina da α -alumina.



Fonte:(De Moraes, 2004).

3.2 ZIRCÔNIA

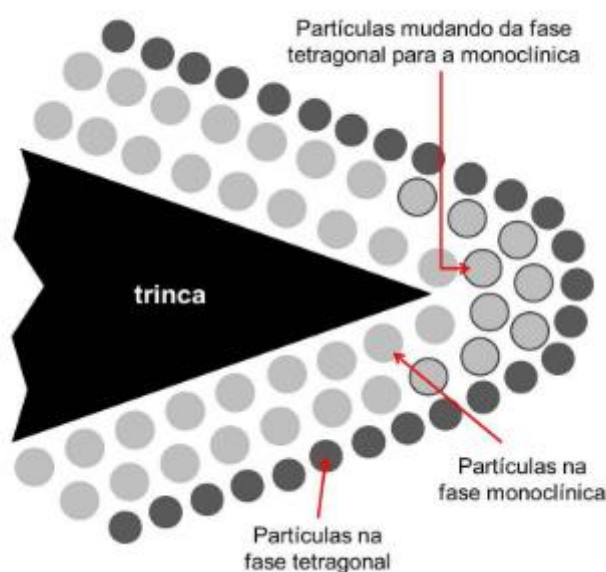
A zircônia, ou dióxido de zircônio (ZrO_2) é um material cerâmico de alto desempenho amplamente utilizado nas indústrias biomédica e de energia, graças à sua rara combinação de propriedades, que incluem resistência, tenacidade à fratura, condutividade iônica e baixa condutividade térmica. A zircônia pode ser obtida principalmente a partir da zirconita ($ZrSiO_4$) ou, com menor frequência, da badeleíta (ZrO_2). A zirconita é o minério mais abundante na crosta terrestre que contém zircônio. Sua composição é aproximadamente 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_2 . Já a badeleíta consiste quase inteiramente em ZrO_2 , contendo cerca de 2% de dióxido de háfnio

(HfO_2), um composto com estrutura e propriedades químicas semelhantes às da zircônia (Stevens, 1986).

Até 1170°C, a zircônia tem simetria monoclinica. De 1170°C a 2370°C a fase estável é a tetragonal. A partir de 2370°C até seu ponto de fusão (2680°C), a fase estável é cúbica. Uma vez que a fase de baixa temperatura tem, excepcionalmente, maior volume e que a temperatura de sinterização é expressivamente maior do que 1170°C, a produção de corpos sinterizados de zircônia pura é até hoje inviável. Entretanto, a incorporação de óxidos derivados de metais alcalinos ou terras raras, como Ce_2O_3 , CaO , MgO ou Y_2O_3 , contribui para a metaestabilização das fases de alta temperatura, incluindo as estruturas tetragonal e cúbica, em condições de temperatura ambiente, facilitando tanto o processamento quanto a utilização do material (Foschini et al., 2004; Tsipas, 2010).

A alta tenacidade de alguns compostos de zircônia pode ser atribuída à restrição da transformação da fase tetragonal para monoclinica. Este mecanismo de aumento da tenacidade através da transformação de fase é causado pela transformação martensítica da fase tetragonal para a fase monoclinica. Nesse processo ocorre um aumento de volume das partículas por aproximadamente 3 a 5%, gerando tensões internas na microestrutura do material, produzindo microtrincas ao redor da partícula transformada que auxilia na dispersão de tensões externas aplicadas (Figura 4), aumentando a tenacidade do material. (Chevalier et al., 2009).

Figura 4 - Esquema de tenacificação por transformação de fase induzida pela propagação de uma trinca.



Fonte: De Vieira Camerini (2013).

Há um intervalo de tamanho crítico para a zircônia no qual partículas tetragonais só podem ser transformadas sob tensão. As partículas menores que este tamanho crítico não se transformarão e partículas maiores se transformarão espontaneamente. Este intervalo crítico depende de fatores como: matriz utilizada, a quantidade de óxidos estabilizadores e a fração volumétrica de zircônia. Aumentando-se a quantidade de óxido estabilizante, se reduz a energia livre da transformação, de modo que as partículas de maiores dimensões tendem a permanecer na forma tetragonal metaestável. (Bressiani; Helena; Bressiani, 1988).

3.3 COMPÓSITO DE MATRIZ CERÂMICA

Materiais compósitos são caracterizados por sua heterogeneidade química e microestrutural, sendo constituídos por uma matriz, a interface entre matriz e reforço, além dos elementos de reforço, que podem ser em forma de partículas, whiskers, fibras contínuas ou laminados. Os reforços possuem propriedades significativamente melhores em termos de resistência e rigidez quando comparados à matriz. (Jones et al., 2001). A seleção e produção da combinação de materiais são realizadas com o objetivo de melhorar um conjunto de características que não seriam possíveis de obter utilizando materiais tradicionais (Warren, 1991).

Os materiais cerâmicos, em geral, apresentam conjunto de características que incluem alta resistência e rigidez a temperaturas extremas, alta estabilidade química, baixa densidade, entre outras. Essas características podem, no

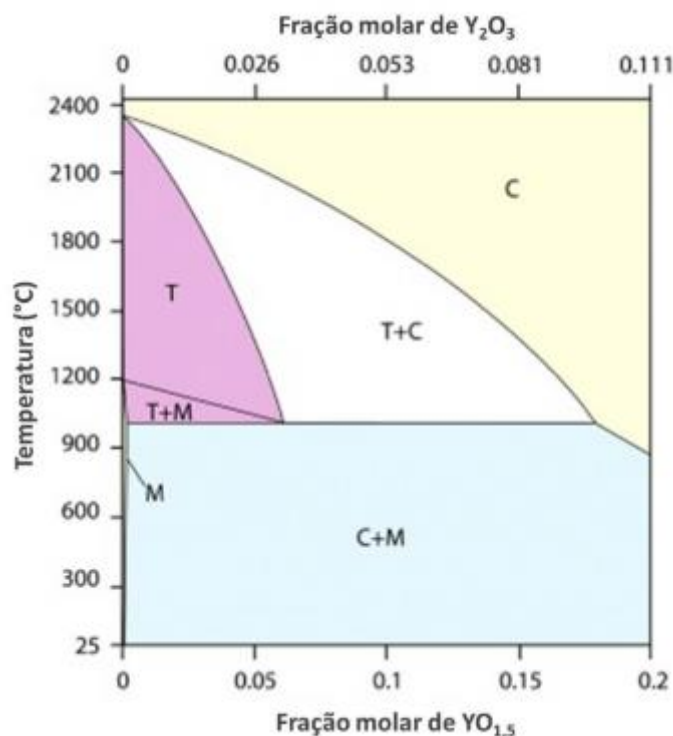
entanto, ser prejudicadas por pequenos defeitos, tal como a propagação de trincas ou o aparecimento de fraturas catastróficas. Logo, é natural resultar no desenvolvimento de compósitos de matriz cerâmica (CMCs), buscando aumentar a resistência das cerâmicas através da inclusão de reforços, visando reduzir a tendência para falhas catastróficas, frequentemente observada em cerâmicas monolíticas (Chawla, 2019; Jones et al., 2001).

3.3.1 Compósito Alumina-Zircônia Estabilizada com Ítria

A alumina é um material cerâmico amplamente utilizado nas áreas de engenharia devido às suas excelentes propriedades térmicas, químicas, mecânicas e elétricas. No entanto, seu uso como cerâmica estrutural é limitado pela sua baixa tenacidade à fratura. Uma solução para aumentar a tenacidade é incorporar uma segunda fase dispersa na matriz de alumina para formar um compósito cerâmico. E adicionar zircônia, a qual apresenta uma baixa solubilidade na alumina, como um aditivo de sinterização promovendo o processo de densificação pela introdução de uma rede defeitos, formando assim a alumina tenacificada por zircônia (ZTA, *zirconia-toughened alumina*). A microestrutura deste compósito é caracterizada pela presença de duas fases distintas, uma vez que a zircônia apresenta uma baixa solubilidade na alumina, característica que se mostra vantajosa, já que o objetivo é formar uma mistura de fases entre alumina e zircônia, em vez de uma solução sólida. (Barros, 2017; Vieira Camerini, 2013; Wang; Stevens, 1989).

A literatura reforça que a ítria (Y_2O_3) é o óxido mais utilizado na estabilização das zircônias. Nesse contexto, o diagrama de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 permite entender tanto o limite de solubilidade dos componentes desse sistema quanto as fases que se precipitam em diferentes condições (Belli et al., 2018; Ramesh; Sara Lee; Tan, 2018; Wulfman; Koenig; Mainjot, 2018; Zhang; Lawn, 2019).

Figura 5 - Diagrama de fases zircônia-ítria para adições de ítria em até 10 % mol de Y_2O_3 . (T) fase tetragonal, (C) cúbica e (M) monoclinica.



Fonte: De Chevalier et al. (2009).

Ao adicionar aproximadamente 2 a 5% mol de ítria (Y_2O_3) às cerâmicas baseadas em zircônia, estas passam a apresentar uma combinação de polimorfos, correspondendo às fases cúbica e tetragonal metaestável, ou ainda à fase monoclínica. Esses materiais são conhecidos como zircônia parcialmente estabilizada com ítria (Y-PSZ). No caso específico de amostras estabilizadas com 3% de ítria, utiliza-se com frequência a denominação zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP), sendo esta a variante mais estudada entre as zircônias. Tal destaque se deve tanto à sua relevância comercial quanto à complexidade dos mecanismos de tenacificação relacionados à fase tetragonal metaestável (Alves, 2020). A elevada tenacidade deste compósito é evidenciada pela transformação martensítica e a fração molar da ítria ajuda a estabilizar fase tetragonal da zircônia (Figura 5).

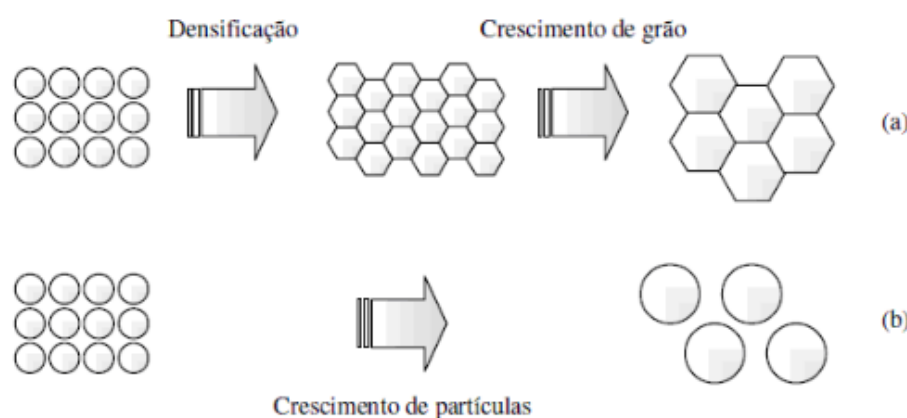
3.4 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo de união das partículas do pó mediante a aplicação de calor, promovendo a redução do volume da porosidade (densificação) e a coalescência das partículas. Tal fenômeno resulta em um aumento da resistência

mecânica do material e na diminuição de seu volume total. O principal fator que impulsiona esse processo é a diminuição da energia superficial do pó. Por sua vez, a energia superficial, quando analisada em relação ao volume, apresenta uma relação inversamente proporcional ao diâmetro das partículas. Dessa forma, partículas menores, que possuem maior energia superficial por unidade de volume, tendem a sofrer sinterização de maneira mais acelerada.

A força motriz macroscópica que impulsiona a sinterização é a redução do excesso de energia livre associada às superfícies. Esse processo pode se dar de duas maneiras: pela redução da área superficial total, acompanhada pelo aumento do tamanho médio das partículas, resultando no crescimento das partículas, ou pela eliminação das interfaces sólido/vapor, com a formação da área de contorno de grão e posterior crescimento do grão, o que promove a densificação, como mostrado na Figura 6 (Barsoum, 2003; Varela; Longo, 1984).

Figura 6 - Esquema de diminuição da energia superficial das partículas; (a) Densificação seguida por crescimento de grão; (b) Crescimento das partículas.



Fonte: (De Souza, 2011).

A sinterização pode ser realizada tanto na ausência quanto na presença de uma fase líquida. No caso em que há formação de líquido, o processo é denominado sinterização em fase líquida, sendo essa condição favorecida pela composição do material e pela atmosfera empregada durante o procedimento. Na ausência de fase líquida, o processo é chamado de sinterização em estado sólido (Barsoum, 2003).

Os processos de transporte de matéria são fundamentais para determinar o fluxo de massa e a evolução microestrutural durante a sinterização. Esses mecanismos podem ser categorizados em duas classes principais: os de

transporte superficial e os de transporte volumétrico. A primeira categoria inclui mecanismos como a difusão superficial e a evaporação-condensação, que, apesar de promoverem o aplainamento e o crescimento de pescoço entre as partículas, não contribuem para a retração do compactado. Já os mecanismos volumétricos, como a difusão no contorno de grão, a difusão no reticulado (volume) e o escoamento viscoso, são responsáveis pelo transporte de matéria para os vazios, sendo, portanto, os principais responsáveis pela densificação e retração efetiva do material durante a sinterização em estado sólido (Barsoum, 2003).

A cinética dos mecanismos de transporte é fortemente impactada pela temperatura de sinterização. A temperatura ideal para sinterização em estado sólido gira em torno de 70% da temperatura de fusão do material, essa indicação constitui apenas uma referência geral e pode apresentar variações consideráveis. A temperatura e a taxa de aquecimento mais adequadas para otimizar o processo de densificação estão diretamente ligadas a características intrínsecas da matéria-prima, como pureza, fases cristalinas presentes, morfologia, o tamanho e a distribuição das partículas. Partículas menores, por exemplo, elevam a energia superficial e melhoram a condutividade nos contornos dos grãos, favorecendo uma densificação mais rápida. Além disso, fatores de processo como a atmosfera de sinterização, a pressão aplicada e o ciclo térmico escolhido exercem influência significativa sobre os resultados obtidos (Barsoum, 2003; Kingery; Bowen; Uhlmann, 1976).

Os mecanismos efetivos para densificação são aqueles que permitem a remoção de material das interfaces e o preenchimento dos vazios porosos. A difusão no contorno de grão destaca-se como um dos principais mecanismos, particularmente em temperaturas intermediárias, onde a alta difusividade nos contornos de grão facilita o transporte atômico para as regiões porosas. De forma complementar, a difusão na rede cristalina torna-se significativa em temperaturas mais elevadas, permitindo o movimento atômico através do interior dos grãos.

Em condições específicas, outros mecanismos contribuem para a densificação. O fluxo viscoso é predominante em materiais amorfos ou na presença de fase líquida, onde a ação da tensão superficial capilar promove o escoamento do material para o preenchimento dos poros. Já o fluxo plástico torna-se relevante quando são aplicadas pressões externas, como na sinterização sob pressão, onde a deformação plástica das partículas acelera significativamente a eliminação de poros (Reed, 1995).

3.4.1 Estágios de Sinterização

A sinterização no estado sólido pode ser dividida em três estágios principais, cada qual caracterizado por particularidades microestruturais e distintos mecanismos atômicos. Esses estágios são: inicial, intermediário e final, conforme mostrado na Figura 7.

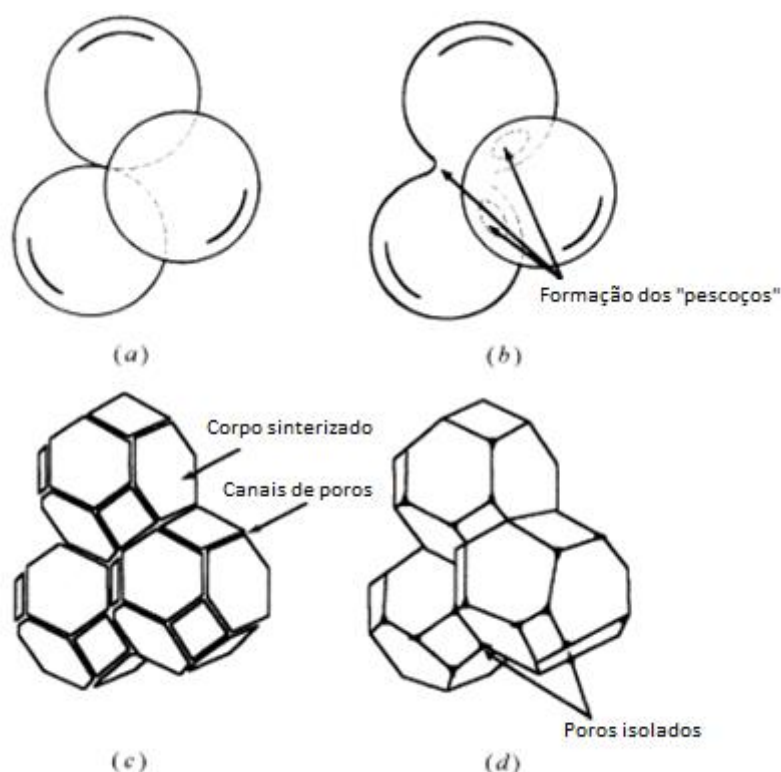
No estágio inicial, ocorre o rápido crescimento de pescoços entre as partículas mediante mecanismos de transporte de massa como difusão, fluxo viscoso ou plástico. Este estágio é caracterizado pela eliminação das grandes diferenças iniciais de curvatura superficial e pelo arredondamento dos poros interconectados. Para um sistema de partículas esféricas, ele se estende até que o raio do pescoço atinja cerca de 0,4 a 0,5 do raio de uma partícula, o que está associado a uma retração linear de 3 a 5% e um aumento de densidade para cerca de 65% da densidade teórica, quando ocorre a maior parte dos processos de densificação.

O estágio intermediário inicia-se quando os poros atingem seus formatos de equilíbrio termodinâmico, ditados pelas tensões superficiais e interfaciais. A estrutura porosa ainda é contínua e pode ser idealizada como uma rede alongada ao longo das arestas dos grãos. Nesta fase, a densificação ocorre predominantemente pelo estreitamento da seção transversal dos poros, sendo este o estágio onde ocorre a maior parte da retração volumétrica. A fase intermediária prossegue, normalmente, até que a densidade atinja cerca de 90% da teórica, momento em que os poros se tornam instáveis e se isolam.

O estágio final tem início quando os poros se desconectam da rede contínua e tornam-se isolados, preferencialmente localizados nos vértices dos grãos. Nesta fase crítica, os poros fechados contendo gases residuais da atmosfera de sinterização encolhem continuamente por mecanismos de difusão volumétrica, podendo ser eliminados completamente em condições ideais. Entretanto, este estágio é marcado por uma complexa interação entre a cinética de eliminação de poros e o crescimento dos grãos. Poros maiores que a dimensão dos grãos circundantes apresentam encolhimento significativamente mais lento, enquanto o crescimento granular acelerado pode levar ao aprisionamento de poros no interior dos grãos, dificultando severamente sua eliminação devido à menor eficiência da difusão

volumétrica comparada à difusão pelos contornos de grão (Rahaman, 2003; Reed, 1995).

Figura 7 - (a) Estágio inicial do modelo de sinterização representado por esferas em contato tangencial; (b) Quase no final do estágio inicial, início da coalescência; (c) Estágio intermediário, os grãos começam a fechar canais de poros nos contornos de grãos; ((d) Estágio final, os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro dodecaedros se encontram.



Fonte: Adaptada de Borsoum, M. (2003).

Em comparação com os estágios inicial e intermediário, a sinterização no estágio final ocorre de maneira mais lenta. Esse estágio tem início quando os canais de poros contínuos se fecham, formando poros isolados que, frequentemente, apresentam formatos esféricos ou lenticulares. Esses poros podem se localizar nos contornos dos grãos ou, em determinados casos, ficar aprisionados no interior deles. Os mecanismos de difusão variam conforme a localização dos poros na microestrutura. Poros situados nos contornos de grãos podem ser removidos por meio de difusão ao longo do contorno de grão ou pela difusão através da rede cristalina. Por outro lado, poros localizados no interior dos grãos só podem ser eliminados pela difusão pela rede. Nesse contexto, a posição dos poros emerge como um elemento

crucial para a progressão da densificação. Para a maioria dos materiais cerâmicos, a difusão pela rede apresenta uma baixa eficiência devido à sua natureza lenta, o que resulta na retenção de poros dentro dos grãos, prejudicando assim o processo de densificação completa (Barsoum, 2003; German, 1996).

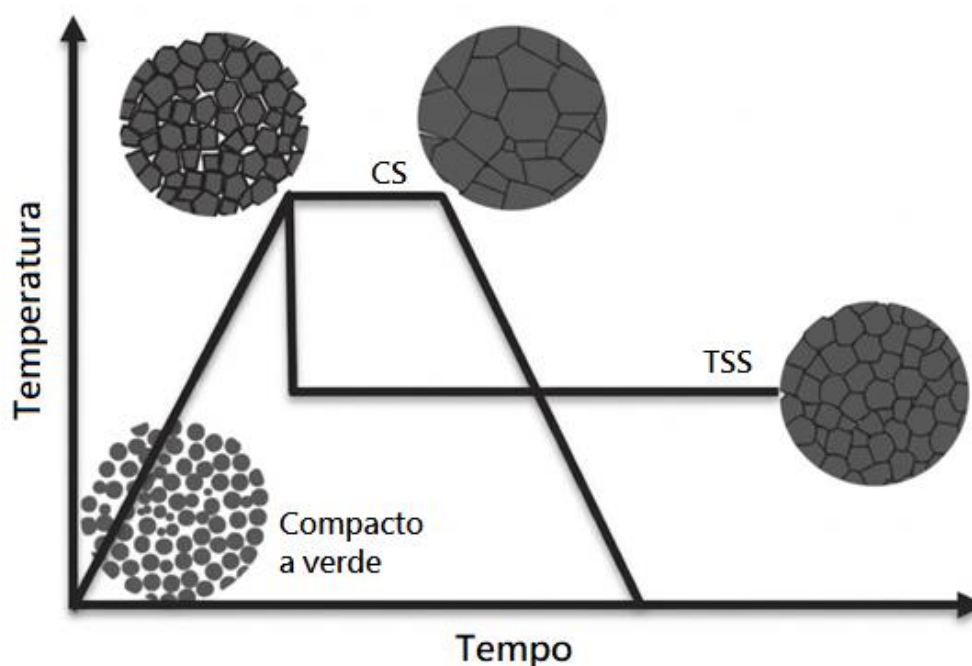
3.4.2 Sinterização em Duas Etapas

Na sinterização sem pressão, além do controle das propriedades dos pós, o controle do processo de sinterização exerce um papel significativo na definição da microestrutura e da densidade final do material. Contudo, esse método apresenta limitações para a obtenção de cerâmicas densas com grãos ultrafinos, uma vez que, na etapa final da sinterização, os processos de densificação e crescimento dos grãos são conduzidos pelos mesmos mecanismos de difusão (Mazaheri et al., 2009).

Em 2000, Chen e Wang introduziram um novo método de sinterização conhecido como sinterização em duas etapas (TSS - “Two Step Sintering”), com o intuito de produzir cerâmicas de Y_2O_3 altamente densas e com grãos de tamanho reduzido. Nessa proposta, foi demonstrada a possibilidade de produzir corpos cerâmicos com altas densidades e tamanhos de grãos na escala nanométrica por meio da sinterização sem aplicação de pressão, minimizando o crescimento acelerado dos grãos típicos dos estágios finais do processo. Essa técnica de sinterização baseia-se em curva de aquecimento em que o corpo cerâmico é submetido a um rápido pico de temperatura, seguido por seu resfriamento até atingir o patamar correspondente à sinterização (Figura 8). A redução no crescimento dos grãos nos estágios finais da sinterização é obtida ao explorar as diferenças entre as cinéticas de difusão nos contornos de grão e o controle da migração desses contornos em uma taxa previamente determinada (Chen; Wang, 2000).

Figura 8 - Esquema de densificação de cerâmicas com crescimento de grão durante a

sinterização convencional (CS) e sinterização em duas etapas (TSS).



Fonte: Adaptada de Chen e Wang (2000).

Segundo Chen e Wang, dentro de um intervalo específico de temperatura conhecido como "janela cinética" ("kinetic window"), ocorre a densificação sem ocorrer crescimento dos grãos. A sinterização nessa faixa de temperatura promove a eliminação da porosidade residual, evitando o crescimento expressivo de grãos característico do estágio final. Essa supressão no crescimento dos grãos, sem impedir a densificação, é atribuída à presença de uma rede de contornos de grãos estabilizada por junções nos pontos triplos, que são pontos de encontro onde os contornos de grão se interconectam em uma microestrutura, cuja migração exige maior energia de ativação em comparação aos próprios contornos dos grãos. A escolha adequada das temperaturas nas duas etapas do processo de sinterização é fundamental para assegurar o sucesso dessa técnica. Caso as densidades excedam um valor crítico durante a primeira etapa de aquecimento, ocorre uma diminuição na densidade das junções triplos. Esse fenômeno reduz a eficácia do mecanismo de arraste dos pontos triplos, comprometendo, conseqüentemente, o controle sobre o crescimento dos grãos na fase final da sinterização. Por outro lado, se as densidades permanecem inferiores a um determinado valor crítico, a densificação completa do

material não pode ser alcançada na segunda etapa do processo (Chen; Wang, 2000; Hesabi et al., 2009; Wang; Chen, P.; Chen, I., 2006).

Wang et al. (2006) investigaram a sinterização em duas etapas para cerâmicas de BaTiO_3 e ferritas de Ni-Cu-Zn, obtendo densidades de 98% e 96%, respectivamente, com tamanhos de grão de 70 e 35 nm. Além disso, os autores demonstraram que é essencial atingir uma densidade correspondente a 75% da densidade teórica na primeira etapa da sinterização, para obter densificação sem o crescimento dos grãos durante a segunda etapa do processo. Tal valor de densidade serve para indicar a temperatura mínima necessária, enquanto a seleção da temperatura máxima ocorre de forma arbitrária, sendo esta orientada pelo fato de que o tamanho médio dos grãos é estabelecido na primeira etapa.

(Hesabi et al., 2009) obtiveram cerâmicas densas com grãos de tamanhos submicrométricos (~150 nm) por meio da sinterização em duas etapas para Al_2O_3 . A homogeneidade no tamanho e na distribuição dos poros foi destacada como um fator crucial para a redução do tamanho dos grãos na segunda etapa do processo de sinterização.

O método de sinterização em duas etapas tem sido aplicado a diversos materiais por diferentes pesquisadores, permitindo, em alguns casos, a obtenção de cerâmicas densas com controle do crescimento dos grãos, além de melhorias nas propriedades mecânicas. A tabela 1 apresenta resultados obtidos para algumas propriedades.

Tabela 1 - Valores de algumas propriedades físicas e mecânicas de alguns materiais.

Autores	Material	Dureza (GPa)	Tamanho médio de grão (μm)
Bodišová et al., 2007	Al_2O_3	$18,2 \pm 0,55$	0,5
Chinelatto et al., 2014	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$18,1 \pm 0,22$	0,5
(Wu et al., 2013)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	11,5	0,3 – 0,9
Mazaheri et al., 2009	ZrO_2	13,51	0,3
(Zhang et al., 2012)	NiFe_2O_4	8,47	0,29

Fonte: Adaptada de Neto, 2016.

Em muitos estudos, o método originalmente proposto por Chen e Wang (2000) foi ajustado para aprimorar o processo conforme o material analisado. Além disso, a sinterização em duas etapas também foi empregada com outros objetivos, como estabilizar uma determinada fase. Em algumas situações, o método de sinterização em duas etapas não apresentou resultados satisfatórios. Nesses casos, diversos parâmetros podem desempenhar algum grau de influência, tais como o material de partida, o método de síntese utilizado, os processos de conformação, além de variáveis específicas da sinterização, como as taxas de aquecimento e resfriamento, e a atmosfera utilizada, entre outros.

De acordo com Rahaman (Rahaman, 2003), defeitos originados do pó compactado, como aglomeração, frequentemente não podem ser completamente curados durante a sinterização. Uma estratégia de sinterização em duas etapas que não seja bem planejada pode, inclusive, prejudicar a microestrutura do material caso os aglomerados não sejam devidamente desfeitos antes do início do processo.

No estudo relacionado à zircônia, (Mazaheri; Simchi; Golestani-Fard, 2008) observaram que o método de sinterização em duas etapas não foi eficaz para controlar o crescimento dos grãos durante a segunda fase da sinterização. Como consequência, houve uma densificação incompleta em relação aos métodos convencionais. Os autores atribuíram este comportamento à incapacidade do ciclo térmico em suprimir adequadamente o mecanismo de crescimento de grão, mesmo utilizando temperaturas reduzidas na segunda etapa.

3.4.3 Aplicações de Compósitos

(Barros et al., 2018) investigaram o comportamento mecânico de compósitos laminados de alumina reforçados com zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-PSZ) nas proporções de 5% e 30%, além de estruturas laminadas alternando camadas finas de Y-PSZ. As amostras foram produzidas por tape casting e sinterização convencional, sendo submetidas a análises de microestrutura por MEV, densidade por método de Arquimedes, dureza Vickers e testes de flexão. Os resultados mostram que a adição de 5% Y-PSZ refina os grãos de alumina e melhora a densificação da matriz, com aumento da resistência mecânica e confiabilidade. A composição com 30% Y-PSZ resulta em microestrutura ainda mais fina, devido à

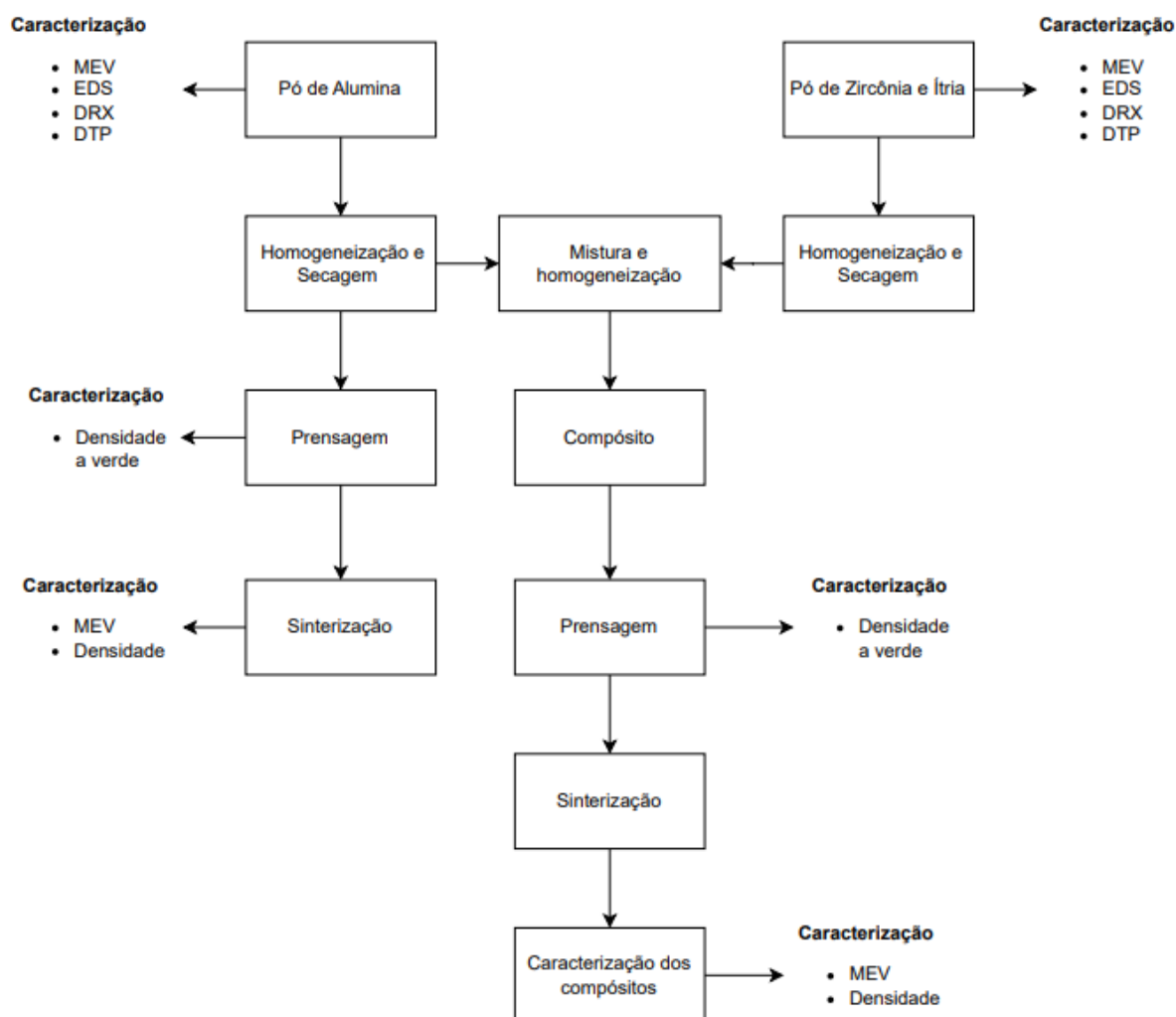
limitação do crescimento dos grãos de alumina por clusters de zircônia, promovendo endurecimento por transformação de fase. Os compósitos laminados, especialmente aqueles com camadas intermediárias de Y-PSZ, apresentam tensões residuais térmicas oriundas do desbalanço dos coeficientes de expansão térmica entre os materiais, configurando camadas compressivas (Alumina tenacificada por zircônia - ZTA) e tensivas (Y-PSZ), com efeito reforçador devido à endurecimento da zircônia e desvio de trinca nas interfaces. A conclusão destaca que a combinação de alumina e Y-PSZ na proporção de 70/30, especialmente em laminados estruturados, otimiza as propriedades físicas e mecânicas, graças à soma dos efeitos microestruturais e endurecimento promovido pela zircônia, sendo indicada para aplicações estruturais que demandam alta densidade e confiabilidade.

(Kern; Koummarasy; Gadow, 2012) investigaram como as condições de sinterização influenciam a microestrutura, composição de fases e propriedades mecânicas de compósitos de alumina tenacificada com 10% vol de zircônia (ZTA). Os resultados demonstraram a obtenção de distribuição homogênea de zircônia mesmo com método convencional de mistura e moagem, com partículas localizadas predominantemente nos contornos de grão da alumina. A análise microestrutural revelou crescimento granulométrico moderado com o aumento da temperatura de sinterização: a alumina evoluiu de ~700 nm para 1000 nm, enquanto a zircônia cresceu de 300 nm para 450 nm.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, os métodos e as técnicas de caracterização utilizadas no processo de obtenção e caracterização dos materiais a base de Al_2O_3 e dos compósitos de Al_2O_3 -Y-PSZ. A Figura 9 ilustra, por meio de um fluxograma, o percurso adotado ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Figura 9 - Fluxograma do trabalho.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Este estudo empregou como matérias-primas pós cerâmicos de óxido de alumínio (Al_2O_3 , alumina) e dióxido de zircônio parcialmente estabilizado com 3 a 4 mol% de óxido de ítrio (Y-PSZ). A alumina foi adquirida de fornecedor nacional (marca desconhecida), enquanto o Y-PSZ foi fornecido pela empresa INNOVNANO (Portugal), reconhecida pela produção de nanopós cerâmicos. Ambas matérias-primas foram cedidas pelo laboratório de materiais cerâmicos (CERMAT-UFSC).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Homogeneização e Mistura dos Pós de Al_2O_3 e YSZ

Inicialmente, os pós foram secos em estufa por 24 horas a uma temperatura de 70°C . A alumina foi homogeneizada em moinho de jarro giratório (Marca Matoli) com esferas de zircônia de 5 mm de diâmetro, permanecendo sob rotação por 2 horas (Figura 10). A mistura de alumina com Y-PSZ, na proporção de 70% de alumina e 30% de Y-PSZ em peso, foi processada sob as mesmas condições de homogeneização. A escolha dessa proporção específica baseia-se nos resultados de Barros et al. (2018), os quais demonstraram que 30% de Y-PSZ atua como agente refinador de grão da alumina, impedindo o crescimento excessivo de partículas durante a sinterização e promove o mecanismo de endurecimento por transformação de fase da zircônia, aumentando a resistência mecânica e a tenacidade do compósito.

Figura 10 - Moinho de jarro giratório.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

4.2.2 Obtenção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram produzidos por prensagem uniaxial com auxílio de uma prensa hidráulica, marca BOVENAU modelo P15000 (Figura 11),

utilizando uma matriz de aço cilíndrica ($\varnothing = 12,4 \text{ mm}$) para compactação inicial de pastilhas e uma matriz de aço INOX (Figura 11) para compactação de amostras em barra. Ambas matrizes foram lubrificadas com vaselina e a pressão de compactação foi de 163 MPa para as pastilhas e de 98 MPa para as barras sempre por um tempo de 120 segundos. A fabricação das amostras em barra se procedeu com o intuito de que se pudesse dar continuidade ao trabalho e realizar ensaios futuros com foco em propriedades mecânicas, como ensaios de flexão.

Figura 11 - Prensa hidráulica utilizada no processamento.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Figura 12 - Matriz (56,3 x 7,35 mm) utilizada para fabricação de dos corpos de prova.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Foram fabricados 4 corpos de prova em formato de pastilhas, sendo 2 de alumina pura e 2 de compósito Al_2O_3 -Y-PSZ. E quanto aos corpos de prova em barras, foram fabricados 24 corpos de prova em formato de barras, sendo 12 de alumina pura e 12 do compósito Al_2O_3 -Y-PSZ.

4.2.3 Sinterização

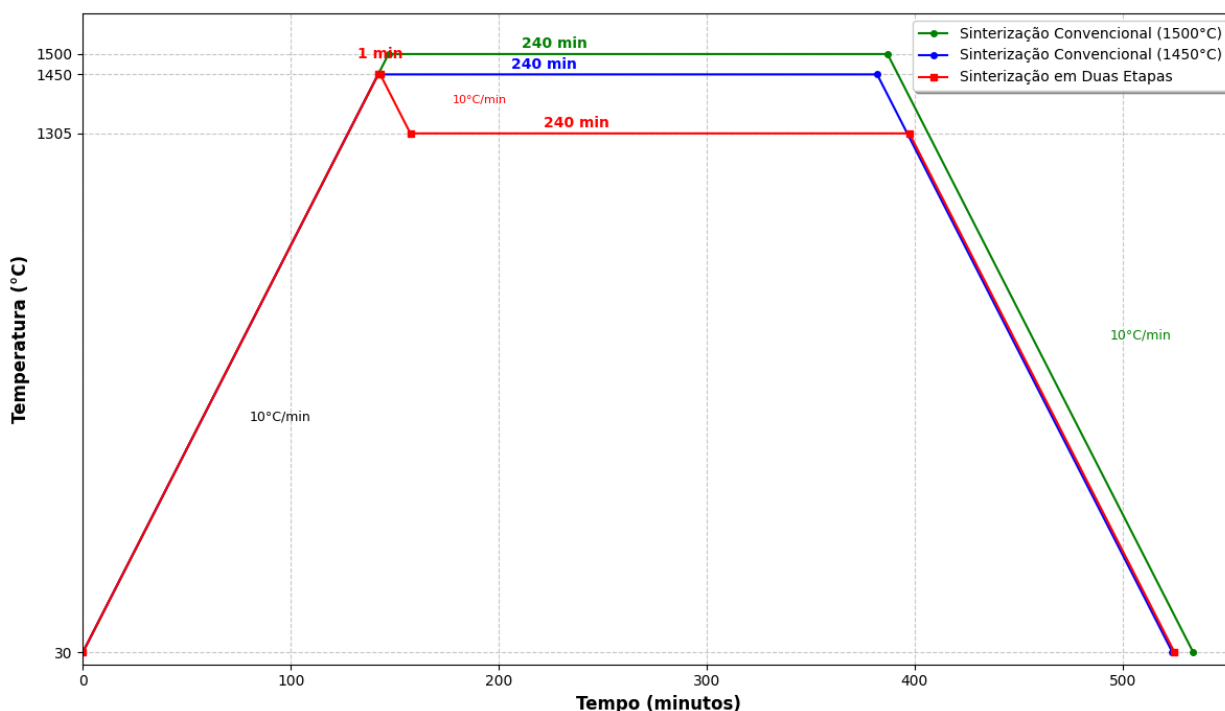
Em seguida, todos os corpos de prova foram sinterizados em um forno de alta temperatura, marca MAITEC modelo FET 1600/10 localizado no laboratório de processamento de vidros, na Unioeste.

As condições das curvas de sinterização foram definidas visando maximizar a densificação com o mínimo de crescimento de grãos, baseando-se nos trabalhos de Chen e Wang (2000). A Figura 13 ilustra as curvas de sinterização adotadas. Primeiramente, pastilhas de alumina pura e de compósito foram submetidas à CS a 1500°C por 240 minutos, com o intuito de avaliar a atuação da fase de reforço (Y-PSZ) no refino do grão. Devido a um problema técnico ocorrido no termopar do forno, que se rompeu, este foi trocado mas o uso do forno foi limitado à temperatura

máxima de 1450°C.

Portanto, para avaliar a influência do ciclo térmico, cada conjunto (barras) de composição foi dividido em dois subgrupos: um submetido à sinterização convencional (CS) com patamar único a 1450°C por 240 minutos, e outro processado mediante sinterização em duas etapas (TSS). Esta última consiste em um primeiro patamar a 1450°C por 1 minuto, para induzir uma densificação inicial acima do limiar crítico, seguido por um prolongado patamar a 1305°C por 240 minutos. A seleção desta temperatura inferior no segundo estágio fundamenta-se no mecanismo de supressão do crescimento de grãos, conforme estabelecido na literatura Chen e Wang (2000).

Figura 13 - Ciclos de sinterização utilizados neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Caracterização das matérias primas

Os pós de alumina e de Y-PSZ foram submetidos à caracterização microestrutural para avaliação da morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), caracterização cristalográfica por Difractometria de Raio-X (DRX),

análise da composição química elementar por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) e determinação da distribuição de tamanhos de partículas por difração de laser (DTP).

A microscopia eletrônica de varredura utilizou-se o microscópio Zeiss EVO-MA10, operando com tensão de aceleração de 10,00 kV, corrente de feixe de 50 pA em condições de alto vácuo. A difratometria de raios-X foi realizada utilizando um difratômetro Malvern Panalytical (Reino Unido) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), varredura angular de 10° a 90° (2θ) e velocidade de varredura de $0,02^\circ$ por segundo. Para a espectroscopia de raios X por dispersão de energia, utilizou-se o sistema acoplado ao MEV, com o detector INCA x-act da Oxford Instruments (modelo 51-ADD0048), acoplado ao microscópio Zeiss EVO-MA10. A distribuição de tamanho de partículas por difração de laser foi determinada no equipamento Cilas 1190, utilizando água destilada como meio dispersante, ultrassom por 60 segundos e faixa de medida de 40nm a 2mm. Estes equipamentos estão localizados nos laboratórios pertencentes à Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA).

4.3.2 Caracterização dos Corpos de Prova

4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As caracterizações microestruturais dos corpos de prova fabricados em alumina pura e da mistura sinterizadas foram determinadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), do equipamento EVO MA 10, fabricado pela ZEISS (Alemanha). O principal objetivo desta análise consistiu em estudar a microestrutura dos materiais fabricados. Para o propósito, as amostras foram previamente preparadas, sendo colocadas em porta-amostras e receberam recobrimento em ouro e paládio. Este procedimento foi indispensável para garantir a condução elétrica ideal e obter as imagens de alta resolução no MEV. A fim de garantir a representatividade e confiabilidade do campo amostral durante a análise da distribuição do tamanho de grãos, realizou-se um total de 200 medições. As imagens coletadas foram processadas por meio do software *ImageJ*, enquanto a análise dos dados foi conduzida com o auxílio do software *Origin 2025*.

4.3.2.2 Densidade Aparente

A densidade aparente (ρ_{ap}) das amostras foram medidas utilizando o método geométrico, que consiste na determinação da massa e das dimensões das amostras, e das amostras sinterizadas pelo princípio de Arquimedes (Equação 1), o qual se apresenta como uma forma eficaz de determinar a densidade de corpos complexos que não reagem com a água (Strecker; Silva; Panzera, 2014).

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \times \rho_L \quad (1)$$

onde:

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

m_s = massa da amostra seca (g);

m_u = massa da amostra úmida (g);

m_i = massa da amostra imersa (g);

ρ_L = densidade da água (g/cm³) na temperatura em que foi realizada a medida. O valor utilizado refere-se a sua densidade a 25°C: 0,9970 g/cm³.

A densidade relativa (ρ_{rel}) foi calculada pela relação entre densidade aparente dos corpos de prova e a densidade teórica (ρ_t), de acordo com a Equação 2:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{ap}}{\rho_t} \times 100 \quad (2)$$

A densidade teórica dos compósitos foi calculada pela regra das misturas, de acordo com a Equação 3:

$$\rho_c = \rho_m \cdot v_m + \rho_r \cdot v_r \quad (3)$$

onde:

ρ_c = densidade do compósito (g/cm³);

ρ_m = densidade da alumina (g/cm³);

v_m = fração volumétrica da alumina;

ρ_r = densidade de Y-PSZ (g/cm³);

v_r = fração volumétrica de Y-PSZ.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA, FÍSICA E MICROESTRUTURAL DAS MATÉRIAS-PRIMAS

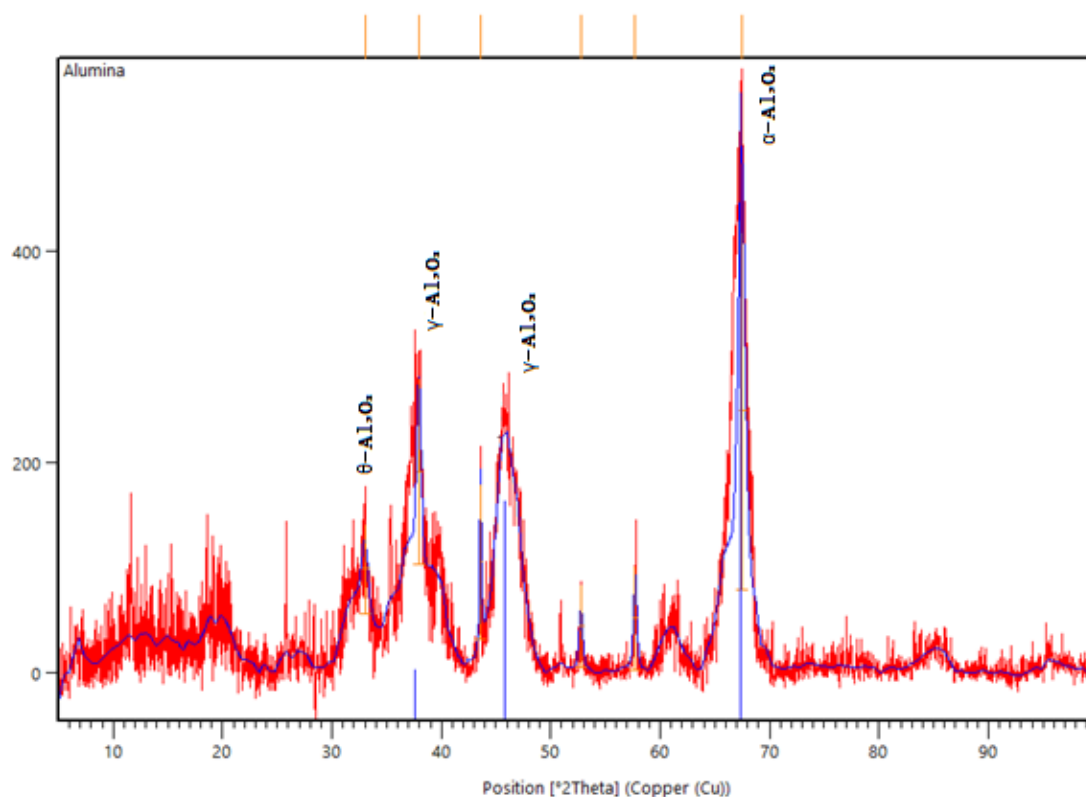
As matérias-primas (Al_2O_3 e Y-PSZ) foram analisadas por DRX com objetivo de identificar a estrutura cristalográfica dos materiais e identificar as fases.

A caracterização morfológica e microestrutural da alumina e YSZ foi realizada por MEV, e para a caracterização dos elementos químicos presentes, foi realizado o ensaio de EDS.

Analizando o difratograma de raios X da alumina (Figura 14), através do software HighScore Plus, observa-se que o material é constituído predominantemente pela fase gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), identificada com catálogo ICSD #00-001-1308. O difratograma apresenta um sinal com ruído significativo e picos alargados, o que é característico de materiais com baixo grau de cristalinidade e possivelmente nanométricos. Essa morfologia dificulta a identificação precisa de fases secundárias, no entanto, sugere-se a possível presença de outras fases de alumina, como alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e teta ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), em menores proporções. A amplificação do ruído de fundo pode estar associada a fatores como a nanoestrutura do material, defeitos cristalinos ou a presença de fases amorfas.

Observa-se, conforme a literatura, que a fase identificada não é a esperada fase estável da alumina, ou seja, a α -alumina. A presença de fases metastáveis da alumina, como a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em vez da fase alpha estável, exerce grande influência no processo de sinterização. Durante o aquecimento, essas fases metastáveis sofrem uma série de transformações sequenciais, acompanhadas por mudanças volumétricas expressivas. A fase alpha, caracterizada por sua estrutura cristalina compacta hexagonal e maior densidade ($\sim 3,98 \text{ g/cm}^3$), contrasta com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que apresenta uma estrutura de espinélio distorcida e menor densidade ($\sim 3,56 \text{ g/cm}^3$). Como consequência, a transição entre essas fases resulta em uma contração volumétrica, que, caso não seja devidamente controlada, pode gerar tensões internas, formação de microtrincas e aumento da porosidade, prejudicando a densificação final. No entanto, estudos demonstram que é possível mitigar esses efeitos através do controle preciso dos parâmetros de processamento. Taxas de aquecimento mais lentas (ex.: 5°C/min) permitem uma transformação mais gradual, facilitando o rearranjo das partículas e reduzindo a temperatura de formação da fase alpha (Cai et al., 2003; Lamouri et al., 2017).

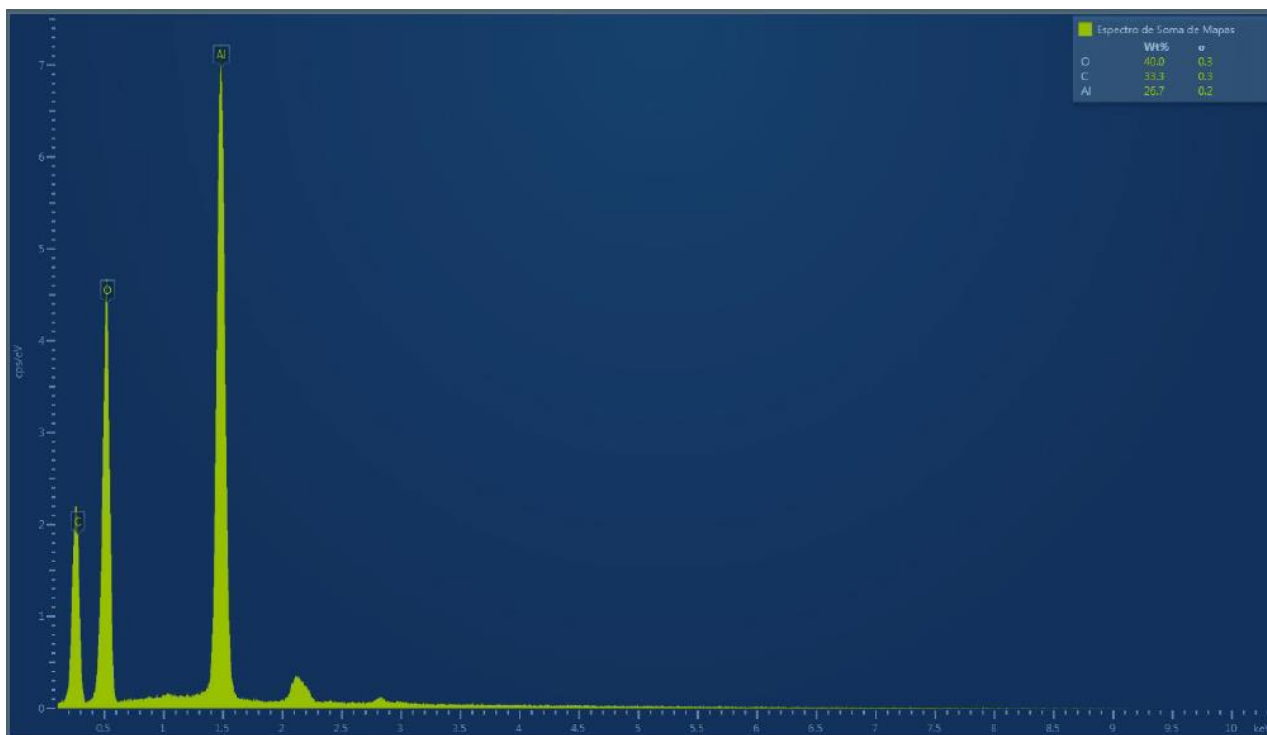
Figura 14 - Difratoograma de alumina comercial utilizado no trabalho.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

A análise de EDS da alumina comercial (Figura 15) revela a presença dos principais elementos constituintes do material, sendo estes: Alumínio (Al) e Oxigênio (O). A detecção de carbono (C) pode ser atribuída à fita de dupla face de carbono onde ocorre a deposição do material para análise. Os picos menores sem identificação se referem aos elementos de recobrimento, Au e Pd. Essa análise qualitativa, revela, num primeiro momento, que não há contaminação do pó de alumina.

Figura 15 - Espectro de EDS da alumina comercial.

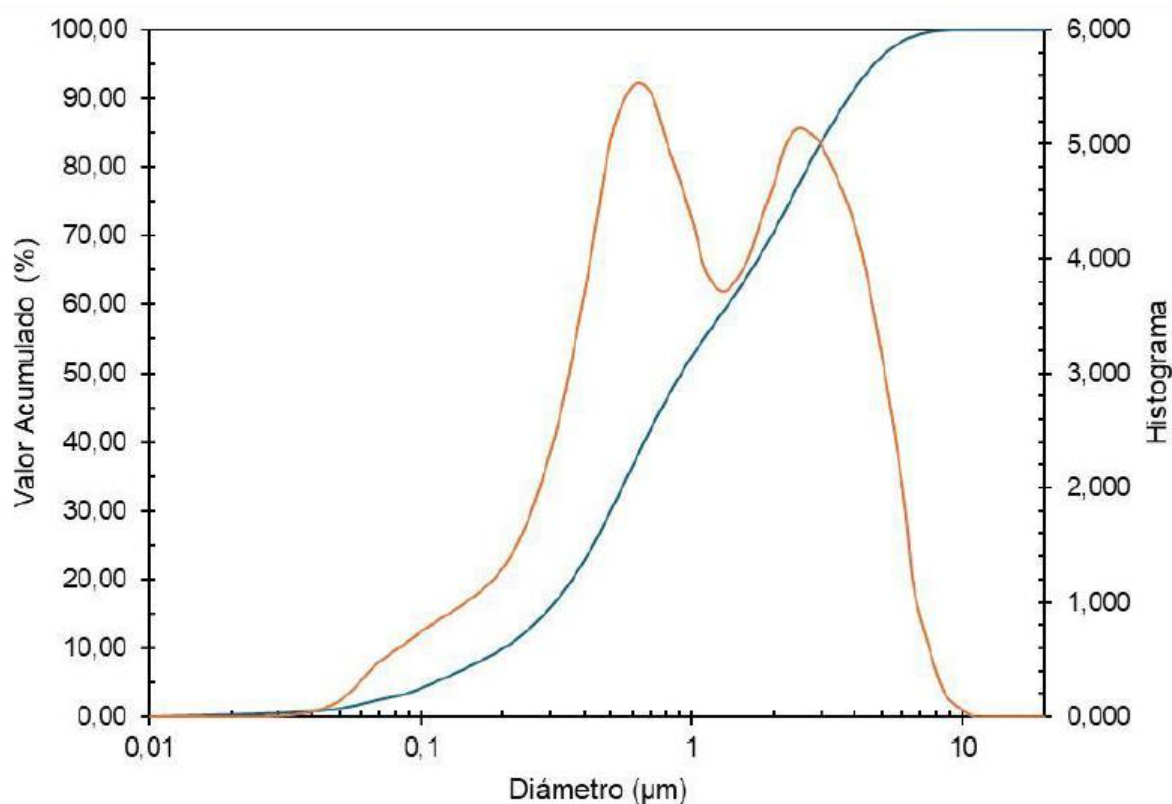


Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

A análise granulométrica por difração de laser (DTP) da alumina comercial (Figura 16) revela uma distribuição bimodal, com diâmetros médios variando de 0,15 μm a 4,02 μm . Esse perfil é típico de sistemas com alto nível de aglomeração, indicando que as partículas primárias nanométricas a submicrométricas tendem a se associar em estruturas maiores. Os diâmetros característicos D_{10} , D_{50} e D_{90} são, respectivamente, 0,21 μm , 0,92 μm e 3,60 μm , os quais evidenciam ampla dispersão entre D_{10} e D_{90} destacando a heterogeneidade da amostra.

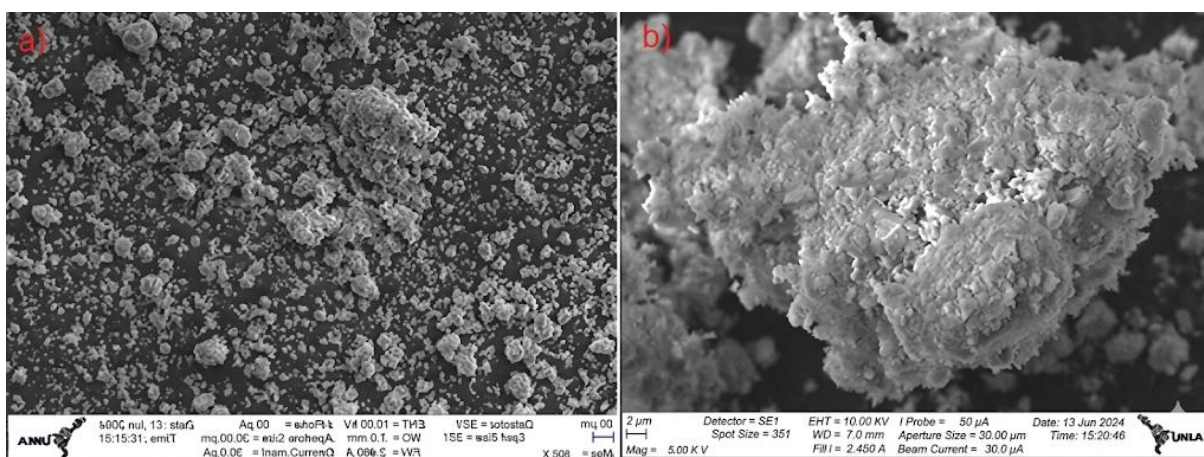
É importante ressaltar que a técnica de DTP (difração a laser), por seu princípio de medida, tende a caracterizar aglomerados e não partículas primárias, principalmente quando o material de partida possui alta tendência à aglomeração, como o caso da alumina em questão, pois, a presença dos picos mais largos na análise de DRX, caracteriza um material menos cristalino, cristalitos menores e mais distorcidos, características de fases metaestáveis. Isso acontece devido à exigência do método DTP utilizado por uma alta concentração de amostra no meio dispersante, acaba favorecendo a reaglomeração durante a análise, mesmo após os processos preliminares de desaglomeração. Essa interpretação é reforçada pelas micrografias obtidas por MEV (Figura 17), que mostram a formação de aglomerados irregulares com uma marcante variação morfológica.

Figura 16 - Distribuição granulométrica da alumina comercial.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Figura 17 - Micrografias de MEV da alumina; a) 500x; b) 5000x.



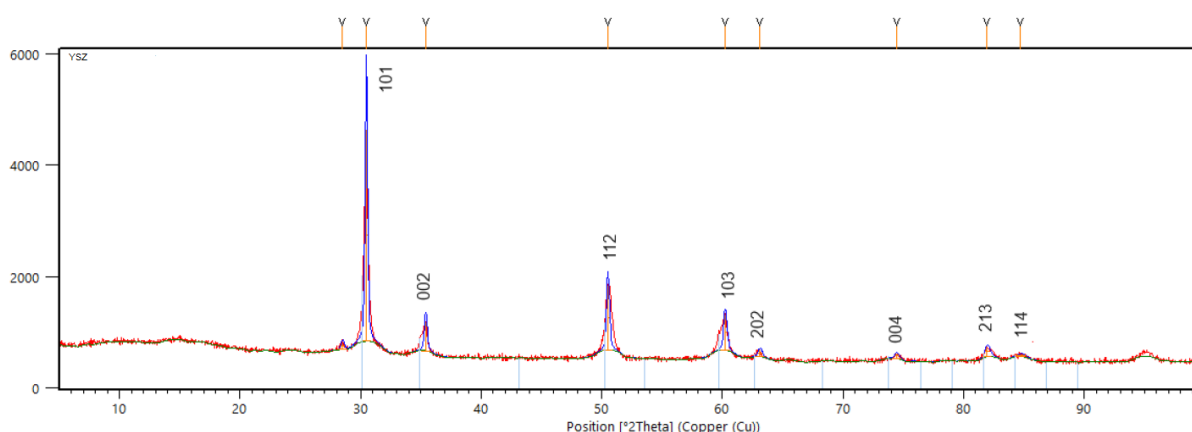
Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

A combinação das técnicas de DTP e MEV permite concluir que a alumina analisada apresenta significativa aglomeração, com partículas primárias de dimensões reduzidas formando estruturas secundárias (aglomerados) que influenciam diretamente na sinterização do material. Esta característica morfológica é particularmente relevante para o processamento cerâmico, uma vez que a presença

de aglomerados compromete a uniformidade do empacotamento no corpo verde, afetando a densificação final e as propriedades mecânicas, como resistência à fratura, tenacidade e confiabilidade estrutural, do produto sinterizado, tal como previsto por Rahaman (Rahaman, 2003).

A análise do difratograma de raios X da zircônia (Figura 18) permitiu identificar, por meio do banco de dados ICSD, o perfil #01-070-4432 correspondente à fase tetragonal da ZrO_2 . A presença exclusiva desta fase, com picos bem definidos e simétricos, confirma a eficiente estabilização da estrutura tetragonal em temperatura ambiente, conforme descrito na literatura e indicado pelo fabricante.

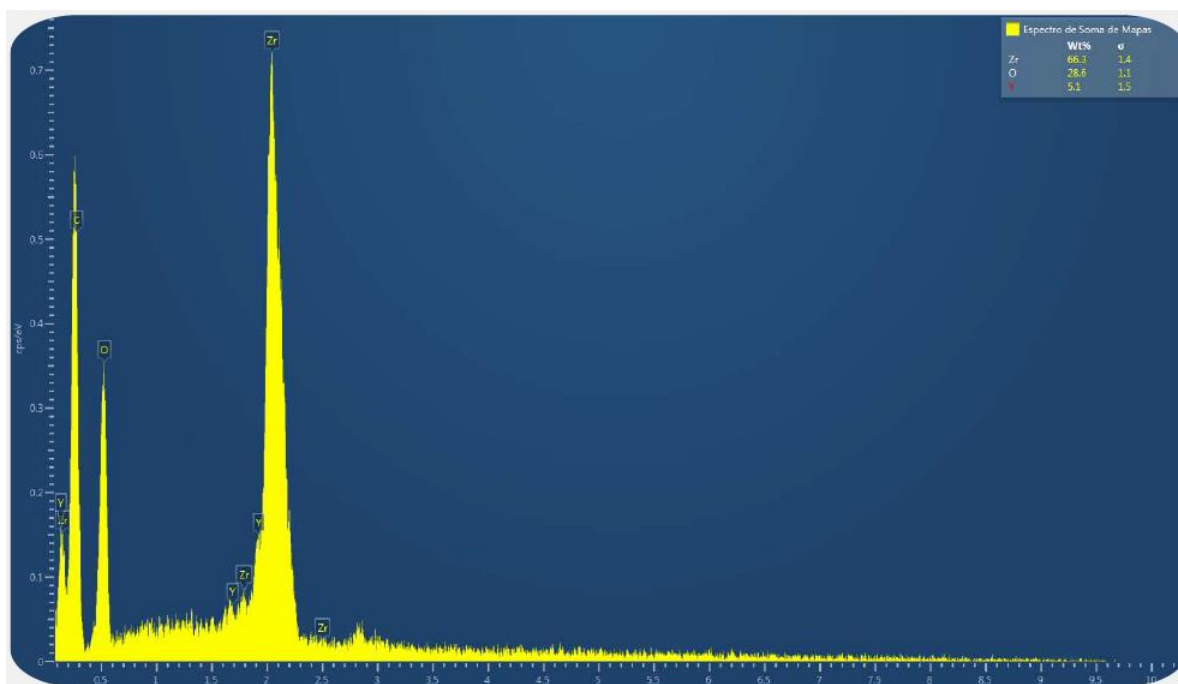
Figura 18 - Difratograma de Y-PSZ utilizado no trabalho.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

O espectro de EDS e o mapeamento elementar (Figura 19) confirmam a presença dos elementos constituintes esperados para o material: Zircônio (Zr), Oxigênio (O) e Ítrio (Y). A detecção de carbono (C) é atribuída à fita de dupla face de carbono onde ocorre a deposição do material para análise.

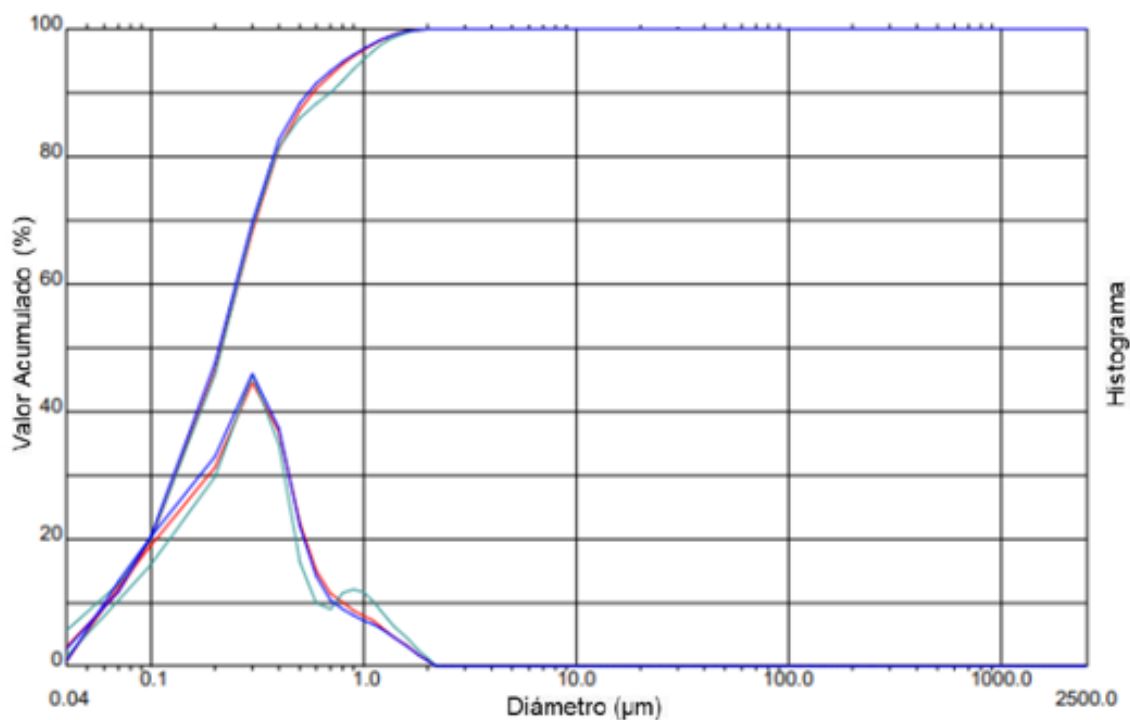
Figura 19 - Espectro de EDS de Y-PSZ.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

A distribuição de tamanho de partícula da Y-PSZ (Figura 20) revela um pico principal centrado em aproximadamente 0,6 μm , porém com uma amplitude considerável, refletindo uma variação significativa nos tamanhos das partículas. Os diâmetros característicos $D_{10} = 0,06 \mu\text{m}$, $D_{50} = 0,21 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 0,61 \mu\text{m}$ indicam que a distribuição, embora monomodal, não é estreita, abrangendo uma faixa que se estende de poucos nanômetros até cerca de 1 μm . Essa dispersão sugere a coexistência de partículas primárias muito finas com aglomerados maiores, sendo o pico pontiagudo em $\sim 0,6 \mu\text{m}$ possivelmente influenciado por ruídos na medição ou pela presença de aglomerados resistentes e difíceis de dispersar.

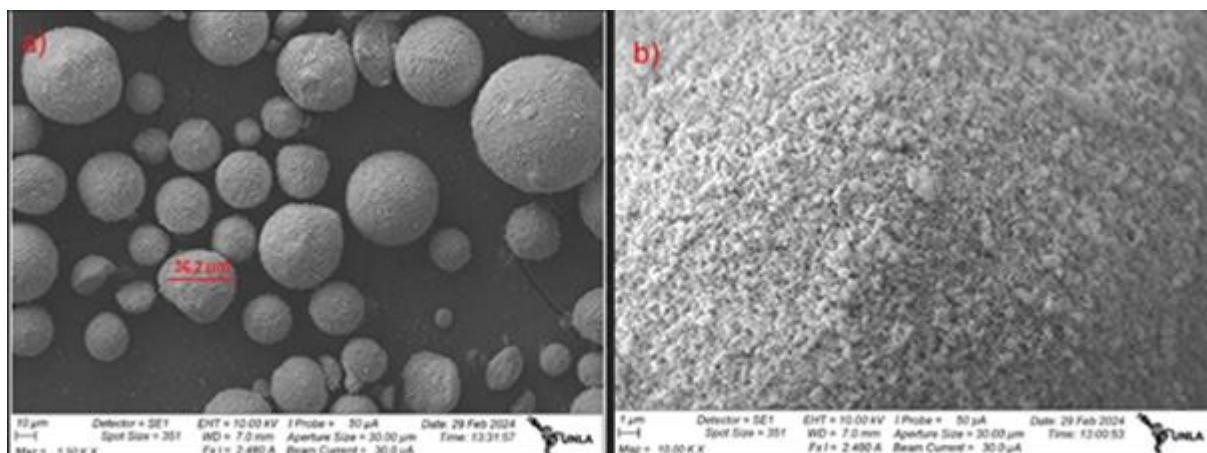
Figura 20 - Distribuição granulométrica de Y-PSZ.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

As micrografias de MEV (figura 21) corroboram com as informações da análise granulométrica. É possível observar a formação de aglomerados densos, comportamento comum em nanopartículas e partículas submicrométricas, que possuem alta energia superficial.

Figura 21 - Micrografias de MEV de Y-PSZ; a) 1000x; b) 10000x.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Baseando-se nas análises realizadas, foi possível identificar a

formação de aglomerados que impactam de forma significativa propriedades cruciais do material, como o processo de densificação durante a sinterização. A presença de aglomerados densos e irregulares interfere na cinética de compactação e favorece o surgimento de poros residuais, comprometendo a homogeneidade microestrutural. É importante destacar que, conforme demonstrado por Gibson et al. (Gibson; Dransfield; Irvine, 1998), as propriedades da Y-PSZ podem ser substancialmente melhoradas mediante a utilização de pós ultrafinos com distribuição granulométrica estreita, os quais permitem atingir elevadas densidades em temperaturas progressivamente menores. Esta abordagem favorece a obtenção de uma microestrutura densa com tamanho de grão reduzido, condições fundamentais para minimizar os efeitos negativos associados à aglomeração e para otimizar o desempenho do material sinterizado.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, MICROESTRUTURAL E FÍSICA DOS CORPOS DE PROVA

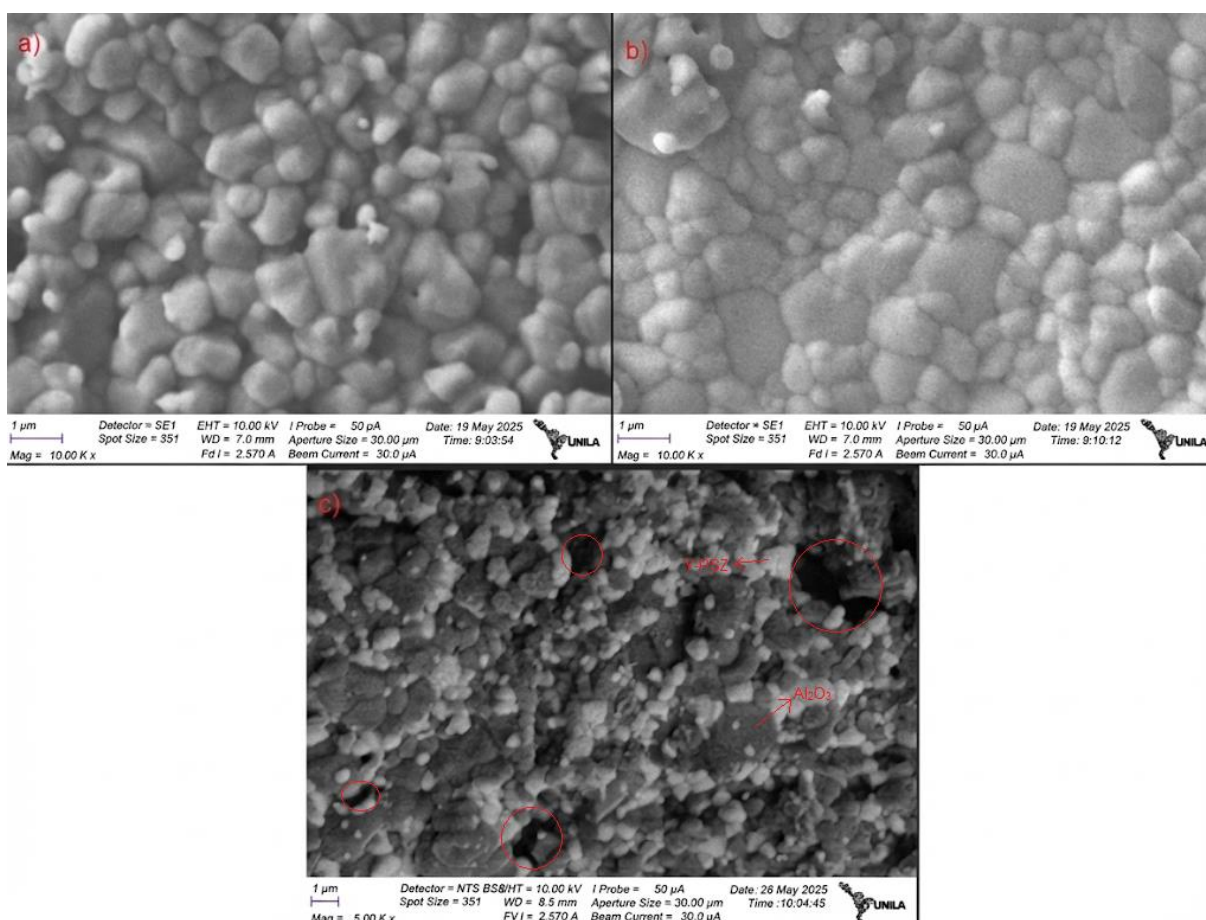
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu a caracterização microestrutural das amostras de alumina pura e do compósito Al_2O_3 -Y-PSZ. A análise de distribuição de tamanhos de grãos foi realizada a partir de 200 medições de tamanho de grão no software *ImageJ* e tratadas estatisticamente no software *Origin* 2025.

Na Figura 22a, apresenta-se a micrografia da pastilha de alumina pura submetida à sinterização convencional (CS) a 1500°C por 4 horas, onde é possível identificar uma matriz formada por grãos de alumina com uma morfologia predominantemente equiaxial, porém com significativa heterogeneidade dimensional. A microestrutura evidencia uma densificação parcial com presença de porosidade, e nota-se que o processo de crescimento de grão ocorreu de forma não uniforme, com alguns grãos apresentando tamanho consideravelmente maior que a média, característico de um mecanismo de crescimento anormal de grãos. A análise quantitativa confirma a heterogeneidade microestrutural identificada, indicando um tamanho médio de grão de $1,39 \pm 0,35 \mu\text{m}$. Esse dado se reflete diretamente no comportamento da sinterização da alumina anteriormente discutido, especialmente

em relação às suas transições de fase. Como detalhado previamente, o material apresenta uma composição multifásica, contendo fases transitórias (γ , δ , θ) que coexistem com a fase α - Al_2O_3 . Cada uma dessas fases possui cinéticas distintas de densificação devido às diferenças em suas temperaturas e tempos de estabilização. Quando essas transições ocorrem de forma não sincronizada durante o ciclo térmico, originam tensões internas que comprometem a continuidade do processo de densificação, tal como previsto pelo Cai et al. (2003). Assim, a energia térmica fornecida mostrou-se suficiente para promover uma densificação parcial, mas insuficiente para suprimir integralmente os efeitos adversos das transformações de fase e eliminar os vazios remanescentes da etapa de compactação, resultando na microestrutura final observada.

Figura 22 - Micrografia das amostras de pastilhas: a) Alumina em CS; b) Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em CS. Aumento 10000x; c) Micrografia de elétrons retroespalhados de Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ. Aumento de 5000x.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

A microestrutura da pastilha de compósito (Figura 22b e 22c)

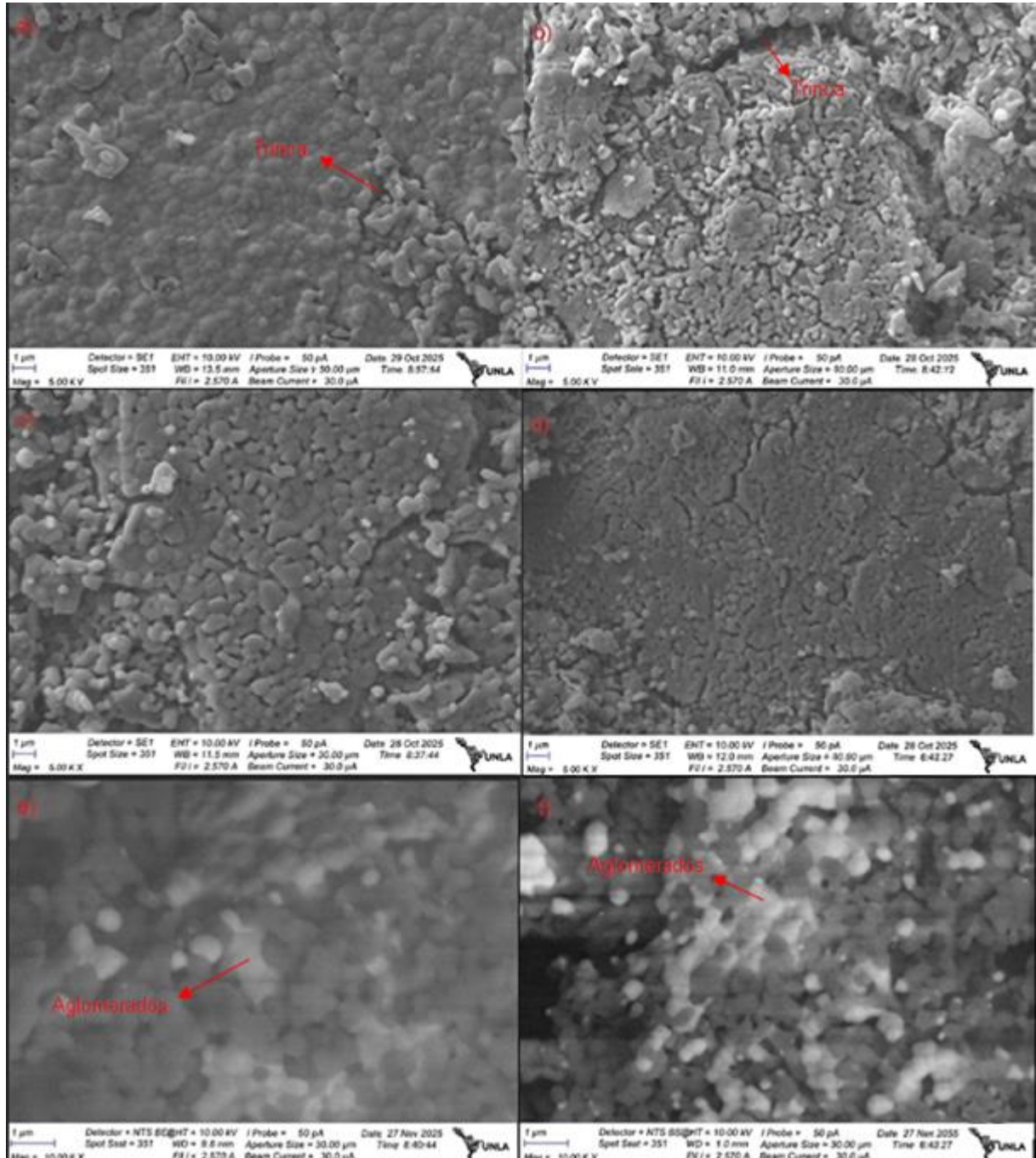
apresenta uma organização que evidencia uma separação entre as duas fases que o compõem. A imagem de BSE do compósito Al_2O_3 -Y-PSZ sinterizado a 1500°C por 4 horas revela uma estrutura formada por duas fases distintas, interligadas entre si, o que é típico de um material compósito cerâmico. A Y-PSZ apresenta uma distribuição contínua ao longo dos contornos de grão da alumina, formando uma rede bem estruturada que envolve os grãos da matriz. O compósito apresentou um tamanho médio de grão de $1,18 \pm 0,29 \mu\text{m}$, significativamente menor em comparação aos $1,39 \pm 0,35 \mu\text{m}$ observados na alumina pura. Essa distribuição da Y-PSZ ao redor dos grãos de alumina é vantajosa, pois ajuda a inibir o crescimento excessivo dos grãos durante a sinterização, resultando em uma microestrutura mais refinada e controlada. No entanto, também é possível notar que alguns poros permanecem (identificadas na Figura 22c), indicando que, embora a sinterização tenha promovido uma boa união entre as partículas, a densificação não foi completa.

A análise comparativa revela que a adição de Y-PSZ promoveu alterações significativas na evolução microestrutural durante a sinterização. Enquanto na alumina pura observa-se uma estrutura com maior variação no tamanho de grão, no compósito verifica-se uma estrutura mais complexa com distribuição heterogênea da segunda fase, mas com maior uniformidade no tamanho dos grãos da matriz de alumina.

O estudo desenvolvido iniciou-se com a sinterização convencional de amostras a 1500°C por 4 horas, entretanto, durante o andamento dos experimentos, uma falha no termopar do forno impediu que temperaturas superiores a 1450°C fossem alcançadas e mantidas com a estabilidade necessária. Diante desta limitação técnica imprevista, as sinterizações subsequentes foram realizadas a uma temperatura máxima de 1450°C , mantendo-se inalterados os demais parâmetros do ciclo térmico (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 4 horas). Conforme descrito na metodologia, o ciclo térmico de TSS foi realizado em um primeiro patamar a 1450°C por 1 minuto, para induzir uma densificação inicial acima do limiar crítico, seguido por um prolongado patamar a 1305°C por 4 horas. Esta adaptação garantiu a continuidade dos experimentos sob condições controladas e reproduzíveis.

A Figura 23 (a-f) apresenta as micrografias das amostras em barra sinterizadas por CS e TSS, tanto para alumina pura, quanto para compósito alumina-zircônia. A Tabela 2 apresenta os valores de tamanhos médios dos grãos de alumina das amostras de Al_2O_3 pura e Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ para cada processamento.

Figura 23 - Micrografia das amostras: a) Alumina em CS; b) Alumina em TSS; c) Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em CS; d) Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em TSS. Aumento 5000x; e) Micrografia de elétrons retroespalhados de Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em CS; f) Micrografia de elétrons retroespalhados de Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ em TSS. Aumento em 10000x.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Tabela 2 - Valores de tamanhos médios dos grãos de alumina das amostras de Al_2O_3 pura e

Compósito Al_2O_3 -Y-PSZ para cada processamento.

	Al_2O_3 pura	Al_2O_3 -Y-PSZ
CS	$0,81 \pm 0,20 \mu\text{m}$	$0,79 \pm 0,16 \mu\text{m}$
TSS	$0,61 \pm 0,18 \mu\text{m}$	$0,56 \pm 0,10 \mu\text{m}$

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Para amostras em barras de alumina pura submetidas à sinterização convencional a 1450°C (CS) (Figura 23a), observa-se uma distribuição de tamanhos médio de grãos de $0,81 \pm 0,20 \mu\text{m}$ e a formação de grãos com tamanho heterogêneo e a presença de porosidade residual intergranular. Esta configuração é característica de um processo no qual o crescimento de grão ocorre mais rapidamente do que a etapa de eliminação de poros. Como consequência, os poros são aprisionados no interior dos grãos ou em seus contornos, tornando-os difícil eliminação, limitando a densificação final do material.

Pela micrografia da alumina em barra submetida à sinterização em duas etapas (TSS) (Figura 23b), verifica-se que não houve uma sinterização completa, mas sim um estado onde as partículas individuais do pó inicial coalesceram. Essa configuração é típica da parte inicial do estágio intermediário do processo de sinterização, no qual os mecanismos de difusão no contorno de grão atuam para aprofundar o pescoço entre as partículas, mas não na eliminação dos vazios. Ainda assim, nota-se que ocorreu inibição do crescimento de grão (tamanho médio de aproximadamente $0,61 \pm 0,18 \mu\text{m}$) e que a porosidade foi observada, predominantemente, nos contornos de grão, onde os vazios mantêm-se interconectados ao longo da rede de contornos, formando uma estrutura porosa contínua que está presente ao longo da microestrutura. Portanto, em teoria, é ainda possível alcançar amostras com maior densidade.

Conforme já mencionado, a condição da amostra após a primeira etapa de sinterização influencia diretamente a etapa subsequente. Essa segunda etapa deve ser realizada dentro de uma faixa de temperatura conhecida na literatura (Chen; Wang, 2000) como "janela cinética" ("*kinetic window*"), onde ocorre a difusão pelo contorno de grão ou pelo volume, enquanto o movimento do contorno de grão permanece limitado.

Analizando a microestrutura do compósito em barra Al_2O_3 -Y-PSZ submetido à sinterização convencional a 1450°C (Figura 23c), observa-se uma microestrutura com tamanho médio de grão de alumina de $0,79 \pm 0,16 \mu\text{m}$, ligeiramente inferior ao valor de $0,81 \pm 0,20 \mu\text{m}$ verificado para a alumina pura sob as mesmas condições, indicando um certo grau de refino microestrutural. Além disso, o compósito exibe maior homogeneidade morfológica em comparação à alumina pura. Entretanto, a análise por elétrons retroespalhados (BSE – Figura 23e) revela uma distribuição heterogênea da fase Y-PSZ, com a formação de aglomerados consideráveis. Essa configuração microestrutural indica que, embora a literatura aponte o potencial da ítria em inibir o crescimento de grãos da alumina devido à sua tendência de se concentrar nos contornos de grão (Tuan et al., 2002), a presença de aglomerados de Y-PSZ no compósito limitou a eficácia desse mecanismo de controle durante a sinterização convencional.

A similaridade no tamanho médio de grão entre o compósito e a alumina pura em CS está diretamente relacionada às características morfológicas dos pós precursores. A alumina comercial utilizada apresenta aglomeração significativa e morfologia irregular, enquanto a Y-PSZ forma aglomerados densos com partículas primárias submicrométricas de alta energia superficial. Durante a sinterização convencional, essas características favoreceram a coalescência preferencial dos aglomerados, resultando em um crescimento microestrutural acelerado que praticamente igualou o tamanho final de grão ao da alumina pura, superando os eventuais efeitos inibidores associados à ítria. Dessa forma, as condições iniciais do pó compósito representam um fator crucial para determinar a evolução microestrutural final ao longo do processo de CS.

A Tabela 2 confirma que, de fato, o compósito promoveu refino de grão tanto em CS quanto em TSS quando comparado à alumina pura, sendo que a estratégia TSS também se mostrou eficaz na redução do tamanho de grão em ambos os sistemas. Embora problemas como trincas e alta porosidade tenham sido observados, atribuídos principalmente à aglomeração dos pós e às transições de fase da alumina, os resultados demonstram o potencial dos métodos aplicados. A utilização de alumina na fase estável, pós desaglomerados e um controle mais preciso dos parâmetros de processo poderiam contornar essas limitações, permitindo aproveitar os benefícios do refino microestrutural.

O compósito em barra processado por TSS (Figura 23d), por sua vez,

revelam a microestrutura mais refinada e homogênea entre todas as condições analisadas, apresentando um tamanho médio de grão de alumina de $0,56 \pm 0,10 \mu\text{m}$. Por outro lado, a micrografia obtida por BSE (Figura 23f), confirma a presença de aglomeração da fase Y-PSZ, indicando que o refinamento microestrutural observado é principalmente atribuído ao controle cinético proporcionado pela estratégia TSS, e não a um efeito de ancoramento por partículas de Y-PSZ bem distribuídas.

A eficácia da TSS em inibir o crescimento de grão, mesmo na presença de aglomerados de Y-PSZ, demonstra a eficiência desta estratégia de processamento em controlar a cinética de sinterização através do estabelecimento de uma "janela cinética" adequada. Conforme apontado na literatura, nessa faixa de temperatura, o processo de densificação é dominado provavelmente pela difusão ao longo dos contornos de grão, enquanto a migração desses contornos é restringida pela estabilização proporcionada pelas junções triplas. Esse comportamento está alinhado com o observado nas micrografias, nas quais a microestrutura resultante da TSS apresenta porosidade predominantemente localizada e conectada ao longo dos contornos de grão, uma configuração típica do estágio intermediário de sinterização e favorável às etapas seguintes de densificação. Por outro lado, na sinterização convencional (CS) a 1450°C , o crescimento significativo dos grãos, como ocorre com a alumina pura, indica uma provável predominância dos mecanismos de difusão volumétrica. Esses processos tornam-se mais eficazes em temperaturas elevadas e favorecem a migração dos contornos de grão. Esse comportamento está associado à tendência de aprisionamento de poros dentro dos grãos, dificultando sua eliminação. Assim, os resultados microestruturais reforçam a ideia de que a TSS, ao priorizar a difusão nos contornos de grão, permite um controle mais preciso da microestrutura, mesmo quando as condições iniciais do compósito não são totalmente favoráveis.

A comparação entre os sistemas revela que a estratégia TSS mostrou-se mais eficiente do que a adição de Y-PSZ para o controle do crescimento de grão da alumina. Enquanto a presença de Y-PSZ aglomerada não conseguiu inibir de forma significativa o crescimento de grão durante a CS, a TSS permitiu obter microestruturas refinadas tanto para a alumina pura quanto para o compósito, demonstrando que o controle dos parâmetros cinéticos da sinterização pode superar as limitações associadas à morfologia dos pós precursores.

A presença de porosidade em ambos os sistemas indicam que as condições de sinterização aplicadas, embora tenham promovido significativa

densificação, não foram suficientes para alcançar a densificação completa dos materiais, devido inclusive, aos parâmetros de matéria-prima (cristalografia e alta aglomeração) descritos e discutidos.

5.2.2 Densidade das Amostras

5.2.2.1 Densidade a Verde

Os resultados de densidade a verde obtidos para os compactados de alumina pura e do compósito Al_2O_3 -Y-PSZ são apresentados na Tabela 3. Para o cálculo da densidade relativa a verde, foram utilizadas as densidades teóricas da γ -alumina ($3,61 \text{ g/cm}^3$) e da Y-PSZ ($6,05 \text{ g/cm}^3$), aplicando-se a regra das misturas para determinação da densidade teórica do compósito.

Tabela 3 - Valores de densidade a verde das amostras.

Amostra	Densidade aparente a verde (g/cm^3)	Densidade relativa à verde (%)
Pastilha Al_2O_3 pura	$1,60 \pm 0,02$	$44 \pm 0,2$
Pastilha Al_2O_3 -Y-PSZ	$1,61 \pm 0,03$	$39 \pm 0,2$
Barra Al_2O_3 pura	$1,46 \pm 0,03$	$40 \pm 0,4$
Barra Al_2O_3 -Y-PSZ	$1,69 \pm 0,04$	$41 \pm 0,6$

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

Observa-se que a adição de Y-PSZ ao sistema de alumina resultou em um pequeno aumento tanto na densidade aparente a verde quanto na densidade relativa a verde, independentemente da geometria dos corpos de prova. Conforme caracterizado anteriormente, o pó de alumina comercial utilizado apresenta significativa aglomeração e ampla distribuição de tamanho de partículas/aglomerados. A introdução das partículas de Y-PSZ, que possuem dimensões menores e mais esféricas, preencheu os vazios intersticiais entre os aglomerados maiores de alumina, promovendo uma maior eficiência de empacotamento. Este pequeno, porém, significativo ganho na densidade a verde do compósito é um fator inicial favorável que

exercerá uma influência positiva sobre a cinética da sinterização subsequente.

5.2.2.2 Densidade dos Pós Sinterizados

A densidade aparente das pastilhas sinterizadas convencionalmente foi medida pelo método geométrico (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores de densidade aparente e relativa das pastilhas em CS.

Amostra	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
Pastilha Al ₂ O ₃ pura	2,39	66
Pastilha Al ₂ O ₃ -Y-PSZ	2,40	58,5

Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

É possível notar que as pastilhas de compósito Al₂O₃-Y-PSZ apresentaram uma densidade aparente levemente superior (2,40 g/cm³) em relação às pastilhas de alumina pura (2,39 g/cm³). Esse resultado reforça a hipótese inicial de que a introdução de partículas de Y-PSZ nos vazios intersticiais da alumina contribuiu para uma melhor redistribuição de fases durante o processo de sinterização, causando um leve aumento na densificação. No entanto, os valores absolutos de densidade aparente indicam que ambos os sistemas permanecem em um estágio intermediário de sinterização, com significativa porosidade residual, o que está de acordo com as análises microestruturais previamente discutidas.

A densidade aparente das amostras em formato de barra foi medida pelo método de imersão baseada no princípio de Arquimedes. A análise comparativa da densificação de alumina pura e do compósito Al₂O₃-Y-PSZ, após submetidos aos ciclos de sinterização convencional (CS) e em duas etapas (TSS), revela diferenças significativas na sinterização dos materiais. Estas diferenças estão diretamente associadas, não apenas aos parâmetros de sinterização, mas também às características morfológicas dos pós iniciais, particularmente à formação de

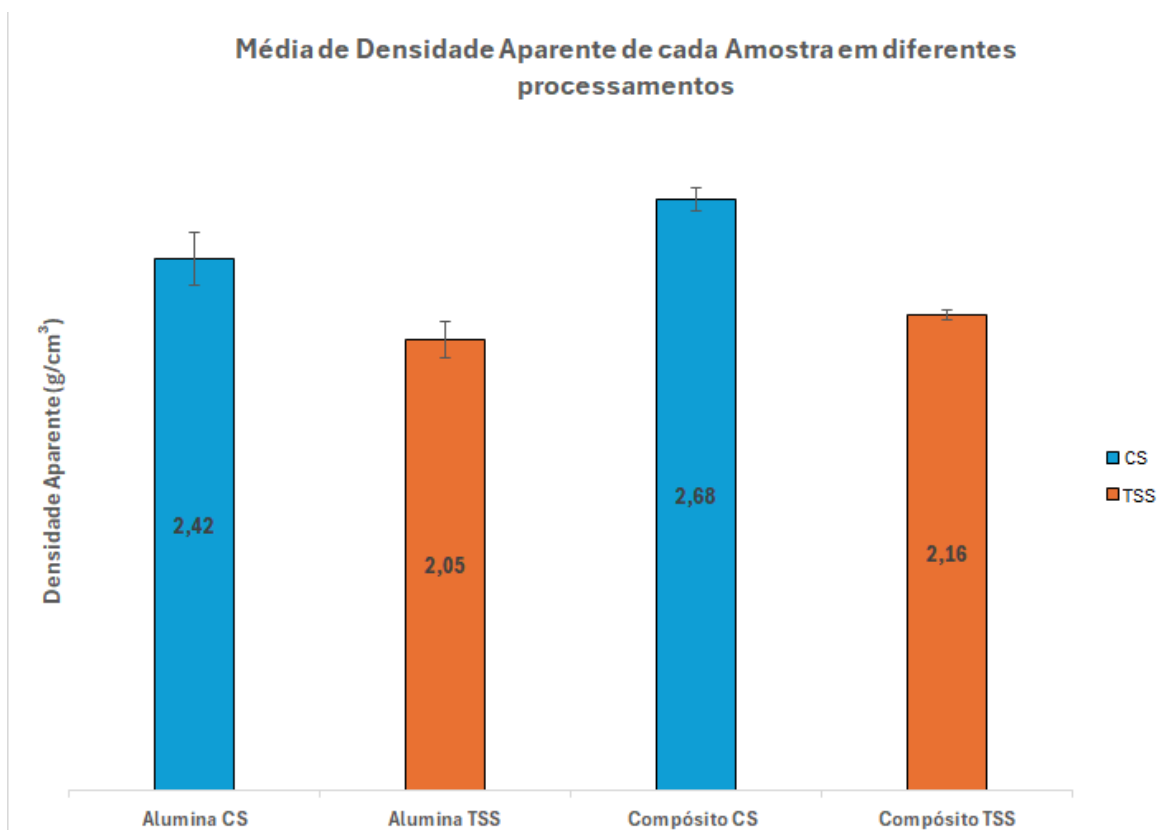
aglomerados rígidos durante sua síntese e às transformações de fase ocorridas com a alumina.

De acordo com os estudos de Silva (SILVA, 2008), temperaturas elevadas na síntese de pós cerâmicos promovem a formação de aglomerados rígidos devido aos mecanismos de sinterização inicial entre as partículas primárias. Esses aglomerados, formados por partículas parcialmente sinterizadas, são difíceis de serem destruídos no processo de moagem e compactação, o que provoca um empacotamento irregular, uma distribuição desigual de poros e, como consequência, restrições no grau de densificação final.

Com base na Figura 24, observa-se que para a alumina pura, a sinterização convencional (CS) resultou em valores médios de densidade aparente significativamente superior (aproximadamente $2,42 \text{ g/cm}^3$), correspondendo a 67% de densidade relativa, em comparação com a sinterização em duas etapas (TSS), que apresentou média em torno de $2,05 \text{ g/cm}^3$ (57% de densidade relativa). Esta diferença está diretamente relacionada ao maior crescimento de grão verificado na microestrutura da alumina sob CS, onde o movimento acelerado dos contornos de grão promoveu o fechamento de poros, ainda que resultando em uma microestrutura mais grosseira e heterogênea. O mecanismo de transporte de massa predominante nesta condição favoreceu a densificação em desfavor do refinamento microestrutural.

Figura 24 - Gráfico comparativo de densidade aparente de cada amostra em barra em

diferentes processamentos.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025).

No caso do compósito Al_2O_3 -Y-PSZ, a diferença entre as estratégias de sinterização é ainda mais acentuada, com a CS alcançando densidade média próxima de 2,68 g/cm³ (65% de densidade relativa) contra aproximadamente 2,16 g/cm³ (53% de densidade relativa) para a TSS. A superioridade da CS neste sistema pode ser explicada pela interação de dois fatores principais. Em primeiro lugar, as temperaturas mais elevadas do processo convencional demonstraram maior eficácia na superação das barreiras de densificação causadas pelos aglomerados presentes tanto na alumina quanto na Y-PSZ. Em segundo lugar, a disponibilidade de maior energia térmica durante o procedimento permitiu uma melhor consolidação da interface entre as fases do compósito.

O desempenho inferior da TSS em ambas amostras, pode ser explicado por uma combinação de fatores. A temperatura selecionada para a segunda etapa de sinterização pode ter sido insuficiente para promover a densificação total enquanto mantinha a inibição do crescimento de grão. Além disso, a significativa aglomeração caracterizada nos pós precursores representou um desafio considerável para o processo TSS. Sabe-se que, materiais com maior grau de aglomeração

necessitam de pressões iniciais de compactação mais altas e temperaturas elevadas durante a sinterização para obter uma densificação adequada. Os aglomerados atuam como barreiras à densificação, formando áreas com alta porosidade entre os agregados, que são particularmente difíceis de eliminar sob condições de temperatura controlada utilizadas no processo TSS.

Os baixos valores de densidade relativa obtidos (entre 53-65%) indicam que todos os sistemas permanecem em estágios intermediários de sinterização, sendo a TSS a que apresentou menor grau de densificação. Os resultados apresentados indicam que, apesar da TSS seja uma estratégia promissora para o controle microestrutural, sua eficácia depende significativamente da otimização dos parâmetros de processamento, da temperatura empregada na segunda etapa e às características morfológicas e estruturais dos pós precursores. A presença de aglomerados rígidos, conforme discutido anteriormente, impõe restrições cinéticas que, frequentemente, não podem ser superadas na "janela cinética" estabelecida para o processo, resultando em densificações incompletas como as observadas experimentalmente.

6 CONCLUSÕES

A caracterização das matérias-primas revelou que a alumina comercial utilizada é predominantemente constituída por fases metastáveis (γ - Al_2O_3), com uma ampla distribuição granulométrica e forte tendência à aglomeração, evidenciada pelos diâmetros característicos $D_{10} = 0,21 \mu\text{m}$, $D_{50} = 0,92 \mu\text{m}$ e $D_{90} = 3,60 \mu\text{m}$. A Y-PSZ apresentou-se na fase tetragonal pura, mas também formou aglomerados densos, com $D_{50} = 0,21 \mu\text{m}$. Estas características morfológicas e cristalográficas foram determinantes para o comportamento dos materiais nas etapas seguintes.

A comparação dos tratamentos térmicos aplicados mostrou que a sinterização convencional (CS) promoveu maior densificação, com valores de densidade relativa de 67% para a alumina pura e 65% para o compósito Al_2O_3 -Y-PSZ. Contudo, este ganho em densificação ocorreu às custas de um crescimento de grão mais acentuado, resultando em tamanhos médios de grão de $0,81 \pm 0,20 \mu\text{m}$ (alumina pura) e $0,79 \pm 0,16 \mu\text{m}$ (compósito).

Por outro lado, a sinterização em duas etapas (TSS) demonstrou notável eficácia no controle do crescimento dos grãos, produzindo as microestruturas mais refinadas, com tamanhos médios de grão reduzidos para $0,61 \pm 0,18 \mu\text{m}$ (alumina pura) e $0,56 \pm 0,10 \mu\text{m}$ (compósito). No entanto, esta estratégia resultou em menor densificação, com densidades relativas de 57% e 53%, respectivamente, indicando que o processo se manteve em um estágio intermediário de sinterização.

A adição de Y-PSZ ao sistema de alumina resultou em um leve aumento na densidade a verde, passando de 40% para 41% nas barras, devido ao efeito de enchimento de vazios. Entretanto, sua efetividade como inibidor do crescimento de grão foi limitada pela significativa aglomeração observada nas micrografias de MEV-BSE, o que prejudicou sua distribuição homogênea nos contornos de grão da alumina.

A análise microestrutural e física permitiu concluir que, embora a TSS não tenha atingido os níveis de densificação da CS, ela se mostrou uma estratégia mais eficaz para o controle microestrutural, produzindo grãos aproximadamente 25% menores no compósito e 25% menores na alumina pura, em comparação com a CS.

A estratégia TSS superou as limitações impostas pela morfologia dos pós, demonstrando que o domínio dos parâmetros cinéticos é fundamental para o refino microestrutural.

Os resultados obtidos indicam que a otimização do processo TSS, aliada à utilização de pós de alumina desaglomerados na fase estável (α -Al₂O₃), constitui uma abordagem promissora para superar as limitações observadas e obter materiais cerâmicos simultaneamente densos e com microestrutura ultrafina e homogênea.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Trabalhar com matérias-primas estáveis e/ou realizar pré calcinação, acima de 1020°C, para cristalização e obtenção de fases estáveis antes do processamento.
- Elaborar protocolos mais eficientes para preparação dos pós, como a desaglomeração (moagem de alta energia), com o objetivo de romper os aglomerados de alumina e YSZ antes do processo de conformação, buscando aprimorar a homogeneidade microestrutural e a capacidade de sinterização.
- Investigar variadas combinações de temperaturas e tempos para a segunda etapa da sinterização em duas etapas, com o objetivo de definir de forma mais precisa a "janela cinética" ideal que possibilite alcançar tanto uma alta densificação quanto um controle efetivo do crescimento dos grãos.
- Realizar ensaios de tenacidade à fratura, dureza e resistência à flexão com o objetivo de estabelecer correlações entre as microestruturas obtidas e o desempenho mecânico dos materiais compósitos.
- Realizar compactação com elevadas pressões, superiores a 100 MPa, com o objetivo de diminuir a porosidade inicial e minimizar os efeitos da aglomeração.

REFERÊNCIAS

- ALVES, Manuel. **Zircônia Estabilizada com Ítria para aplicações odontológicas - propriedades ópticas e mecânicas**. 2020. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA, Lorena, 2020.
- BARROS, M. D. et al. Mechanical behaviour of zirconia-toughened alumina laminates with or without Y-PSZ intermediate layers. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 9, n. 1, p. 69–78, 1 mar. 2018.
- BARROS, Marcelo Daniel. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos particulados de alumina tenacificada com zircônia com ou sem camadas intermediárias de Y-PSZ como fase de reforço**. 2017. Dissertação (mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- BARSOU, M.W. **Fundamentals of Ceramics**. Second edit ed. London: The Institute of Physics, 2003.
- BELLI, Renan et al. Practical and theoretical considerations on the fracture toughness testing of dental restorative materials. **Dental Materials**, v. 34, n. 1, p. 97–119, jan. 2018.
- BODIŠOVÁ, Katarína et al. Two-Stage Sintering of Alumina with Submicrometer Grain Size. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 330–332, 13 jan. 2007.
- BRESSIANI, José Carlos; HELENA, Ana; BRESSIANI, Almeida. **Cerâmicas á base de zircônia**. p. 24–27, 1988.
- CAI, Shu-Hui et al. Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina. **Physical Review B**, v. 67, n. 22, p. 224104, 16 jun. 2003.
- CHAWLA, Krishan K. **Composite Materials**. Fourth ed. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- CHEN, I.-Wei; WANG, X.-H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, n. 6774, p. 168–171, mar. 2000.
- CHEVALIER, Jérôme et al. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 9, p. 1901–1920, set. 2009.
- CHINELATTO, Adriana Scoton Antonio et al. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina–zirconia nanocomposites. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14669–14676, nov. 2014.
- DE MORAES, M. C. C. S. B. **Microestrutura E Propriedades Mecânicas De Compósitos Alumina-Zircônia Para Próteses Dentárias**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- DE SOUZA, Ana Maria. **Sinterização em duas etapas de Pós Ultra Finos de Alumina**. 2011. 20–31 f. Tese (Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

FEIGHERY, A J; IRVINE, J T S. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilised zirconia. **Solid State Ionics**, v. 121, n. 1, p. 209–216, 1999.

FILHO, Silva; ALVES, E B ;; DA MOTTA, M C M ; Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas Red mud: An environmental problem in alumina industry. **Revista Matéria**, v. v. 12, n. 2, p. 322–338, 2007.

FOSCHINI, C. R. et al. On the stabilizing behavior of zirconia: A Combined experimental and theoretical study. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 6, p. 1935–1941, mar. 2004.

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

GIBSON, I.R.; DRANSFIELD, G.P.; IRVINE, J.T.S. Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilised zirconias. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 6, p. 661–667, jan. 1998.

HARPER, Charles A. **Handbook Of Ceramics Glasses, and Diamonds**. 1st Edition ed. Lutherville: McGraw-Hill, 2001.

HESABI, Z. et al. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 8, p. 1371–1377, maio 2009.

JONES, Russell et al. **Environmental Effects on Engineered Materials**. First Edit ed. New York: Marcel Dekker Inc., 2001. v. 15.

KERN, F.; KOUMMARASY, S.; GADOW, R. Relationship between sintering conditions, microstructure and properties of alumina 10 vol% zirconia nanocomposites. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 1–8, 2012.

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

LAMOURI, Samir et al. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 56, n. 2, p. 47–54, mar. 2017.

LEGROS, C. et al. Sintering of a transition alumina: effects of phase transformation, powder characteristics and thermal cycle. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 11, p. 1967–1978, set. 1999.

MAZAHERI, Mehdi et al. Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth. **Ceramics International**, v. 35, n. 2, p. 685–691, mar. 2009.

MAZAHERI, Mehdi; SIMCHI, A.; GOLESTANI-FARD, F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 15, p. 2933–2939, nov. 2008.

MAZAHERI, Mehdi; ZAHEDI, A. M.; HEJAZI, M. M. Processing of nanocrystalline 8 mol% yttria-stabilized zirconia by conventional, microwave-assisted and two-step sintering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 492, n. 1–2, p. 261–267, 25 set. 2008.

MAZAHERI, Mehdi; ZAHEDI, A. M.; SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth.

Journal of the American Ceramic Society, v. 91, n. 1, p. 56–63, jan. 2008.

NETO, Pereira. **Materiais com gradiente funcional (MGF) à base de alumina (Al_2O_3) e zircônia estabilizada com ítria (3Y-ZrO_2) obtidos por coprensagem e sinterização em dois estágios**. 2016. Dissertação (mestre em Ciência) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2nd. ed. New York: CRC Press, 2003.

RAMESH, S.; SARA LEE, K.Y.; TAN, C.Y. A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 20620–20634, dez. 2018.

REED, James Stalford. **Principles of ceramics processing**. Second Edition ed. New York: Wiley, 1995.

SANTOS, Priscila. **Síntese de alumina pelo método sol-gel empregando se diferentes álcoois e aplicação da ozonólise do negro de eriocromo T**. 2016. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2016.

SIJO, M.T.; JAYADEVAN, K.R. Analysis of Stir Cast Aluminium Silicon Carbide Metal Matrix Composite: A Comprehensive Review. **Procedia Technology**, v. 24, p. 379–385, 2016.

SILVA, Cristiane Abrantes Da. **Técnicas de produção e caracterização de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido**. 2008. Tese (Mestre em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. Manchester: Magnesium Elektron Ltd, 1986.

STRECKER, K.; SILVA, C. A.; PANZERA, T. H. Fabricação e caracterização de compósitos a base de cimento com incorporação de poliestireno expandido (isopor). **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 310–315, jun. 2014.

TSIPAS, S.A. Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 1, p. 61–72, jan. 2010.

TUAN, W.H. et al. Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 16, p. 2827–2833, dez. 2002.

VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de Sinterização em Estado Sólido - Parte I: Modelos Teóricos. **Cerâmica**, v. 30, n. 172, p. 95–109, 1984.

VIEIRA CAMERINI, Rafael. **Desenvolvimento de compósitos cerâmicos laminares à base de alumina e zircônia**. 2013. Tese (Doutor em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

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

WANG, X.-H. et al. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, II: BaTiO_3 and Ni–Cu–Zn Ferrite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 438–443, 28

fev. 2006.

WANG, X.-H.; CHEN, P.-L.; CHEN, I.-Wei. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y2O3. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 431–437, 19 fev. 2006.

WARREN, Richard. **Ceramic-matrix composites**. 1992nd. ed. New York: Springer Science & Business Media, 1991.

WU, Zhi-kai et al. Low temperature degradation of Al2O3-doped 3Y-TZP sintered at various temperatures. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 7199–7204, ago. 2013.

WULFMAN, C.; KOENIG, V.; MAINJOT, A.K. Wear measurement of dental tissues and materials in clinical studies: A systematic review. **Dental Materials**, v. 34, n. 6, p. 825–850, jun. 2018.

ZHANG, Yu; LAWN, Brian R. **Evaluating dental zirconia**. Dental Materials: Elsevier Inc., 1 jan. 2019

ZHANG, Zhigang et al. Synthesis and characterization of dense and fine nickel ferrite ceramics through two-step sintering. **Ceramics International**, v. 38, n. 4, p. 3343–3350, maio 2012.