

CERÂMICOS: Materiais em que vale a pena pensar

F. Jorge Lino

Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto,
Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal, Telf. 22508704/42, falves@fe.up.pt, www.fe.up.pt/~falves

RESUMO

Propriedades tais como a facilidade de conformação, baixo custo e densidade, resistência à corrosão e a temperaturas elevadas, fizeram com que os materiais cerâmicos tradicionais conquistassem posições de relevo em diferentes sectores industriais e artísticos. Algumas destas propriedades, nomeadamente, a resistência à corrosão e a temperaturas elevadas, cedo fascinaram muitos industriais, no sentido de produzirem peças técnicas nestes materiais, os cerâmicos de Engenharia. Contudo, todos os esforços desenvolvidos sempre depararam com o mesmo problema, a fragilidade destes materiais. Isto originou uma intensa agitação a nível mundial no sentido de descobrir formas de “enganar” as fissuras e, apesar de terem sido já alcançados valores notáveis de tenacidade, estes valores são ainda insuficientes para muitas aplicações técnicas, o que restringe o seu uso mais generalizado.

Neste texto, referem-se aplicações de cerâmicos tradicionais e de Engenharia, em função das suas microestruturas e propriedades. Os ensaios para determinação da tenacidade de cerâmicos serão apresentados, e discutidas as formas de aumento da tenacidade em cerâmicos de engenharia transformáveis e não transformáveis. Finalmente, serão abordadas algumas das tendências actuais para o desenvolvimento de novos tipos de materiais cerâmicos com elevada tenacidade.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iónicas e/ou covalentes. Como exemplos destes materiais podem ser citados os carbonetos (carboneto de silício - SiC), os nitretos (nitreto de silício-Si₃N₄), óxidos (alumina-Al₂O₃), silicatos (silicato de zircónio-ZrSiO₄), etc. [1-3].

Devido à existência de planos de deslizamento independentes, ligações iônicas e/ou covalentes e ordem a longa distância, os cerâmicos são materiais duros e frágeis com pouca tenacidade e ductilidade. A ausência de electrões livres torna-os bons isolantes térmicos e eléctricos. Têm geralmente temperaturas de fusão bastante elevadas e grande estabilidade química, o que lhes confere uma boa resistência à corrosão [1-3].

Os materiais cerâmicos são geralmente divididos em dois grandes grupos, os cerâmicos tradicionais e os cerâmicos técnicos ou de engenharia [1-3].

Normalmente, os cerâmicos tradicionais são obtidos a partir de três componentes básicos, a argila (silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com aditivos) a sílica (SiO_2) e o feldspato ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). As telhas, tijolos, a porcelana, louça sanitária e moldações cerâmicas são exemplos de aplicação deste grupo de materiais. As figuras 1 e 2 apresentam exemplos destes materiais.



Figura 1 Exemplos de cerâmicos tradicionais.



Figura 2 Vazamento de uma liga metálica numa molde cerâmico.

As microestruturas destes materiais são, em geral, polifásicas, pelo que as suas propriedades dependem fortemente das percentagens das diferentes fases, assim como da sua forma e distribuição. Na figura 3 pode observar-se uma microestrutura deste tipo (moldação cerâmica para vazamento de uma liga metálica). Deve referir-se que a preparação de amostras cerâmicas para análise materialográfica exige a utilização de técnicas adequadas, uma vez que a sua elevada dureza e fragilidade tende a originar elevadas taxas de arrancamento dos grãos ("pull-out") durante o polimento. Por outro lado, a sua elevada resistência à corrosão exige reagentes químicos extremamente corrosivos e concentrados, o que leva a cuidados redobrados no seu manuseamento. Nalguns casos são utilizados ataques térmicos (difusão das interfaces), que embora de menor risco são mais demorados. Nas referências [4-6] indicam-se diferentes técnicas de polimento e casos de estudo.

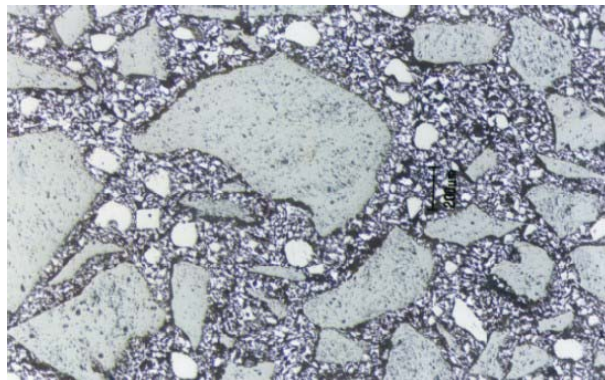


Figura 3 Microestrutura de uma moldação cerâmica, constituída por 30% de partículas facetadas de molochite (cor clara) e 70% de partículas redondas de silicato de zircônio (cor mais clara), rodeadas por uma rede tridimensional de sílica (cor escura). Fotografia obtida em microscópio óptico Olympus PMG3.

A microestrutura representada na figura 3 é constituída por uma mistura de partículas facetadas de molochite (55% de mulite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e 45% de sílica amorfa) e partículas redondas de silicato de zircónia (ZrSiO_4), ligadas entre si por partículas de sílica e porosidade (silicato de etilo).

As figuras 4 e 5 apresentam a morfologia das partículas de molochite e zircão utilizadas no fabrico da moldação cerâmica da fig. 3.



Figura 4 Molochite comercial. Partículas facetadas com uma distribuição de tamanhos de 180 a 300 μm . Fotografia estereográfica (microscópio estereográfico Olympus SZH).



Figura 5 Silicato de zircónio comercial. Partículas redondas com uma distribuição de tamanhos de 100 a 180 μm . Fotografia estereográfica (microscópio estereográfico Olympus SZH).

Ao contrário dos cerâmicos tradicionais, os cerâmicos técnicos são geralmente formados por compostos puros, ou quase puros, tal como o óxido de alumínio (alumina - Al_2O_3), óxido de zircónio (zircónia - ZrO_2), o carboneto de silício (SiC) e o nitreto de silício (Si_3N_4). Como exemplos de aplicação destes cerâmicos pode-se citar a utilização de zircónia em facas, o carboneto de silício em anilhas e ferramentas, e a alumina em painéis de fornos, parafusos e invólucros cilíndricos de lâmpadas de alta intensidade, tal como se representa na figura 6. A alumina policristalina sem poros utilizada na lâmpada referida (Lucalox), possui excelente transmissão de luz e elevada resistência à corrosão e foi patenteada em 1961 pela General Electric. Dentro do invólucro encontrava-se vapor de sódio a elevada pressão, o qual, naquela

altura, possuía maior eficácia na produção de luz (105 lumens/watt) do que qualquer outra lâmpada do espectro (18 lumens/watt para uma lâmpada normal) [7].

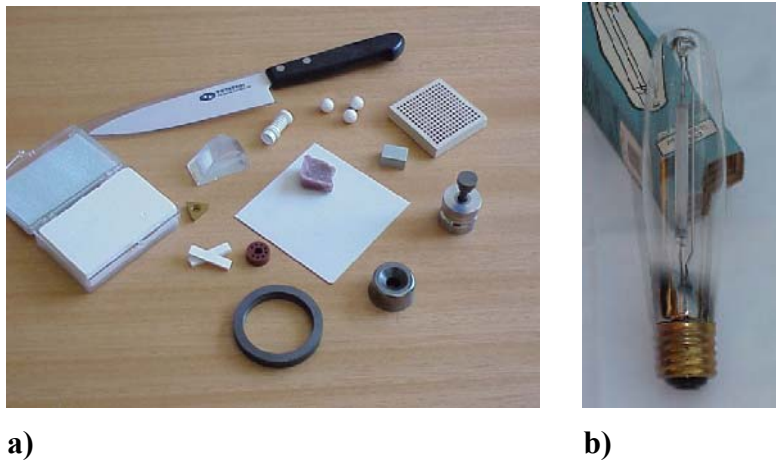


Figura 6 a) cerâmicos técnicos utilizados em diferentes tipos de aplicações, b) lâmpada de iluminação com invólucro interior em alumina. O conjunto da lâmpada é fechado em vácuo com um invólucro de vidro, que protege da oxidação todo o metal existente no seu interior.

A microestrutura da alumina utilizada na lâmpada da figura 6 pode ser observada na figura 7. Este tipo de microestrutura é completamente diferente da dos cerâmicos tradicionais (ver figura 3). A inexistência de poros e de ligantes garante ligações extremamente fortes entre os grãos de dimensão reduzida, o que se traduz em elevada resistência mecânica deste cerâmico.

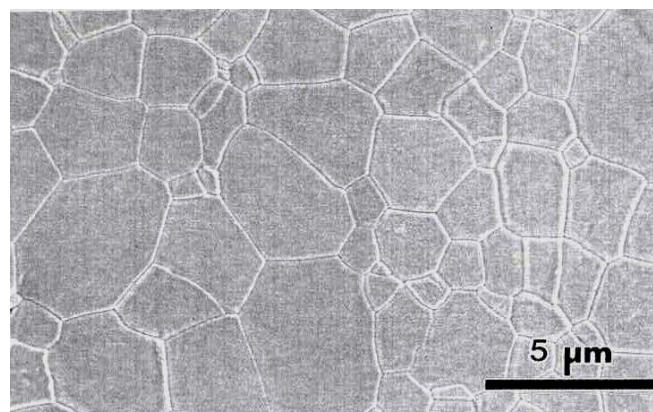


Figura 7 Microestrutura de uma alumina sem poros. A amostra foi prensada uniaxialmente a 1650°C durante 10 minutos.

1.1. Materiais cerâmicos utilizados em prototipagem rápida e fabrico rápido de ferramentas

Os materiais cerâmicos têm vindo a ser cada vez mais aplicados na prototipagem rápida e no fabrico rápido de ferramentas. A necessidade actual de reduzir os tempos e os custos de desenvolvimento de um novo produto levou ao aparecimento das tecnologias de prototipagem rápida (RP- Rapid Prototyping) e, posteriormente, ao fabrico rápido de ferramentas (RT- Rapid Tooling) e ao fabrico directo (RM – Rapid Manufacturing [8, 9]. Ambas as tecnologias são hoje de uso corrente nos mais diversos sectores de actividade [10]. A sua utilização vem ao encontro das estratégias actuais das empresas que procuram fazer bem e depressa. Na verdade, a preocupação das empresas em reduzirem o tempo de colocação de um novo produto no mercado, designado por ‘time to market’, despoletou o desenvolvimento de um grande leque de processos de RP e RT. Desde o aparecimento do primeiro processo de prototipagem rápida, a estereolitografia (SL- stereolithography da 3M , Valencia, CA, USA), em 1987, não têm parado de surgir novos processos [8, 11, 12]. No ano de 2005 encontravam-se em comercialização cerca de 35 processos, e hoje em dia procura-se o RM, já a ser utilizado na indústria aeronáutica e aeroespacial.

Os vários processos de RP baseiam-se na criação de um desenho CAD 3D, o qual é fornecido ao equipamento de prototipagem rápida sob a forma de um ficheiro “STL”. A máquina de prototipagem divide então o desenho do objecto em camadas paralelas de espessura igual à das sucessivas camadas em que vai ser realizado (geralmente cada camada tem uma espessura típica da ordem de 0.1 a 0.3 mm, apesar de actualmente já existirem diversos equipamentos a operarem com materiais que geram camadas muito mais finas). Em seguida, o equipamento constrói, camada a camada, o objecto desenhado [8]. A figura 8 apresenta uma máquina de prototipagem rápida LOM (fabrico de objectos por camadas de papel) e um protótipo nela obtido.

Os materiais cerâmicos têm vindo a ser utilizados, entre outros, nos seguintes processos de RP:

- SLS (sinterização selectiva por laser) da DTM Corp. (Austin, Texas, USA), utilizado no fabrico de moldes e machos para fundição em moldação em areia (areias de sílica e de zircónio) [8],

- LOM (fabricação de objectos por camadas) da antiga Helysis Inc. (Torrence, CA, USA), utilizado no desenvolvimento de “tape casting” [13, 14] de AlN e SiC infiltrado com Si. Ambos os materiais são misturados com 55% em volume de um ligante polimérico,
- DSPC (produção directa de carapaças cerâmicas) da Solingen Techn. Inc. (Northridge, CA, USA) [15].
- TDP, impressão tridimensional da Z Corporation (Burlington, MA, USA), que utiliza pó de gesso.



a)

b)

Figura 8 a) Equipamento de prototipagem rápida LOM do INEGI, e b) modelo do novo “Beetle” (em papel) da Volkswagen feito por prototipagem rápida (processo LOM).

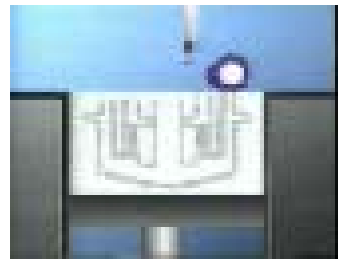
Neste último processo a máquina de RP cria directamente uma carapaça cerâmica (alumina, silicato de zircónio, etc.) que servirá de molde em “investment casting”. Em primeiro lugar é dispersa uma camada de pó cerâmico fino numa plataforma. Seguidamente uma cabeça de jactos de tinta move-se ao longo da camada de pó, depositando um ligante nas regiões correspondentes à secção da carapaça. O ligante liga as partículas entre si, criando uma estrutura rígida. Uma vez completada uma camada, o modelo da carapaça cerâmica é seccionado de novo numa posição um pouco mais elevada, e a plataforma de construção é baixada. Este processo repete-se até que todas as camadas estejam concluídas. O molde DSPC é então limpo do excesso de pó e calcinado para de seguida se proceder ao vazamento de uma liga metálica [15].

Utilizando o processo referido, é possível criar uma primeira peça de metal (colectores de escape, blocos de motor, etc.), independentemente da sua complexidade, de uma forma mais rápida (tempo total é de 5 dias) e barata do que a possível com qualquer processo convencional [13, 15]. A figura 9 mostra as etapas fundamentais do processo.

A figura 10 mostra as etapas do processo manual de fabrico de carapaças cerâmicas.

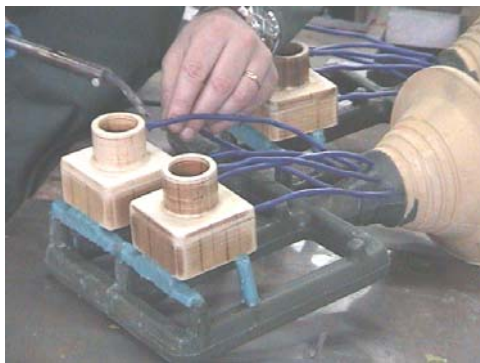


a)



b)

Figura 9 Processo DSPC; a) dispersão de uma camada de cerâmico e b) deposição de gotas de ligante nas zonas correspondentes à secção do modelo.



a)



b)



c)

Figura 10 Etapas do fabrico manual de carapaças cerâmicas, a) o modelo obtido por prototipagem rápida ou por injeção de uma cera num molde é montado no cacho, b) mergulho numa barbotina cerâmica constituída por partículas de zircão e sílica coloidal, c) construção das diferentes camadas que compõem a carapaça. Após esta etapa os cachos vão ao forno para calcinação ou descirificação dos modelos, procedendo-se de seguida ao vazamento da liga metálica na cavidade.

A EOS (Alemanha) também utiliza um processo semelhante ao DSPC para produzir directamente, em areia de fundição, moldes de qualquer complexidade para o vazamento de metais. O processo utiliza uma areia de fundição revestida, sendo o processo conhecido como “Direct Croning” [16].

Os materiais cerâmicos podem também ser empregues em ferramentas para processamento de plásticos, conformação plástica de metais e vazamento de ligas metálicas.

Utilizando cerâmicos de muito baixa contracção (à base de cálcio e de silicatos), cuja cura gera uma baixa quantidade calor, é possível realizar o vazamento directo sobre modelos de RP sem os deteriorar. Este processo permite obter duas meias moldações que devem ser posteriormente curadas no forno durante 24 horas. Uma vez curadas, as suas superfícies são maquinadas, criadas guias para colocar os pinos de ejeção, e montadas numa máquina de injeção [17].

Os materiais cerâmicos são porosos, sendo indesejáveis quando se utilizam polímeros muito adesivos. Poderão então ser empregues alguns tratamentos para reduzir a porosidade superficial, tais como a aplicação de um filme lubrificante, um agente desmoldante, silicone ou PTFE.

As ferramentas cerâmicas são bastante frágeis, devendo ser manuseadas com cuidado. Em muitos casos, são adicionadas fibras de vidro para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade.

Para aumentar a condutividade térmica são introduzidos pedaços de alumínio. Podem assim ser produzidas algumas centenas de peças, e serem obtidos ciclos de injeção de 30 segundos [17].

A principal vantagem da utilização das ferramentas cerâmicas reside no baixo custo dos cerâmicos empregues e nos reduzidos tempos (um dia após obter o modelo de RP) para obtenção de um molde [17].

As propriedades mecânicas dos cerâmicos tradicionais são geralmente baixas, e atendendo a que a sua tenacidade e ductilidade são satisfatórias para a maioria das aplicações práticas, não tem havido preocupações em melhorar estas propriedades. Por outro lado, o alargamento do campo de aplicação dos cerâmicos técnicos está extremamente dependente da descoberta de novos tipos de cerâmicos, com valores mais elevados de tenacidade.

De seguida faz-se uma abordagem acerca da importância da tenacidade nos cerâmicos técnicos, sendo descritos os ensaios para a sua caracterização e divulgados vários tipos de materiais desenvolvidos com o intuito de obter níveis elevados de tenacidade.

2. TENACIDADE DOS MATERIAIS CERÂMICOS

No passado, os investigadores tentaram melhorar a resistência à fractura dos materiais cerâmicos produzindo pós que eram mais facilmente sinterizáveis e fabricando cerâmicos com menos fissuras (princípio da “eliminação de fissuras”). Mais tarde, reconheceu-se que a resistência à degradação em serviço era mais complexa e que tornar estes materiais mais tenazes (princípio da “tolerância às fissuras”) poderia melhorar a sua resistência à degradação em serviço [18, 19].

Em cerâmicos não transformáveis pode-se obter um aumento significativo da tenacidade actuando ao nível microestrutural, ou seja, através da interacção de uma fissura propagante com a microestrutura (mecanismos de protecção da frente da fissura). Neste caso, a tenacidade total (T) do cerâmico é dada por [20, 21]:

$$T = T_0 + T_\mu \quad (1a)$$

ou pela resistência à propagação (R) da fissura

$$R = R_0 + R_\mu \quad (1b)$$

onde,

T_0 - tenacidade intrínseca

T_μ - tenacidade extrínseca (mecanismo de protecção da frente da fissura)

R_0 - energia de resistência à fractura

R_μ - contribuição energética associada à resistência à propagação da fissura.

A condição crítica para aumento de dimensão da fissura é dada por:

$$K_c = K_a = T_0 + T_\mu = T \quad (2a)$$

ou por

$$G_c = G_a = R_0 + R_\mu = R \quad (2b)$$

onde,

K_c, K_a - factores de intensidade crítico e aplicado,

G_c, G_a - taxa de libertação de energia de deformação mecânica crítica e aplicada.

Devido à natureza cumulativa e irreversível dos fenómenos que ocorrem na frente da fissura, é lógico que a tenacidade do cerâmico aumente com a dimensão da fissura (curva em T ou R), o que implica que o termo da tenacidade T_μ (ou R_μ) seja função do comprimento da fissura (c). Sendo assim, as equações (2a) e (2b) tomam a forma:

$$T(c) = T_0 + T_\mu(c) \quad (3a)$$

ou

$$R(c) = R_0 + R_\mu(c). \quad (3b)$$

A figura 11 compara a resistência à fractura (σ_f) e a tenacidade, em função da dimensão da fissura (c), para materiais que não têm curva em R e materiais que exibem curva em R, respectivamente.

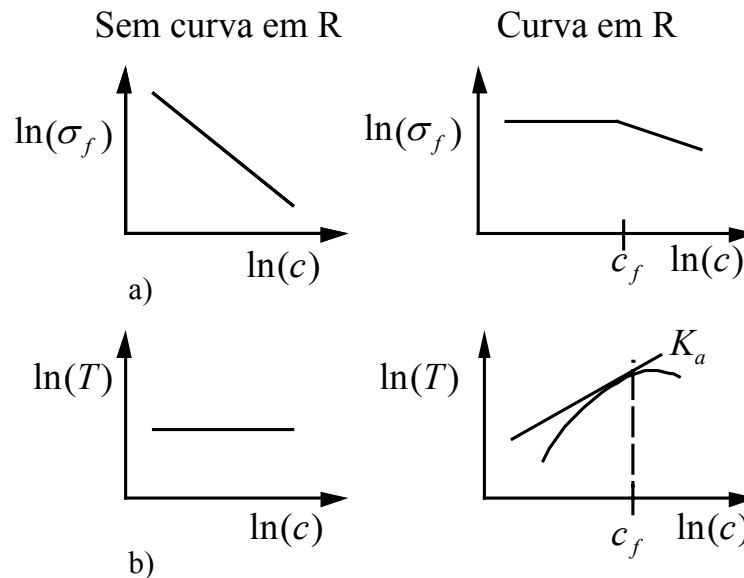


Figura 11 Comparação de materiais com curva em R e sem curva em R; a) para materiais sem curva em R, a resistência à fractura (σ_f) diminui com o aumento da dimensão da fenda. Por outro lado, materiais com curva em R possuem resistência à fractura constante para uma dada gama de dimensões das fissuras, ou seja, são “tolerantes às fissuras”; b) para materiais sem curva em R a tenacidade (T) é constante, independentemente da dimensão da fenda. Para materiais com curva em R, a tenacidade aumenta com a dimensão da fenda. c_f representa o tamanho de fissura abaixo do qual a resistência à fractura é constante (desenhado a partir de Harmer e co-autores [18]).

Os processos responsáveis pela protecção da fissura ocorrem na frente da fissura (zona frontal) ou antes da ponta da fissura (zona da rectaguarda) [20]. Na figura 12 indicam-se os diferentes mecanismos de protecção das fissuras.

Apesar de qualquer um destes mecanismos poder ser analisado com mais detalhe (devendo os interessados consultar as referências [18, 19 e 22]), neste texto apenas se analisa com algum detalhe um destes mecanismos, o qual é ilustrado com um caso prático. Na figura 13 apresenta-se um exemplo já bastante conhecido que é o do vidro à prova de choque - bala), que poderá ser incluído no grupo do mecanismo com ligações de partículas (neste caso um filme) dúcteis.

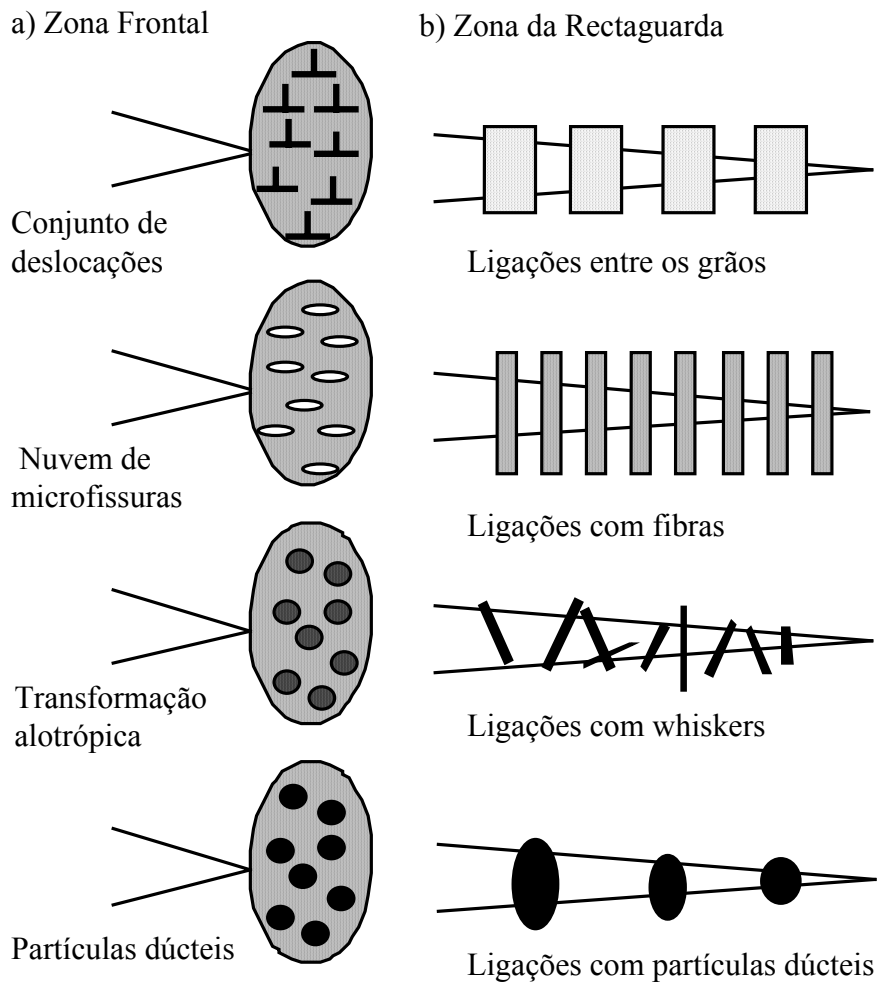


Figura 12 Figura esquemática que evidencia os mecanismos de protecção das fissuras em materiais cerâmicos (desenhado a partir de Lawn [20]).



Figura 13 Vidro à prova de choque. Entre as 4 placas de vidro temperado foram colocadas várias camadas de película de PVB (poli vinil butiral), as quais são responsáveis por absorção de uma grande quantidade de energia (cortesia da Vitropor).

2.1. Mecanismo de aumento da tenacidade por ligações entre os grãos

Em muitos cerâmicos policristalinos as fissuras percorrem as juntas de grão (fractura intergranular), interagindo com a microestrutura. Inicialmente pensava-se assim que esta relação fissura - microestrutura era responsável pelo melhoramento da tenacidade dos materiais cerâmicos.

Em 1982, uma equipa de investigação liderada por Steinbrech [23] realizou uma experiência de “reabertura de fenda” em alumina (fig. 14).

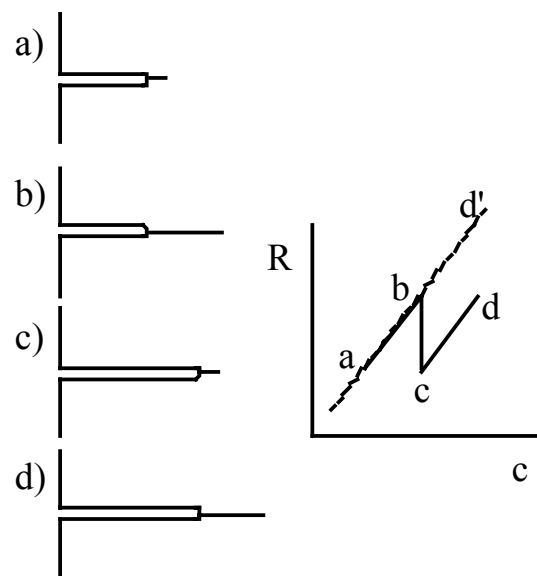


Figura 14 Experiência de Knehans-Steinbrech; a) amostra com um entalhe; b) propagação a partir do entalhe; c) corte com uma serra da retaguarda da fissura, e d) nova propagação. A serra remove as protecções de tracção, o que é indicado pelo segmento b - c da curva em R (desenhado a partir de Knehans e Steinbrech [23]).

Nesse estudo mediu-se a resistência à fractura durante a propagação estável em flexão de um provete entalhado, feito em grão grosseiro de alumina, tendo sido demonstrada a importância dos fenómenos de protecção que ocorrem na retaguarda da ponta da fissura. Os autores verificaram que a resistência à propagação da fissura aumenta à medida que a fissura se propaga (a - b, fig. 14(a)).

Após o descarregamento da força aplicada no provete, removeram cuidadosamente a retaguarda da parte que cresceu da fissura, avançando assim o entalhe para junto da ponta da fissura (posição c) – a resistência à fractura foi assim reduzida para o valor inicial da curva em R, em vez de crescer continuamente (b - d'). Com o subsequente aumento da fissura e com o desenvolvimento de uma nova retaguarda protectora (posição d) a resistência à propagação da fissura aumentou de novo [23].

Experiências posteriores realizadas em aluminas com diferentes tamanhos de grão, demonstraram que os ganhos em tenacidade obtidos resultavam do aumento do tamanho de grão, confirmando assim uma forte dependência da curva em R da microestrutura [18, 20, 24].

Mais tarde verificou-se a existência de ligamentos intactos entre os grãos (“grain bridges”) na retaguarda da ponta da fissura, os quais exerciam forças de atrito que tendiam a fechar as paredes da fenda à medida que a fissura se propagava. Pensava-se então que as tensões internas controlavam as tensões existentes nos pontos de ligação. Este facto ditava a quantidade de energia de atrito (fricção) dissipada durante o arrancamento dos grãos nos locais de ligação, contribuindo assim para a tenacidade do cerâmico [25, 26].

Observações levadas a cabo em microscópio óptico, utilizando provetes de alumina (com comportamento de curva em R) com fissuras pequenas (feitas por indentação) e fissuras grandes (em provetes normalizados), mostraram um aspecto interessante: à medida que a força aumentava observavam-se sucessivas “paragens” da fissura após percorrer alguns grãos. O exame microscópico da retaguarda da ponta da fissura, durante a aplicação da força, revelou o arrancamento de grãos individuais dos seus respectivos locais. Uma análise mais cuidada das zonas de ligação, revelou pontos de atrito e geometrias interligadas entre os grãos de ligação (“bridging”) e os grãos da matriz. A quantidade de locais de ligação era elevada, os quais estavam em média afastados de 2 a 3 grãos [24]. A figura 15 apresenta um esquema da formação de locais de ligação e a sua evolução durante a aplicação da carga.

Mais tarde demonstrou-se que o mecanismo de ligação entre grãos era ainda mais evidente noutros cerâmicos não cúbicos [26].

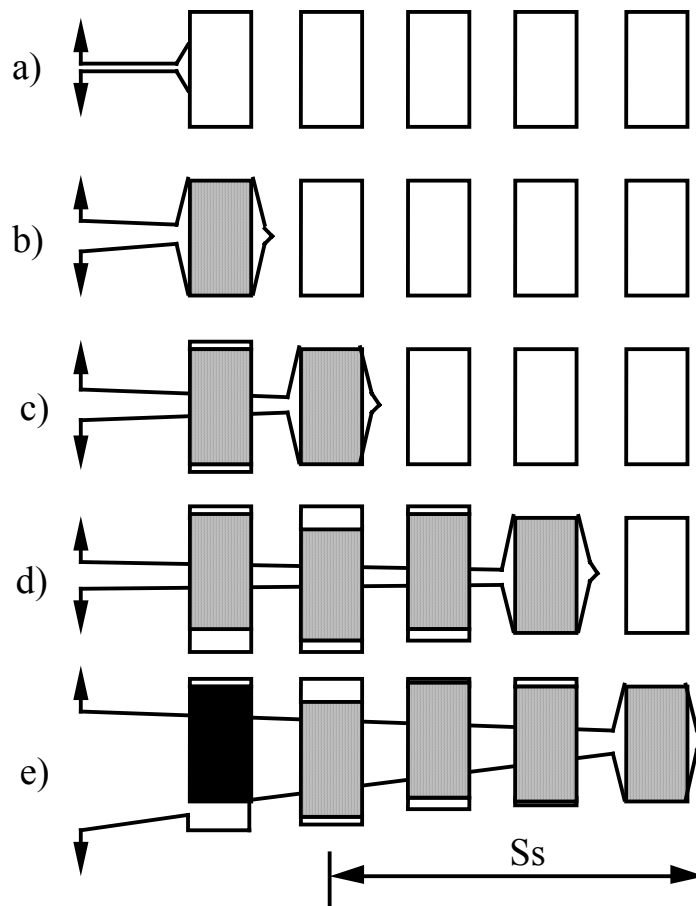


Figura 15 Esquema da evolução de locais de ligação e a sua sucessiva formação. Os rectângulos brancos representam locais potenciais de ligação, os rectângulos sombreados são ligações activas e os rectângulos pretos são ligações desactivadas; a) deflexão da fissura, b) descoesão, c) arrancamento, d) expansão da zona de ligação, e) formação de um comprimento constante de ligação (“steady state S_s ”) (desenhado a partir de Pature [21]).

O crescimento de grão na alumina conduz a um melhoramento da tenacidade quando o cerâmico possui fissuras grandes [21, 25]. Contudo, quando o grão excede um dado tamanho crítico, os cerâmicos não cúbicos sofrem microfissuração espontânea (ocorrendo assim uma dissipação adicional de energia). Este facto tem sido atribuído à presença de tensões internas residuais associadas a expansões térmicas anisotrópicas destas microestruturas [26, 27]. A componente de tracção destas tensões actua como geradora de sub-fissuras. A dimensão destas sub-fissuras é ampliada com a microestrutura (tamanho de grão). Sendo assim, para um dado tamanho crítico de grão (e tamanho de sub-fissuras), a intensidade de tensão, devida às tensões internas residuais, excede a tenacidade intrínseca da junta de grão, dando-se espontaneamente a microfractura.

Do exposto, pode-se concluir que o mecanismo localizado de ligação entre os grãos, na situação ideal, produz um material cerâmico onde a resistência à fractura é independente do tamanho da fissura (ver figura 11). Isto significa que a resistência do material é menos sensível a defeitos de processamento e a acidentes. Apesar deste ser um mecanismo importante deve-se ter sempre presente que podem ocorrer simultaneamente vários mecanismos (por exemplo, ligação entre os grãos, microfissuração e transformação), o que alerta para a necessidade de manipular adequadamente as microestruturas dos cerâmicos [18-21].

2.1.1. Utilização de cerâmicos monofásicos e bifásicos

A forma da curva em R depende de factores tais como:

- Tamanho e forma dos grãos de ligação,
- Espaço entre duas ligações consecutivas, e
- Campo de tensões residuais que rodeiam os grãos.

Actualmente, sabe-se que o comportamento de curva em R da alumina se deve à formação de locais de fricção (pontos de ligação) entre faces opostas da fissura, que ocorrem na retaguarda da ponta da fissura [24]. Uma das formas de aumentar o número de pontos de ligação na microestrutura da alumina consiste em aumentar o tamanho de grão. Este processo aumenta a distância que a fissura tem que percorrer para ocorrer arrancamento de grãos, aumentando assim a tolerância às fissuras. No entanto, este ganho é obtido à custa da perda de resistência para fissuras pequenas [28]. Como alternativa, pode-se introduzir na microestrutura uma densidade elevada de grãos alongados isolados, os quais constituem locais efectivos de ligação [29]. Contudo, os cerâmicos monofásicos estão limitados pelo seu grau de anisotropia (que determina a diferença máxima entre coeficientes de expansão térmica de grãos vizinhos). Por outro lado, utilizando uma incorporação criteriosa de partículas de uma segunda fase na microestrutura, pode-se controlar o tamanho de grão, a sua distribuição e a diferença entre coeficientes de expansão térmica [18, 27, 29]. Por exemplo, cerâmicos de alumina-nitreto de silício com forte comportamento de curva em R possuem uma microestrutura contendo alguns grãos grandes de Si_3N_4 do tipo β . Estes materiais apresentam elevada tenacidade à fractura, $8\text{-}12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, e elevada resistência mecânica, 800MPa [30]. Em cerâmicos bifásicos, tais como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c-ZrO}_2$ [31], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ [21], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ [32] e outros, as tensões residuais podem ser aumentadas através da adição da segunda fase, cujo coeficiente de expansão térmica apresenta o

grau desejado de anisotropia relativamente aos grãos da matriz. Destes sistemas, o cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, devido a possuir a maior diferença entre os coeficientes de expansão térmica de grãos vizinhos, é aquele que apresenta o maior grau de tolerância às fissuras [19]. É, no entanto, importante referir que caso a microestrutura aumente para além de um determinado valor, a elevada anisotropia térmica pode originar micro-fissuras [27, 32].

Com o objectivo de desenvolver novos tipos de microestruturas de cerâmicos bifásicos com elevada tenacidade, diferentes estratégias têm vindo a ser utilizadas. Por exemplo, utilizando uma fase líquida à temperatura de sinterização, que após arrefecimento é retida (ou não, caso da sinterização com fase líquida transiente) como uma fase vítrea ou cristalina (após tratamento térmico adequado), podem ser mais facilmente obtidos grãos grandes [18, 31].

A figura 16 mostra um estudo de propagação de fissuras num composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ (A-AT), realizado dentro de um microscópio electrónico de varrimento. A frente da fissura propagante é atraída para as interfaces dos locais em que existem as fases A-AT. Esta constatação leva a concluir que as elevadas tensões residuais (e possivelmente a diferença dos módulos de elasticidade), associadas com a presença de titanato de alumínio, são fundamentais para a formação de elementos de ligação nestes compostos A-AT.

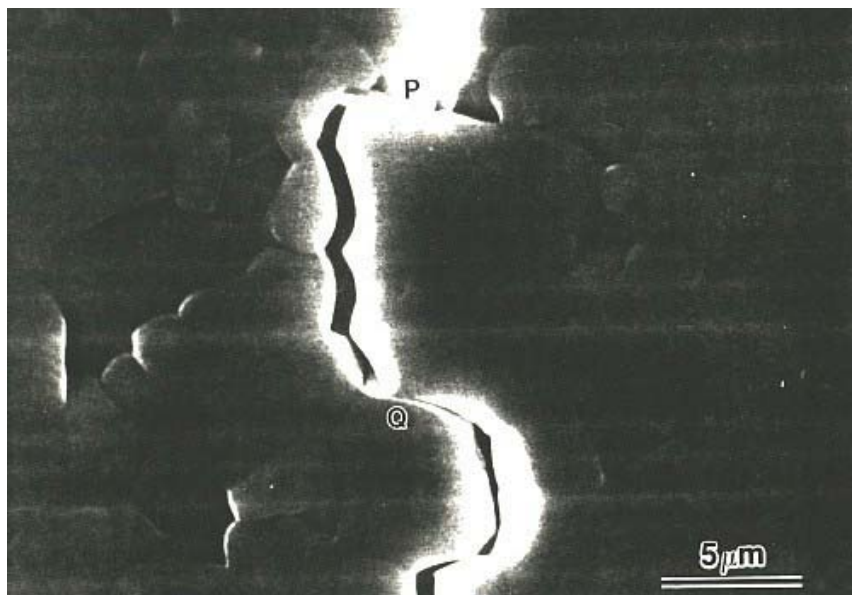


Figura 16 Microestrutura com um local de ligação entre os grãos, obtida em SEM, durante a propagação de uma fissura num cerâmico A-AT. P e Q são os locais de fricção durante o arrancamento dos grãos (cortesia de Nitin Padture).

Além do aumento do nível de tensões residuais (obtido pela adição de segundas fases), o comportamento de curva em R pode ainda ser mais beneficiado com a introdução deliberada de heterogeneidades microestruturais (por exemplo, produzindo uma microestrutura bimodal-duplex, utilizando aglomerados “spray-dried”) [20, 32]. Com estruturas bimodais de Al_2O_3 - Al_2TiO_5 já se obtiveram valores de tenacidade de $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [21]. A figura 17 apresenta esquemas de novos tipos de microestruturas que têm vindo a ser desenvolvidas com vista ao aumento de tenacidade de cerâmicos não transformáveis [18].

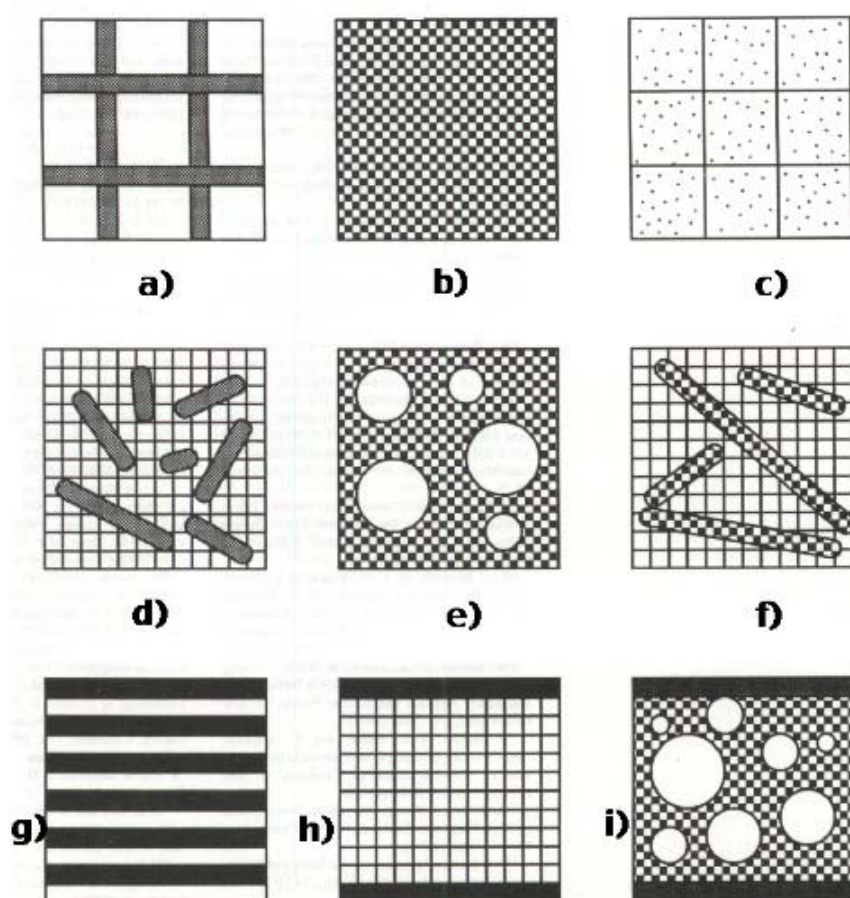


Figura 17 Desenvolvimento de novos tipos de microestruturas com vista ao aumento de tenacidade em cerâmicos não transformáveis; a) monolítica bifásica-intergranular; b) monolítica bifásica-duplex; c) monolítica bifásica-intragranular; d) bimodal com grãos alongados; e) bimodal com aglomerados; f) bimodal com fibras bifásicas; g) laminada multi-camadas; h) laminada monolítica com três camadas, e i) laminada bimodal com três camadas [18].

A figura 18 apresenta a microestrutura de uma estrutura duplex AM50 (50% em volume de alumina e 50% em volume de mulite) com 30% de aglomerados de grão grosso de alumina. Pretende-se com esta microestrutura que a fissura perca uma parte significativa da sua energia percorrendo labirinticamente o interior do aglomerado.

Na figura 19 mostra-se a propagação de uma fissura, produzida por uma indentação com um penetrador Vickers, numa microestrutura AM50 com 15% de aglomerados. Esta figura mostra que nalguns casos a fissura é deflectida em torno dos aglomerados de alumina (locais A), enquanto que noutros casos atravessa os aglomerados (locais b). Esta interacção das fissuras com a microestrutura traduz-se num aumento da tenacidade do cerâmico [33].

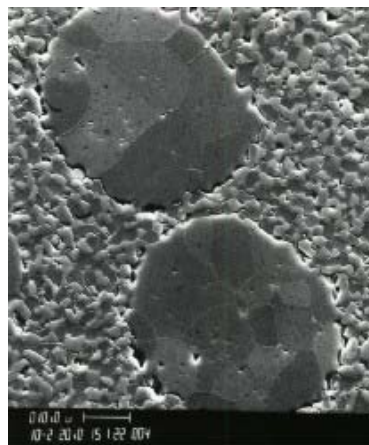


Figura 18 Microestrutura AM50 (50% em volume de alumina e 50% em volume de mulite) com 30% de aglomerados de grão grosso de alumina (cortesia de A. J. Khan).

Em cerâmicos transformáveis a tenacidade pode ser aumentada por transformação alotrópica. Este fenómeno tem sido explorado, com bastante sucesso, na zircónia [34]. A zircónia pura sofre uma transformação martensítica com a passagem da estrutura tetragonal para monoclinica. Esta transformação dá-se com um aumento de volume da ordem dos 9%, o que origina um elevado grau de fissuração. Através da adição de cerca de 9% de MgO (também se pode utilizar CaO ou Y_2O_3) é possível obter zircónia parcialmente estabilizada. O tratamento térmico a realizar consiste na sinterização a 1800°C e arrefecimento rápido, o que mantém a fase cúbica, existente a altas temperaturas, metaestável. O reaquecimento a 1400°C durante algum tempo, e posterior arrefecimento, origina a precipitação da estrutura tetragonal, mantendo-se neste estado metaestável à temperatura ambiente. Quando sob a acção de um estado de tensão

que origine o aparecimento de pequenas fissuras, a fase tetragonal transforma-se na fase monoclinica que é a fase estável à temperatura ambiente. Esta transformação é acompanhada por um aumento de volume de cerca de 4% que tende a fechar a fissura, aumentando assim a tenacidade do cerâmico [35, 36]. Este fenómeno é ilustrado na figura 20.

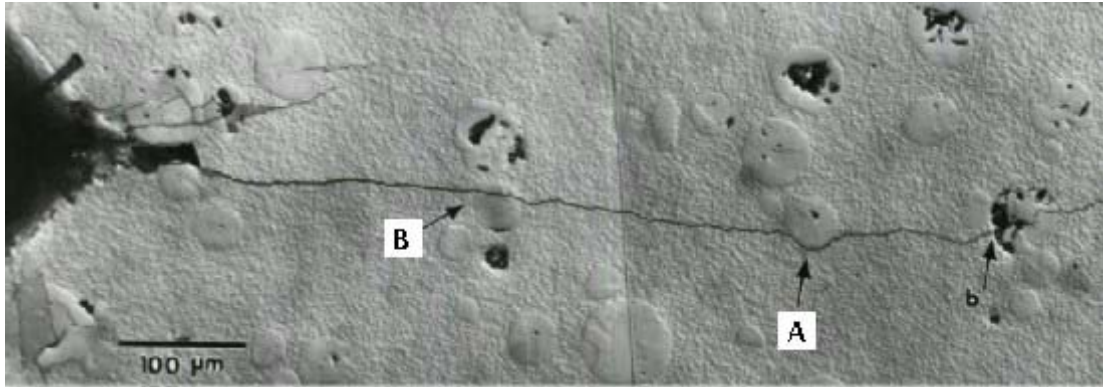


Figura 19 Microestrutura AM50 (50% em volume de alumina e 50% em volume de mulite) com 15% de aglomerados de grão grosso de alumina (cortesia de A. J. Khan).

Para se poder avaliar a existência de curva em R num cerâmico duplex $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-c-ZrO}_2$, designado daqui em diante por AZ50 (50% em volume de cada fase), prepararam-se amostras deste material com diferentes tamanhos de grão, apresentadas no “Caso de Estudo”. O potencial das amostras com microestruturas mais grosseiras evidenciarem curva em R foi avaliado introduzindo fissuras por indentação e verificando a existência de ligações na retaguarda das fissuras.

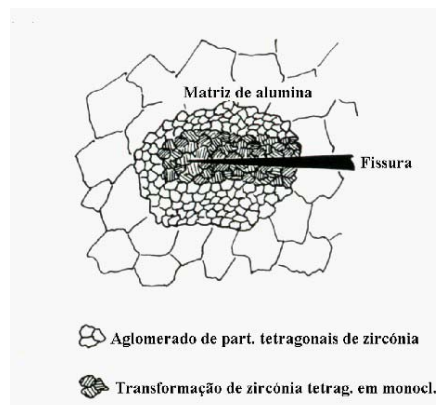


Figura 20 Esquema do mecanismo de aumento de tenacidade num cerâmico duplex, utilizando aglomerados de partículas de zircónia [34].

Com o objectivo de se produzirem amostras com grãos muito grandes (idealmente em torno dos 10 μ m) [18, 25], adicionou-se ao AZ50 diferentes quantidades (0-10 % em volume) de vidro anortite (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) (ver caso de estudo).

3. ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DA TENACIDADE

A tenacidade à fractura é normalmente determinada pela resistência à propagação, em flexão, de uma fissura de dimensão conhecida. O provete utilizado pode ter diferentes geometrias, tal como é indicado na figura 21.

A tenacidade do cerâmico é então determinada por [20]:

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{\pi a} \quad (4)$$

onde

K_{IC} - tenacidade à fractura (MPa.m^{1/2})

σ_f - tensão de ruptura (MPa)

a - metade do tamanho da maior fissura interna

Y - constante adimensional (aproximadamente igual a 1).

A tenacidade à fractura pode também ser determinada por testes de indentação. Embora este tipo de testes não seja tão rigoroso, é extremamente simples e barato, o que faz dele um teste extremamente popular para determinação da tenacidade em materiais cerâmicos. Neste caso, um penetrador de diamante com a forma piramidal (actualmente também já se realizam testes com um penetrador esférico do tipo do utilizado no ensaio Brinell) produz na superfície plana do material cerâmico uma impressão plástica (tal como é feito nos metais). Todavia, nos materiais cerâmicos, devido à sua fragilidade, geram-se frequentemente fissuras que irradiam a partir das arestas da impressão [20, 38].

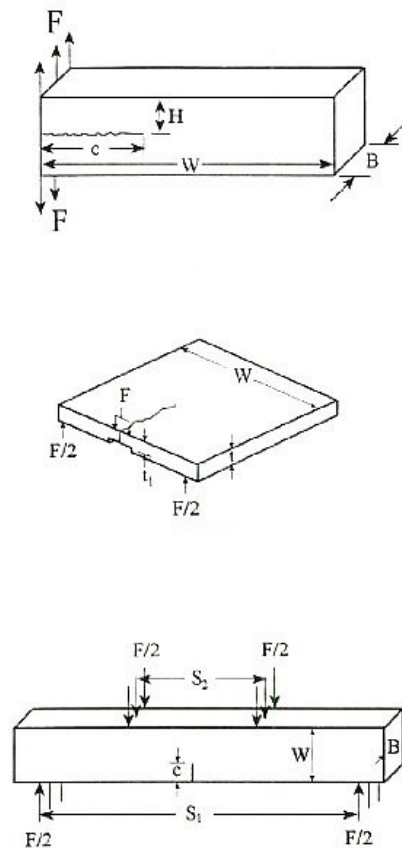


Figura 21 Geometrias comuns de provetes para determinação da tenacidade à fractura de materiais cerâmicos [37].

3.1. Medição directa das fissuras obtidas a partir dos cantos da indentação

A impressão diagonal (ver figura 22), d , está relacionada com a dureza do material (H) através da expressão:

$$H = \frac{1.854P}{d^2} \quad (5)$$

sendo P a carga utilizada na indentação.

A tenacidade do material está relacionada com o comprimento da fissura, $2c$, originada a partir das arestas da impressão, por:

$$K_c = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} \left(\frac{P}{c^{1.5}} \right) \quad (6)$$

onde,

E - módulo de Young

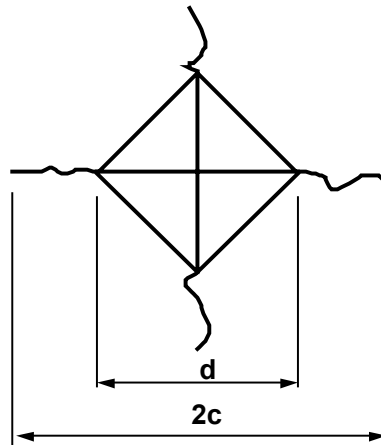


Figura 21 Parâmetros a medir após uma indentação.

3.2. Medição indirecta das fissuras obtidas a partir dos cantos da indentação

O factor de intensidade de tensão, K , na frente da fissura, é o resultado da soma do factor de intensidade de tensão aplicado, K_a , e o factor de intensidade de tensão residual, K_r , sendo dado por [18, 20]:

$$K = K_a + K_r = \psi \sigma_a c^{\frac{1}{2}} + \chi P c^{-\frac{3}{2}} \quad (7)$$

onde

ψ - é uma constante

σ_a - tensão aplicada

χ - coeficiente de intensidade de tensão

A fractura dá-se quando $K = K_c$, onde

$$K_c = \eta \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{8}} \left(\sigma P^{\frac{1}{3}} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (8)$$

sendo $\eta = 0.59 \pm 0.12$.

4. CASO DE ESTUDO

Materiais e Métodos

Os materiais base utilizados foram um pó de alumina de elevada pureza (99.995%) da AKP-HP (Sumitomo Chemical, Japão), com um tamanho médio de partículas de 0.45µm, zircónia cúbica (8% mol de Y₂O₃, da Tosoh Corporation, Japão) com um tamanho médio de partículas de 0.59µm, e vidro anortite (Alcoa Industrial Chemicals, USA). Partículas de vidro de dimensão inferior a 1 µm foram obtidas por sedimentação por gravidade. Os pós foram misturados nas correctas proporções em etanol de pureza 200 e moídos (com esferas de zircónia estabilizada com ítria, Tosoh Corporation, Japão) durante 24 h para produzir amostras de AZ50 e AZ50 com 0.5, 1, 5 e 10% em volume de anortite. Após moagem, a mistura foi misturada magneticamente durante a secagem, tendo o pó seco obtido sido esmagado num saco de polietileno com um rolo de teflon.

As amostras foram prensadas uniaxialmente, num molde metálico cilíndrico, a 950°C durante 16h, e sinterizadas a 1650°C durante 1/2h. As densidades foram medidas usando o princípio de Arquimedes. Obtiveram-se em todas as amostras densidades superiores a 96% da densidade teórica. As amostras foram então recozidas em ar a 1650°C com tempos de 0 a 54h. Todos os tratamentos de sinterização e recozido foram realizados em cadinhos de alumina. As amostras foram cobertas com pó da mesma composição, por forma a minimizar a contaminação e prevenir volatilização.

As amostras foram polidas, utilizando técnicas metalográficas adequadas [4], e atacadas termicamente a 1350°C ou 1500°C com tempos de 0.5 a 3h. Utilizou-se um microscópio de SEM (JEOL 6300F, Japão), operando a 5KeV, para caracterizar as microestruturas. Os tamanhos de grão foram determinados com as micrografias SEM, utilizando o método da intercepção linear do segmento de recta (assumindo um tamanho de grão de 1.56x a intercepção média), com pelo menos 400 grãos contados por amostra. A fracção volúmica de cada fase foi avaliada com uma folha transparente contendo uma grelha com 220 pontos colocada sobre cada microestrutura. O

comprimento efectivo de linha de teste foi obtido subtraindo o comprimento intersectado por porosidade ou fase líquida.

Resultados

O objectivo deste caso de estudo consistia na produção de microestruturas duplex com grãos muito grandes de ambas as fases (idealmente em torno dos $10\mu\text{m}$), e avaliar o potencial destas microestruturas para exibirem comportamento de curva em R. Os recozidos realizados (ver fig. 23) mostram que mesmo para 54h, o tamanho de grão máximo obtido é apenas de cerca de $7\mu\text{m}$. Se o tempo de recozido fosse ainda mais prolongado, poder-se-iam obter grãos com dimensões de $10\mu\text{m}$. No entanto, os custos associados a estes tratamentos seriam demasiado elevados.

Na verdade, amostras com tamanhos de grão grande não são facilmente obtidas, uma vez que este sistema tem uma taxa de crescimento de grão muito reduzida [18, 31]. Este facto deve-se à limitada solubilidade das duas fases, ao aumento da distância de difusão relativamente aos materiais monofásicos e à constrição física imposta pela existência das duas fases.

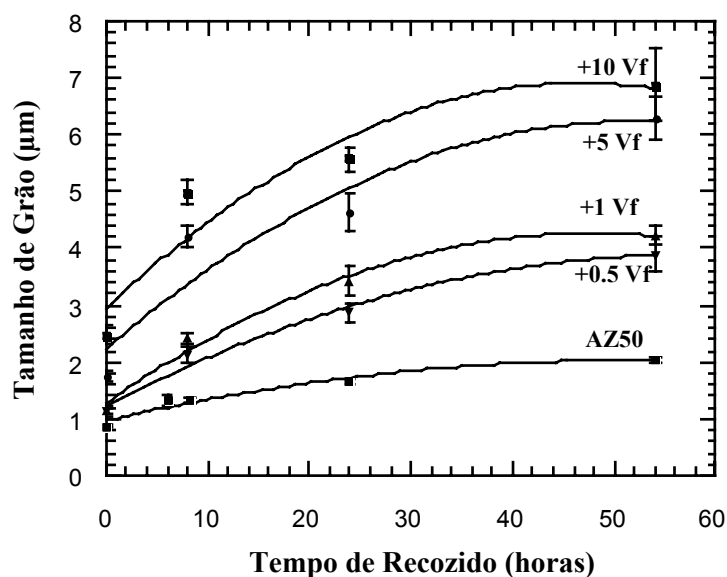


Figura 23 Efeito da fracção de volume de anortite (Vf) e do tempo de recozido a 1650°C , no tamanho de grão de compósitos AZ50. Ambas as fases demonstraram taxas de crescimento similares, pelo que o tamanho de grão indicado representa a média de todos os grãos.

Para se determinarem os valores de tenacidade, utilizou-se a medição directa de fissuras provocadas por uma indentação, tal como é descrito por Antis e co-autores [38]. Foram produzidas fissuras com um penetrador Vickers (5Kgf) em amostras com diferentes tamanhos de grão, que foram posteriormente analisadas em SEM. A figura 24 mostra a forma de interacção das fissuras com as diferentes fases, em amostras com tamanhos de grão de 2 e 7 μ m, respectivamente. Todas as amostras observadas exibiram uma propagação de fissuras inter/transgranular e também algumas pontes de ligação entre os grãos (similarmente ao que acontecia com as amostras de tamanho de grão mais pequenos). A tenacidade à fractura K_{Ic} , medida através dos testes de indentação foi de 3.1MPa.m^{1/2} para o AZ50 (tamanho de grão de 2 μ m) e 3.5 MPa.m^{1/2} para o AZ50 com 10% em vol. de anortite (tamanho de grão de 7 μ m). Isto significa que, mesmo nas amostras com tamanhos de grão mais elevados, não se obteve um aumento significativo da actuação do mecanismo de ligação entre os grãos, e consequentemente um melhoramento da tenacidade à fractura.

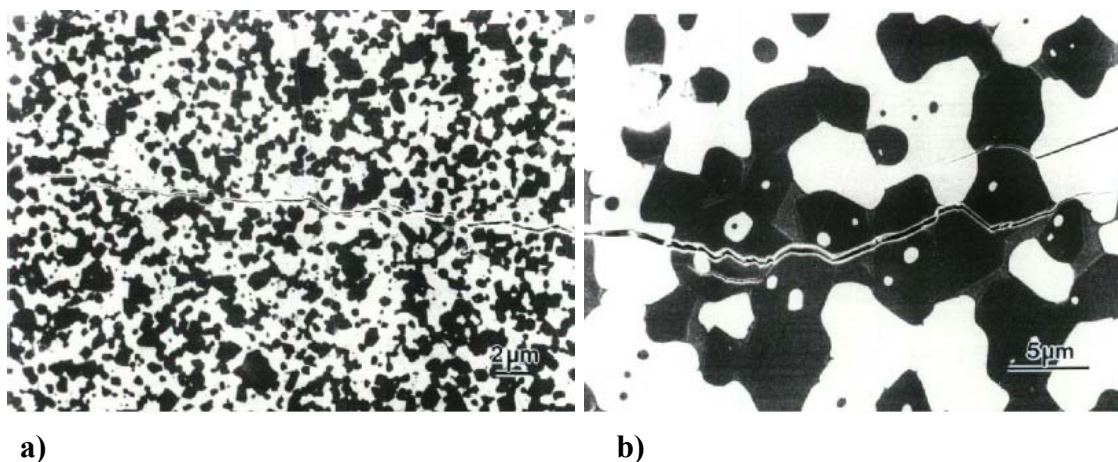


Figura 24 Propagação de fissuras em amostras AZ50 com diferentes quantidades de vidro e diferentes tamanhos de grão; a) AZ50+1% em vol. de vidro anortite, recozida durante 0h, e b) AZ50+10% em vol. de vidro recozida durante 54h.

Estes resultados não são uma surpresa, considerando que os grãos maiores obtidos são ainda pequenos e que a diferença em termos de coeficiente de expansão térmica entre as duas fases ($\alpha_{Al}=9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{c-ZrO_2}=10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [31] é muito pequena para produzir tensões residuais elevadas em torno dos locais de ligação. Neste aspecto o composto A-AT parece ser um material muito mais promissor.

5. CONCLUSÕES

Os materiais cerâmicos são materiais em que vale a pena pensar. Por um lado, os cerâmicos tradicionais atingiram um elevado estado de amadurecimento, prevendo-se que o futuro lhes reserve aplicações com designs cada vez mais arrojados e sistemas de distribuição do produto mais rentáveis. Por outro lado, os cerâmicos técnicos têm vindo a ser aplicados em situações cada vez mais exigentes, graças aos avanços tecnológicos que têm permitido a obtenção de propriedades mecânicas superiores.

Em relação a este último aspecto, nesta comunicação prestou-se especial atenção ao problema da tenacidade. Em particular, mostrou-se, com algum detalhe, que uma das formas de aumentar a tenacidade destes materiais consistia no mecanismo de ligação entre os grãos da microestrutura, o qual é controlado por variáveis microestruturais, nomeadamente, as tensões residuais internas e o tamanho de grão. Assim, aumentar a tenacidade significaria aumentar, por exemplo, o tamanho de grão.

Aumentar o tamanho de grão implica aumentar a distância que as fissuras têm que percorrer antes de encontrarem uma ponte de ligação, o que conduz a um aumento da tenacidade. Contudo, ampliar a microestrutura através do crescimento de grão uniforme (escalonamento) resulta num material relativamente fraco e susceptível ao aparecimento de microfissuração. Fazer crescer o grão em sistemas duplex é bastante difícil, devido à longa distância para a interdifusão, à constrição provocada pela existência de ambas as fases e à solubilidade limitada das duas fases. Sinterização com fase líquida promove taxas de crescimento de grão mais elevadas e microestruturas com grãos mais grosseiros. Contudo, a resistência do cerâmico obtido pode decrescer (este aspecto pode ser minimizado através da cristalização do vidro). Sinterização com fase líquida (e fase líquida transiente) representa uma oportunidade promissora para desenvolver cerâmicos com microestruturas manipuladas susceptíveis de exibir valores elevados de tenacidade (com comportamento de curva em R).

Relativamente aos cerâmicos monofásicos, os cerâmicos duplex parecem ter uma maior tolerância as fissuras e uma maior possibilidade em exibir curva em R. Um aumento de tensões residuais (alteração das características interfaciais), derivado dos diferentes coeficientes de expansão térmica das duas fases, parece ser o responsável por esta observação. No sistema AZ50, o comportamento de curva em R não é observado devido à dificuldade em obter grãos grandes e aos valores semelhantes dos coeficientes de expansão térmica das duas fases. Os

compósitos duplex bimodais, tais como a alumina-titanato de alumínio, poderão exibir ainda maior tolerância às fissuras do que os cerâmicos duplex.

REFERÊNCIAS

- [1] W. F. Smith, “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”, McGraw-Hill de Portugal (1998).
- [2] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, 2nd Ed., John Wiley & Sons (1976).
- [3] Michel Barsoum, “Fundamentals of Ceramics”, McGraw-Hill International Editions, Materials Science Series, International Editions (1997).
- [4] F. Jorge Lino, “Pull-Out During Grinding of Ceramics Containing an Amorphous Phase”, *Struers Journal of Materialography*, Structure 35, pp. 18-20 (2000).
- [5] T. P. Duarte, F. Jorge Lino, R. L. Neto, “Ceramic Materials for Casting Metallic Molds”, *Struers Journal of Materialography*, Structure 34, pp. 9-11, Spring (1999).
- [6] Struers, “Metalog Guide”, Edited by Struers (1996).
- [7] J. E. Burke, “Lucalox Alumina: the Ceramic that Revolutionized Outdoor Lighting”, *Links of Science and Technology*, MRS Bulletin, pp. 61-68 June (1996).
- [8] Fernando Jorge Lino Alves, Fernando Jorge Sousa Braga, Manuel São Simão, Rui Jorge de Lemos Neto, e Teresa Margarida Guerra Pereira Duarte, “PROTOCLICK - Prototipagem Rápida”, Editado por Protoclick, Fevereiro (2001).
- [9] Pedro Vasconcelos, F. Jorge Lino e Rui J. Neto, “O Fabrico Rápido de Ferramentas em Engenharia Concorrente”, *TECNOMETAL*, N° 136, pp. 17-21 Setembro/Outubro (2001).
- [10] F. Jorge Lino, Rui J. L. Neto, M. Teresa Vasconcelos, Pedro V. Vasconcelos, Acácio V. Pereira e Elisabete C. Silva, “Diluição de Fronteiras Entre o Design e a Indústria Através da Prototipagem Rápida – Um Caso de Estudo”, *Cadernos Empresariais*, Ano 2 N° 7, pp. 58-63 (2000).
- [11] D. T. Pham & S. S. Dimov, “Rapid Manufacturing – The Technologies & Applications of Rapid Prototyping & Rapid Tooling”, Springer – Verlag London Limited (2001).
- [12] T. Wholers, “Rapid Prototyping & Tooling State of Industry: 2005 Worldwide Progress Report”, Wholers Associates Inc. (2005).
- [13] “Rapid Prototyping Booms, Thank’s to Tooling”, *Machine Design*, pp. 38-39 June (1996).
- [14] D. T. Pham, S. Dimor, F. Lacan, “Firm Tooling, Bridging the Gap Between Hard and Soft Tooling”, *Prototyping Technology Int.*, pp. 196-203 (1998).
- [15] “What’s DSPC”, *Prototyping Technology International*, N° 4 (1998).

- [16] “From Rapid Prototyping to Rapid Success”, Brochura Técnica da EOS, Alemanha (1998).
- [17] “New Developments”, Rapid Prototyping, Fourth Quarter, Vol. 4, N^o 4, pp. 5 (1998).
- [18] M. P. Harmer, H. Chan, G. Miller, “Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and Laminar Ceramic Composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [7], pp. 1715-28 (1992).
- [19] P. F. Becher, “Microstructural Design of Toughened Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [2], pp. 255-69 (1991).
- [20] B. Lawn, “Fracture of Brittle Solids”, 2nd Ed., Cambridge University Press (1993).
- [21] N. P. Padture, “Crack Resistance and Strength Properties of Some Alumina-Based Ceramics with Tailored Microstructures”, Ph.D. Thesis, Lehigh University (1991).
- [22] David W. Richerson, “The Magic of Ceramics”, Edited by The American Ceramic Society, USA (2000).
- [23] R. Knehans, R. Steinbrech, “Memory Effect of Crack Resistance During Slow Crack Growth in Notched Al₂O₃ Bend Specimens”, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1, pp. 327-29 (1982).
- [24] P. Swanson, C. Fairbanks, B. Lawn, Y-W. Mai, B. Hockey, “Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study on Alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 [4], pp. 279-89 (1987).
- [25] P. Chantikul, S. Bennison, B. Lawn, “Role of Grain Size in the Strength and R-Curve Properties of Alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [8], pp. 2419-27 (1990).
- [26] S. Bennison, B. Lawn, “Role of Interfacial Grain Bridging Sliding Friction in the Crack-Resistance and Strength Properties of Nontransforming Ceramics”, *Acta Metall.*, 37 [10], pp. 2659-71 (1989).
- [27] H. Yuexiang, “Aluminium Titanate-Mullite Composites”, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Aveiro, Outubro (1998).
- [28] S. Bennison, B. Lawn, “Flaw Tolerance in Ceramics with Rising Crack Resistance Characteristics”, *J. Mat. Sc.* 24, pp. 3169-75 (1989).
- [29] N. Ramachandran, D. Shetty, “Rising Crack-Growth-Resistance (R-curve) Behavior of Toughened Alumina and Silicon Nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [10], pp. 2634-41 (1991).
- [30] C-W. Li, J. Yamanis, “Super-Tough Silicon Nitride With R-Curve Behavior”, *Ceram. Eng. Sc. Proc.*, 10 [7-8], pp. 632-645 (1989).
- [31] F. Jorge Lino Alves, “Effect of Liquid Phase on Coarsening Behavior in Porous Single-Phase and Duplex Microstructures”, Ph.D. Thesis, Lehigh University, Pennsylvania, August (1997).

- [32] A. Khan, H. M. Chan, M. P. Harmer, R. F. Cook, "Toughness-Curve Behavior of an Alumina-Mullite Composite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [10], pp. 2613-23 (1998).
- [33] A. J. Khan, "Toughness-Curve Behavior of Some Alumina-mullite Composites", Ph.D. Thesis, Lehigh University, Pennsylvania, December (1997).
- [34] P. Stevans, "Introduction to Ceramics", *Magnesium Elektron*, July (1986).
- [35] R. Stevans, P. A. Evans, "Transformation Toughening by Dispersed Polycrystalline Zirconia", *Br. Ceram. Trans. J.*, 83, pp. 28-31 (1984).
- [36] N. Claussen, "Strengthening Strategies for ZrO₂-Toughened Ceramics (ZTC) at High Temperatures", *Mat. Sci. Eng.* 71, pp. 23 (1985).
- [37] D. Munz, "Effect of Specimen Type on the Measured Values of Fracture Toughness of Brittle Ceramics", *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 6 pp. 27-45, Ed. By R. C. Bradt, A. G. Evans, D. P. H. Hasselman & F. F. Lange, Plenum Press, NY (1983).
- [38] G. R. Antis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Technique for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9], pp. 533-538 (1981).