



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

NATASHA LOPES GOMES

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ CERÂMICA BASEADO EM ZIRCÔNIA-TITÂNIA
REFORÇADO COM ÓXIDO DE TERRA-RARA PARA
REVESTIMENTO DO SISTEMA DE EXAUSTÃO DE TURBINA
AEROSPACIAL**

Recife, 2016

NATASHA LOPES GOMES

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE
MATRIZ CERÂMICA BASEADO EM ZIRCÔNIA-TITÂNIA
REFORÇADO COM ÓXIDO DE TERRA-RARA PARA
REVESTIMENTO DO SISTEMA DE EXAUSTÃO DE TURBINA
AEROESPACIAL**

Dissertação submetida à Universidade Federal
de Pernambuco para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração:
Engenharia de Materiais e Fabricação

Orientador:
Professor Dr. Yogendra Prasad Yadava

Recife, 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

G633d Gomes, Natasha Lopes.

Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial / Natasha Lopes Gomes. - Recife: O Autor, 2016.

97 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2016.

Inclui Referências e Anexos.

1. Engenharia Mecânica. 2. Turbinas a gás. 3. Compósitos cerâmicos. 4. Revestimento cerâmico. 5. Zircônia-titânia. 6. La_2O_3 . I. Yadava, Yogendra Prasad. (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-83

26 de fevereiro de 2016.

“DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ
CERÂMICA BASEADO EM ZIRCÔNIA-TITÂNIA REFORÇADO COM ÓXIDO DE
TERRA-RARA PARA REVESTIMENTO DO SISTEMA DE EXAUSTÃO DE
TURBINA AEROESPACIAL”

NATASHA LOPES GOMES

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA
ORIENTADOR/PRESIDENTE

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRÍQUEZ GUERRERO
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)

Prof. Dr. OSCAR OLÍMPIO DE ARAÚJO FILHO (UFPE)

Prof^a Dr^a SHEILA ALVES BEZERRA DA COSTA RÊGO (UFPB)

Aos meus pais,
SOLANGE E ADALMIR.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me deu saúde e forças pra trilhar essa caminhada com integridade e determinação.

Aos meus pais, Solange e Adalmir, minha irmã, Nathalia, e meus avós, Neuza e Barbosa, por serem o meu refúgio, e onde encontro o amor e o apoio em todos os momentos. Por toda a compreensão, carinho e paciência, mesmo na minha ausência.

À minha tia, Sandra, que sempre me apoiou e incentivou na busca pelos meus ideais, e por ter sido companheira e amiga durante essa trajetória.

Ao meu namorado, melhor amigo e companheiro de todas as horas, Hugo Victor, pelo carinho, compreensão, amor e por sempre me apoiar em todas as minhas decisões.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava, por ter me dado a oportunidade de desenvolver este trabalho sob a sua orientação, pela confiança, paciência, incentivo e compreensão, e por todo o conhecimento passado durante os últimos dois anos.

Ao departamento e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, pela oportunidade e pelo uso das instalações.

Ao Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE e ao CETENE, pela realização dos experimentos.

Ao Laboratório de Materiais do IFCE - Campus Maracanaú, por me permitir fazer uso das instalações e dos equipamentos, e em especial ao bolsista e amigo Rodrigo Tavares, que me auxiliou durante a preparação das amostras, colaborando para a realização deste trabalho.

Aos professores do curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica da UFPE por contribuírem na minha formação.

Aos amigos, Fernando, Wilson, Thaíla e Luana, que mesmo distante sempre se fizeram presentes.

À FACEPE, pelo auxílio financeiro, e a todos que colaboraram de forma direta ou indireta para a concretização desse projeto.

"As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as circunstâncias de que precisam e, quando não as encontram, as criam."

(George Bernard Shaw)

RESUMO

A indústria aeroespacial é um setor que contribui significativamente para o desenvolvimento econômico e social de alguns países. A confiabilidade e a disponibilidade de seus equipamentos são uma preocupação constante, uma vez que estes operam a temperaturas elevadas. Dentre os equipamentos que mais falham prematuramente devido à temperatura, destacam-se os bocais de exaustão das turbinas a gás, compostos por um conjunto de ligas à base de níquel ou à base de cobalto. No entanto, os fabricantes de turbinas tem demonstrado um maior interesse no uso de compósitos cerâmicos para revestimento nas seções quentes, devido sua maior capacidade de suportar altas temperaturas e exigência de menor refrigeração do ar. Mas a fragilidade intrínseca das cerâmicas é ainda um fator limitante para o uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir fragilidade e aumentar resistência mecânica e tenacidade, normalmente as cerâmicas são reforçadas com incorporação de aditivos. Estudos vêm sendo realizados acerca da utilização da zircônia incorporada com outros óxidos, pois em comparação com outros cerâmicos, a zircônia tem propriedades mecânicas superiores, tais como alta resistência mecânica, estabilidade química e boa tenacidade à fratura. Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos zircônia-titânia ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) reforçados com um óxido de terra rara, lantânio (La_2O_3), variando o teor de TiO_2 em 5%, 10%, 15% e 20% e o teor de La_2O_3 em 5%, 7% e 10%. Os compósitos foram produzidos por processo termomecânico e sinterizados à 1385°C . Posteriormente, foram caracterizados quanto à estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas através de difração de raios X, densidade relativa, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e microdureza Vickers. A microestrutura do material sinterizado revelou uma boa homogeneidade em distribuição e tamanho de partículas, e a microdureza Vickers mostrou que o compósito com 15% de TiO_2 e 10% de La_2O_3 obteve um melhor resultado, indicando que este possui boas propriedades físicas que apontam para uma possível aplicabilidade. No entanto, é necessário avaliar outras propriedades mecânicas a fim de garantir sua utilização como revestimento cerâmico de exaustores de turbinas a gás aeroespaciais.

Palavras-chave: Turbinas a gás. Compósitos cerâmicos. Revestimento cerâmico. Zircônia-titânia. La_2O_3 .

ABSTRACT

The aerospace industry is a sector that contributes significantly to the economic and social development of some countries. The reliability and availability of your equipment is a constant concern, since they operate at high temperatures. Among the equipment more fail prematurely due to temperature, we highlight the exhaust nozzles of gas turbines, comprising a set of nickel based alloys or cobalt-based. However, turbine manufacturers have shown an increased interest in the use of ceramic composite coating on hot sections due to their greater ability to withstand high temperatures and requiring less cooling air. But the intrinsic brittleness of ceramics is still a limiting factor for the use of these materials in mechanical and industrial applications structures. To reduce brittleness and increase strength and toughness, typically ceramics are reinforced by incorporation of additives. Studies have been conducted on the use of zirconia incorporated with other oxides, as compared to other ceramic, zirconia has superior mechanical properties such as high mechanical strength, chemical stability and good fracture toughness. In this work we were produced composite ceramic zirconia-titania ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) reinforced with a rare earth oxide, lanthanum (La_2O_3), varying the TiO_2 content of 5%, 10%, 15% and 20%, and the La_2O_3 content 5%, 7% and 10%. The composites were produced by thermomechanical process and sintered at 1385°C . Later, they were characterized as to structure, microstructure and mechanical properties through X-ray diffraction, relative density, optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and microhardness. The microstructure of the sintered material showed a good homogeneous distribution and particle size, and Vickers microhardness showed that the composite with 15% TiO_2 and 10% La_2O_3 obtained best results, indicating that it has good physical properties which indicate a possible applicability. However, it is necessary to assess other mechanical properties to ensure their use as ceramic coating aerospace gas turbine exhaust.

Keywords: Gas turbines. Ceramic matrix composites. Ceramic coating. Zirconia-titania. La_2O_3 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Sistema de turbina a gás ciclo Brayton.	20
Figura 2. Estrutura cristalina da zircônia. (a) cúbica. (b) tetragonal. (c) monoclínica ...	24
Figura 3. Demonstração esquemática do aumento da tenacidade por transformação. (a) Uma trinca antes da transformação de fases das partículas ZrO_2 . (b) Parada da trinca devido à transformação de fases induzidas pela tensão.....	25
Figura 4. Estruturas cristalinas do TiO_2 : (A) rutilo. (B) anatase. (C) bruquita	26
Figura 5. Arranjo atômico de óxido de lantânio, La_2O_3 , as esferas azuis representam átomos de lantânio e vermelhos átomos de oxigênio	27
Figura 6. Prensagem uniaxial de materiais cerâmicos.....	30
Figura 7. Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas	32
Figura 8. Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão. (b) Estágio inicial. (c) Estágio intermediário (d) Estágio final.....	33
Figura 9. Características microestruturais de uma cerâmica policristalina	35
Figura 10. Moinho de bolas.....	38
Figura 11. Matriz metálica.....	39
Figura 12. Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')	41
Figura 13. Esquema do penetrador Vickers e cálculo de dureza em HV	45
Figura 14. Espectros de difração do ZrO_2	46
Figura 15. Difratoograma do TiO_2	47
Figura 16. Difratoograma do La_2O_3	47
Figura 17. Curva de distribuição granulométrica. Composição C1.	48
Figura 18. Curva de distribuição granulométrica. Composição C2.	48
Figura 19. Curva de distribuição granulométrica. Composição C3.	49
Figura 20. Curva de distribuição granulométrica. Composição C4.	49
Figura 21. Curva de distribuição granulométrica. Composição C5.	50
Figura 22. Curva de distribuição granulométrica. Composição C6.	50

Figura 23. Curva de distribuição granulométrica. Composição C7.	51
Figura 24. Curva de distribuição granulométrica. Composição C8.	51
Figura 25. Curva de distribuição granulométrica. Composição C9.	52
Figura 26. Curva de distribuição granulométrica. Composição C10.	52
Figura 27. Curva de distribuição granulométrica. Composição C11.	53
Figura 28. Curva de distribuição granulométrica. Composição C12.	53
Figura 29. Espectros de difração das composições sinterizadas. a) C1. b) C2. c) C3. d) C4. e) C5. f) C6. g) C7. h) C8. i) C9. j) C10. k) C11. l) C12.	60
Figura 30. Micrografias obtidas por MO dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 50x. a) C1. b) C2. c) C3. d) C4. e) C5. f) C6. g) C7. h) C8. i) C9. j) C10. k) C11) C12.	63
Figura 31. Micrografias obtidas por MEV, Aumento de 2500x. a) C1. b) C2. c) C3. d) C4. e) C5. f) C6. g) C7. h) C8. i) C9. j) C10. k) C11) C12.	66
Figura 32. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C1.	68
Figura 33. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C2.	69
Figura 34. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C3.	70
Figura 35. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C4.	71
Figura 36. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C5.	72
Figura 37. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C6.	73
Figura 38. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C7.	74
Figura 39. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C8.	75
Figura 40. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C9.	76
Figura 41. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C10.	77
Figura 42. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C11.	78
Figura 43. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C12.	79
Figura 44. Análise de microdureza Vickers em amostras com 5% de TiO_2 considerando a variação de La_2O_3 (5%, 7% e 10%).	80

Figura 45. Análise de microdureza Vickers em amostras com 10% de TiO_2 considerando a variação de La_2O_3 (5%, 7% e 10%).....	81
Figura 46. Análise de microdureza Vickers em amostras com 15% de TiO_2 considerando a variação de La_2O_3 (5%, 7% e 10%).....	81
Figura 47. Análise de microdureza Vickers em amostras com 20% de TiO_2 considerando a variação de La_2O_3 (5%, 7% e 10%).....	82
Figura 48. Análise de microdureza Vickers em amostras com 5% de La_2O_3 considerando a variação de TiO_2 (5%, 10%, 15% e 20%).....	82
Figura 49. Análise de microdureza Vickers em amostras com 7% de La_2O_3 considerando a variação de TiO_2 (5%, 10%, 15% e 20%).....	83
Figura 50. Análise de microdureza Vickers em amostras com 10% de La_2O_3 considerando a variação de TiO_2 (5%, 10%, 15% e 20%).....	83
Figura 51. Médias de microdureza das composições produzidas.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estágios da sinterização do estado sólido (Tonello, 2009).....	33
Tabela 2. Composição química dos compósitos produzidos (% em massa).	37
Tabela 3. Distribuição granulométrica depois da moagem.	54
Tabela 4. Densidade relativa obtida pelo Método de Arquimedes.....	61
Tabela 5. Médias e desvios padrão de microdureza dos compósitos.	84

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1.	Objetivos.....	18
1.1.1.	Objetivo Geral	18
1.1.2.	Objetivos Específicos	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1.	Turbinas a gás	20
2.1.1.	Funcionamento	20
2.1.2.	Revestimentos.....	21
2.2.	Materiais cerâmicos.....	21
2.2.1.	Cerâmicas tradicionais.....	22
2.2.2.	Cerâmicas avançadas.....	23
2.3.	Cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2)	24
2.4.	Cerâmicas à base de titânia (TiO_2)	25
2.5.	Aditivos cerâmicos	26
2.5.1.	Óxido de lantânio (La_2O_3)	27
2.6.	Compósitos	28
2.7.	Processamento	28
2.7.1.	Moagem	28
2.7.2.	Prensagem.....	29
2.7.3.	Sinterização	30
2.8.	Microestrutura das cerâmicas	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37

3.1. Preparação dos corpos de prova	37
3.1.1. Óxidos utilizados	37
3.2. Processamento dos compósitos cerâmicos	37
3.2.1. Moagem em moinho de bolas.....	37
3.2.2. Conformação dos pós	38
3.2.3. Sinterização	39
3.3. Técnicas de caracterização	39
3.3.1. Análise de tamanho de partícula (ATP)	39
3.3.2. Análise por difração de raios X (DRX).....	40
3.3.3. Densidade	42
3.3.4. Microscopia óptica (MO)	43
3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
3.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	44
3.3.7. Microdureza Vickers	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1. Caracterização dos pós	46
4.1.1. Difração de raios X (DRX).....	46
4.1.2. Análise de tamanho de partícula (ATP)	47
4.2. Caracterização das propriedades físicas pós-sinterização	54
4.2.1. Difração de raios X.....	54
4.2.2. Densidade	61
4.2.3. Microscopia óptica (MO)	61

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
4.2.5. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	67
4.3. Caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos sinterizados.....	80
4.3.1. Microdureza Vickers	80
5 CONCLUSÕES.....	86
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
REFERÊNCIAS	88
TRABALHOS PUBLICADOS.....	96

1 INTRODUÇÃO

A indústria aeroespacial é um setor que contribui significativamente para o desenvolvimento econômico e social de alguns países, como os EUA e alguns países da Europa, pois se utiliza de alta tecnologia, com fortes investimentos em inovação, agregando um valor maior ao produto que nos demais ramos da indústria.

O desenvolvimento desse setor só foi possível devido ao emprego das turbinas a gás, responsáveis pela propulsão de aviões, foguetes e outros tipos de aeronaves. Além disso, as turbinas a gás geram maiores potências comparadas à máquinas de mesmo peso, promovendo, dessa forma, maior eficiência e capacidade de carga (Pereira e Benegra, 2011).

As turbinas a gás utilizadas na indústria aeroespacial são constituídas pelo uso de superligas à base de níquel, devido sua alta resistência e estabilidade em temperaturas elevadas de utilização. Particularmente, no caso de foguetes, durante a propulsão, uma reação de combustão entre os propelentes gera um gás com elevada temperatura e pressão numa câmara de combustão, sendo então acelerados através de um bocal convergente-divergente (Sutton & Biblarz, 2001 e Polyakov & Burkal'tsev, 2002). Uma vez que, os gases de combustão possuem uma elevada temperatura, superior a temperatura de fusão do material de fabricação do bocal (1080°C), exige-se então, um sistema de refrigeração ou de materiais isolantes para absorver parte deste calor e evitar possíveis falhas dos bocais durante a operação (Schloesser *et al.*, 2010).

Atualmente, os fabricantes de turbinas têm demonstrado um maior interesse no uso de compósitos de matriz cerâmica nas seções quentes, devido a sua maior capacidade de suportar altas temperaturas e exigência de menor refrigeração do ar, de modo a reduzir o consumo de combustíveis e melhorar a performance (Mecham, 2012, Christian *et al.*, 2011 e Zawada *et al.*, 2003).

A utilização de materiais cerâmicos em aplicações aeroespaciais tem sido bastante limitada devido à fragilidade intrínseca deste tipo de material, mas esforços tem sido feitos a fim de melhorar suas propriedades e aumentar o seu uso.

Diante deste problema, materiais cerâmicos de altas temperaturas tem emergido como uma classe promissora para aplicação aeroespacial (Opeka *et al.*, 2004 e Fahrenholtz *et al.*, 2007). A natureza refratária desta classe de carbonetos, boretos, nitretos e óxidos os tornam candidatos atraentes para o maior fluxo de calor de seções

quentes. No entanto, a relativa alta densidade destes materiais bem como os desafios no processamento de componentes de grande porte são difíceis de superar. Reforços usando partículas, whiskers e fibras estão ajudando a melhorar o desempenho mecânico, como choque térmico e baixa tenacidade a fratura (Dichiara *et al.*, 2005).

O dióxido de zircônio (ZrO_2) é um material interessante para várias aplicações de engenharia, porque, em comparação com outros cerâmicos, ele tem propriedades mecânicas superiores, tais como alta resistência mecânica, estabilidade química e tenacidade à fratura combinada com uma boa resistência ao desgaste e um coeficiente de dilatação térmica próximo ao do ferro e à base de ferro ligas, o que o torna favorável para a utilização em processo de endurecimento cerâmico e revestimento (Wu *et al.*, 2004). O dióxido de zircônio mostra excelentes propriedades mecânicas através da adaptação de uma microestrutura muito refinada, que consiste em uma fase tetragonal metaestável mantida à temperatura ambiente, conhecido como policristais tetragonal-zircônia (TZP) (Denry, 2008).

Mas a fragilidade inerente às cerâmicas é ainda um fator limitante para uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir essa fragilidade, aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura, normalmente as cerâmicas são reforçadas com incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos (Rêgo *et al.*, 2012). Estudos vem sendo realizados acerca da estabilização do polimorfismo da zircônia com adições de outros óxidos. Vários sistemas binários e ternários de óxidos tais como ZrO_2 -ítria (Y_2O_3), ZrO_2 -céria (CeO_2), ZrO_2 -cálcia (CaO) e ZrO_2 - Y_2O_3 -magnésia (MgO) foram encontrados para ser potenciais fontes de policristais de zircônia de alta tenacidade (TZP), mostrando que esses sistemas são úteis para a preparação desses tipos de materiais (Ferreira, 2010; Martins, 2013; Santos, 2011; Rêgo *et al.*, 2012).

A principal limitação das cerâmicas deve-se ao fato de serem quebradiças, ou seja, tendem a falhar subitamente pela pouca deformação plástica. Isto é de particular relevância quando o material é usado em aplicações estruturais. Nos metais, a característica das ligações metálicas em que os elétrons não localizados permitem aos átomos mudarem a vizinhança, sem romper totalmente a estrutura da ligação, permite que estes deformem quando sob tensão. O trabalho é realizado à medida que as ligações deslizam durante a deformação. Nas cerâmicas, devido ao mecanismo combinado de ligações iônicas e covalentes, as partículas não podem deslizar facilmente. A cerâmica

quebra quando muita força é aplicada e o trabalho gasto na quebra das ligações cria novas superfícies de quebra. A fratura frágil ocorre pela formação e rápida propagação de trincas. Em sólidos cristalinos as trincas crescem através dos grãos (transgranulares) e ao longo de planos de clivagem no cristal. Para a fabricação dos produtos cerâmicos é muito importante partir de cerâmicas de alta pureza e qualidade com morfologia de partícula uniforme e homogênea. No processamento de cerâmicas as características microestruturais desempenham um papel vital na qualidade do produto final. O desenvolvimento da microestrutura também é fortemente dependente do comportamento de sinterização destas cerâmicas.

Diante desse contexto, a necessidade da indústria aeroespacial em diminuir o peso sobre os sistemas à base de níquel e de operar a temperaturas cada vez mais elevadas torna o desenvolvimento de materiais cerâmicos intimamente ligados no desenvolvimento no setor aeroespacial (Goswami *et al.*, 2004; Mechnic *et al.*, 2004). Nesse sentido, este trabalho destina-se ao desenvolvimento de compósitos de matriz cerâmica zircônia-titânia reforçados com um óxido de terra rara (La_2O_3) para aplicação no bocal de exaustão de turbinas a gás do setor aeroespacial.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

- Desenvolver compósitos cerâmicos zircônia-titânia reforçados com óxidos de terra rara (La_2O_3) que apresentem as características de alta resistência mecânica e resistência à alta temperatura para ser utilizados como revestimento térmico no sistema de exaustão de turbinas de foguetes.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Produzir compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ com um aditivo de óxido de terra rara (La_2O_3) por processo termomecânico.
- Caracterizar a estrutura e transformação de fase dos compósitos cerâmicos por meio das técnicas de difração de raios-X.
- Sinterizar os compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ com aditivos de óxido de terra rara, La_2O_3 , na faixa de temperatura de 1300 a 1400°C através do processo de sinterização em fase sólida.

- Estudar o comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ com aditivo de óxido de terra rara, La_2O_3 .
- Realizar ensaio de densidade e dureza nos compósitos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$.
- Avaliar se os compósitos produzidos apresentam propriedades que possam viabilizar o seu emprego como revestimento térmico em bocais de exaustão de turbinas aeroespaciais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Turbinas a gás

2.1.1. Funcionamento

A invenção da turbina a gás e o desenvolvimento do seu projeto original foram feitos para acionamento de aviões e pesquisas de propulsão a jato.

A turbina a gás é um tipo de motor de combustão interna que converte a energia da queima de um combustível em energia mecânica útil de forma rotacional. O processo de conversão de energia é feito a partir da absorção do ar ambiente, que ao passar no interior da turbina gera trabalho (Beneduzzi, 2012).

Uma turbina a gás produz energia a partir do resultado das seguintes etapas contínuas do ciclo BRAYTON (Queiroz e Matias, 2003), conforme pode ser visualizado na Figura 1.

1. Compressão - O ar é admitido e comprimido em um compressor onde as energias de pressão e temperatura do fluido (ar) aumentam.

2. Combustão - O ar comprimido flui para as câmaras de combustão, onde o combustível, a alta pressão, é injetado e queimado a uma pressão aproximadamente constante. A ignição da mistura ar/combustível ocorre durante a partida, através de ignitores. Posteriormente a combustão se auto sustenta.

3. Expansão - Gases em alta temperatura e pressão são expandidos a uma alta velocidade através dos estágios da turbina geradora de gás, que converte parte da energia dos gases em potência no eixo para acionar o compressor de ar (aproximadamente 2/3 da energia gerada com a queima).

4. Exaustão - Os gases remanescentes da expansão na turbina passam através de um bocal para aumentar sua velocidade e, conseqüentemente, o impulso (propulsão).

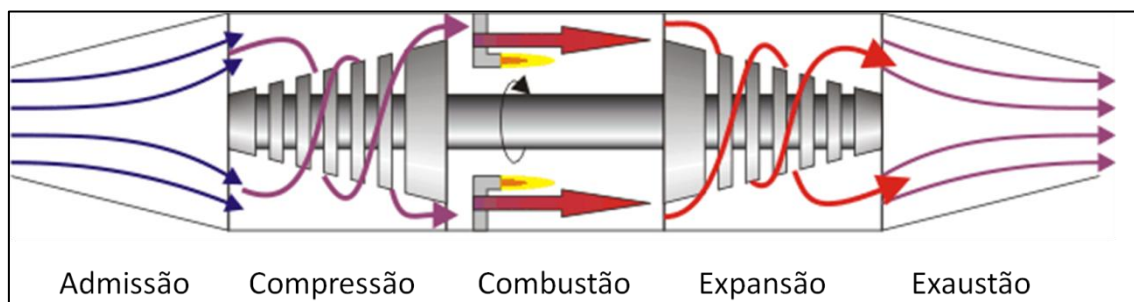


Figura 1. Sistema de turbina a gás ciclo Brayton.

2.1.2. Revestimentos

A seleção dos materiais adequados para as partes quentes da turbina é um compromisso entre a performance mecânica e a resistência à corrosão, que tendem a ser incompatíveis. A resistência à corrosão das superligas pode ser aumentada, para trabalho em ambientes agressivos, pela aplicação de revestimentos protetores. Existem três tipos principais de revestimentos para componentes de alta temperatura: revestimentos de difusão, revestimentos superpostos e revestimentos cerâmicos (Lopes, 2001).

Os revestimentos cerâmicos, devido a sua baixa condutividade térmica, são usados como barreira térmica, em câmaras de combustão ou partes quentes que não possam ser adequadamente resfriadas por passagens internas, como por exemplo o bocal de exaustão. Estes revestimentos permitem reduzir de 150 a 200 K a temperatura de trabalho do metal base. Para melhorar sua aderência ao metal base, o revestimento cerâmico é aplicado normalmente sobre um revestimento base de cobalto-cromo-alumínio-ítrio ou similar e depositado por aspersão térmica, método por plasma de baixa pressão ou por deposição física de vapores por feixe de elétrons, técnicas com a vantagem de produzir revestimentos com qualidade, em que não há variabilidade na aderência do cordão quando expostos à combustão do gás na turbina (Pereira e Benegra, 2011).

O revestimento cerâmico mais usado é o de óxido de zircônio-ítrio. Sua principal desvantagem é a fragilidade, propriedade inerente aos materiais cerâmicos. Se suas propriedades mecânicas puderem ser melhoradas, os revestimentos cerâmicos apresentam boas perspectivas futuras, por que a redução da temperatura de operação e dos gradientes térmicos transitórios dos componentes quentes das turbinas possibilitarão um aumento substancial de sua resistência à fluência e à fadiga (Lopes, 2001).

2.2. Materiais Cerâmicos

A produção de cerâmica é uma das atividades técnicas mais antigas utilizadas pelo homem. Estima-se que logo após a descoberta do fogo, há 25000 anos, mesmo antes de dominar os metais, o homem já utilizava argila endurecida pelo calor para manufaturar artigos cerâmicos primitivos, como substituta à madeira, à pedra trabalhada e utensílios domésticos feitos com frutos ou cascas.

O termo “cerâmica” tem origem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria queimada”. Este termo é usado para designar materiais inorgânicos, obtidos a partir de compostos não metálicos e solidificados por tratamento térmico a altas temperaturas (Callister, 2002).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2015), a definição para materiais cerâmicos é a de materiais constituídos por produtos químicos inorgânicos, exceto os metais e suas ligas, que são obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. A este tratamento damos o nome de queima.

Numa visão ampla, a cerâmica pode ser definida como a arte e ciência da produção e utilização de artigos sólidos compostos essencialmente de materiais inorgânicos e não metálicos. Na maioria das vezes, elas consistem em óxidos, nitretos e carbetos, para os quais as ligações interatômicas são totalmente ou predominantemente iônicas tendo, porém, alguma natureza covalente (Callister, 2002).

As ligações iônicas conferem aos materiais cerâmicos uma estabilidade relativamente alta, pois a magnitude destes tipos de ligações é unidirecional, ou seja, igual em todas as direções ao redor de um íon. Esses materiais também apresentam temperaturas de fusão altas, devido as energias de ligação, consideradas altas, que geralmente variam na faixa entre 600 e 1500 KJ/mol (3 e 8 eV/átomo), além disso, podem ser isolantes térmico e elétrico, possuem elevada dureza a elevadas temperaturas, sendo muito utilizadas como materiais refratários para revestimento interior de fornos (Van Vlack, 2000; Hosford, 2005; Ohring, 1992).

Como consequência das configurações eletrônicas, da natureza da ligação iônica, e devido à existência de planos de deslizamento independentes, as cerâmicas são duras mas muito frágeis, com pouca tenacidade e ductilidade, sendo a ruptura o mecanismo de falha mais comum para a maioria desses materiais (Smith, 1998).

A classe de materiais cerâmicos pode ser subdividida em duas: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. Esta classificação leva em conta, basicamente, fatores de processamento, matéria-prima e área de aplicação.

2.2.1. Cerâmicas Tradicionais

As cerâmicas tradicionais são caracterizadas por envolver processos de transformação que exigem pouco controle dos seus parâmetros operacionais, sem o

comprometimento da qualidade do produto final, utilizando-se quase sempre de matéria-prima natural.

São exemplo de cerâmicas tradicionais a cerâmica vermelha (materiais com coloração avermelhada, tais como tijolos, telhas, utensílios domésticos e adornos), cerâmica ou materiais de revestimento (azulejos, placas ou ladrilhos para piso e pastilhas), cerâmica branca (materiais constituídos por um corpo branco, em geral, recobertos por uma camada vítrea, tais como louça sanitária, louça de mesa, adornos), materiais refratários, abrasivos, vidro, cimento e cal.

As principais matérias-primas empregadas são argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxita, grafita e zirconita.

2.2.2. Cerâmicas Avançadas

No início da década de 70, a busca por materiais de melhor desempenho levou ao surgimento das cerâmicas avançadas. Desde então, uma variedade de novas cerâmicas tem sido desenvolvidas, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias de ponta.

As cerâmicas avançadas são tipicamente materiais tradicionais cujas propriedades foram aprimoradas, ou então materiais sintéticos de alto desempenho recentemente desenvolvidos (Boschi, 1996). Envolvem processamentos rigorosamente controlados de matérias-primas sintéticas de elevada pureza, bem como a incorporação de mecanismos de aumento de tenacidade de onde se obtêm produtos de propriedades controladas, com inúmeras funções: eletrônica, magnética, óptica, química, térmica, mecânica, biológica, nuclear. Tais materiais são empregados em indústrias com alta tecnologia, como a nuclear, a aeroespacial e a eletrônica (Callister, 2002).

Em geral utilizam-se como precursores para cerâmicas avançadas óxidos, nitretos, carbonatos e boratos na forma de pó. Estes óxidos e sais são obtidos por via sintética, de modo a assegurar a pureza, a morfologia e o tamanho de partículas (Ohring, 1992), que serão de grande importância na determinação das propriedades finais do produto.

Estas cerâmicas são utilizadas, principalmente, em processos que exigem materiais com alto ponto de fusão, boa resistência mecânica em altas temperaturas e alta resistência a abrasão. Por isso, possuem inúmeras aplicações tecnológicas como, por exemplo, cadinhos de alta temperatura, encapsuladores de chips, isoladores térmicos de

ônibus espaciais, capacitores, motores cerâmicos, para-raios, umidificadores e materiais para laser (German, 1994).

2.3. Cerâmicas à base de zircônia (ZrO₂)

Zircônia é o típico nome do dióxido de zircônio (ZrO₂), que consiste em um pó branco e cristalino com dureza Mohs 6.5, e índice de refração 2.2. Quando puro, seu ponto de fusão é em torno de 2760°C, e é uma das cerâmicas mais refratárias (Brady *et al.*, 2004). Esses óxidos são encontrados principalmente como minerais, na forma de zircueta e badeleita (ZrO₂) ou como zircão (ZrSiO₄).

Na Engenharia, a zircônia é um material selecionado tanto para estruturas, como para recobrimentos térmicos (Schacht *et al.*, 1998), por causa das seguintes características:

- Elevadas propriedades mecânicas;
- Baixa condutividade térmica;
- Elevada resistência à corrosão;
- Estabilidade em altas temperaturas ;
- Coeficiente de expansão térmico semelhante à do aço.

Sua principal desvantagem é o seu elevado custo e sua baixa resistência ao choque térmico (Wei *et al.*, 1998). A zircônia pura é polimórfica. Ela apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica (estável até 1173°C), tetragonal (até 2370°C) e cúbica, conforme mostrado na Figura 2 com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2680°C.

A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita, onde os átomos de zircônio ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (CFC) (0,0,0) e o oxigênio a posição (1/4,1/4,1/4). As estruturas tetragonal e monoclinica são consideradas distorções da estrutura anterior (Stevens, 1986).

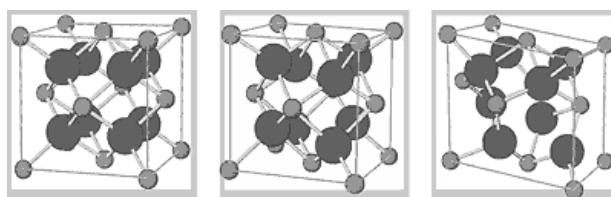


Figura 2. Estrutura cristalina da zircônia. (a) cúbica. (b) tetragonal. (c) monoclinica (Moraes, 2004).

Para aplicação em engenharia é necessário que a zircônia esteja estabilizada ou parcialmente estabilizada. O termo *estabilizada* originalmente referia-se à estabilização parcial da fase cúbica. Sendo assim, a zircônia parcialmente estabilizada contém outras fases. Adições de dopantes são feitas para estabilizar a fase cúbica mantendo precipitados dispersos na forma de partículas de fase tetragonal (Almeida, 2005).

Quando estabilizadas, as cerâmicas à base de zircônia apresentam um mecanismo de aumento da tenacidade por transformação de fase induzida por tensão. Isto significa que quando uma trinca começa a se propagar na estrutura da cerâmica, os cristais tetragonais metaestáveis próximos à ponta da trinca se transformam na fase monoclinica estável, provocando uma expansão volumétrica entre 3 e 5%, a qual induz tensões de compressão que irão se opor ao crescimento e propagação da trinca (Figura 3) (Piconi & Macauro, 1999; Guazatto *et al.*, 2004; Chevalier, 2006). A adição de óxidos como CeO_2 , Y_2O_3 , CaO e MgO à zircônia pura permitem a estabilização da fase tetragonal ou cúbica à temperatura ambiente, dando origem a um material multifásico conhecido como zircônia parcialmente estabilizada.

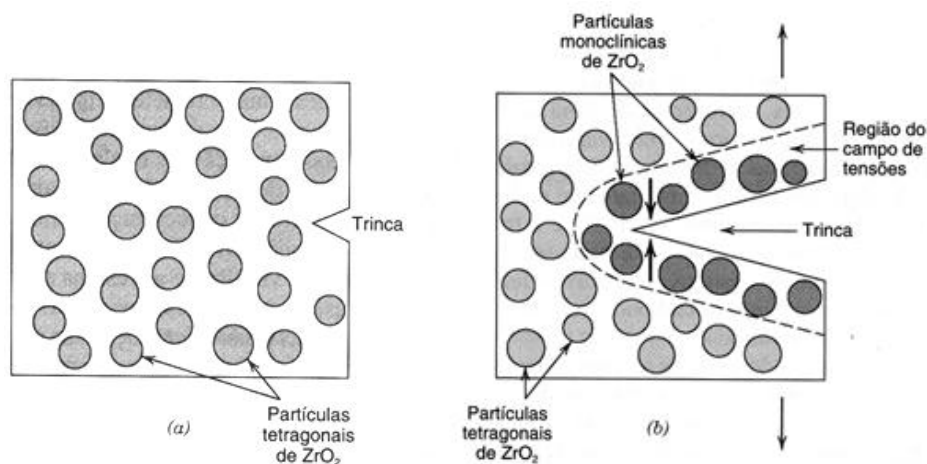


Figura 3. Demonstração esquemática do aumento da tenacidade por transformação. (a) Uma trinca antes da transformação de fases das partículas ZrO_2 . (b) Parada da trinca devido à transformação de fases induzidas pela tensão (Callister, 2007).

2.4. Cerâmicas à base de titânia (TiO_2)

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante da Terra, podendo ser encontrado em diversos minerais, como a ilmenita (FeTiO_3) e o rutilo (TiO_2). É bastante utilizado na indústria aeroespacial, onde formam ligas com outros metais para originar diversos tipos de estruturas. É recomendado por ser conjuntamente forte, resistente e

leve, além da capacidade de suportar altas temperaturas. Devido a essas características também é explorado pelo setor automobilístico (fabricação de conexões) e marinho (turbinas e hélices).

O óxido de titânio (TiO_2), pode ser encontrado em três diferentes estruturas cristalográficas: rutilo, anatase e bruquita, tendo estruturas cristalinas tetragonal, tetragonal e ortorrômbica, respectivamente (Hewer, 2006).

A Figura 4 ilustra a célula unitária dos cristais de TiO_2 nas estruturas rutilo, anatase e bruquita. As estruturas dos cristais diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos (Hewer, 2006).

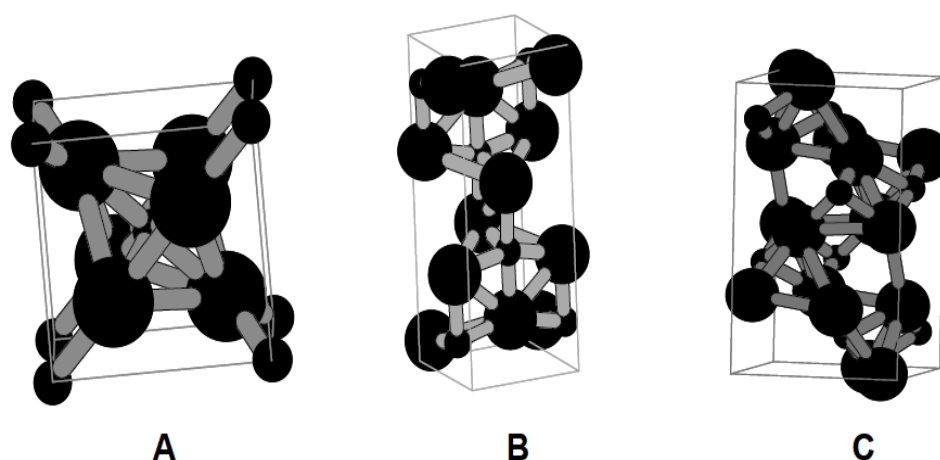


Figura 4. Estruturas cristalinas do TiO_2 : (A) rutilo. (B) anatase. (C) bruquita (Hewer, 2006).

O rutilo é a única fase estável, enquanto a anatase é metaestável, isto é, se converte em rutilo a altas temperaturas, acompanhando o crescimento de grão. Na natureza, o rutilo é a forma mais comumente encontrada e pode ser obtida em laboratório por tratamento térmico das estruturas anatase e bruquita (Barros, 2008).

2.5. Aditivos Cerâmicos

Aditivos cerâmicos são substâncias usadas a fim de melhorar as propriedades físicas e mecânicas desta classe de materiais, bem como, favorecer o processo de sinterização do material (Rêgo, 2012). Nesse sentido, vários óxidos de terras raras vêm sendo estudados para esse fim.

Em seus estudos, Xu *et al* (1998; 2001; 2006) afirmou que elementos de terras raras funcionam como uma série de aditivos eficazes tendo aplicações difundidas na pesquisa atual de materiais cerâmicos avançados.

Elementos de terra rara, tais como cério e ítrio, etc, estão sendo utilizados de forma eficaz em várias aplicações na investigação atual de materiais cerâmicos avançados. Eles podem ser utilizados não apenas como estabilizador do dióxido de zircônio tetragonal, mas, como auxiliar a sinterização da Al_2O_3 , TiB_2 , TiC , SiC , Si_3N_4 , SiAlON e cerâmicas AlN (Kumar, 2007; Zhao, 2010).

2.5.1. Óxido de Lantânio (La_2O_3)

O lantânio é relativamente abundante na crosta terrestre, estimando-se existirem cerca de 18 gramas do elemento por tonelada. Os minérios que contêm lantânio são a monazite, a bastnasite, a alanite e a cerite.

O óxido de lantânio (La_2O_3), Figura 5, é um composto inorgânico contendo o lantânio (terra rara) e o oxigênio, com ponto de fusão de 2315°C e ponto de ebulição de 4200°C , apresentando uma estrutura hexagonal.

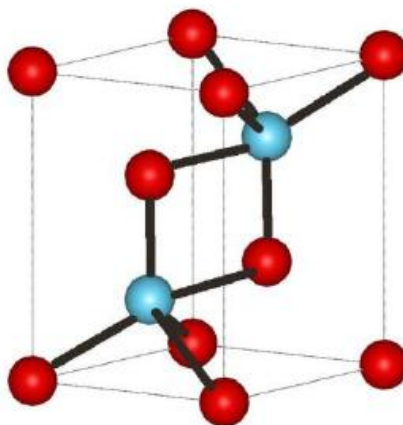


Figura 5. Arranjo atômico de óxido de lantânio, La_2O_3 , as esferas azuis representam átomos de lantânio e vermelhos átomos de oxigênio (Zhao, 2010).

Entre as suas várias aplicações industriais podemos citar a fabricação de vidros óticos, para o qual este óxido confere aumento da densidade, índice de refração, e dureza, e como são materiais refratários, são utilizados em materiais cerâmicos e supercondutores. O La_2O_3 é um componente para a fabricação de materiais piezoelétricos e termoelétricos, também utilizado em telas de raios X de imagem que se intensificam, bem como, cerâmicas dielétricas e condutores (Cao *et al.* 2005; Lima, 2007).

2.6. Compósitos

Um compósito consiste em um material multifásico feito artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou se forma naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta (Callister, 2002).

Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (Callister, 2002).

Os compósitos são classificados quanto ao material da matriz: compósito com matriz polimérica (CMP), compósito com matriz metálica (CMM), e compósito com matriz cerâmica (CMC) (Yeomans, 2008).

Os compósitos de matriz cerâmica (CMC) constituem uma nova geração de compósitos que tendem a melhorar significativamente a tenacidade à fratura das cerâmicas. Consistem em particulados, fibras ou whiskers de um material cerâmico incorporados a uma matriz de um outro material cerâmico (Callister, 2002).

Algumas características dos CMC's consistem em maior resistência a oxidação e a deterioração sob temperaturas elevada, leveza e rigidez, melhor resistência em relação as cerâmicas convencionais e susceptibilidade à fratura frágil (Faria, 2007).

2.7. Processamento

Uma das principais preocupações na aplicação dos materiais cerâmicos inclui o tipo de matéria-prima utilizada e o método de processamento, uma vez que isto irá determinar a qualidade e as propriedades do produto final. Além disso, na maioria dos casos a fragilidade desses materiais impede sua deformação.

2.7.1. Moagem

A moagem é um processo que consiste na homogeneização e na diminuição de particulados cerâmicos, visando o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima, misturar vários materiais de modo mais uniforme, e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização. A mistura mecânica é realizada em equipamentos como moinho de bolas,

britadores de mandíbulas, moinho de martelos, moinho de cilindros, dentre outros. Esses equipamentos atuam aplicando forças trativas, compressivas, cisalhantes e forças de impacto (Ribeiro, 2001; Sousa, 2013).

Dentre os equipamentos mais utilizados, encontra-se o moinho de bolas, composto por esferas moedoras de alumina no interior, capazes de trabalhar por muito tempo sem provocar contaminação da mistura. A quantidade de bolas utilizadas nesse processo depende diretamente do volume ocupado pelo pó e do volume vazio no interior do moinho. Durante o processo, a energia requerida para fragmentar uma determinada porção do material é proporcional às dimensões finais do mesmo. Esta técnica é de grande importância tendo em vista que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabricação, tendo ligação direta com as características finais do produto (Ribeiro, 2001; Sousa, 2013).

2.7.2. Prensagem

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. Este é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional. Além disso, esta etapa do processamento cerâmico é fundamental, uma vez que é nesta que o material adquire a forma e as características estruturais pretendidas para que posteriormente possa ser realizada a queima (Albero, 2001).

Existem três métodos distintos para a prensagem de pós cerâmicos: prensagem uniaxial, prensagem isostática a frio (ou hidrostática) e prensagem a quente (Callister, 2002).

Na prensagem uniaxial de ação simples (Figura 6), a pressão é aplicada pelo punção superior, e este é introduzido na cavidade que contém a massa de pó. Após a compactação, o punção superior é removido, e a extração da peça dá-se pela subida do punção inferior. É um sistema utilizado quando se pretende obter peças de geometria simples e espessura reduzida. Para conseguir peças de grande espessura e geometria

complexa, com uniformidade de compactação, a prensagem deve ser feita nos dois sentidos (dupla ação), ou então deve-se utilizar um molde complexo com múltiplos punções (Albero, 2001).

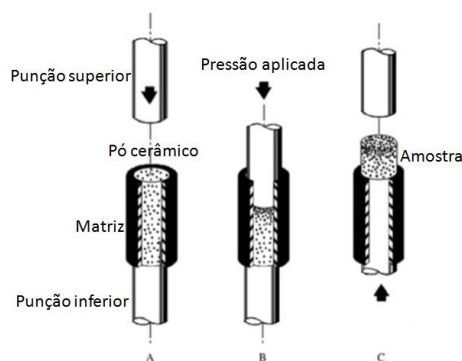


Figura 6. Prensagem uniaxial de materiais cerâmicos.

A prensagem isostática é uma técnica mais cara e requer mais tempo, entretanto, permite produzir peças com formas mais complexas. Neste processo o pó é compactado no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado que age em todas as direções dentro de uma câmara de alta pressão (Sousa, 2013).

A prensagem a quente consiste na sinterização do material cerâmico utilizando-se simultaneamente compressão e tratamento térmico, ou seja, o pó é compactado em uma temperatura elevada. É utilizada para produzir refratários e cerâmicas ligadas covalentemente, que não apresentam boas propriedades apenas com a sinterização. Esta técnica permite peças com forma próxima da final, podendo ser descartado o acabamento. É uma técnica cara, apresenta algumas limitações, além disso, requer mais tempo, já que tanto o molde quanto a matriz devem ser aquecidos e resfriados durante cada ciclo (Askeland, 2013; Sousa, 2013).

2.7.3. Sinterização

A sinterização é uma das etapas mais importantes do processo de obtenção de componentes cerâmicos, pois é através dela que se pode controlar parâmetros microestruturais de extrema importância para o comportamento dos materiais, como tamanho de grão, volume de poros e características de forma como formato dos poros e distribuição e formato de grãos (Callister, 2002).

Este processo consiste na queima e a consolidação de um corpo em forma de partículas de pó. Também pode ser definido como um tratamento térmico para ligar as partículas em uma estrutura sólida coerente via eventos de transporte de matéria que ocorrem em escala atômica. Elevando-se a temperatura, pode ocorrer uma densificação do material pela maior adesão entre as partículas, com consequente aumento da resistência e uma diminuição da energia do sistema (German, 1996).

Durante a sinterização, o pó compactado é aquecido até uma temperatura abaixo do ponto de fusão, na qual a difusão se torna muito rápida. As partículas do pó se ligam e formam pequenos pescoços, que então crescem, reduzindo a área de superfície e provocando a densificação do pó (Ashby e Jones, 2007).

A temperatura de sinterização para a maioria dos materiais é da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão, entretanto, a temperatura necessária para induzir a massa de pó a iniciar a ligação entre as partículas e aumentar a densificação depende de vários fatores, como: a densidade a verde, a distribuição e o tamanho de partícula, a composição química dos componentes, incluindo aditivos, a pressão de processamento, a atmosfera de sinterização, o tempo e a taxa de aquecimento (Silva, 2000).

Existem duas técnicas básicas de sinterização: a sinterização em fase sólida e a sinterização em fase líquida. A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas. Esta diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece (Silva, 1998).

A sinterização em fase líquida acontece na presença de um líquido que é resultante da fusão de um dos componentes do sistema ou do resultado de uma reação entre pelo menos dois componentes desse sistema. A ocorrência deste líquido tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. Esse tipo de sinterização é mais rápido pois a presença de uma segunda fase pode acelerar o transporte de massa porque pode transportar muito mais material em muito menos tempo. O líquido molha a fase sólida e penetra nos contatos entre as partículas rearranjando as partículas, contribuindo para a densificação do corpo que está sinterizando. Este tipo de sinterização é comum na cerâmica tradicional (Silva, 1998; Suzuki e Matsubara, 1999).

Na sinterização em fase sólida, a composição e a temperatura de queima não levam à formação de líquido, sendo toda a densificação atingida por mecanismos de difusão. A força motriz para a sinterização é a redução da energia total do sistema de partículas com a diminuição da área superficial total, que ocorre com o aumento do tamanho de grão; a eliminação da interface sólido/vapor; através da criação de contatos entre grãos; a formação de contornos de grão, a redução do volume e tamanho de poros (Silva, 2000). Segundo a literatura, a condição para que a sinterização ocorra, é que a energia no contorno de grão seja menor que duas vezes a energia da superfície sólida ou vapor, o que implica que o ângulo entre os grãos seja menor que 180° (Barsoum, 1997).

O processo de densificação de um material monofásico, sem formação de fase líquida, se dá pela diminuição da sua energia, através da redução de sua área superficial, com a criação do contato entre as partículas, chamado de pescoço (Figura 7). Uma vez que o transporte ocorre por difusão, átomos que compõem as partículas migram para a região de contato e o pescoço se forma crescendo com o tempo, dependendo da temperatura. A criação destes pescoços entre as partículas torna a estrutura interconectada e mais rígida. A tendência é que toda a superfície interna da peça desapareça e ela se torne completamente densa. Isto de fato ocorre, se as temperaturas forem elevadas e se o tempo de permanência nesta temperatura for suficientemente longo (Randall, 1991).

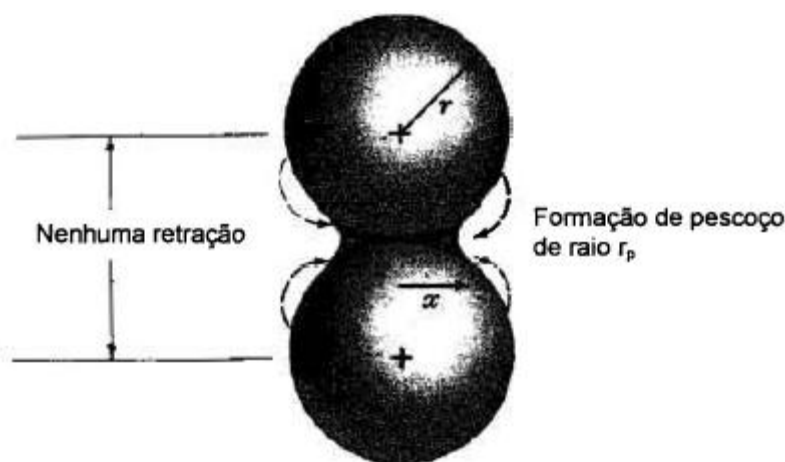


Figura 7. Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas (Silva, 2000).

O processo de sinterização pode ser dividido em três estágios: inicial, intermediário e final, como mostra a Figura 8. Estes estágios representam a evolução

geométrica envolvida na transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente. A Tabela 1 mostra resumidamente as principais implicações e fenômenos de cada estágio.

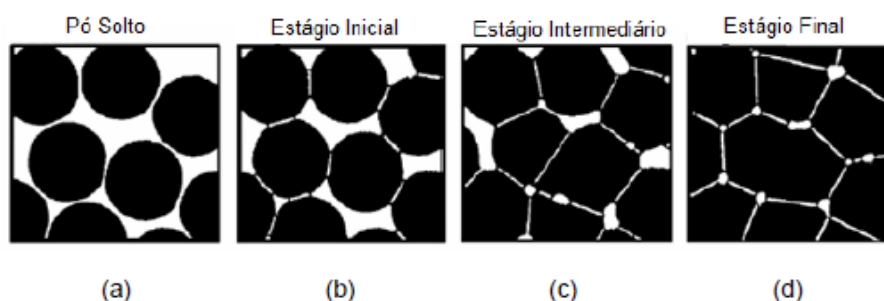


Figura 8. Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão. (b) Estágio inicial. (c) Estágio intermediário (d) Estágio final (adaptada) (Seeber, 2008).

Tabela 1. Estágios da sinterização do estado sólido (Tonello, 2009).

Estágio	Microscopia	Densidade Relativa	Crescimento de grãos
Inicial	Crescimento do pescoço	$\leq 65\%$	Mínimo
Intermediário	Densificação, formação de porosidade aberta e arredondamento de poros	$\sim 65\%$ a 90%	Aumento no tamanho de grãos e poros
Final	Fechamento de poros e final da densificação	$> 90\%$	Crescimento de grãos e poros

Durante o estágio inicial, as partículas do pó entram em contato iniciando-se a formação de continuidade de matéria (denominado de pescoço) e o rápido crescimento destes. Este é sucedido por uma pequena aproximação dos centros das partículas, caracterizando uma pequena retração de volume, e ocorre durante o aquecimento do material, mantendo as dimensões iniciais das partículas (Seeber, 2008).

O estágio secundário é caracterizado pela densificação e crescimento de grãos do material. O crescimento do pescoço, formado no estágio inicial, perde a sua identidade e

a estrutura dos poros ao redor passa a ser importante. A ocorrência de uma gradativa redução nos raios de curvatura dos poros faz com que muitos deles acabem entrando em contato e formem uma “rede” de poros interconectados ao longo do volume da peça. Assim, devido ao fato de ocorrer um aumento dos pescoços e uma redução no volume de poros, esta etapa é caracterizada como a que produz a maior retração no volume do material sinterizado (Seeber, 2008).

O estágio final de sinterização é um processo lento e caracterizado pelo isolamento dos poros, que tornam-se fechados e esféricos, perdendo a sua forma irregular. Nesta etapa os poros apresentam uma pequena densificação e o crescimento de grão é evidente. A porosidade total é inferior a 10%. Para uma fração volumétrica de poros equivalentes, compactos com menores tamanhos de poros terão uma maior curvatura e uma menor distância média para a difusão entre os poros e o contorno de grão, tendendo assim, a se densificar mais rápido (Seeber, 2008).

Os mecanismos que podem levar a densificação são: difusão de contorno de grão e difusão de volume, que levam ao crescimento e mudança no formato do poro (Barsoum, 1997).

O processo de densificação, pela redução do volume de poros presentes no material é acompanhado do efeito de crescimento de grãos, principalmente nas etapas finais do processo de sinterização. Este crescimento de grão é resultante do processo de difusão de material de grãos menores para grãos maiores e podem resultar em prejuízos visto que microestruturas grosseiras são consideradas indesejadas em inúmeras situações. Desta forma, no processo de sinterização deve-se controlar tanto o processo de densificação como o de crescimento dos grãos. Um caso extremo de favorecimento do crescimento de grãos é observado em materiais que apresentam crescimento exagerado de grãos, que corresponde à situação em que apenas determinados grãos que constituem a microestrutura crescem, com consequente eliminação de grãos menores. O efeito deste fenômeno é a obtenção de microestruturas com baixa uniformidade em seus parâmetros microestruturais, o que deve provocar também a baixa eficiência do material (Randall, 1991).

2.8. Microestrutura das cerâmicas

A microestrutura de um material é constituída pelas fases presentes e pelos defeitos cristalinos existentes no mesmo (Padilha, 1998). Ela influencia diretamente no

comportamento e nas propriedades mecânicas dos materiais, e se desenvolve em função da técnica de produção, das características da matéria-prima, da cinética das mudanças de fases, do crescimento dos grãos, das condições de sinterização, dentre outros fatores, podendo ser observada com o auxílio de microscópios ópticos, microscópios eletrônicos de varredura ou microscópios eletrônicos de transmissão (Kingery, 1960).

A maioria das cerâmicas de engenharia é uma mistura de microestruturas policristalinas. Nas cerâmicas policristalinas, obtidas por sinterização em estado sólido, são formadas microestruturas composta por grãos, poros, contornos de grãos, microfissuras, partículas e fases secundárias. As características microestruturais de uma cerâmica policristalina estão ilustradas na Figura 9.

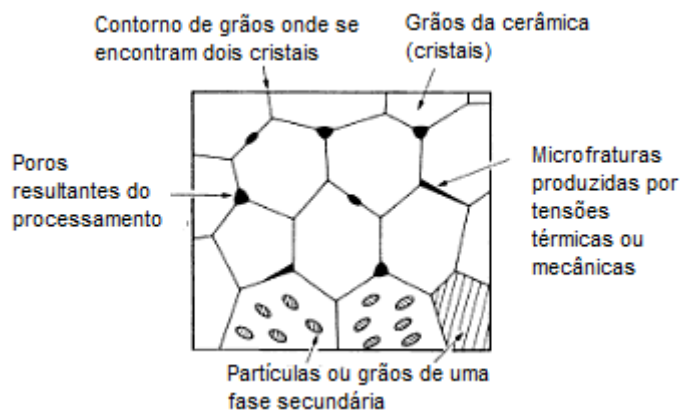


Figura 9. Características microestruturais de uma cerâmica policristalina (Ashby e Jones, 2009)

Segundo Ashby e Jones (2009), as microestruturas das cerâmicas policristalinas são muito parecidas com a dos metais. Cada grão é um cristal mais ou menos perfeito e que se encontra com os seus vizinhos. A estrutura dos contornos dos grãos cerâmicos é, obviamente, mais complicada que a dos metais. Os íons com o mesmo sinal devem ser evitados e suas valências devem ser compatíveis, da mesma forma o que ocorre no interior dos grãos.

Os pontos mais importantes a serem observados na microestrutura das cerâmicas são: porosidade, tamanho de grão e fases presentes.

A falha dos materiais cerâmicos ocorre fundamentalmente a partir de defeitos na estrutura, sendo que as principais fontes de fratura em cerâmicas policristalinas são fendas superficiais (originadas durante o acabamento superficial), poros, inclusões e grãos grandes gerados no processamento. Esses elementos funcionam como

concentradores de tensão e são responsáveis pela redução da resistência em relação ao valor teoricamente previsto (Smith, 1998).

Os poros, ou espaços vazios entre as partículas, provocam influência negativa tanto sobre o comportamento elástico como sobre a resistência mecânica, pois além de funcionarem como fontes de trincas, agem como concentradores de tensão, reduzindo a área de seção reta ocupada pela fase sólida na qual a carga é aplicada, influenciando diretamente no módulo de elasticidade e na resistência e tenacidade à fratura das amostras sinterizadas (Callister, 2002).

Além dos poros, outro fator prejudicial à resistência dos cerâmicos são as fissuras. Apesar de quase sempre estarem presentes nas cerâmicas, elas são mais difíceis de serem vistas. Os processamentos cerâmicos desenvolvidos recentemente buscam reduzir a quantidade de poros e fissuras com o objetivo de obter peças com resistências à tração tão elevadas quanto a dos aços (Ashby e Jones, 2009).

O tamanho de grão também pode afetar as propriedades desses materiais, pois normalmente, cerâmicas formadas com grãos policristalinos finos são mecanicamente mais fortes que aquelas formadas por grãos grosseiros (Pukasiewicz, 2001).

Deste modo, a resistência dos materiais cerâmicos policristalinos é determinada por diversos fatores, dentre eles os principais são composição química, a microestrutura e as condições de superfície, assim como o ambiente, o tipo e o modo como a tensão é aplicada (Smith, 1998).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos corpos de prova

3.1.1. Óxidos utilizados

Para a produção dos compósitos cerâmicos foram utilizados três óxidos: dióxido de zircônio (ZrO_2), dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de lantânio (La_2O_3).

A massa dos pós cerâmicos foi medida em uma balança analítica com quatro casas decimais (MARCONI Modelo: FA2014N). O TiO_2 e o La_2O_3 foram adicionados ao ZrO_2 , dando origem à doze composições, obtidas a partir da variação do teor de TiO_2 (5%, 10%, 15% e 20%) e da variação do teor de La_2O_3 (5%, 7% e 10%), conforme as proporções da Tabela 2.

Tabela 2. Composição química dos compósitos produzidos (% em massa).

Composição	ZrO_2	TiO_2	La_2O_3
C1	90,0	5,0	5,0
C2	88,0	5,0	7,0
C3	85,0	5,0	10,0
C4	85,0	10,0	5,0
C5	83,0	10,0	7,0
C6	80,0	10,0	10,0
C7	80,0	15,0	5,0
C8	78,0	15,0	7,0
C9	75,0	15,0	10,0
C10	75,0	20,0	5,0
C11	73,0	20,0	7,0
C12	73,0	20,0	10,0

3.2 Processamento dos compósitos cerâmicos

3.2.1. Moagem em moinho de bolas

As composições formadas a partir da mistura dos óxidos foram homogeneizadas em um moinho de bolas de baixa energia, durante 24h, a fim de promover a diminuição do tamanho de partículas, melhorar a velocidade de reação dos pós utilizados e promover uma maior densificação do material.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o moinho de bolas do Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE, Figura 10, com volume útil de 1964,44 cm^3 , utilizando 31 bolas de alumina com densidade teórica de 3,96g/ cm^3 .



Figura 10. Moinho de bolas.

A quantidade de bolas necessária para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho (Ribeiro, 2001). No entanto, considerando os vazios existentes entre as bolas, temos cerca de aproximadamente 60% o volume real aplicado. Para esse cálculo podemos utilizar a Equação 1:

$$P = V * d_b * p * 0,60 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

P = quantidade de bolas (g);

V = volume útil do moinho (cm³);

d_b = peso específico das bolas (g/cm³)

p = taxa de ocupação aparente das bolas (0,50 a 0,55);

Sabendo que uma taxa de ocupação ideal está na faixa de 20% a 25% do volume útil do moinho (Ribeiro, 2001), foi possível determinar a quantidade de bolas necessárias para garantir um maior contato entre as partículas dos óxidos, no moinho utilizado.

3.2.2. Conformação dos pós

Após a moagem, as misturas dos óxidos de cada composição foram depositados em uma matriz metálica cilíndrica classe AISI D6 (nome comercial, VC 131) (austenitizado, temperado e revenido) resistente à abrasão com 30 mm de diâmetro, conforme mostrado na Figura 11. Posteriormente, estes foram compactados uniaxialmente em uma prensa hidráulica (SCHIWING SIWA, ART6500089 modelo),

sob pressão de 10ton/cm^2 durante 10min a fim de promover a estabilização da carga. Utilizou-se o etilenoglicol como desmoldante, para que não houvesse a adesão do pó às paredes do molde e consequentemente a quebra das pastilhas.

Para cada composição foram produzidas 8 pastilhas de aproximadamente 3mm de espessura.



Figura 11. Matriz metálica.

3.2.3. Sinterização

Após a compactação, as pastilhas conformadas na matriz foram submetidas ao processo de sinterização em fase sólida à temperatura de 1385°C durante 24h. A sinterização foi realizada em atmosfera ambiente em cadinhos de alumina de alta pureza, com o uso de um forno tipo mufla de alta temperatura (modelo Jung 0614), com taxa de elevação de temperatura constante ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e resfriamento até a temperatura ambiente.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Análise de tamanho de partícula (ATP)

A distribuição do tamanho de partícula influi de maneira significativa em várias etapas de produção (transporte, compactação, sinterização, etc.) e na microestrutura do material, afetando a resistência mecânica, a densidade e as propriedades térmicas e elétricas dos produtos acabados. Portanto, a sua determinação é uma etapa crítica em todos os processos que de alguma maneira envolvam materiais na forma de pós. Caso

realizada incorretamente podem ser geradas perdas econômicas decorrentes de produtos de baixa qualidade e de altas taxas de rejeição (Jillavenkatesa *et al.*, 2001).

No desenvolvimento deste trabalho, avaliamos o efeito da moagem sobre o tamanho de partículas através da análise granulométrica das amostras após 24h de moagem. Para isso, foi utilizado um medidor de tamanho de partículas (granulômetro a laser) modelo MASTERSIZE 2000 MU, da MALVERN INSTRUMENTS do Laboratório de Tecnologia e Processamento Mineral (LTM) da UFPE, utilizando a técnica de espalhamento a laser. Foram realizadas medidas em amostras com massa de aproximadamente 1g, utilizando o acessório via úmido, modelo Hidro 2000 MU, com índice de obscuridade igual a 10%. A partir das curvas de distribuição granulométrica foi obtido o parâmetro D_{50} que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio de partícula (D_m).

A técnica de espalhamento a laser se baseia no princípio de que o ângulo de difração é inversamente proporcional à dimensão da partícula e um laser He-Ne produz um feixe de luz monocromática com comprimento de onda $\lambda = 0,63\mu\text{m}$ via úmida a fim de observar a eficácia do processo utilizado.

Nesta técnica, as partículas são dispersas num fluído em movimento. As partículas de pó causam descontinuidades no fluxo do fluído, que são detectadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho de partícula. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) (Hildebrand, 1999) formando um invólucro tridimensional de luz. O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz e pelo tamanho e formato da partícula. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos (Allen, 1997).

3.3.2. Análise por difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das técnicas mais empregadas na caracterização estrutural de materiais cristalinos. Ela consiste em direcionar um feixe de raios X sobre um material cristalino, de modo que uma fração desse feixe é dispersada em todas as direções pelos átomos que se encontram na trajetória. O feixe pode sofrer

difração como resultado de sua interação com uma série de planos atômicos paralelos, de acordo com a lei de Bragg (Silva, 2014).

A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda dos raios X (λ) e o espaçamento interatômico (d) ao ângulo do feixe (θ) a ser difratado (Figura 12), através da Equação 2 (Callister, 2002):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Equação 2

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação incidente

n = número inteiro (ordem de difração)

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina

θ = ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

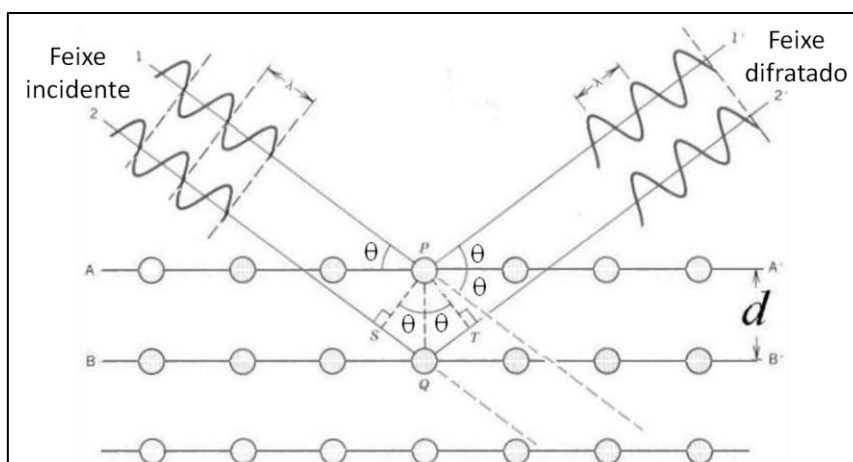


Figura 12. Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B') (Callister, 2002).

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital) (Silva, 2014).

Utilizando a difratometria de raios X, foi determinada a estrutura e os parâmetros de rede dos óxidos precursores, antes de serem misturados. Por esta técnica, também foram analisadas as pastilhas cerâmicas pós-sinterização. Para a realização dos

ensaios, utilizou-se um difratômetro Siemens 5000 com radiação de Cu-K α e comprimento de onda $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, num ângulo de varredura de $10 < 2\theta < 80^\circ$ com tempo de exposição de 1,0 seg.

3.3.3. Densidade

Cada substância pura tem uma densidade própria, que a identifica e a diferencia de outras substâncias. Essa propriedade específica é conhecida como densidade absoluta, e é expressa pela razão entre a massa e o volume de um corpo. A densidade relativa de um material é a relação entre a sua densidade absoluta e a densidade absoluta de uma substância estabelecida como padrão (usualmente a água) (Mazali, 2010).

A densidade de um sólido é função da temperatura e, principalmente, da natureza da sua estrutura cristalina, haja vista, que os diferentes polimorfos de um composto exibem diferentes densidades (Mazali, 2010).

Existe uma forma bem simples de determinar o volume de sólidos irregulares que é o Princípio de Arquimedes, chamado assim porque foi descoberto no século III a.C. por esse matemático grego. Ele descobriu que o volume de água deslocado por um sólido irregular é exatamente igual ao volume do próprio sólido. Desta forma, a densidade é determinada pela razão entre a massa das partículas sólidas contidas em uma amostra e o respectivo volume total, excluindo-se o volume ocupado pelo ar que preenche os poros dos agregados de partículas (Gomes, 1986; Dana, 1978).

Utilizando esse princípio, as pastilhas sinterizadas tiveram sua densidade determinada utilizando um picnômetro de 50 ml com água destilada e uma balança de precisão de quatro casas decimais. A temperatura ambiente foi controlada em 22 °C. O picnômetro é um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o seu volume seja invariável. Ele possui uma abertura suficientemente larga e tampa muito bem esmerilhada, provida de um orifício capilar longitudinal.

Inicialmente foi medida a massa do picnômetro vazio com sua rolha (a). Logo depois a amostra foi introduzida no frasco e foi realizada uma segunda aferição de massa (b). Posteriormente, mediu-se a massa do picnômetro com seu volume ocupado pela água destilada e pela amostra (c). A última medição foi realizada depois de esvaziar o frasco e enchê-lo novamente somente com água destilada (d) (Barros, 2003).

A partir desses dados, determinou-se a densidade das partículas sólidas (D) através das equações:

$$D = \frac{(b - a)}{b - a - c + d}$$

Equação 3

$$D_{\text{corrigida}} = \frac{(b - a)}{b - a - c + d} D$$

Equação 4

3.3.4. Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica é uma técnica de caracterização microestrutural de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa, permitindo a análise de grandes áreas da superfície em curto espaço de tempo. O equipamento utilizado é o microscópio óptico, um instrumento de ampliação que permite a observação de imagens com aproximação que pode variar de dezenas de vezes até o máximo de 2000 vezes. Ele é composto basicamente de um conjunto de duas lentes, a ocular, que fica próximo ao olho do observador, e a objetiva, que fica perto do objeto que será examinado (Khan, 2001).

Normalmente a superfície da amostra a ser observada deve ser lixada e polida até atingir um acabamento espelhado (Callister, 2002).

Dessa forma, as pastilhas sinterizadas foram lixadas com lixas de granulometria #220, #400, #600 e #1000 a fim de obter as condições necessárias para serem observadas no microscópio óptico. Posteriormente, a superfície das pastilhas foi analisada utilizando um microscópio óptico Olympus, modelo BX51M.

3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1nm (Nagatani *et al.* 1987). Ele utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (Dedavid *et al.*, 1987).

Apesar do mecanismo para obtenção da imagem ser complexo, a imagem resultante é de fácil interpretação. Uma importante característica desse equipamento é a

aparência tridimensional da imagem das amostras que é possível devido à elevada profundidade de foco, complementando a informação dada pela imagem óptica. Outro fator que contribui para o vasto uso dessa técnica é a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química (Callister, 2002; Dedavid, 2007).

No MEV, a superfície da amostra pode ou não estar polida e atacada quimicamente, porém ela deve ser condutora de eletricidade. Nas cerâmicas não condutoras é necessária a aplicação de um revestimento metálico fino na superfície desses materiais para que o ensaio possa ser realizado (Skoog, 2009).

A microscopia eletrônica de varredura, neste trabalho, teve como objetivo analisar as características dos grãos (formato, tamanho e contorno de grãos) e a efetividade dos parâmetros de sinterização nas diferentes porcentagens de TiO_2 e La_2O_3 . Dessa forma, a técnica foi utilizada para estudar as microestruturas das cerâmicas sinterizadas empregando elétrons secundários em superfícies lixadas, utilizando um MEV de bancada, modelo TM300 - HITACHI. As amostras foram lixadas com lixas de granulometria #200, #400, #600, #1000 e metalizadas com fina camada de carbono.

3.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica não destrutiva e revela-se uma poderosa ferramenta para interpretação e caracterização microestrutural. O equipamento utilizado consiste em um detector de raios X adaptado ao MEV, que identifica os raios X emitidos pelos elementos químicos da amostra devido à atuação do feixe de elétrons sobre a mesma, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente da amostra analisada (Dedavid, 2007).

Esta análise foi realizada com o mesmo microscópio eletrônico de varredura utilizado para estudar as microestruturas das cerâmicas sinterizadas, e teve como objetivo obter a composição química das fases de interesse.

3.3.7. Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers foi desenvolvido por Smith e Sandland em 1925, e consiste em forçar a aplicação de um penetrador, de dimensões conhecidas, a partir de uma carga pré-estabelecida, sobre a superfície da peça a ensaiar.

A base de seus cálculos é a resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma

carga de até 1kgf, conforme esquema da Figura 13. A carga é aplicada levemente na superfície plana da amostra, por meio de um pistão movido por uma alavanca e é mantida durante alguns segundos, depois é retirada e o microscópio é movido manualmente até que focalize a impressão. Esse valor é representado pelo quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado. Essa medida de área é obtida através das diagonais (d_1 e d_2) formada pelos vértices opostos da base da pirâmide por meio de um microscópio acoplado (Santos, 2011).

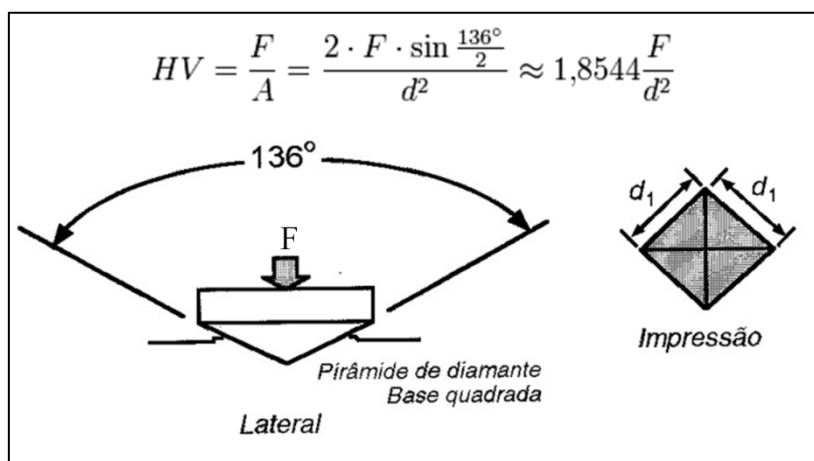


Figura 13. Esquema do penetrador Vickers e cálculo de dureza em HV.

A microdureza Vickers das amostras sinterizadas foi realizada utilizando um microdurômetro modelo HVS-5 nº 0021, com carga de 1 kg, durante 10 segundos, com lente de 10x de aumento. Foram feitas dez indentações, descartando as duas mais discrepantes. A microdureza foi obtida pela média das oito medições restantes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos pós

4.1.1. Difração de raios X (DRX)

Através da análise de difração de raios X obteve-se os espectros de difração apresentados na Figura 14, onde é possível visualizar os picos de difração característicos para cada uma das matérias-primas utilizadas na formação do compósito $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$.

Os espectros de difração do ZrO_2 , ilustrados na Figura 14 revelam a presença da estrutura monoclinica no dióxido de zircônio, de acordo com o JCPDS (2000), uma vez que esta é a fase estável do ZrO_2 à temperatura ambiente.

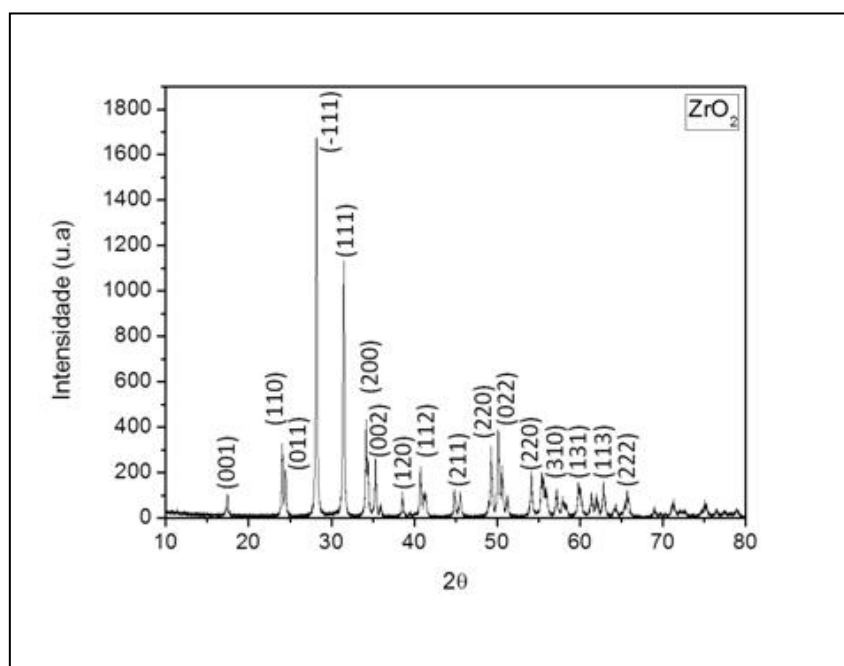


Figura 14. Espectros de difração do ZrO_2 .

A Figura 15 apresenta os espectros de difração referente à amostra de dióxido de titânio utilizada, tendo seus picos característicos da fase rutilo (110), (112), (220), (200), anatase (020), (101), (103), e bruquita (004), (201), (211), (204), (301) indexados de acordo com a literatura (Callister, 2002; Li, 1994). O maior sinal de intensidade corresponde ao rutilo com $2\theta = 28,17^\circ$ correspondendo ao plano (110).

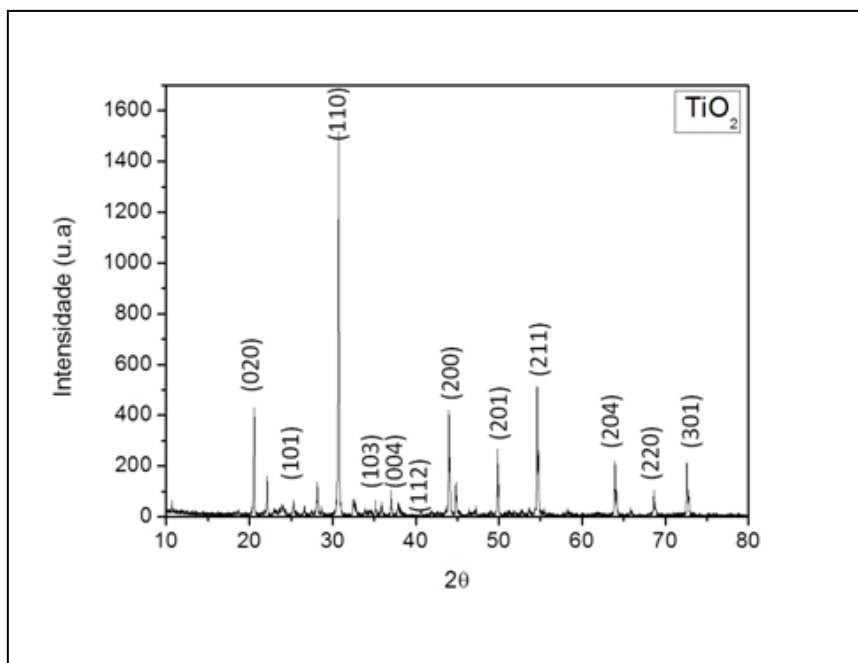


Figura 15. Difratoograma do TiO_2 .

Na Figura 16 nota-se a presença dos picos bem definidos referentes à amostra de La_2O_3 , de acordo com a literatura (Thyssen, 2012) e o JCPDS (2000).

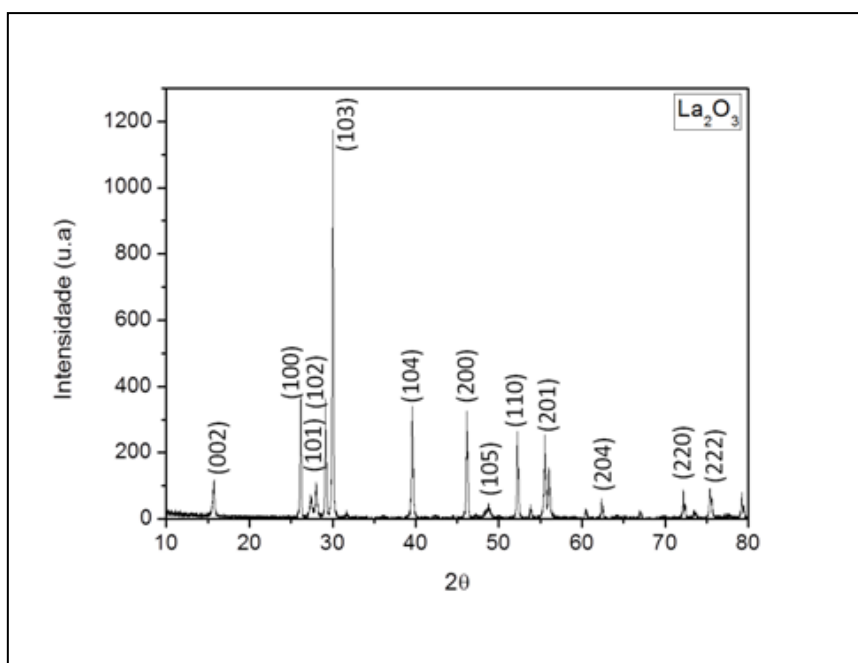


Figura 16. Difratoograma do La_2O_3 .

4.1.2. Análise de tamanho de partícula (ATP)

As amostras das composições após a moagem tiveram o tamanho de partícula determinado, a fim de avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho das mesmas. A

análise foi feita a partir das curvas de distribuição granulométrica obtidas durante o ensaio, como pode ser visualizado da Figura 17 a Figura 28 , das quais foi possível extrair o parâmetro D50, que corresponde à mediana da distribuição em micrometros (μm).

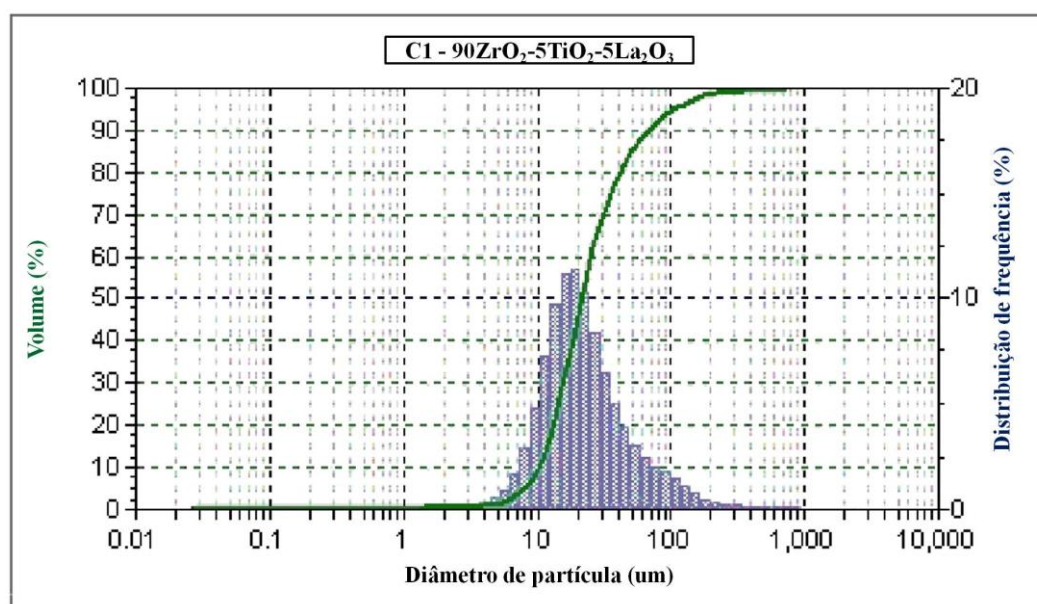


Figura 17. Curva de distribuição granulométrica. Composição C1.

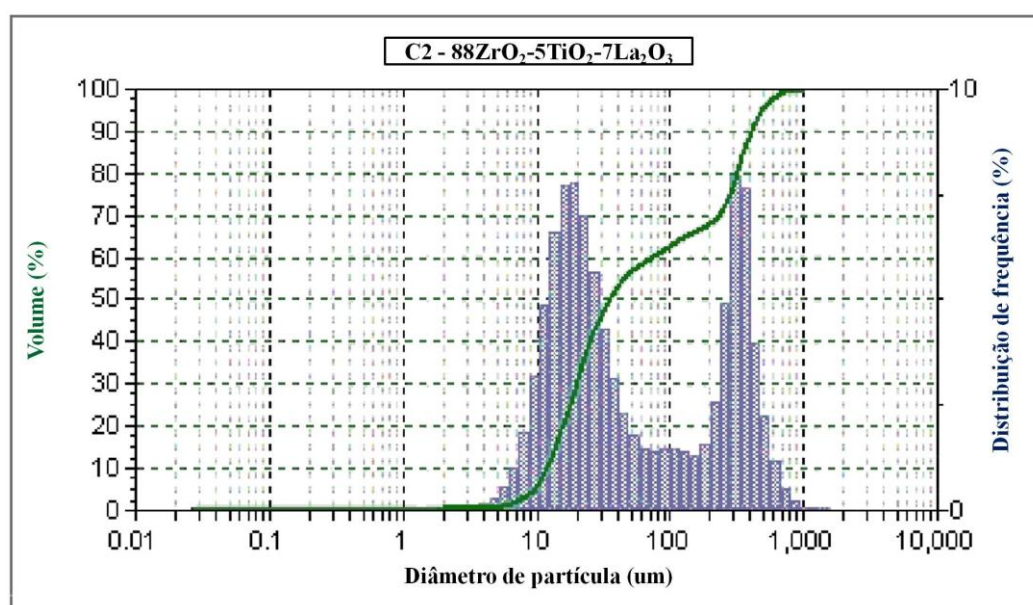


Figura 18. Curva de distribuição granulométrica. Composição C2.

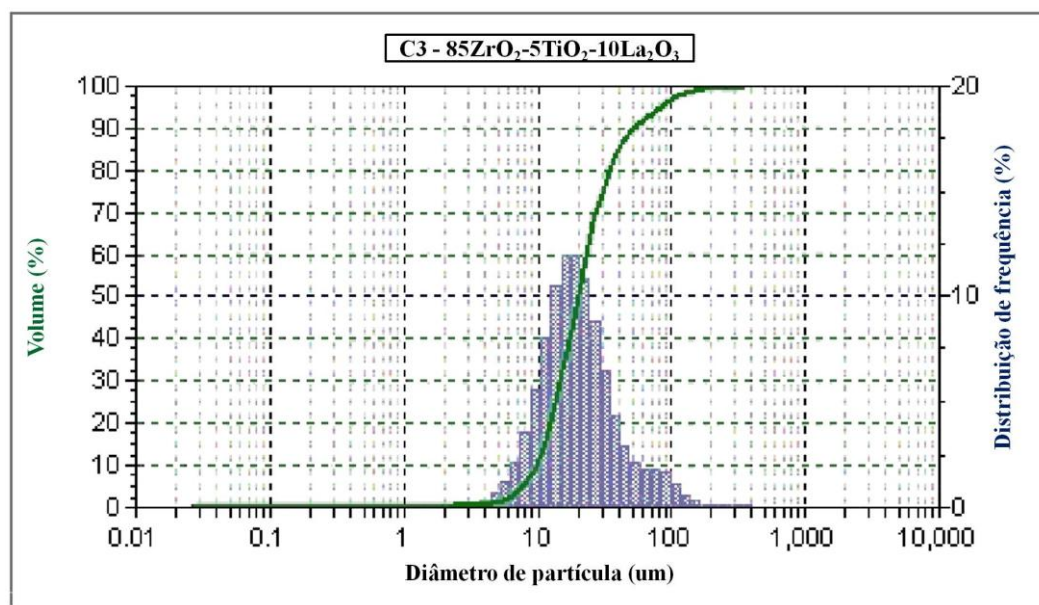


Figura 19. Curva de distribuição granulométrica. Composição C3.

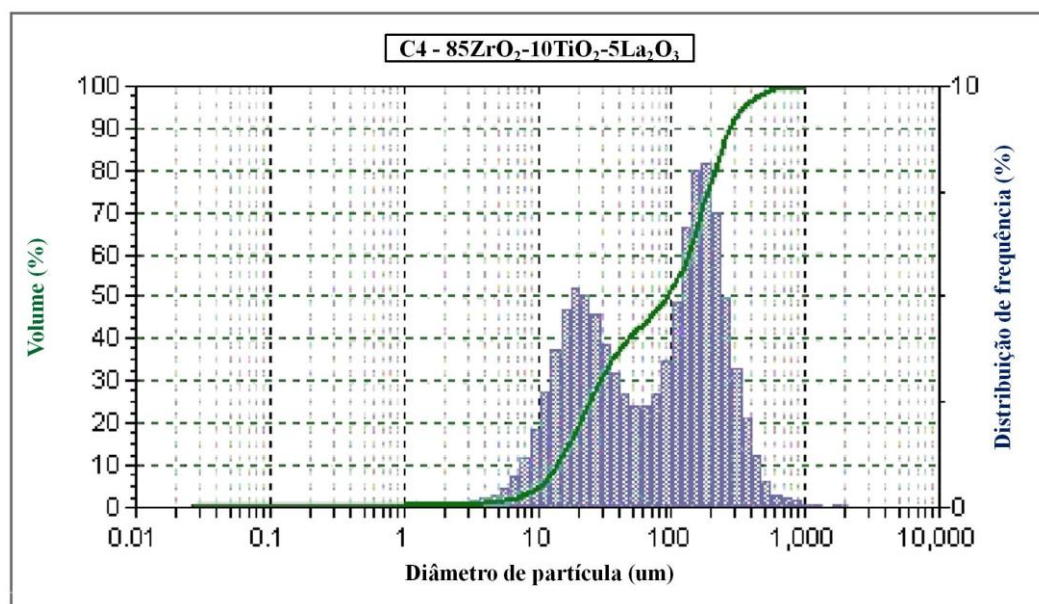


Figura 20. Curva de distribuição granulométrica. Composição C4.

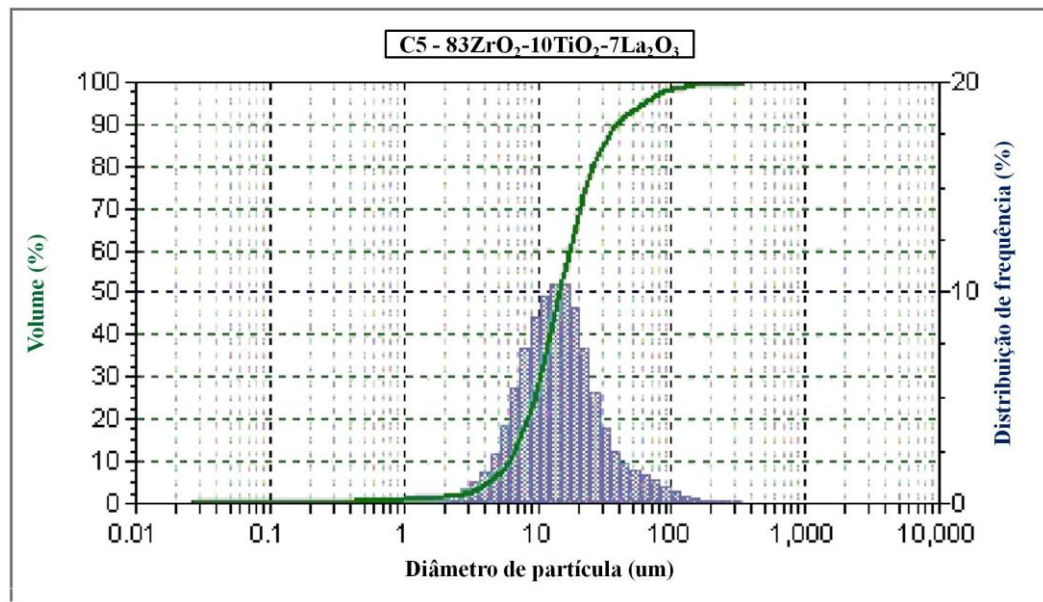


Figura 21. Curva de distribuição granulométrica. Composição C5.

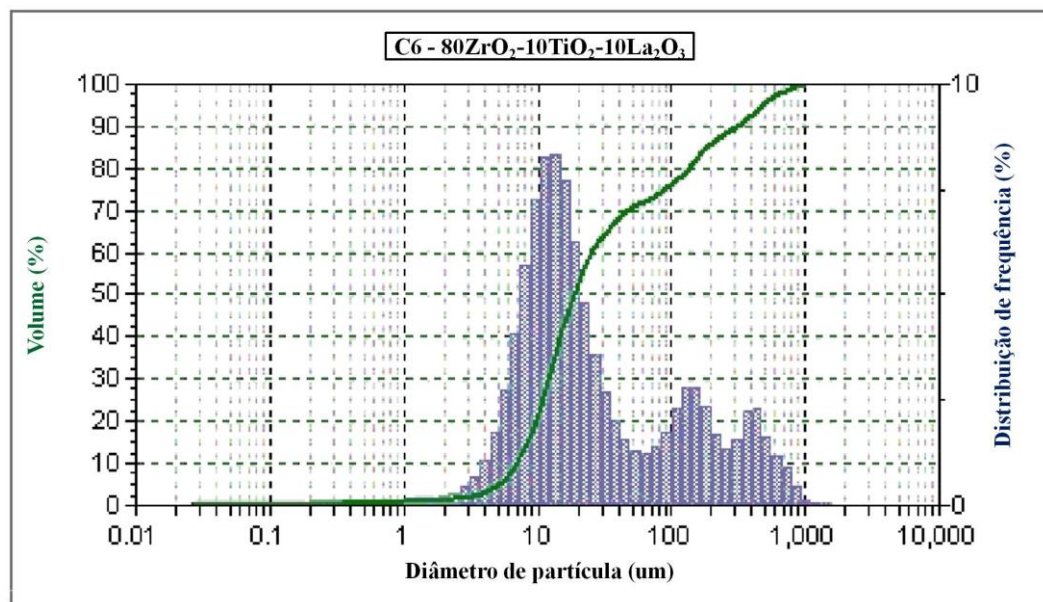


Figura 22. Curva de distribuição granulométrica. Composição C6.

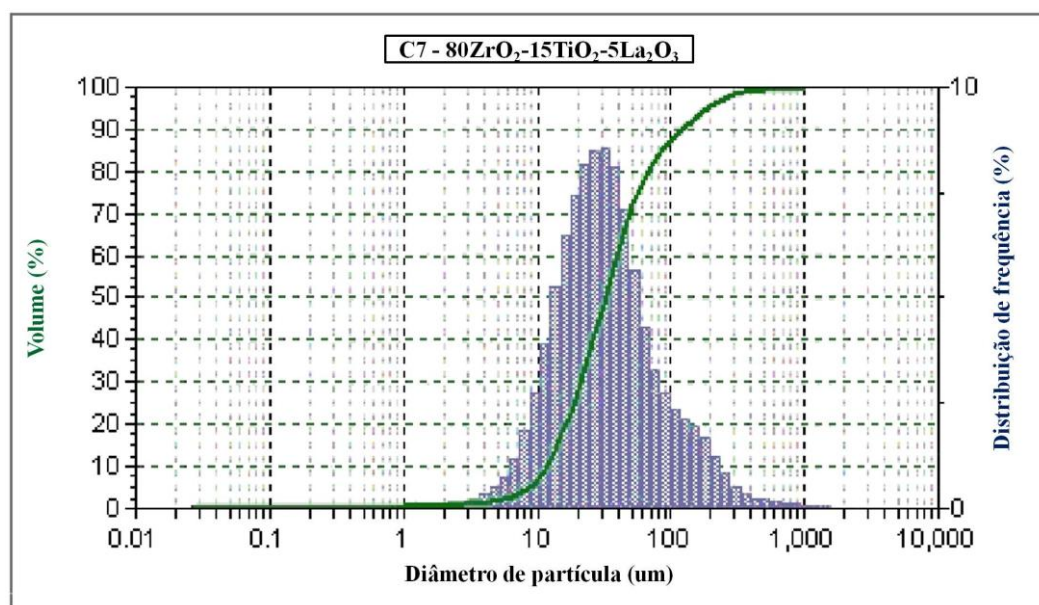


Figura 23. Curva de distribuição granulométrica. Composição C7.

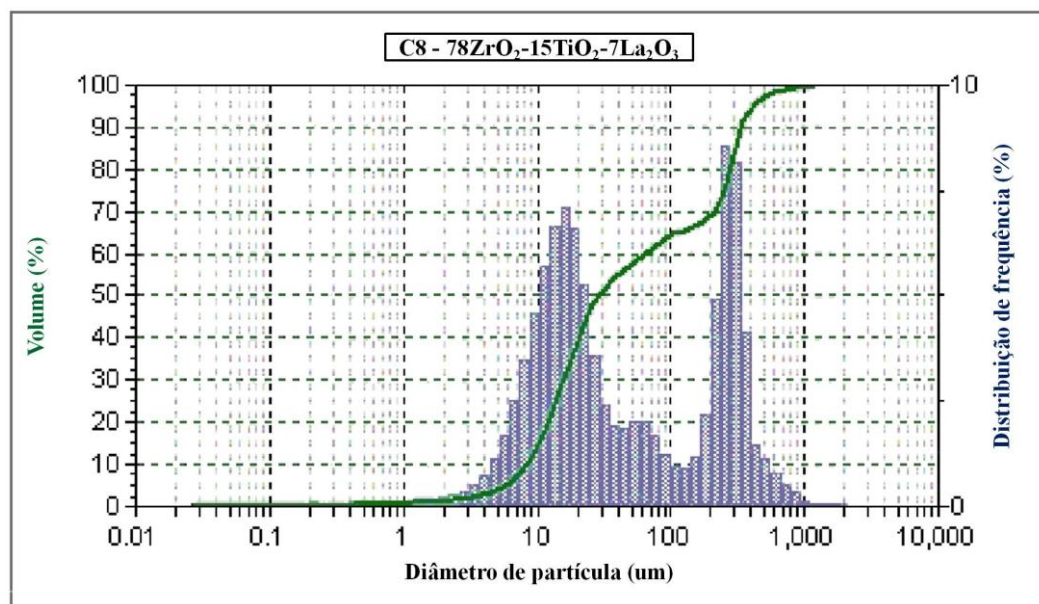


Figura 24. Curva de distribuição granulométrica. Composição C8.

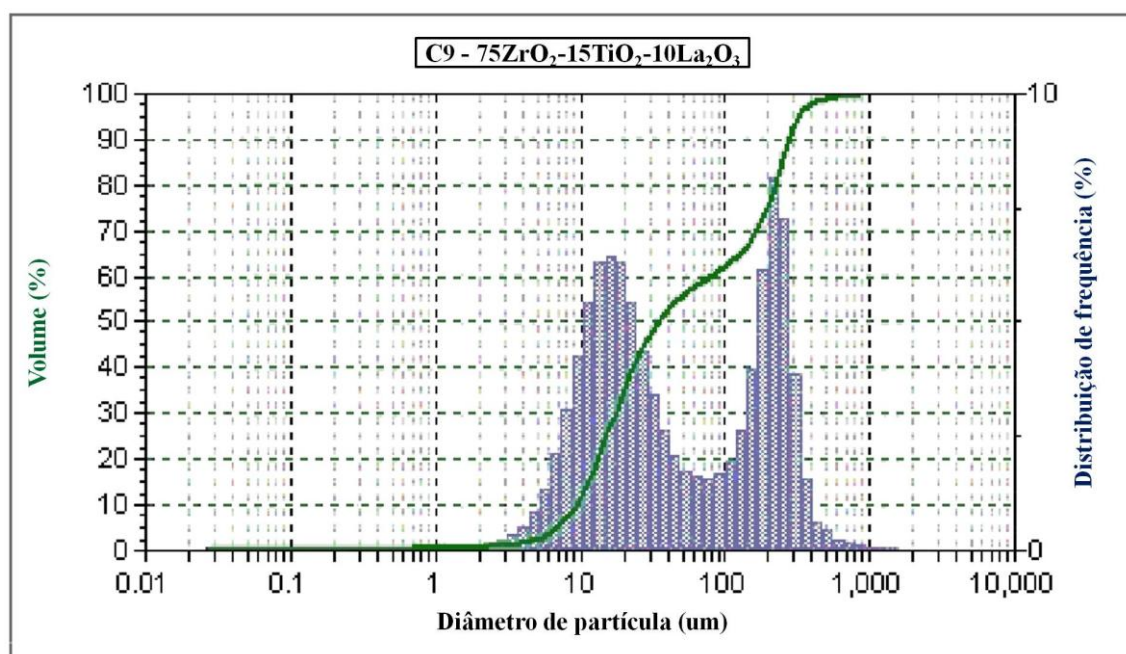


Figura 25. Curva de distribuição granulométrica. Composição C9.

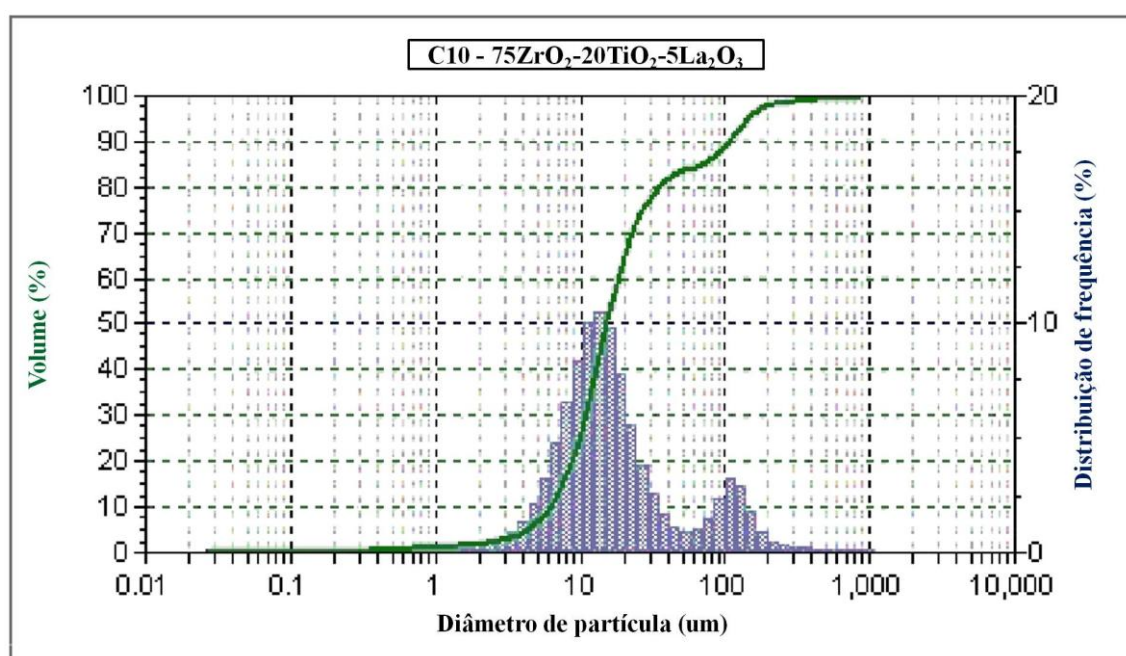


Figura 26. Curva de distribuição granulométrica. Composição C10.

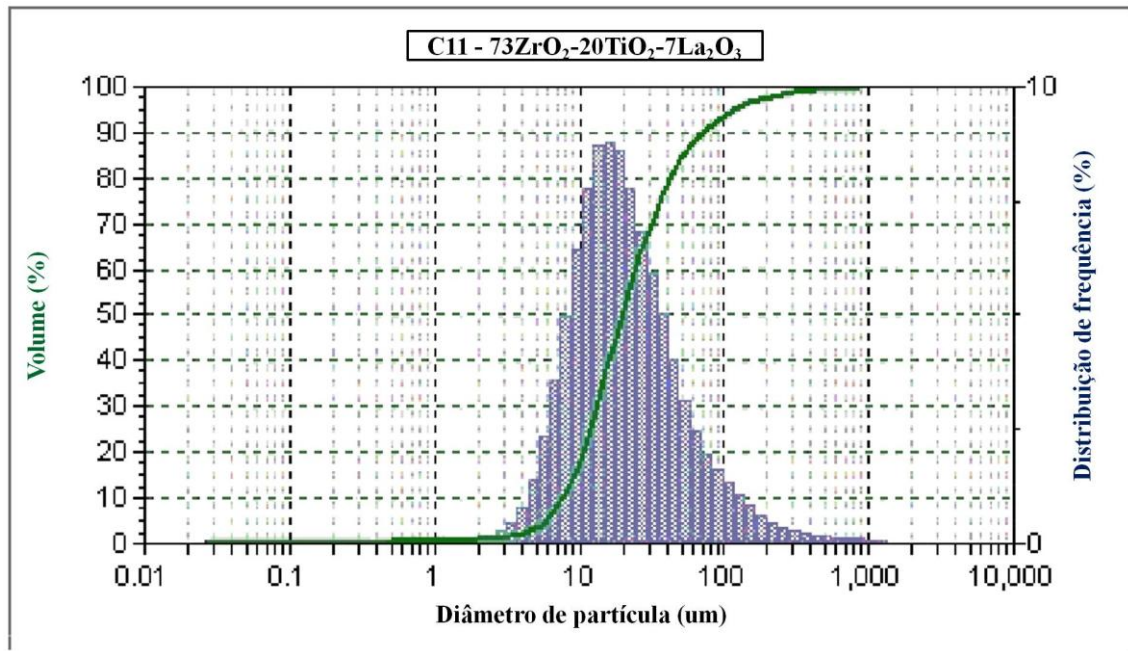


Figura 27. Curva de distribuição granulométrica. Composição C11.

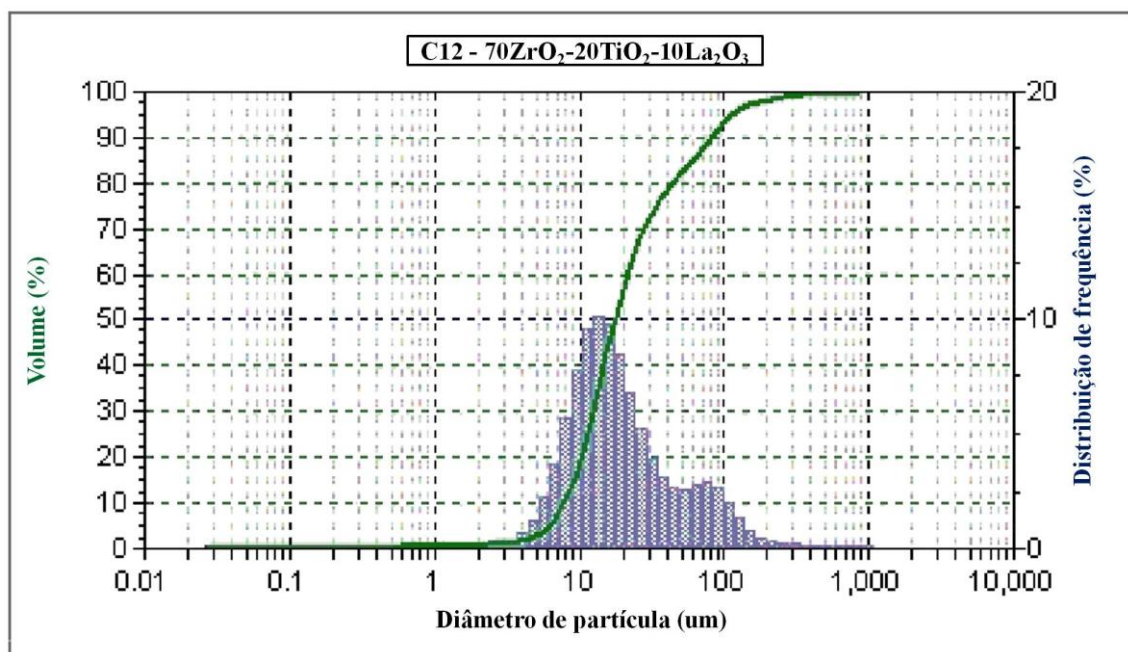


Figura 28. Curva de distribuição granulométrica. Composição C12.

De acordo com os valores de D50 obtidos, conforme mostrado na Tabela 3, o tamanho de partículas das composições analisadas após a moagem ficou na faixa entre 14um a 35um, com exceção da Composição C4, que apresentou D50 igual a 93,59um, resultado que pode ser atribuído a algum erro durante a medição, uma vez que esse valor sofreu um aumento de 167% em relação ao maior valor de tamanho de partícula obtido das outras composições.

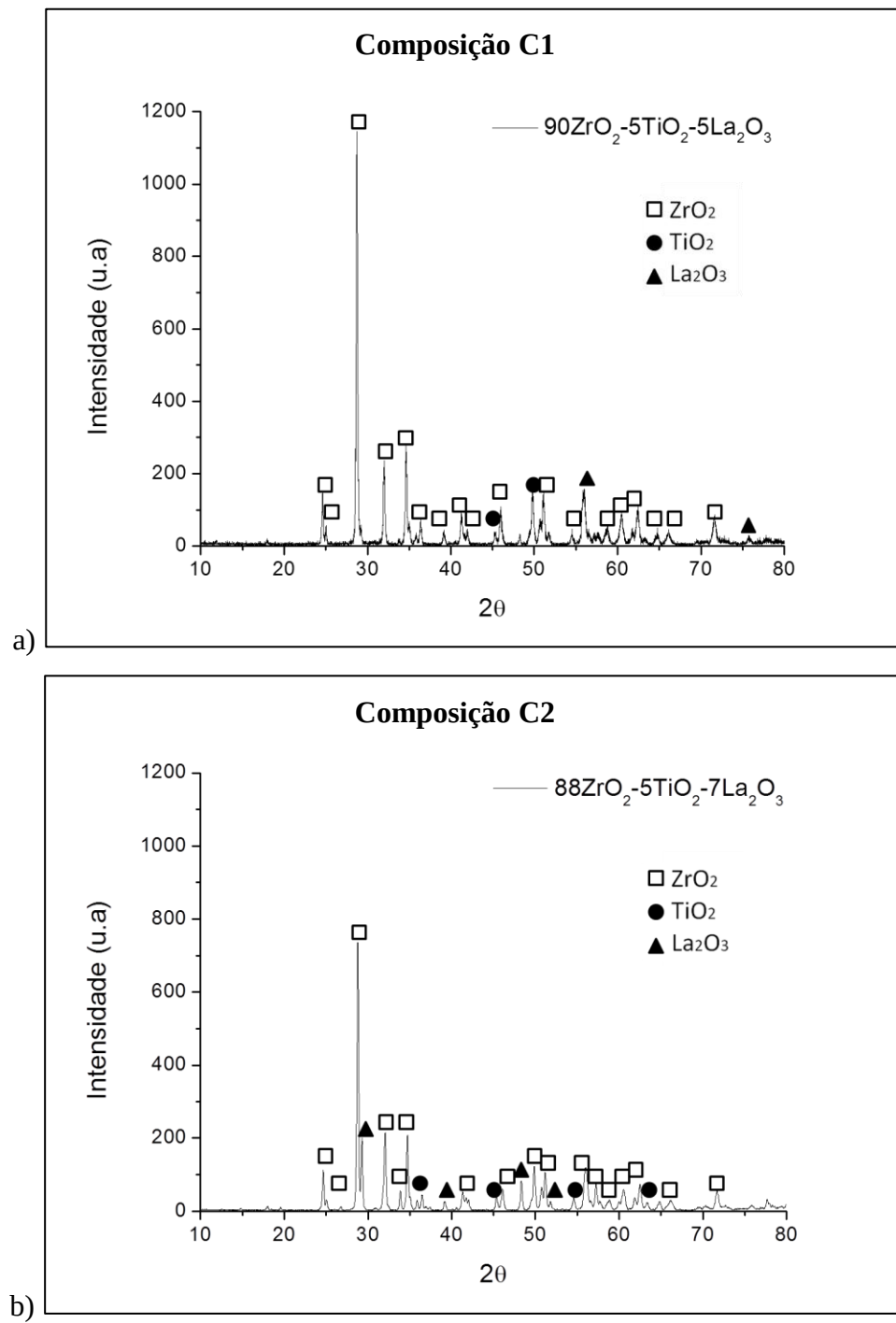
Tabela 3. Distribuição granulométrica depois da moagem.

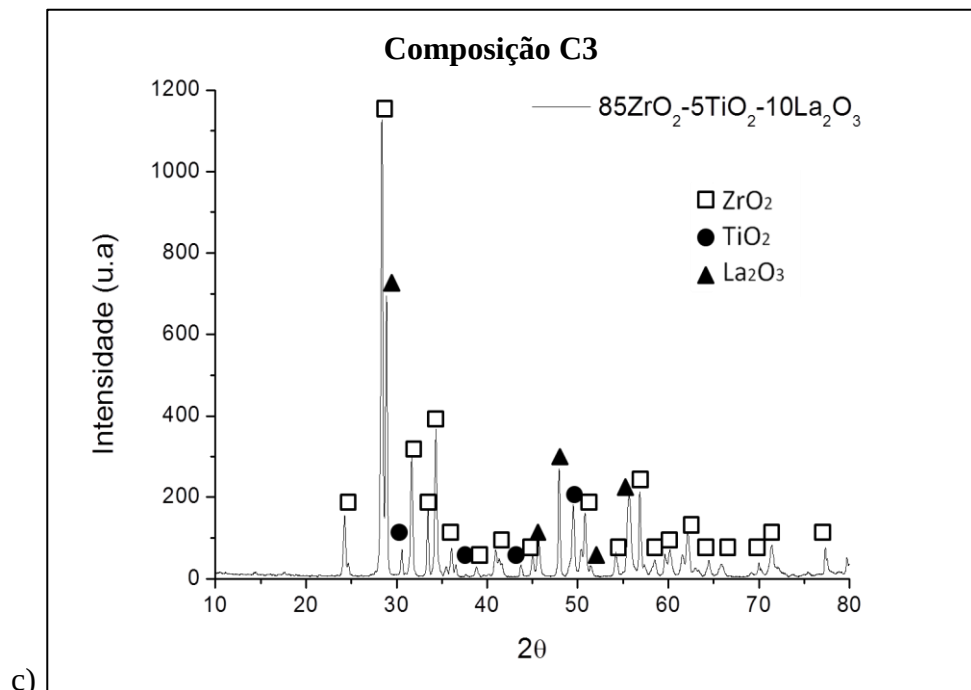
	Amostras	D50 (um)	S (Desvio padrão)
C1	90ZrO ₂ -5TiO ₂ -5La ₂ O ₃	21,46	18,17
C2	88ZrO ₂ -5TiO ₂ -7La ₂ O ₃	34,55	168,1
C3	85ZrO ₂ -5TiO ₂ -10La ₂ O ₃	20,01	13,57
C4	85ZrO ₂ -10TiO ₂ -5La ₂ O ₃	93,59	105,9
C5	83ZrO ₂ -10TiO ₂ -7La ₂ O ₃	14,75	10,88
C6	80ZrO ₂ -10TiO ₂ -10La ₂ O ₃	18,59	82,43
C7	80ZrO ₂ -15TiO ₂ -5La ₂ O ₃	32,24	33,76
C8	78ZrO ₂ -15TiO ₂ -7La ₂ O ₃	28,67	144,7
C9	75ZrO ₂ -15TiO ₂ -10La ₂ O ₃	34,21	114,4
C10	75ZrO ₂ -20TiO ₂ -5La ₂ O ₃	15,29	24,30
C11	73ZrO ₂ -20TiO ₂ -7La ₂ O ₃	19,75	20,31
C12	70ZrO ₂ -20TiO ₂ -10La ₂ O ₃	17,65	23,64

4.2. Caracterização das propriedades físicas pós-sinterização

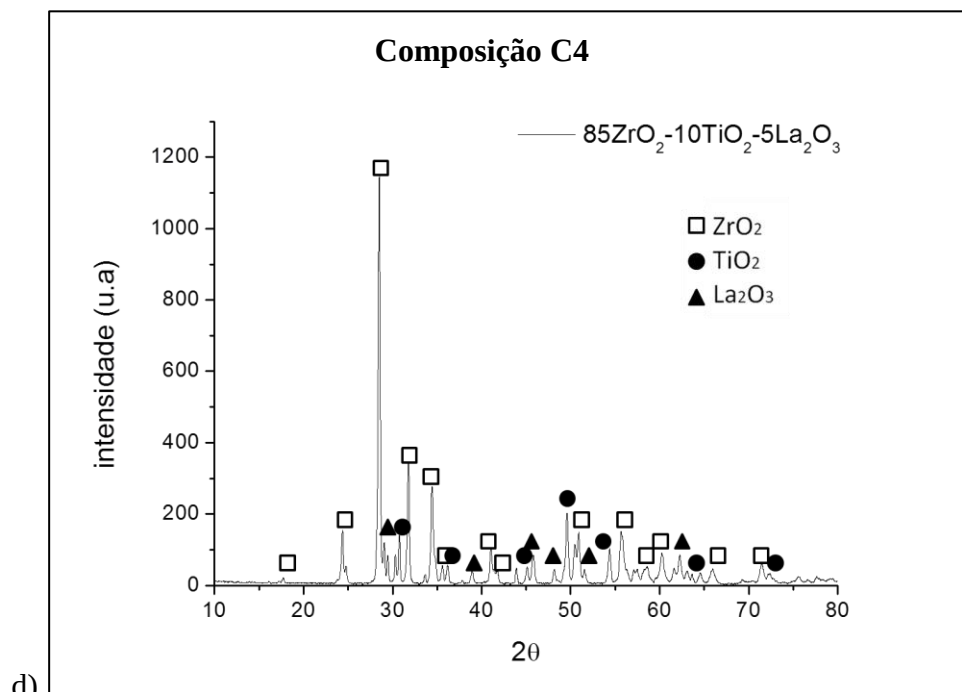
4.2.1. Difração de raios X

A partir dos espectros de difração da Figura 29, referentes aos resultados de DRX dos compósitos após a sinterização a 1385°C durante 24h, podemos observar os picos característicos das matérias-primas utilizadas. É possível perceber a semelhança entre cada composição, tendo em vista que, todas são formadas com os mesmos óxidos, havendo apenas alguma variação no teor de cada um deles. Observa-se também uma pequena variação na intensidade dos picos, justificada devido à variação de percentual nos compósitos (JCPDS, 2000).

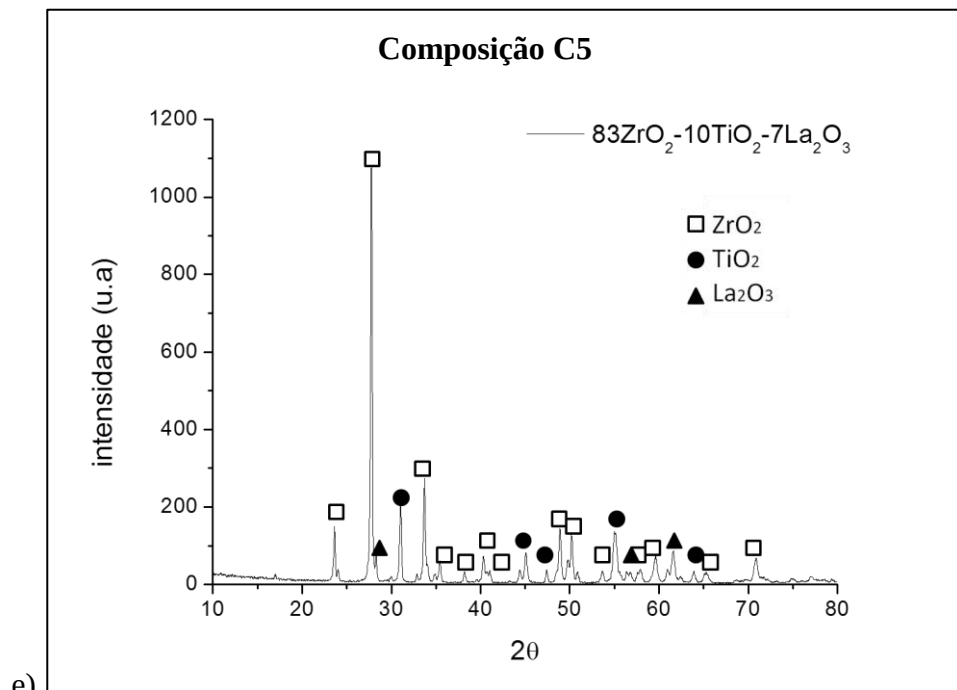




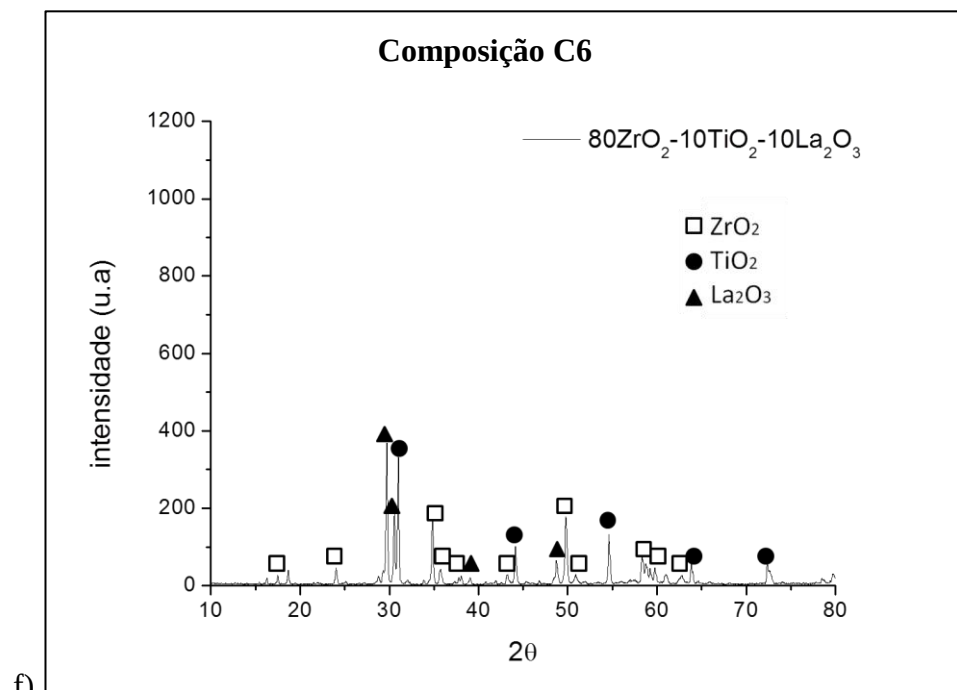
c)



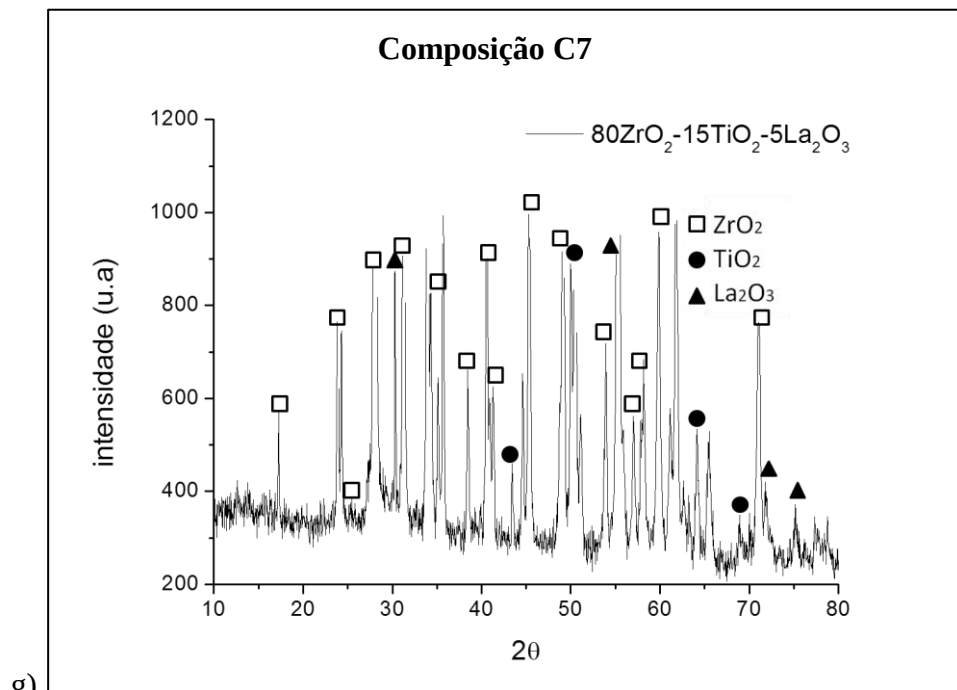
d)



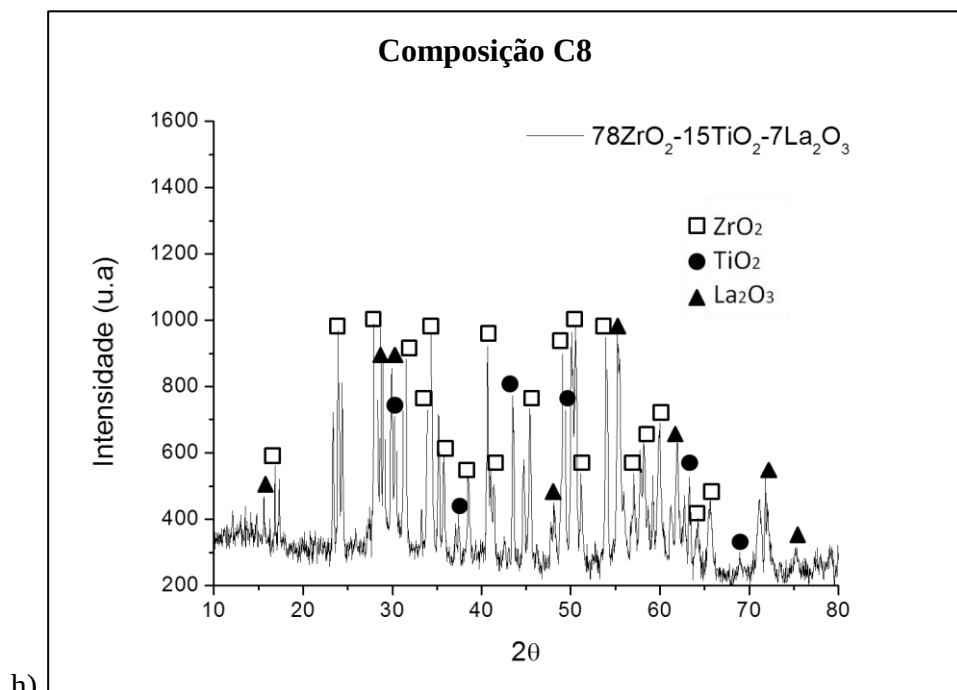
e)



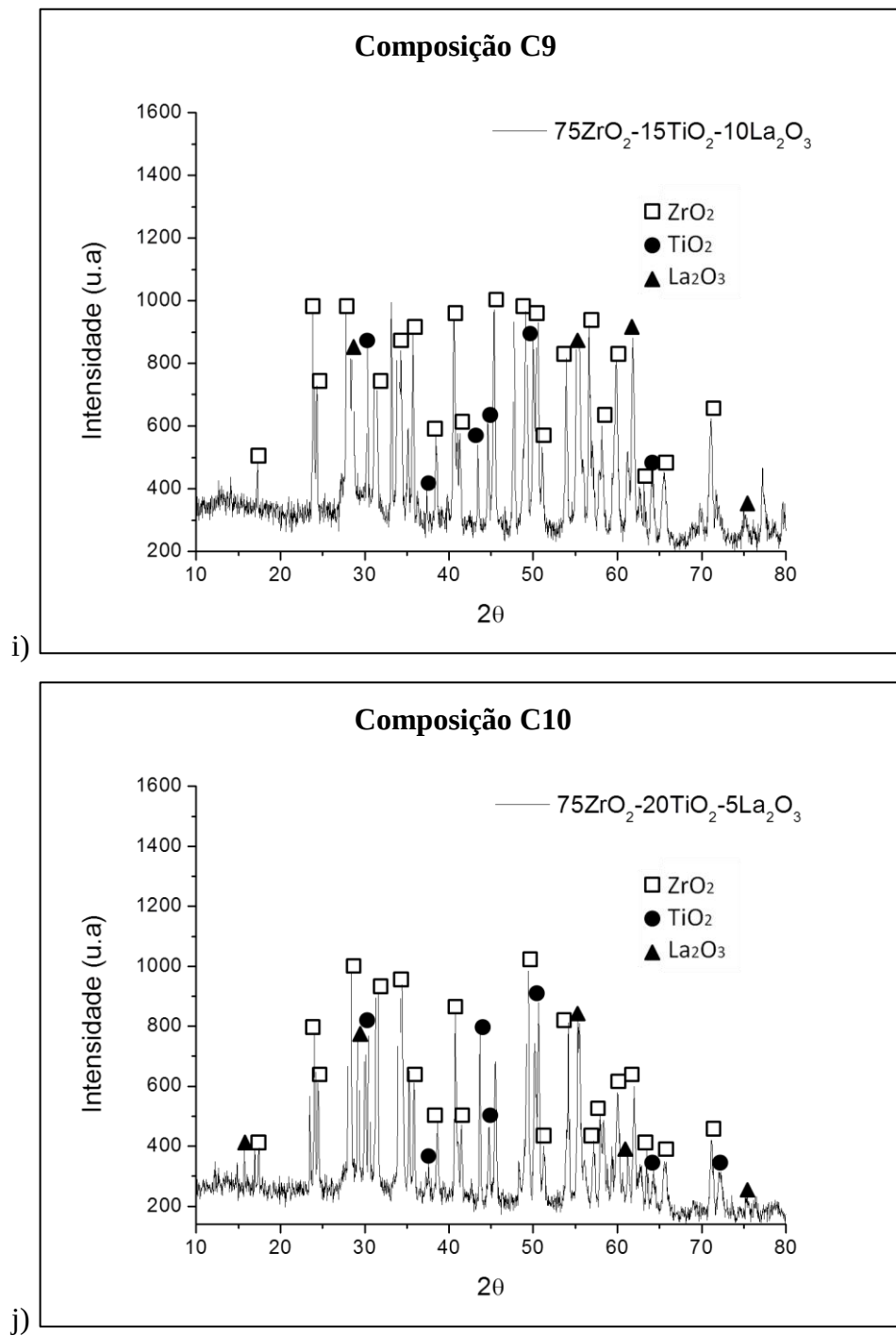
f)



g)



h)



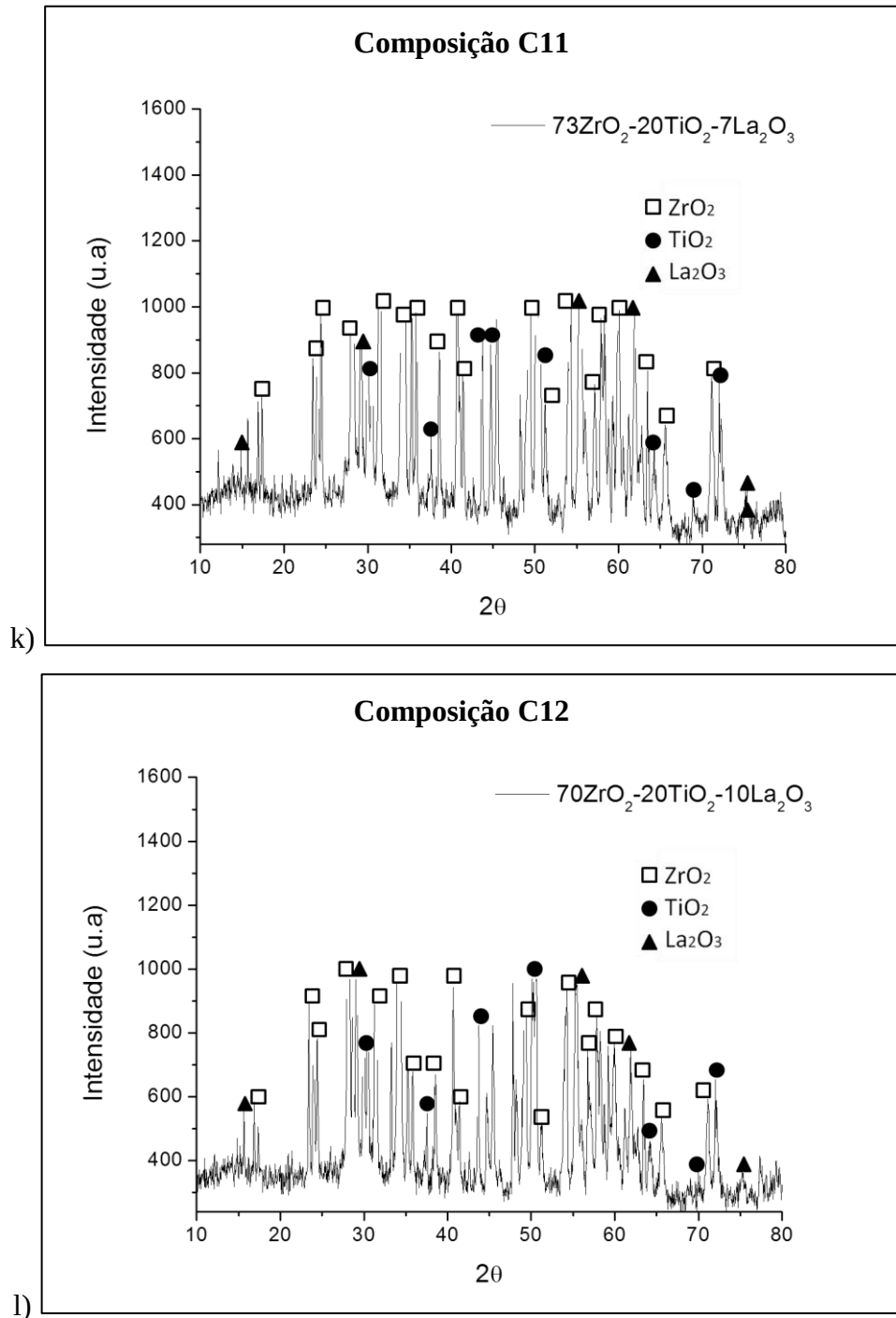


Figura 29. Espectros de difração das composições sinterizadas. a) C1. b) C2. c) C3. d) C4. e) C5. f) C6. g) C7. h) C8. i) C9. j) C10. k) C11. l) C12.

Os gráficos da Figura 29g, Figura 29h, Figura 29i, Figura 29j, Figura 29k e Figura 29l, apresentam grande quantidade de ruídos devido ao ensaio das composições C7, C8, C9, C10, C11 e C12 ter sido realizado em outro difratômetro, sem filtro para ruídos.

4.2.2. Densidade

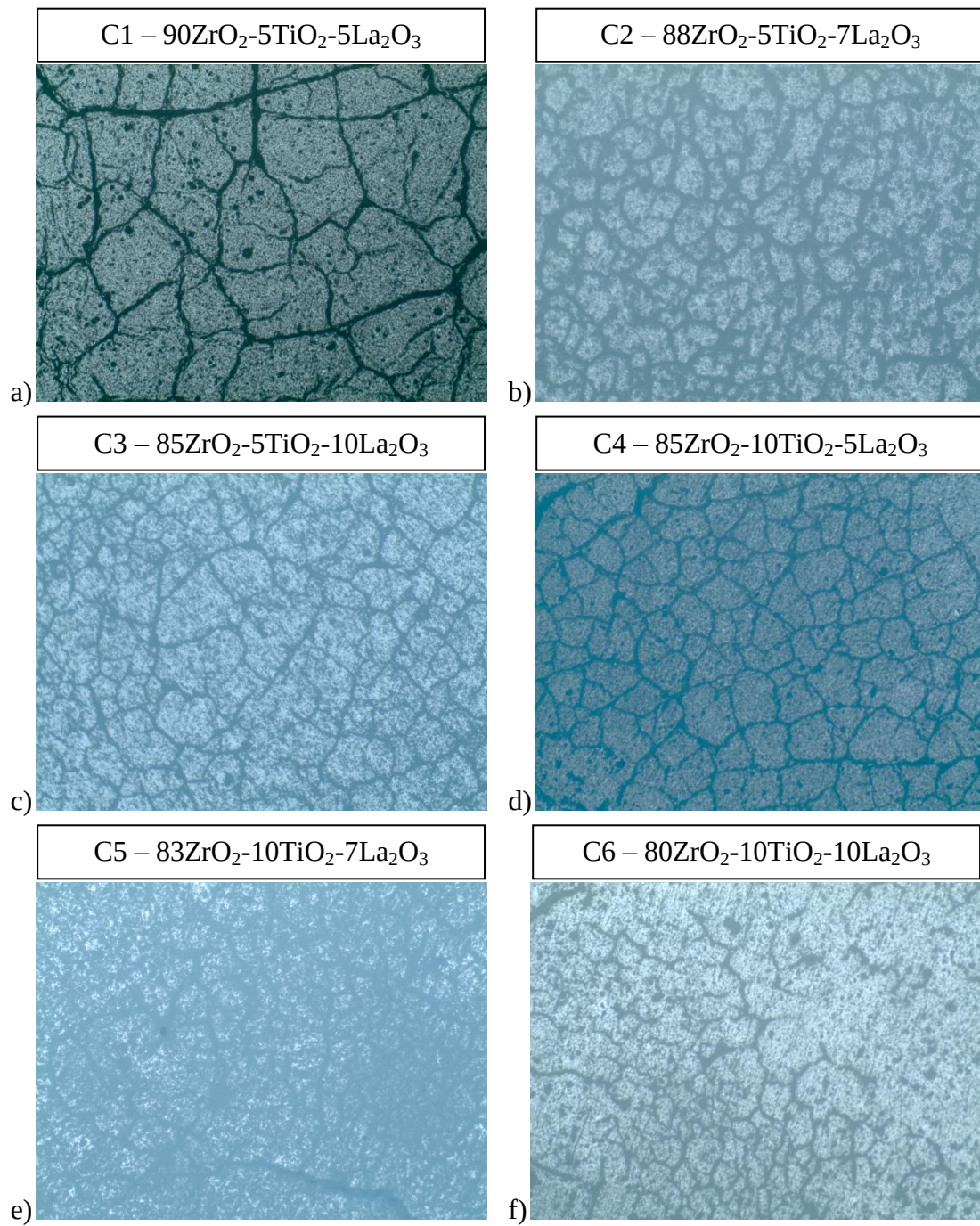
A densidade relativa das amostras, determinada pelo método de imersão de Arquimedes com água destilada, empregando-se um picnômetro de 50 ml, balança analítica de precisão 0,0001g e temperatura ambiente controlada (22°C), apresentou resultados entre 2 e 3 g/cm³, sendo a composição C9 a de maior densidade, conforme mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Densidade relativa obtida pelo Método de Arquimedes.

	Amostras	Densidade (g/cm³)
C1	90ZrO ₂ -5TiO ₂ -5La ₂ O ₃	2,76
C2	88ZrO ₂ -5TiO ₂ -7La ₂ O ₃	2,15
C3	85ZrO ₂ -5TiO ₂ -10La ₂ O ₃	2,37
C4	85ZrO ₂ -10TiO ₂ -5La ₂ O ₃	2,19
C5	83ZrO ₂ -10TiO ₂ -7La ₂ O ₃	2,22
C6	80ZrO ₂ -10TiO ₂ -10La ₂ O ₃	3,10
C7	80ZrO ₂ -15TiO ₂ -5La ₂ O ₃	2,01
C8	78ZrO ₂ -15TiO ₂ -7La ₂ O ₃	1,90
C9	75ZrO ₂ -15TiO ₂ -10La ₂ O ₃	3,13
C10	75ZrO ₂ -20TiO ₂ -5La ₂ O ₃	2,89
C11	73ZrO ₂ -20TiO ₂ -7La ₂ O ₃	2,22
C12	70ZrO ₂ -20TiO ₂ -10La ₂ O ₃	2,87

4.2.3. Microscopia óptica (MO)

A microestrutura dos compósitos sinterizados obtida por MO pode ser observada na Figura 30, onde pode-se visualizar contornos de grão bem definidos e uma superfície com boa homogeneidade, indicando que ocorreu a densificação do material devido ao processo de sinterização em fase sólida.



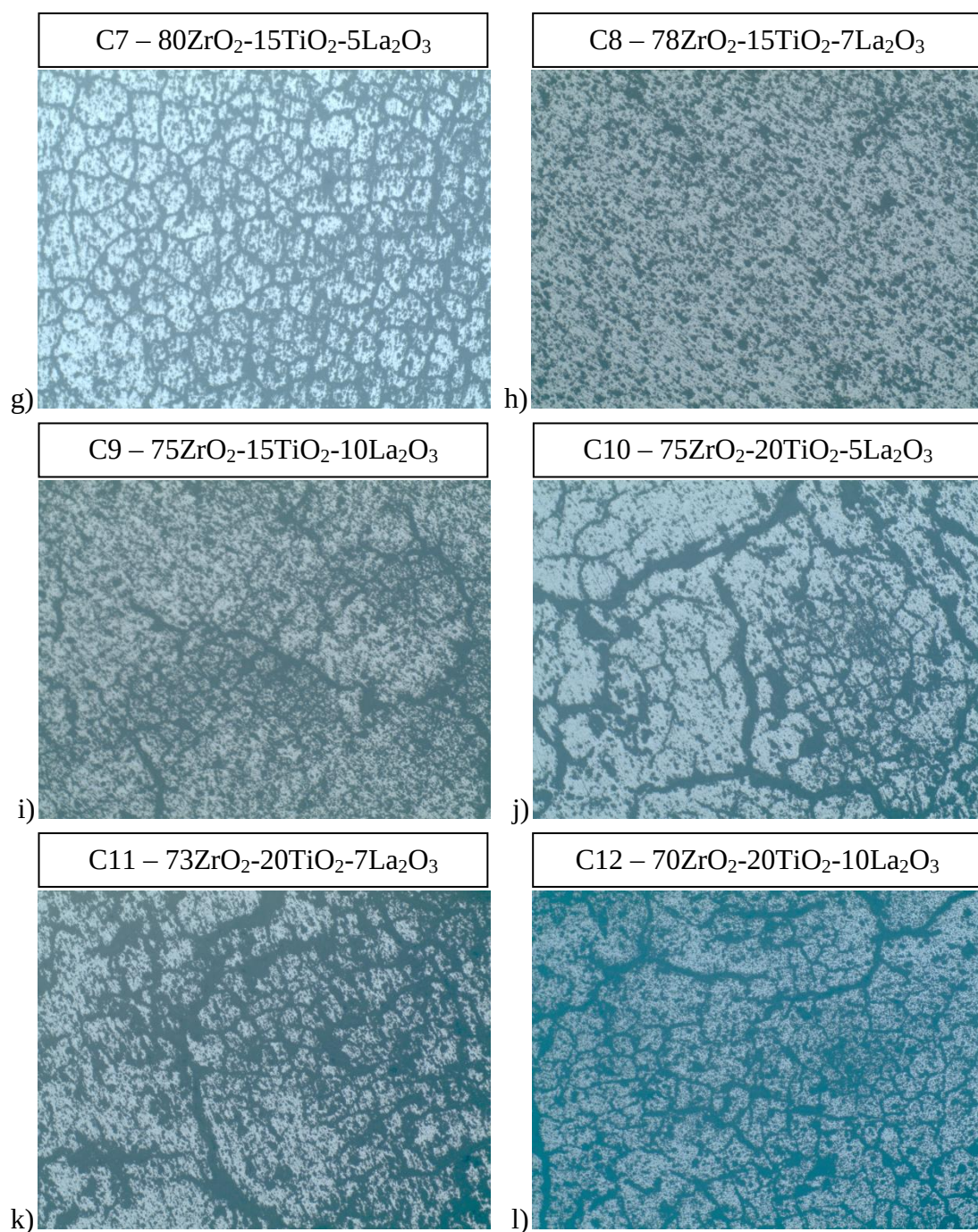


Figura 30. Micrografias obtidas por MO dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 50x. a) C1. b) C2. c) C3. d) C4. e) C5. f) C6. g) C7. h) C8. i) C9. j) C10. k) C11. l) C12.

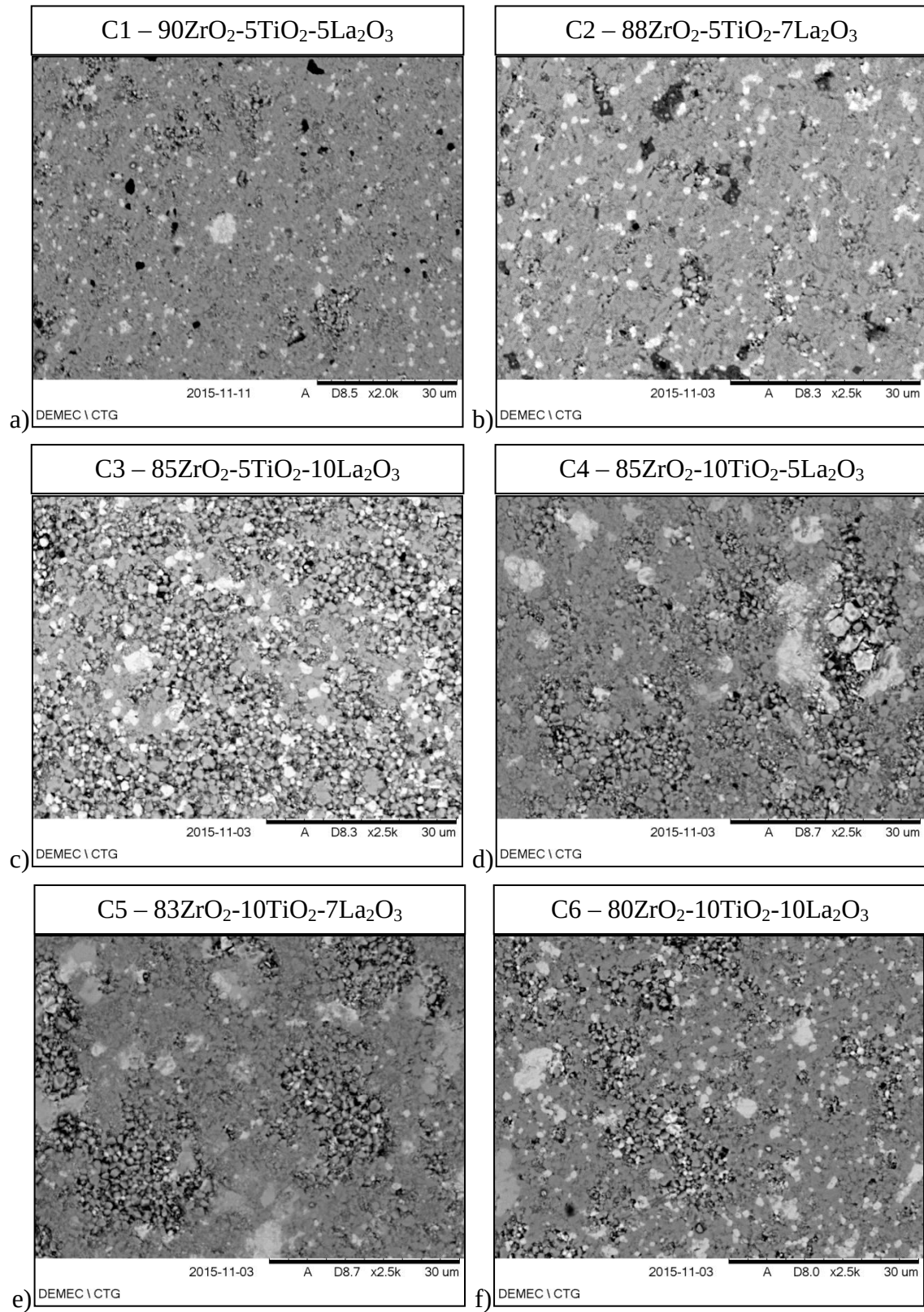
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da microestrutura dos compósitos sinterizados foi realizada através da MEV com aumento de 1000 a 4000 vezes. A análise consistiu em verificar a presença das fases mostradas através da técnica de DRX, assim como verificar a influência do aumento do teor de TiO_2 e La_2O_3 na microestrutura dos compósitos. As micrografias obtidas através da MEV, aliadas à análise de DRX, confirmam a formação de compósito para todas as composições produzidas, com a presença de três diferentes fases.

A Figura 31 apresenta as micrografias das composições estudadas. Analisando as composições C1, C4, C7 e C10, (Figura 31a, Figura 31d, Figura 31g e Figura 31j, respectivamente) as quais possuem mesmo teor de La_2O_3 (5%) e diferentes teores de TiO_2 , podemos observar que ocorreu um pequeno aumento e uma aglomeração de grãos, podendo ser visualizados em maior quantidade para as composições com maior teor de TiO_2 . Esse resultado é bem visível quando se compara as composições C1 e C10 (Figura 31a e Figura 31j), contendo 5% e 20% de TiO_2 , respectivamente.

O aumento do tamanho de grão proporcionado pelo aumento do teor de TiO_2 , também é evidenciado para as composições C2, C5, C8 e C11, com 7% de La_2O_3 e variados teores de TiO_2 , (Figura 31b, Figura 31e, Figura 31h e Figura 31i), e para as composições C3, C6, C9 e C12, com 10% de La_2O_3 (Figura 31c, Figura 31f, Figura 31i e Figura 31k).

Analizando a influência do aumento no teor de La_2O_3 na microestrutura dos compósitos, observou-se que a composição C3, contendo maior percentual de La_2O_3 (10%) e menor percentual de TiO_2 (5%) (Figura 31c) apresentou uma microestrutura com grãos mais refinados em relação às outras composições, revelando que o La_2O_3 , óxido de terra rara, atuou como agente de refinamento do grão inibindo o crescimento proporcionado pelo TiO_2 . Como resultado temos compósitos com microestrutura homogênea em relação a distribuição e tamanho dos grãos.



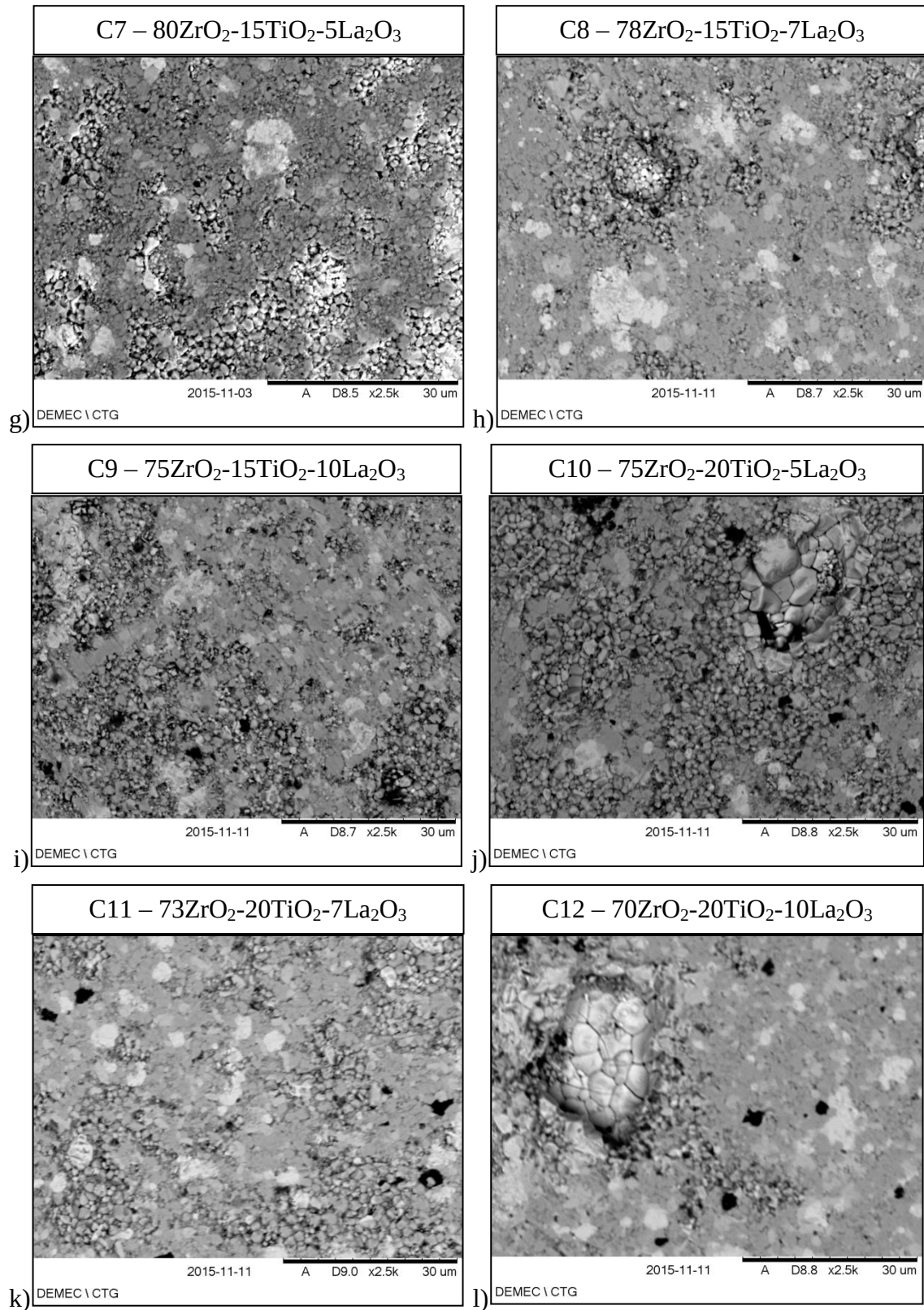


Figura 31. Micrografias obtidas por MEV, Aumento de 2500x. a) C1. b) C2. c) C3. d) C4. e) C5. f) C6. g) C7. h) C8. i) C9. j) C10. k) C11) C12.

As micrografias obtidas por MEV mostraram que a sinterização realizada a 1385°C, durante 24h, promoveu a densificação e uma distribuição de grãos homogênea nos compósitos produzidos, com a presença de alguns defeitos inerentes à classe dos materiais cerâmicos, como os poros.

4.2.5. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microanálise química dos compósitos cerâmicos foi realizada por EDS. Como observado na MEV, todas as composições apresentam três fases distintas, comuns a todos os compósitos, compostas por cada óxido precursor. Dessa forma, as análises por EDS foram realizadas a fim de verificar os elementos químicos presentes em cada uma dessas fases.

Da Figura 32 a Figura 43 temos os espectros de EDS de cada uma das composições, mostrando que os compósitos têm a mesma base elementar: zircônio (Zr), titânio (Ti), lantânio (La) e oxigênio (O), indicando que não houve a contaminação de outros elementos durante o processamento. Esta característica foi observada durante a análise de todas as composições.

Os espectros de EDS obtidos nas regiões observadas nas figuras indicam grande quantidade de Zr, seguido de uma quantidade razoável de Ti e picos mais elevados de La, respectivamente.

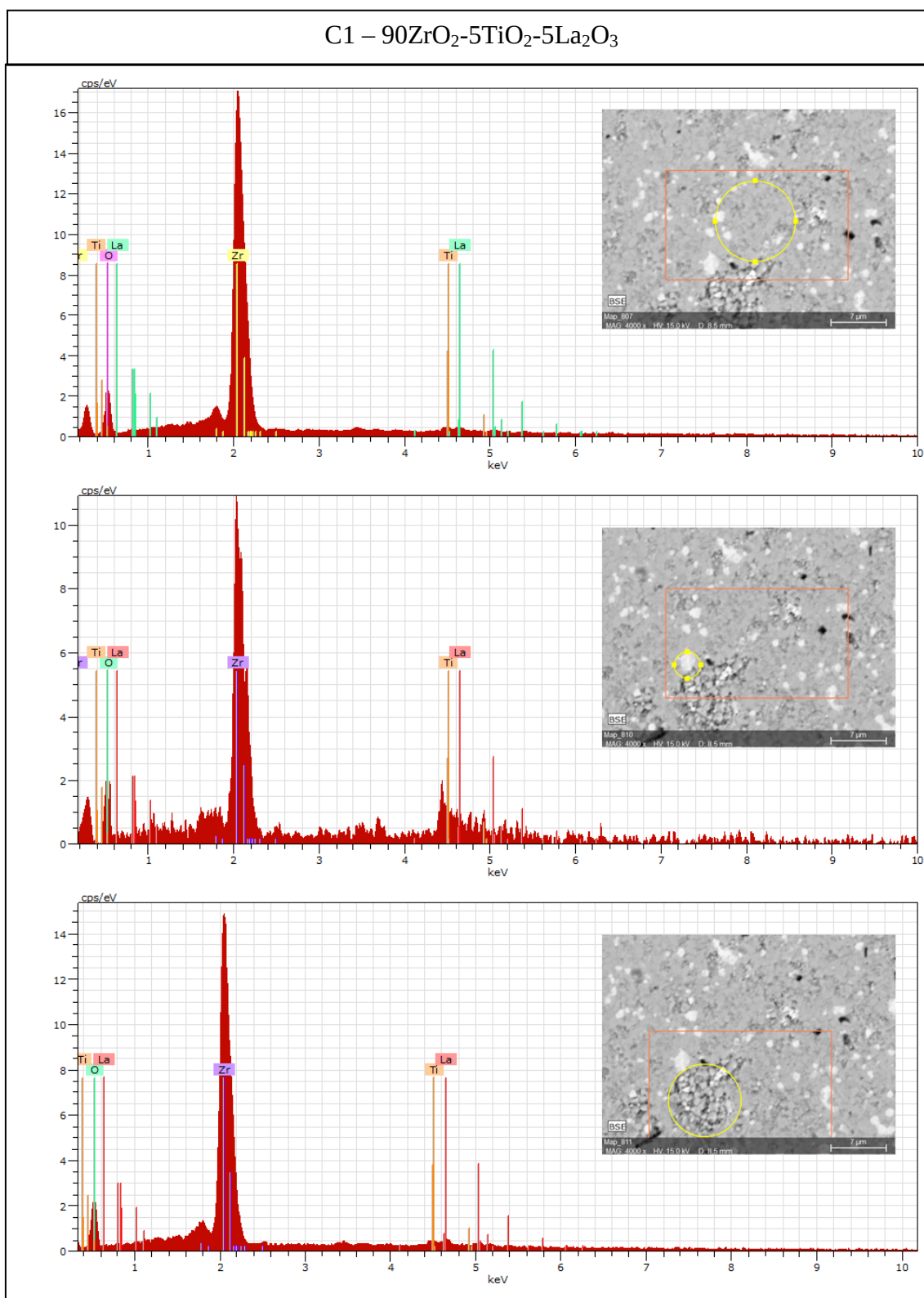
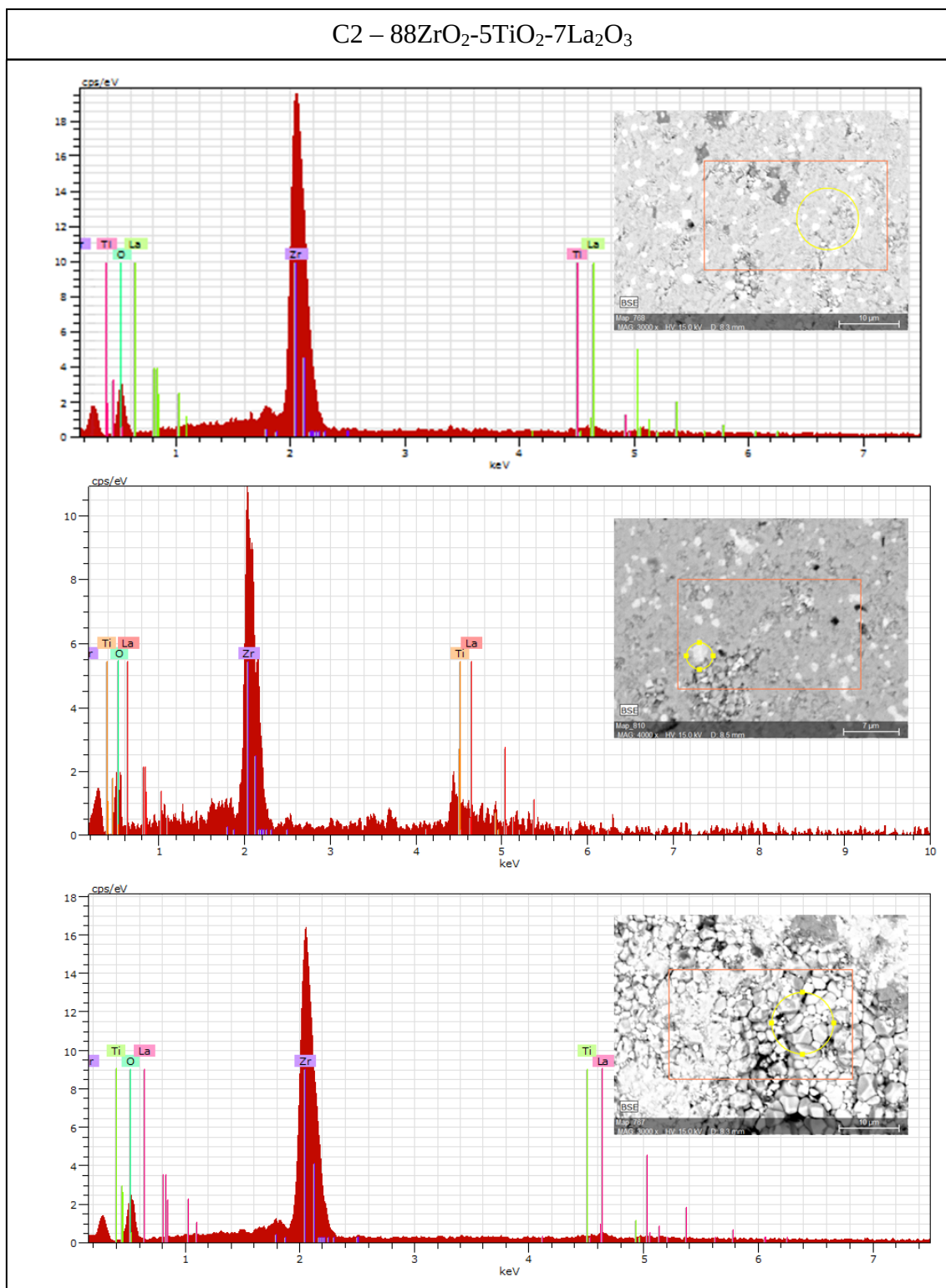


Figura 32. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C1.



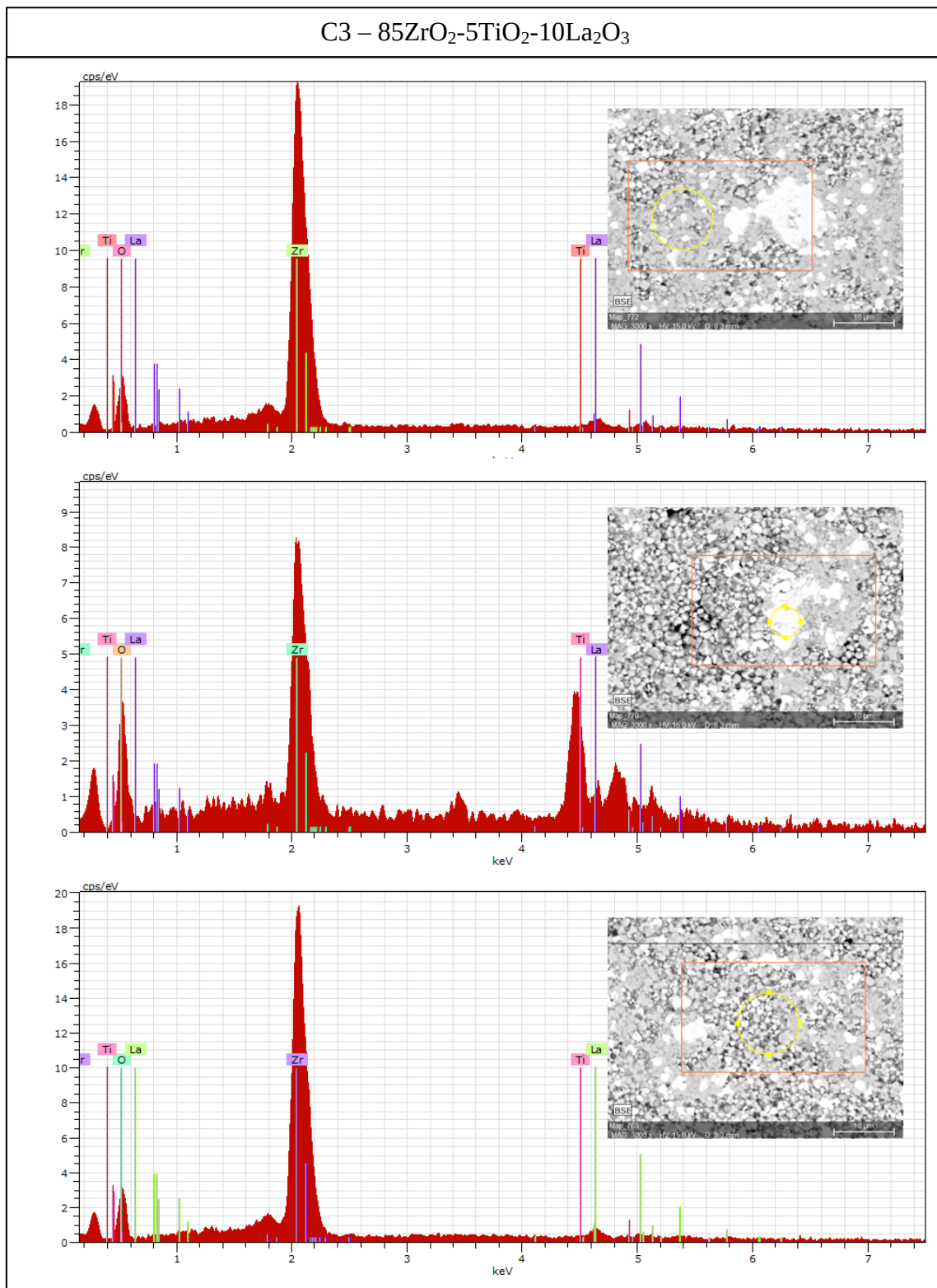


Figura 34. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C3.

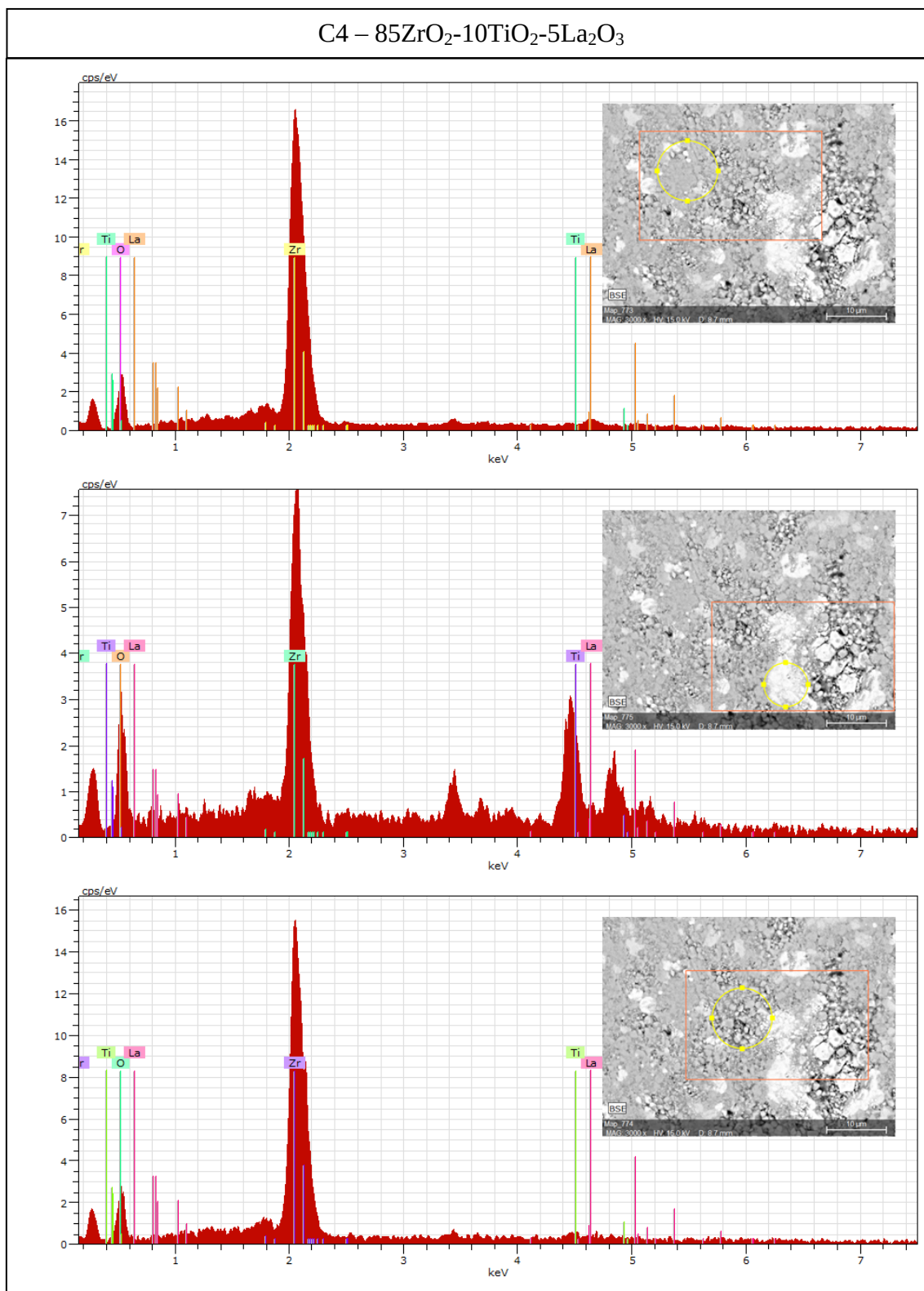


Figura 35. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C4.

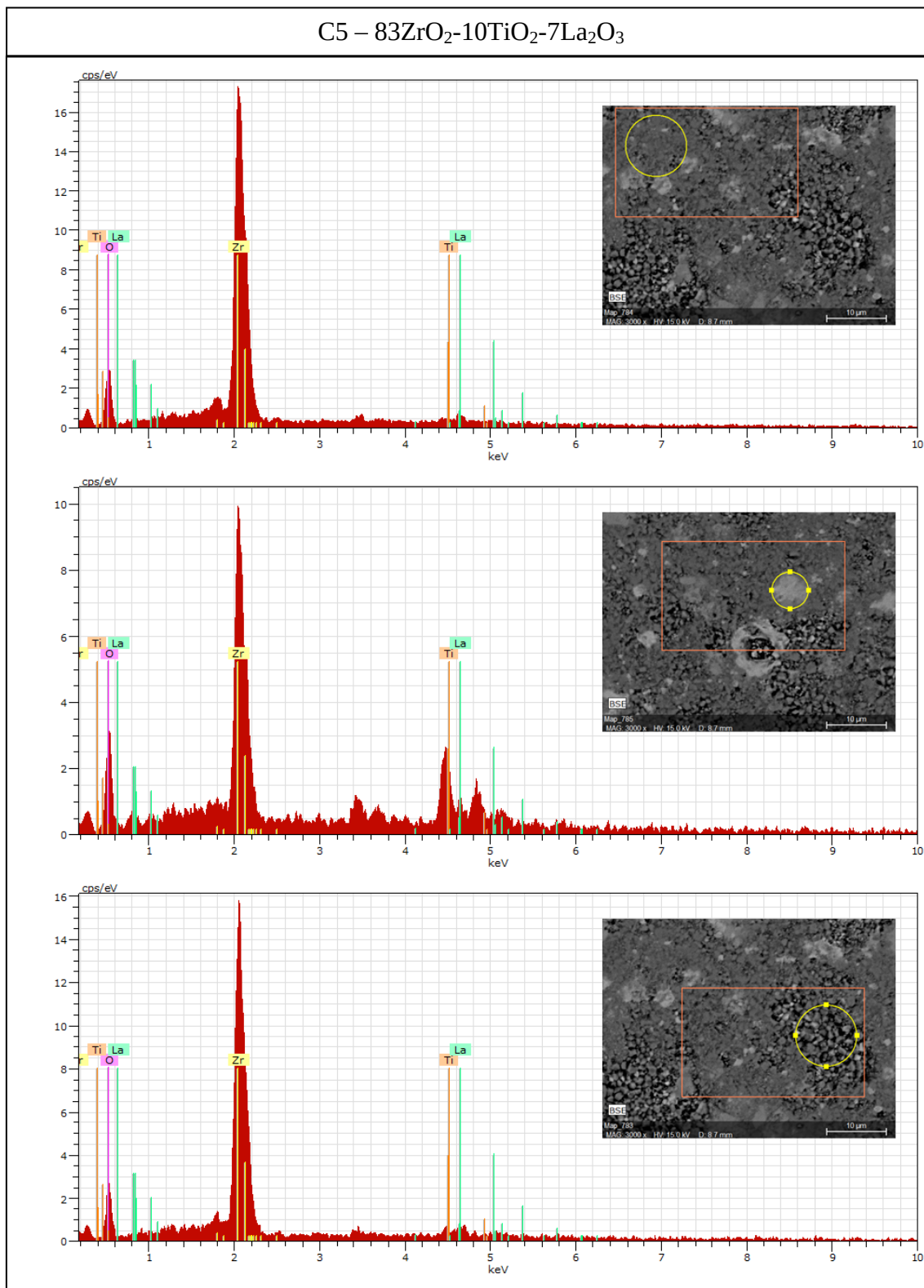


Figura 36. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C5.

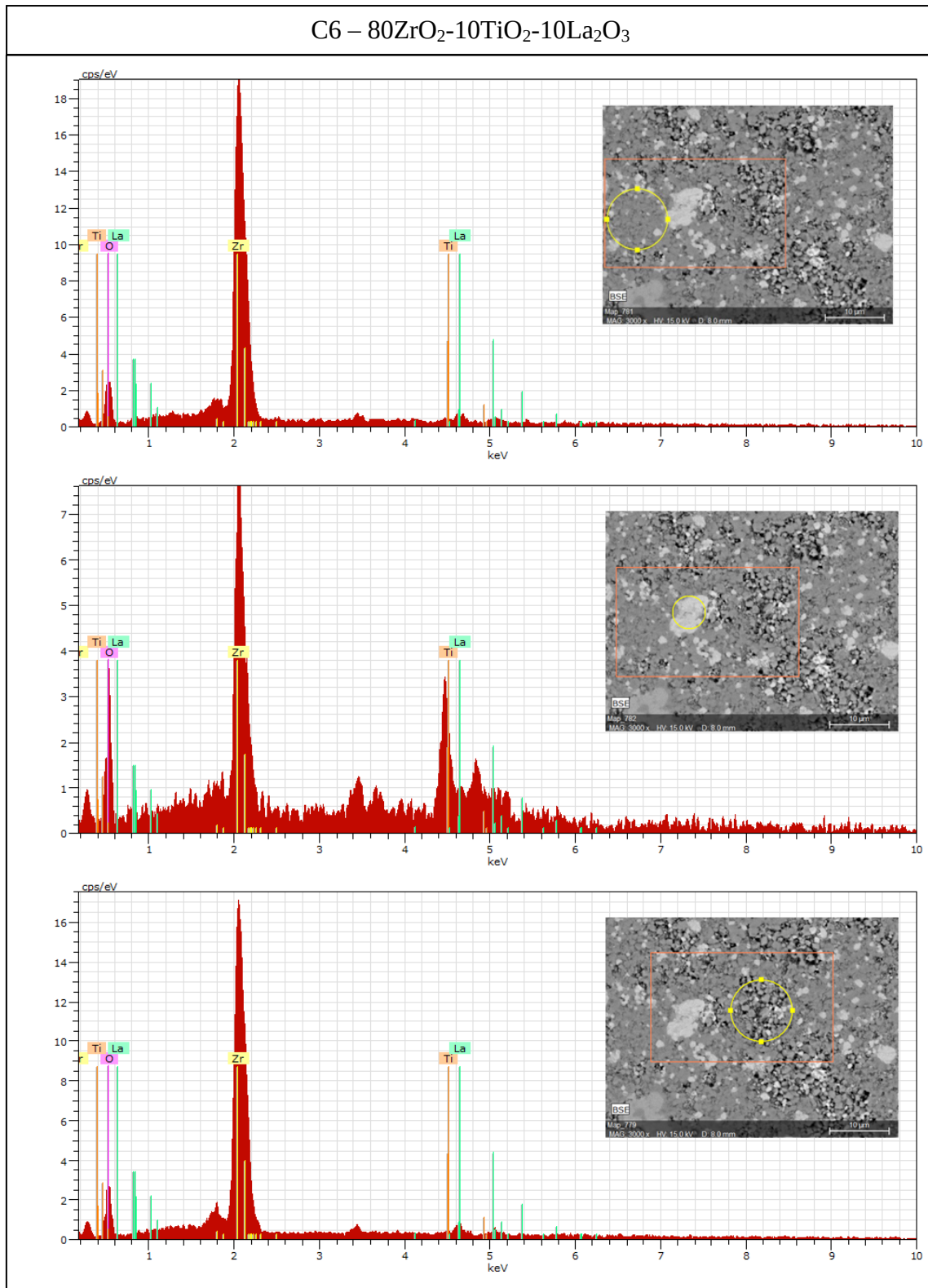


Figura 37. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C6.

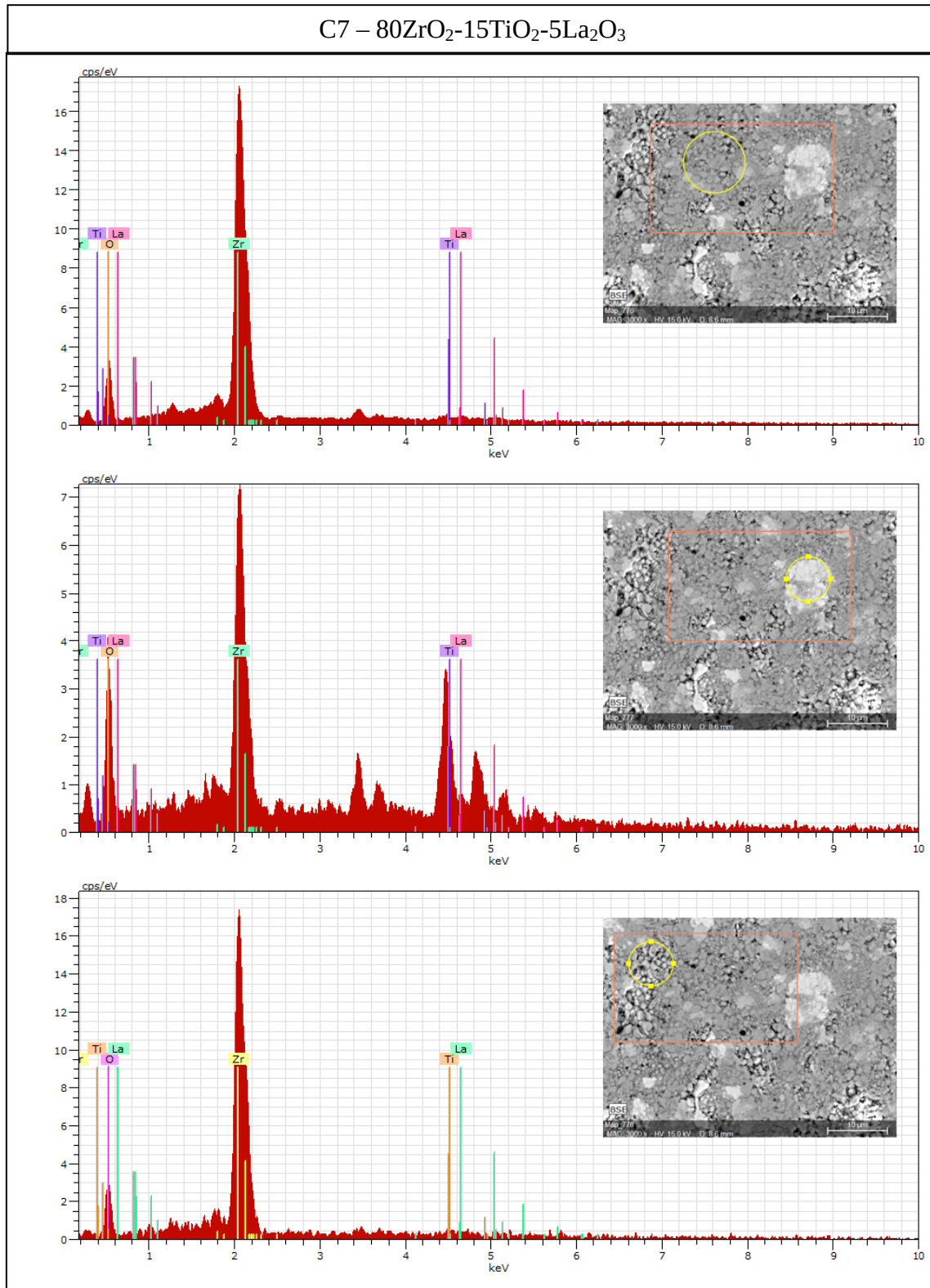


Figura 38. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C7.

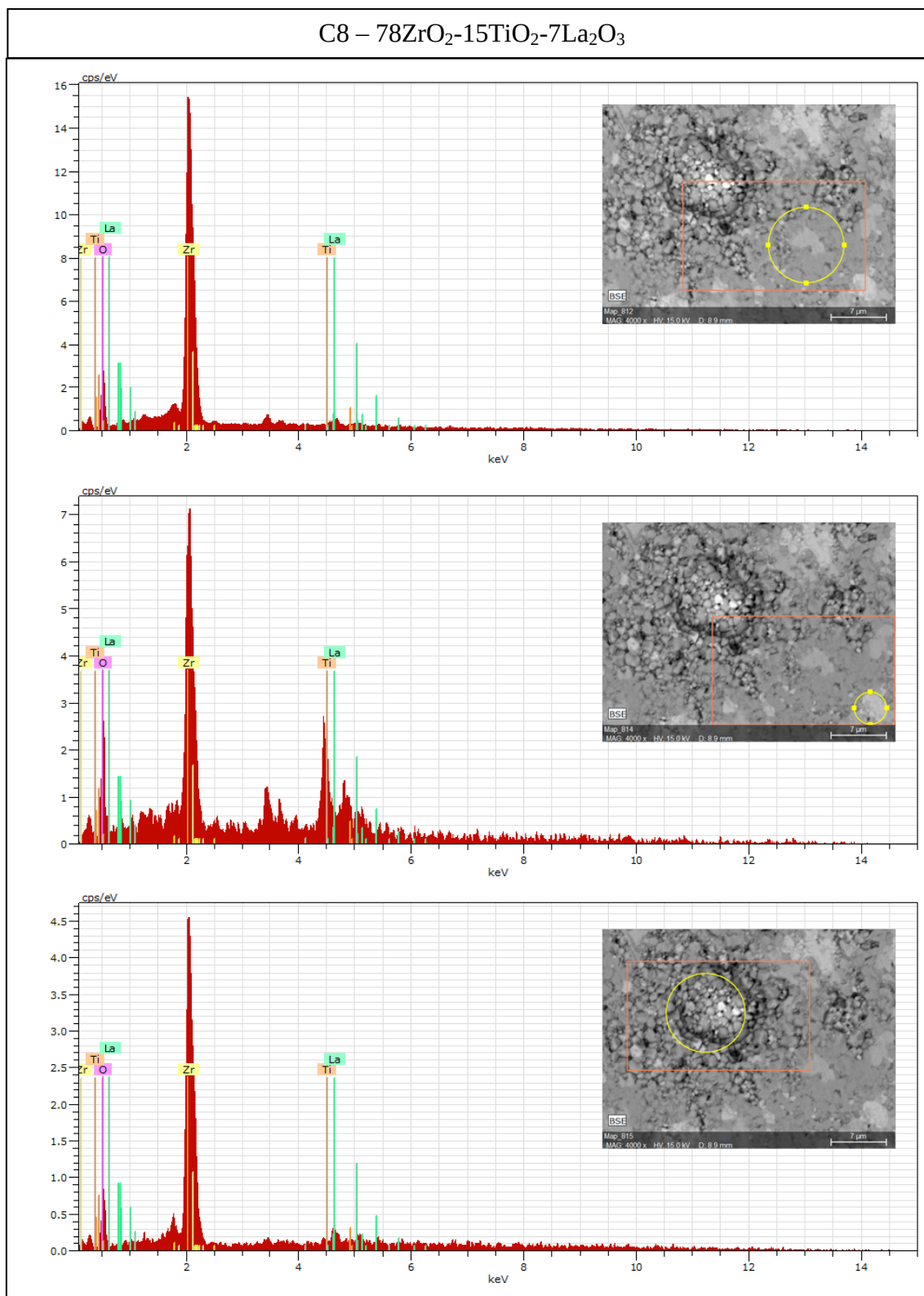


Figura 39. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C8.

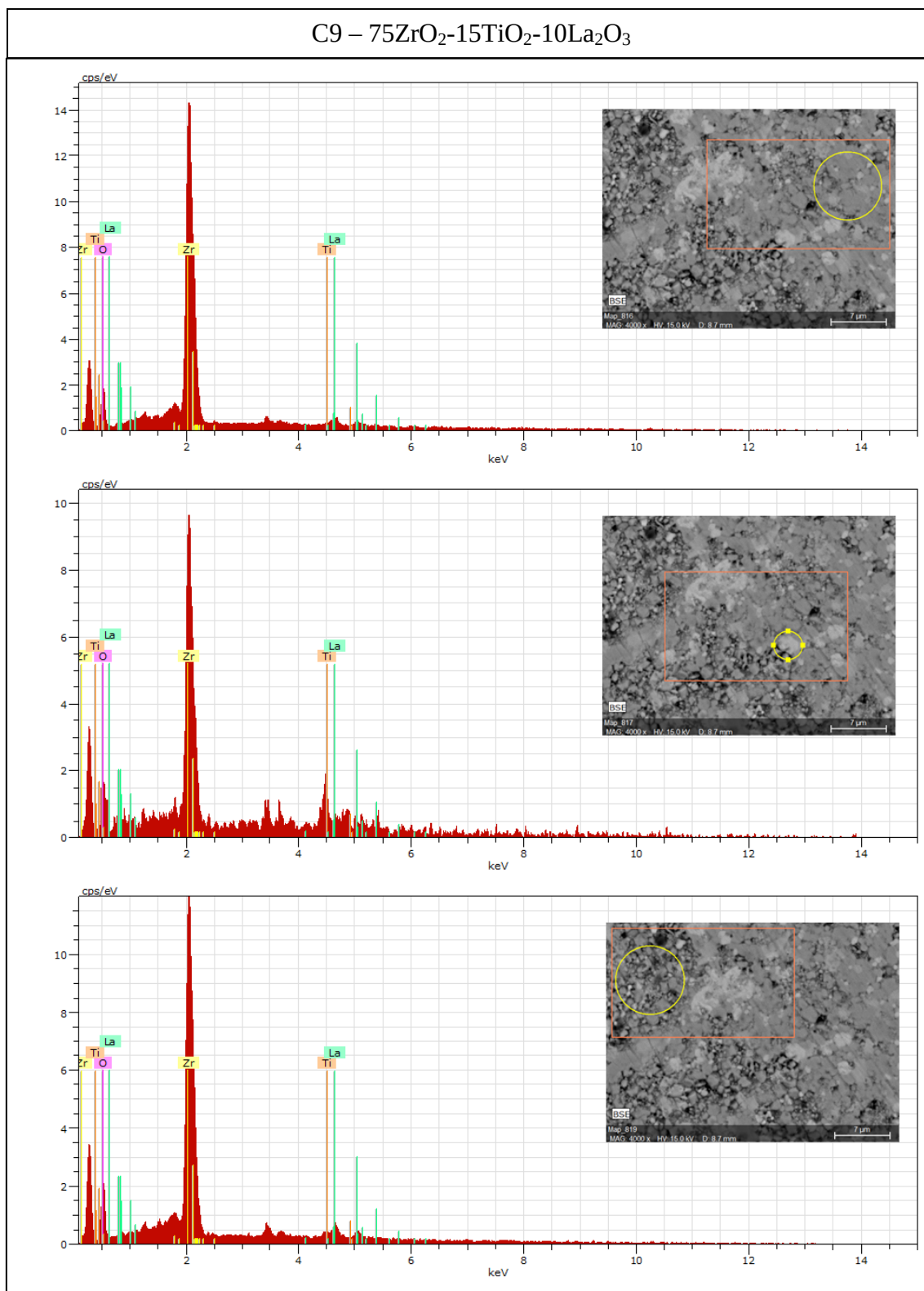


Figura 40. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C9.

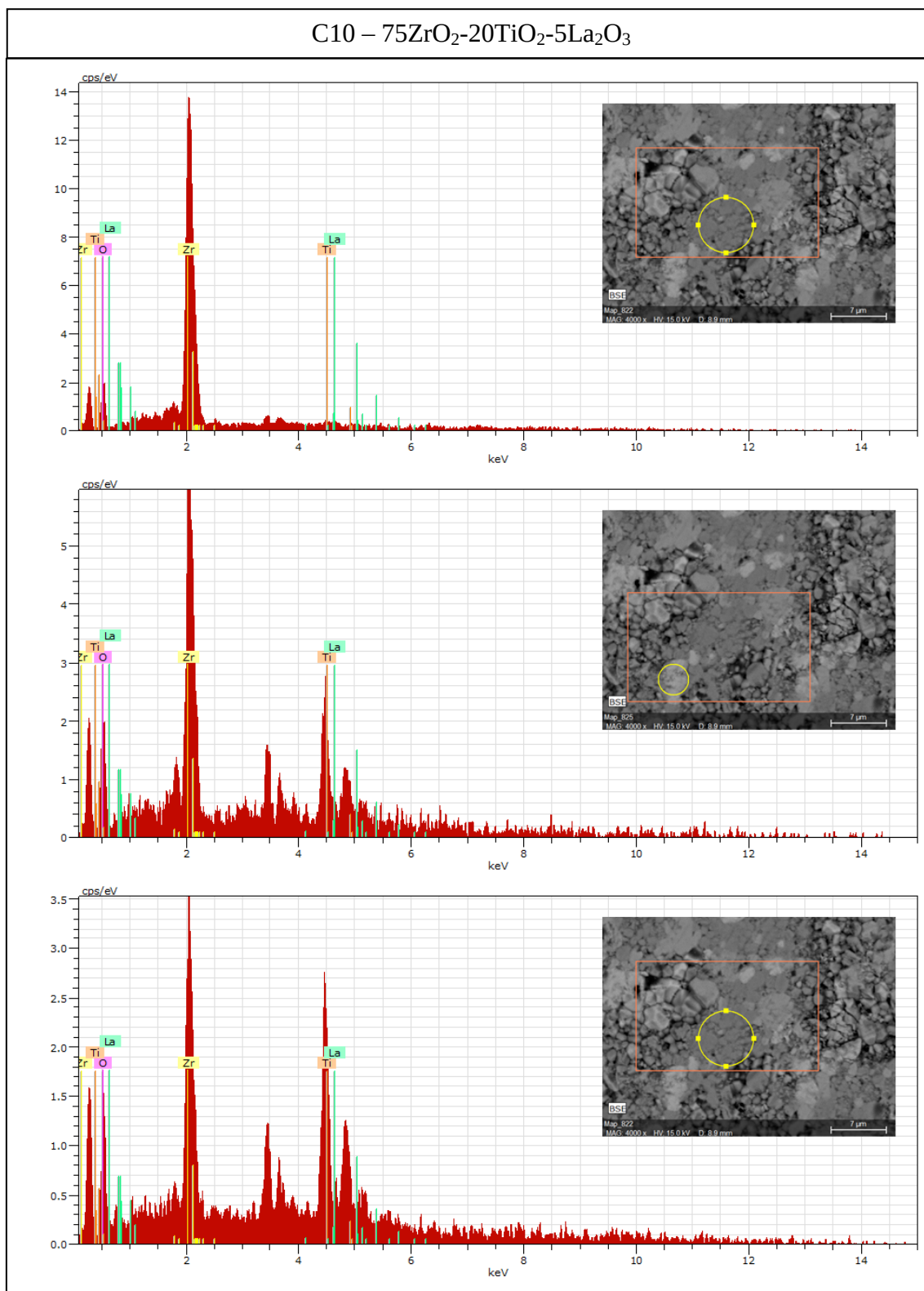


Figura 41. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C10.

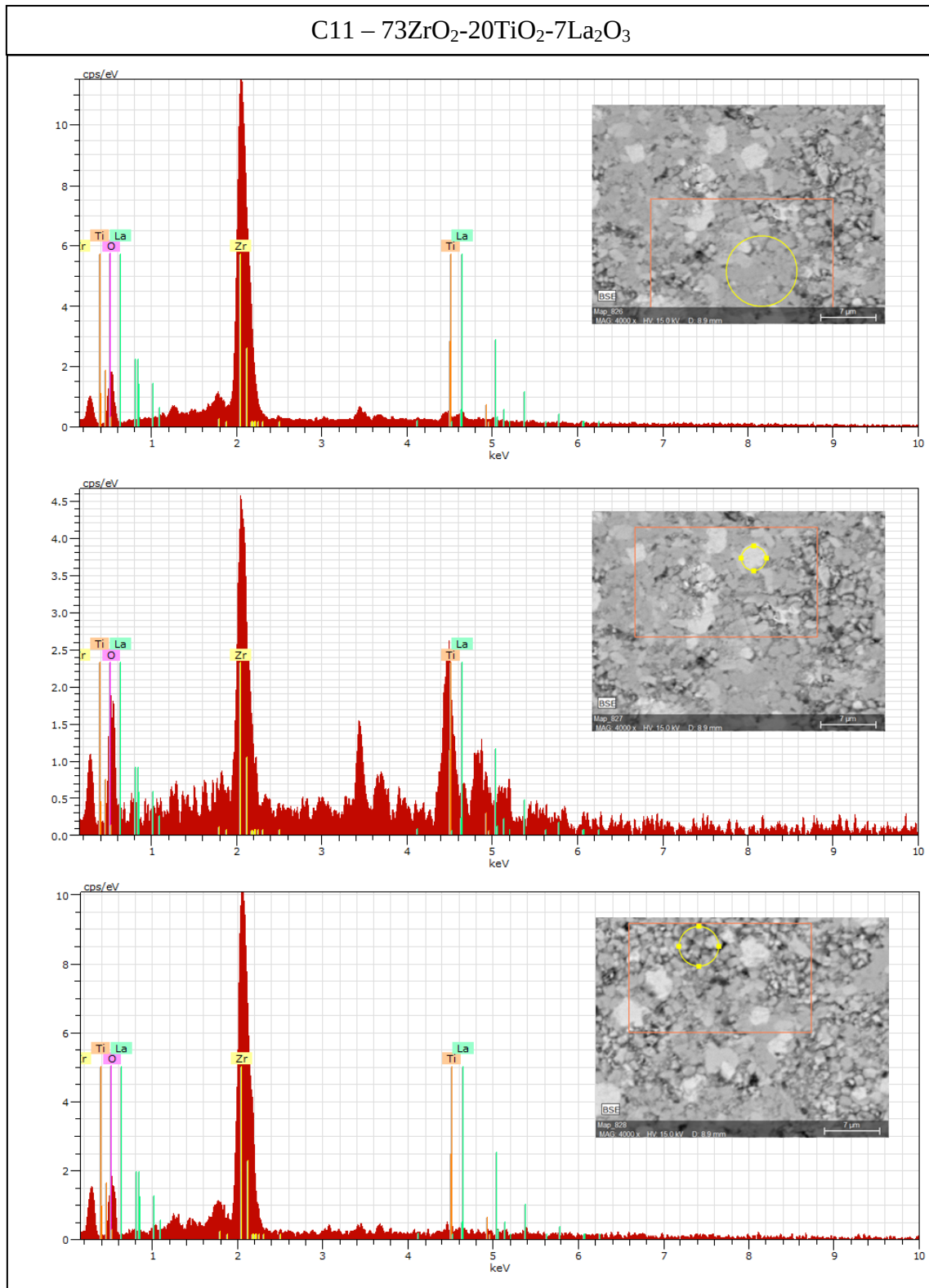


Figura 42. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C11.

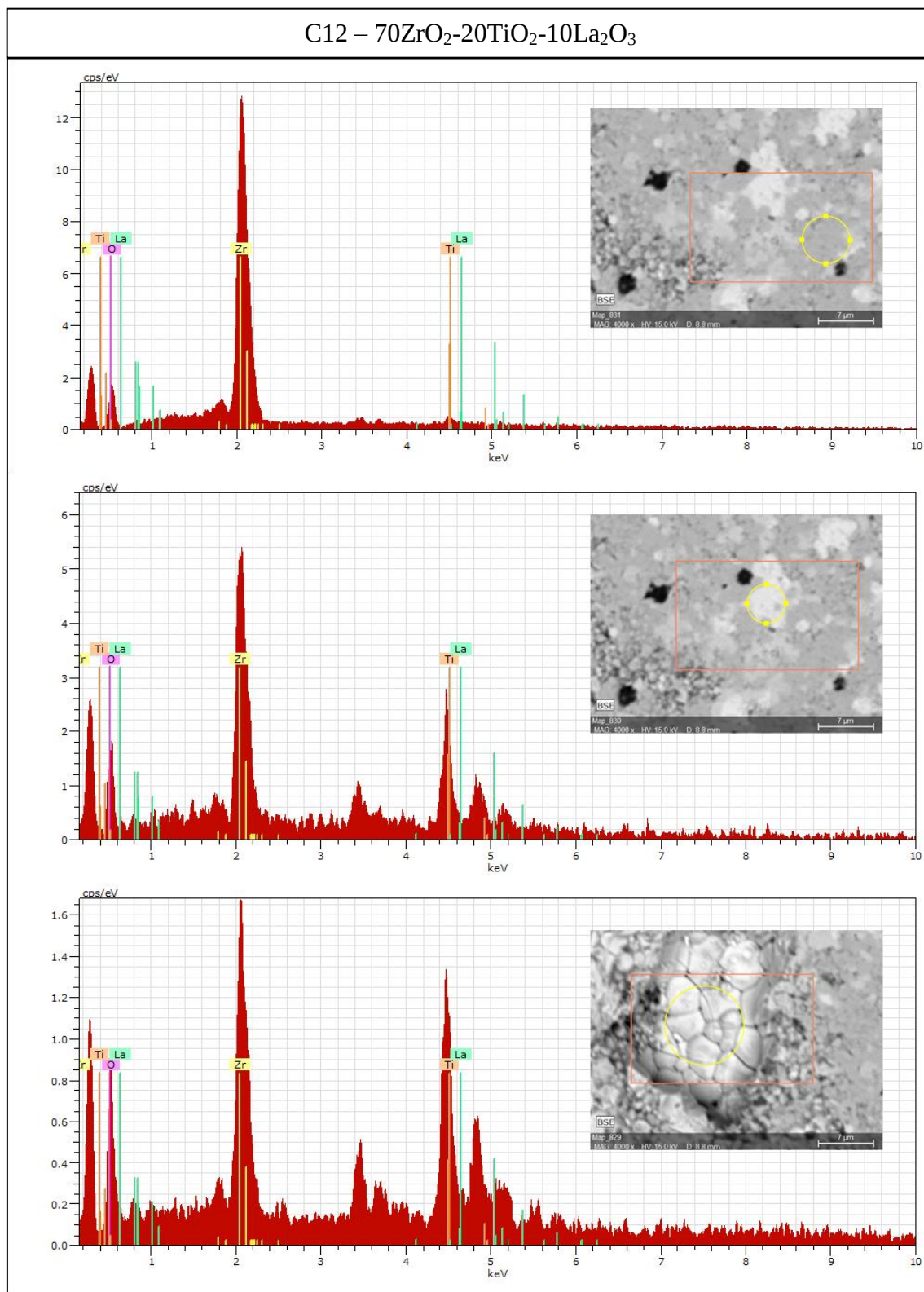


Figura 43. Espectrogramas obtidos por EDS. Composição C12.

4.3. Caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos sinterizados

4.3.1. Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers tiveram o objetivo de avaliar a influência da variação do teor de TiO_2 e La_2O_3 no perfil de microdureza das composições estudadas e relacioná-la com as microestruturas obtidas.

A análise da influência da variação do teor de La_2O_3 no perfil de microdureza das composições produzidas pode ser feita observando os gráficos da Figura 44, Figura 45, Figura 46 e Figura 47.

Na Figura 44, onde têm-se amostras com 5% de TiO_2 , observa-se que a composição C3, contendo maior valor de La_2O_3 (10%) apresenta valores de dureza maiores que os das composições C1 e C2, com 5% e 7% de La_2O_3 , respectivamente. Esse resultado está coerente com a microestrutura obtida por MEV, onde a composição C3 apresentou grãos mais refinados em relação às composições C1 e C2, mostrando que o tamanho de grão afetou diretamente na dureza do material.

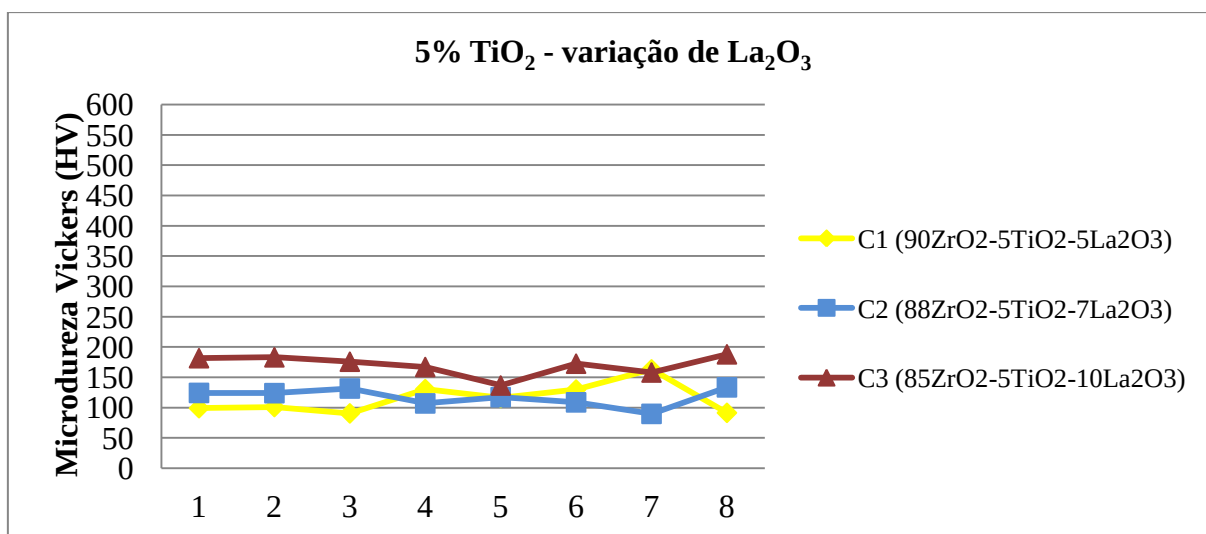


Figura 44. Análise de microdureza Vickers em amostras com 5% de TiO_2 considerando a variação de La_2O_3 (5%, 7% e 10%).

Na Figura 45, onde têm-se amostras com 10% de TiO_2 , observa-se que a composição C4, contendo apenas 5% de La_2O_3 apresentou valores de dureza inferiores às composições C5 e C6, com 7% e 10% de La_2O_3 , respectivamente, evidenciando o aumento de dureza com o aumento do teor de La_2O_3 . Contudo, ao compararmos os perfis de microdureza de C5 e C6, observamos que não há uma variação significativa entre eles, com valores de dureza praticamente na mesma faixa de valores.

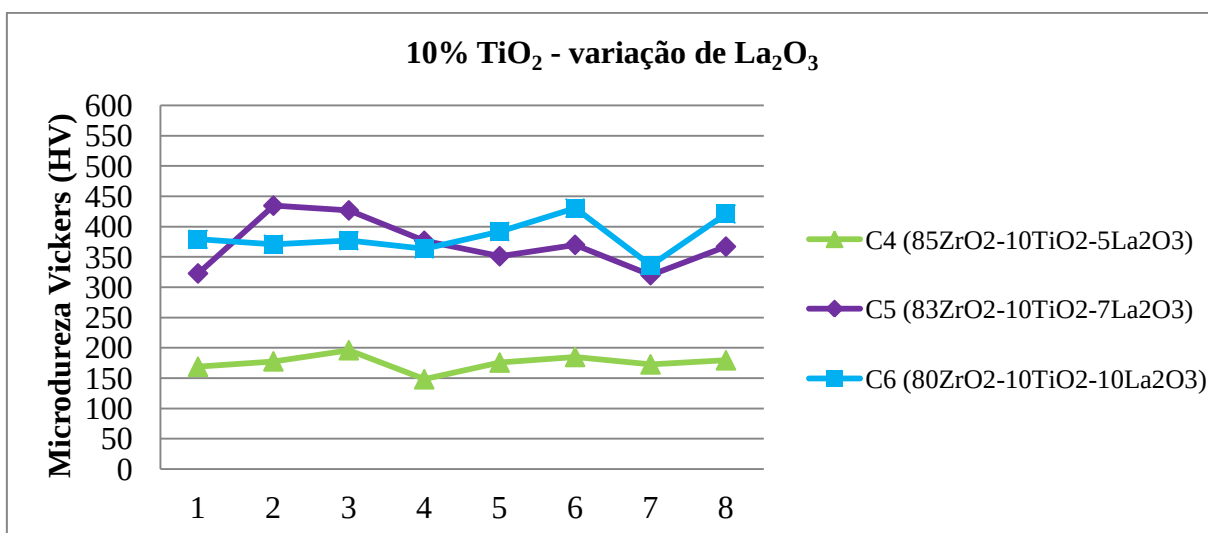


Figura 45. Análise de microdureza Vickers em amostras com 10% de TiO₂ considerando a variação de La₂O₃ (5%, 7% e 10%).

Comparando os perfis de microdureza das composições com 15% de TiO₂ e diferentes teores de La₂O₃, conforme mostrado no gráfico da Figura 46, não é possível afirmar que houve aumento de dureza com o incremento de La₂O₃, uma vez que as composições C7, C8 e C9 apresentaram faixa de valores de dureza semelhantes.

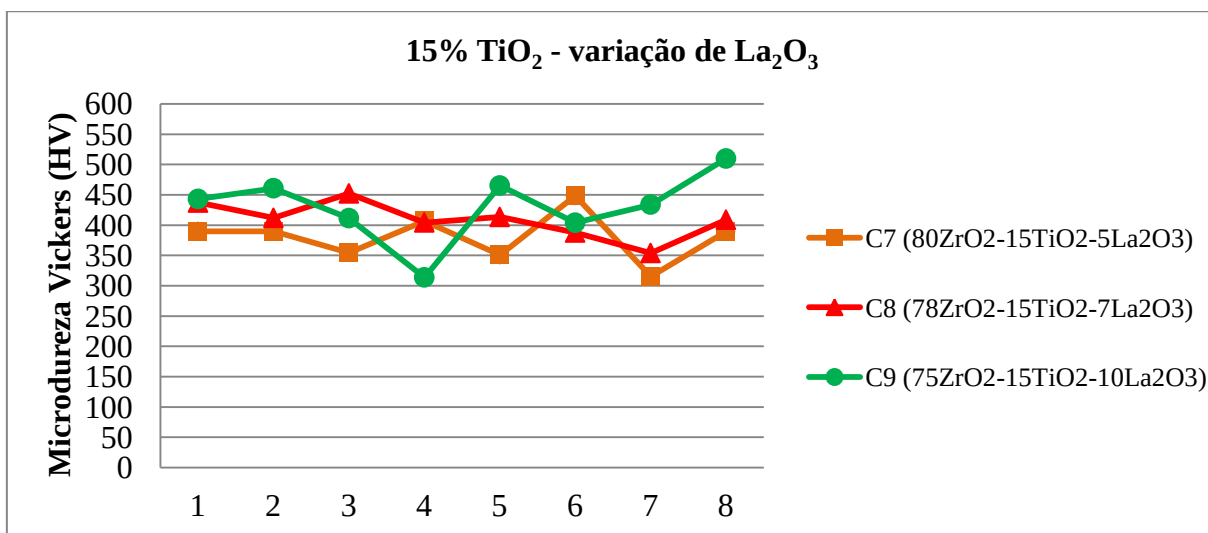


Figura 46. Análise de microdureza Vickers em amostras com 15% de TiO₂ considerando a variação de La₂O₃ (5%, 7% e 10%).

A influência do aumento do teor de La₂O₃ no aumento da microdureza pode ser melhor visualizado na Figura 47, onde têm-se amostras com 20% de TiO₂. Observou-se que a composição C12, contendo 10% de La₂O₃ apresentou maior valor de dureza em comparação às composições C10 e C11, com menores teores de La₂O₃.

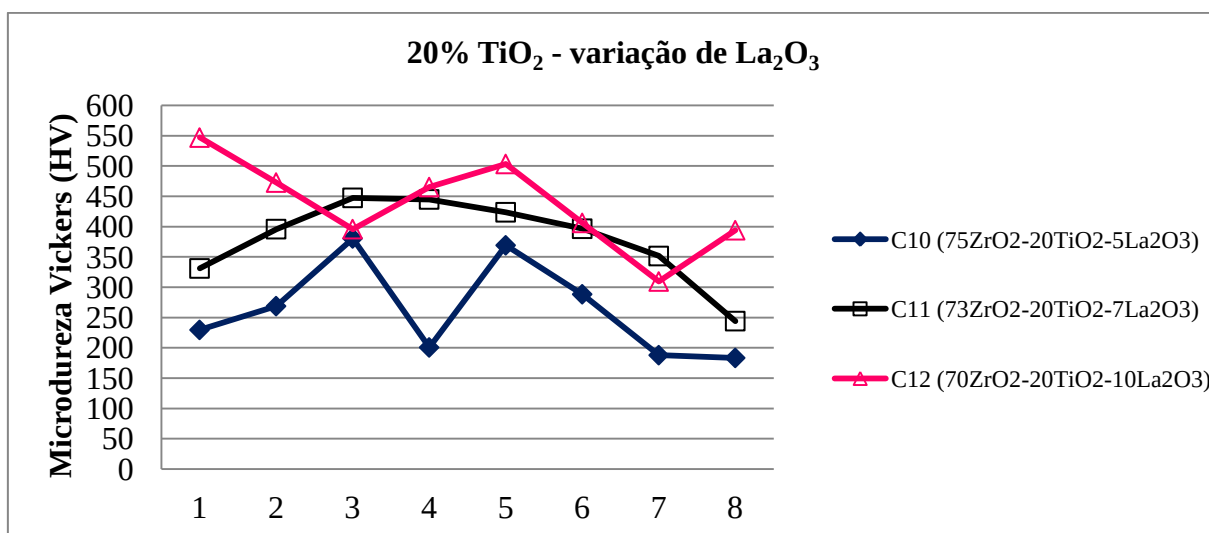


Figura 47. Análise de microdureza Vickers em amostras com 20% de TiO₂ considerando a variação de La₂O₃ (5%, 7% e 10%).

A análise da influência do incremento de TiO₂ sobre o perfil de microdureza dos compósitos pode ser feita observando os gráficos da Figura 48, Figura 49 e Figura 50.

Na Figura 48 é possível perceber que para as composições com 5% de La₂O₃ a dureza sofre um aumento a partir do incremento de até 15% no teor de TiO₂. A composição C10, com 20% de TiO₂ apresentou perfil de microdureza bem próximo ou abaixo da composição C7, com 15% de TiO₂.

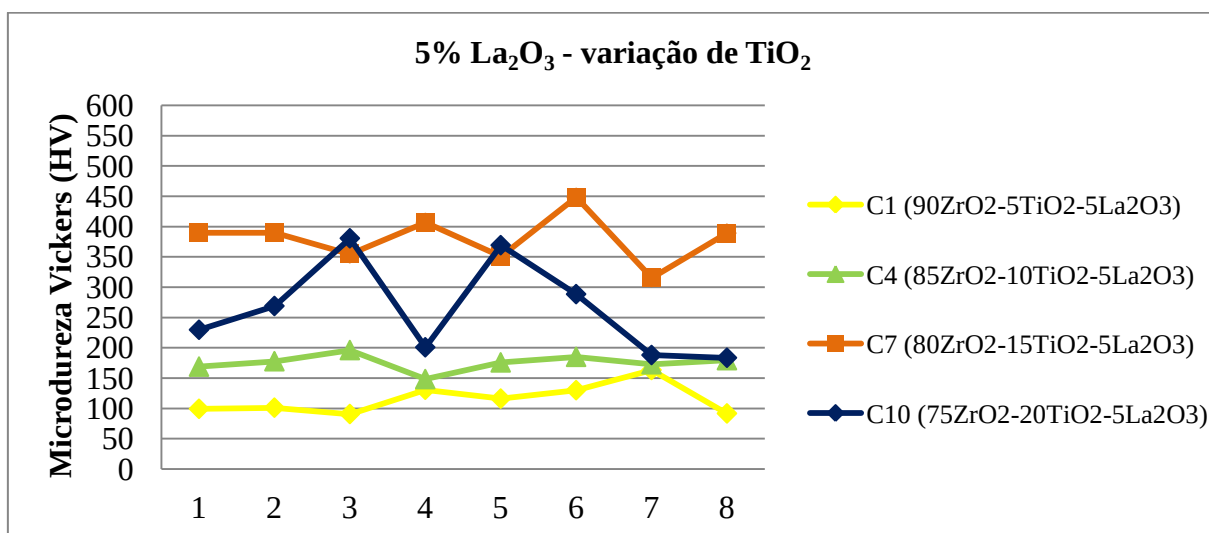


Figura 48. Análise de microdureza Vickers em amostras com 5% de La₂O₃ considerando a variação de TiO₂ (5%, 10%, 15% e 20%).

O mesmo resultado pode ser visualizado para as composições com 7% de La₂O₃, conforme ilustrado no gráfico da Figura 49, onde as composições com 15% e 20% de

TiO₂, C8 e C11, respectivamente, apresentaram perfil de microdureza semelhantes e com dureza superior aos das composições com 7% e 10% de TiO₂.

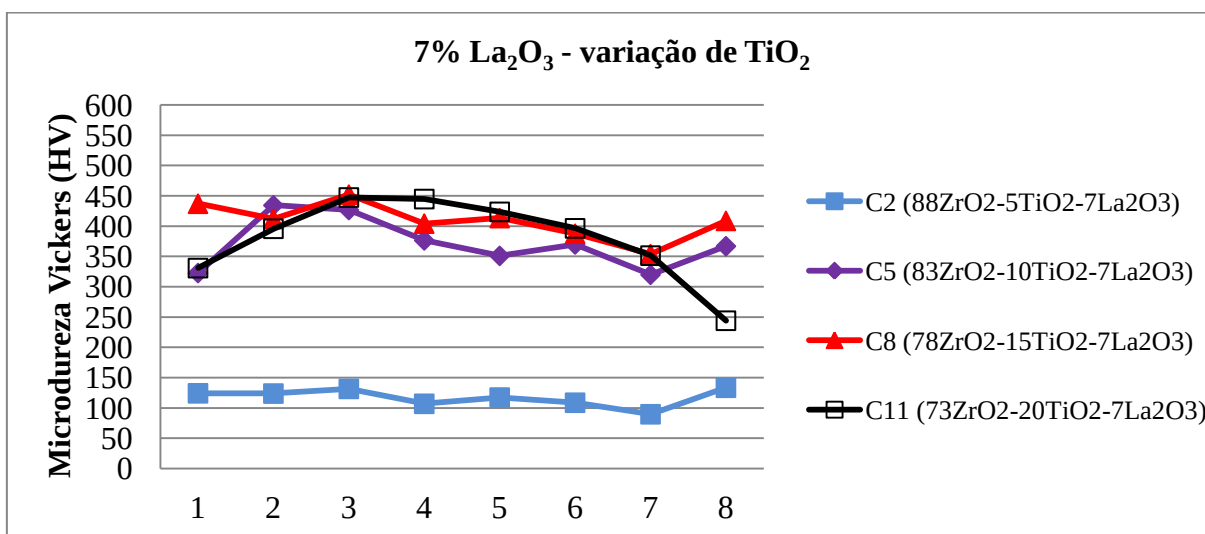


Figura 49. Análise de microdureza Vickers em amostras com 7% de La₂O₃ considerando a variação de TiO₂ (5%, 10%, 15% e 20%).

Para as composições com 10% de La₂O₃, conforme pode ser observado na Figura 50, as composições contendo 15% e 20% de TiO₂ (C9 e C12, respectivamente) também apresentaram perfil de microdureza em torno da mesma faixa de valores, com dureza superior aos das composições C3 e C6, com menor teor de TiO₂.

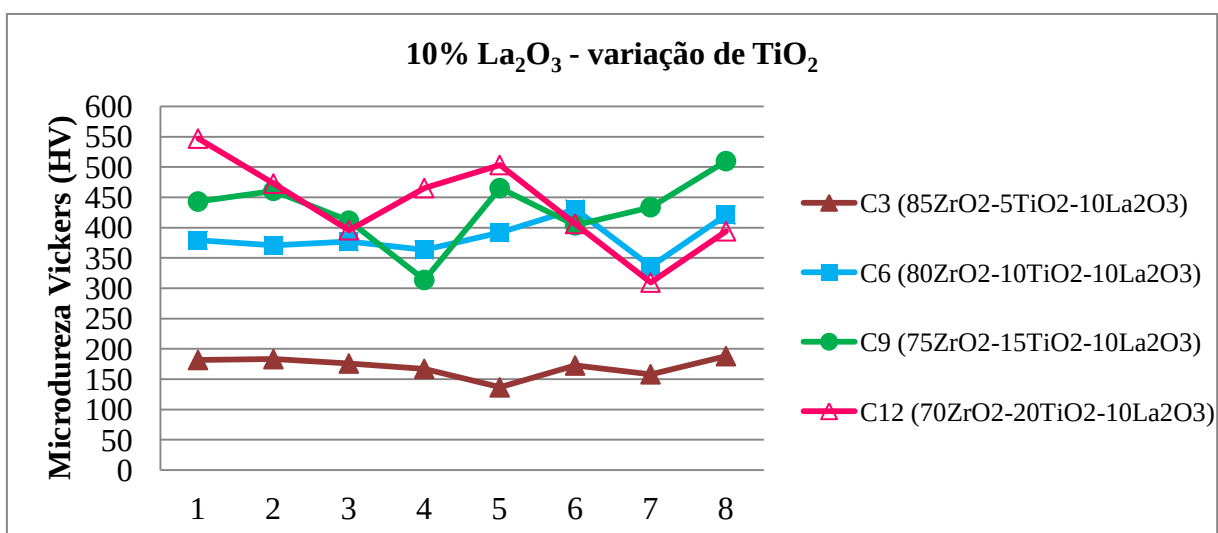


Figura 50. Análise de microdureza Vickers em amostras com 10% de La₂O₃ considerando a variação de TiO₂ (5%, 10%, 15% e 20%).

A Figura 51 ilustra o gráfico de microdureza média das composições e a Tabela 5 mostra as médias de microdureza seguidas do desvio padrão, evidenciando o aumento da dureza pela adição de 15% de TiO_2 e de 10% de La_2O_3 . No gráfico, verificamos que os compósitos de maior dureza correspondem a composição C12, com 20% de TiO_2 e 10% de La_2O_3 , apresentando dureza média de 436,78 HV, seguido da composição C9, com 15% de TiO_2 e 10% de La_2O_3 , com dureza média de 430,27 HV.

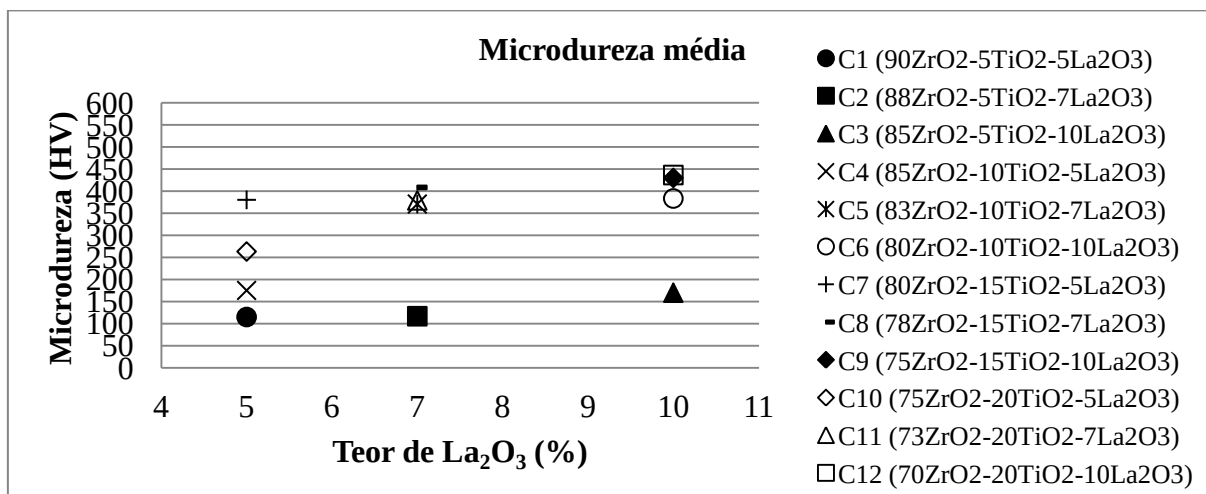


Figura 51. Médias de microdureza das composições produzidas.

Tabela 5. Médias e desvios padrão de microdureza dos compósitos.

	Amostras	Microdureza Média (HV)	Desvio Padrão
C1	90ZrO ₂ -5TiO ₂ -5La ₂ O ₃	115,24	25,02
C2	88ZrO ₂ -5TiO ₂ -7La ₂ O ₃	117,05	14,63
C3	85ZrO ₂ -5TiO ₂ -10La ₂ O ₃	170,37	16,66
C4	85ZrO ₂ -10TiO ₂ -5La ₂ O ₃	175,44	13,80
C5	83ZrO ₂ -10TiO ₂ -7La ₂ O ₃	371,12	42,32
C6	80ZrO ₂ -10TiO ₂ -10La ₂ O ₃	383,68	30,66
C7	80ZrO ₂ -15TiO ₂ -5La ₂ O ₃	380,62	40,29
C8	78ZrO ₂ -15TiO ₂ -7La ₂ O ₃	408,71	29,75
C9	75ZrO ₂ -15TiO ₂ -10La ₂ O ₃	430,27	57,69
C10	75ZrO ₂ -20TiO ₂ -5La ₂ O ₃	263,55	78,14
C11	73ZrO ₂ -20TiO ₂ -7La ₂ O ₃	379,41	68,53
C12	70ZrO ₂ -20TiO ₂ -10La ₂ O ₃	436,78	74,96

Os testes de microdureza Vickers feitos nas amostras de cada composição mostraram-se satisfatórios, pois os valores de microdureza dos compósitos estudados nesta pesquisa tiveram aumento com o incremento do teor de La_2O_3 e do incremento de até 15% de TiO_2 .

Relacionando os resultados de microdureza com as microestruturas obtidas por MEV, foi possível notar que a formação de grãos aglomerados devido ao aumento de TiO_2 e o refinamento de grãos proporcionado pelo La_2O_3 contribuiu para o aumento da dureza dos compósitos.

5. CONCLUSÕES

- Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ por processo termomecânico. Após a sinterização, a estrutura cristalina dos compósitos foi caracterizada por difração de raios X que mostrou a formação de três fases correspondentes aos óxidos precursores.
- O ensaio de densidade relativa experimental feito pelo método de Arquimedes mostrou que as composições apresentaram valores de densidade relativa em torno de 1,9 a 3,13 g/cm^3 , sendo a Composição 9 o compósito mais denso (3,13 g/cm^3).
- A microscopia óptica dos compósitos revelou uma microestrutura com contornos de grão bem definidos e uma superfície com boa homogeneidade, indicando que ocorreu a densificação após a sinterização em fase sólida.
- A microscopia eletrônica de varredura mostrou uma boa distribuição e homogeneidade de tamanho de partícula dos compósitos sinterizados.
- O aumento no teor de TiO_2 nas composições estudadas provocou um aumento no tamanho dos grãos e a formação de grãos aglomerados.
- O maior teor de La_2O_3 atuou como um agente de refinamento do grão, como observado na microestrutura da Composição 3, com maior percentual de La_2O_3 (10%) e menor percentual de TiO_2 (5%).
- O EDS mostrou a presença apenas dos elementos Zr, Ti, La e O, sem a presença de elementos de impureza.
- A microdureza média dos compósitos foi aumentada com o aumento do teor de La_2O_3 , seguido do aumento de TiO_2 até um teor de 15% na composição.
- Analisando a estrutura e a microestrutura dos compósitos estudados através das técnicas de ensaio empregadas, foi possível concluir que a Composição 9, com 15%

de TiO_2 e 10% de La_2O_3 , por apresentar maior densidade, boa homogeneidade de distribuição de partículas e dureza média de 430,27 HV (valor bem próximo ao da Composição 12, com dureza média de 436,78 HV), obteve o melhor resultado segundo os objetivos deste estudo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento de sinterização em temperaturas maiores do que 1400°C para possível obtenção de melhores propriedades mecânicas dos compósitos.
- Realizar ensaio de flexão, ensaio de compressão e ensaio de tenacidade à fratura dos compósitos cerâmicos com aditivos de óxidos de terra rara.
- Aplicar o revestimento nas matrizes metálicas de superligas de níquel usadas para fabricação do bocal de exaustão de turbina a gás empregado na indústria aeroespacial em escala laboratorial, usando os compósitos cerâmicos produzidos neste trabalho, depositados por meio de Aspersão Térmica Hipersônica (High velocity Oxygen Fuel, HVOF, Thermal Spray Coating).
- Realizar ensaios termomecânicos de peças revestidas pelos compósitos cerâmicos nas condições reais de exaustão aeroespacial.

REFERÊNCIAS

- ALBERO, J. L. A operação de prensagem: considerações técnicas e a sua aplicação industrial, Parte V: Descrição da etapa de prensagem. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 3, Maio/Junho 2001.
- ALLEN, T. Particle Size Measurement, 5 * edition, v.l, London: Chapman and Hall, 1997.
- ALMEIDA, D.S. Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores), INPE, São José dos Campos, 175 p, 2005.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. Engenharia dos Materiais, volume II. Rio de Janeiro.:Elsevier, 2007.
- ASKELAND & PHULE, P.P. Ciência e Engenharia dos Materiais. São Paulo: Cengage Learning, 2013. 594p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Informações Técnicas. Disponível em: <http://www.abeceram.org.br> Acesso em: 14 jan. 2015.
- BARROS, Angélica Denardim, Caracterização de filmes finos de óxido de titânio obtidos através de RTP para aplicação em ISFETs. Dissertação, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. Campinas -SP, 2008, 114 p.
- BARROS, J. V. Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura. Recife, 2003. 71p. (Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica/ Universidade Federal de Pernambuco).
- BARSOUM, G. R. Active materials and adaptive structures. *Smart Materials and Structures*, v. 6, USA, 1997.

BENEDUZZI, A. H. Procedimentos de coleta de óleo para análise preditiva de turbinas a gás. UNESP, Ilha Solteira, 2012.

BOSCHI, A. O. Tecnologia de Cerâmicas Avançadas Aplicada a Revestimentos Cerâmicos. Cerâmica Industrial, Vol. 01 (02), pp. 7-9, 1996.

BRADY, G. S.; CLAUSER, H. R.; VACCARI, J. A., 2004, Materials handbook, McGraw-Hill, 15th Edition.

CALLISTER JR., W. D. Materials Science and Engineering: an Introduction, 7^a edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007. 705 p.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 6-8, 21, 303, 321, 334-338, 342, 349-350, 352, 423, 425, 443.

CAO, J; JI, H; LIU, J; ZHENG, M; CHANG, X; MA, X; ZHANG, A; XU, Q . Controllable syntheses of hexagonal and lamellar mesostructured lanthanum oxide. Materials Letters 59: p. 408, 2005.

CHEVALIER J. What future for zirconia as a biomaterial. Biomat 2006; 27: 535-543.

CHRISTIAN, W., THAYS, M., RALF, K. Processing of oxide/oxide composites for gas turbine applications based on braiding technique (oxitex (tm)). Mechanical Behavior and Performance of Ceramics and Composites Symposium during the 35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC), Daytona Beach, FL, jan 23-28, 2011.

DANA, J.D. Manual de mineralogia; revisto por Cornelius S. Hurlbut, Jr., tradução de Rui Ribeiro Franco, Editora Livros Técnicos e Científicos, pp. 168-169, Rio de Janeiro, 1978.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DENRY, I., KELLY, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. Dental Materials. 2008; 24: 299-307.

DICHIARA, A.R., BOEING, C.O. Ceramic tile, for launch vehicles, comprises oxide ceramic matrix composite comprising ceramic fiber, and cured metal oxide ceramic material impregnating ceramic fiber, where core material has surface(s) covered by ceramic matrix composite; Patent number us2005084665-a1, us6969546-b2, 2005.

FAHRENHOLTZ, W. G., HILMAS, G. E., TALMY, I. G., ZAYKOSKI, J. A. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium, J. Am. Ceram. Soc., 90 [5], 1347–1364 (2007).

FARIA, P. E. Estudo sobre a furação de compósito de resina epóxi reforçado com fibras de vidro. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Belo Horizonte: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

FERREIRA, Y. C. Caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de Nb_2O_5 para aplicações espaciais. São José dos Campos: INPE, 2010. 42 p. (Relatório científico).

GERMAN, R. M. - Sintering - Theory and practice - Ed. John Wiley & Sons - USA - 1996.

GERMAN, R. M. Powder Metallurgy Science. Editora Princeton, Ed. Metal Powder Industries Federation, 2nd ed., pp. 472, New Jersey-USA, 1994.

GOMES, C.F. Argilas - O Que São e Para Que Servem, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1nd ed., pp.407-408, Lisboa, Aveiro, 1986.

GOSWAMI, B., SAHAY, S.K., RAY, A.K. Application of thermal barrier coatings on combustion chamber liners - a review; High temperature materials and processes, vol 23, edition 3, 2004.

GUAZZATO M., ALBAKRY M., RINGER S. P., SWAIN M. V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. Dent Mat 2004; 20: 449-456.

HEWER, T. L. R. Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. [Dissertação] São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.

HILDEBRAND, H. Refractive Index Considerations in Light Scattering Particle Size Measurements in Advances in Process Control Measurements for the Ceramic Industry, A. Jillavenkatesa and G. Onoda, ed., American Ceramic Society, Westerville, OH p. 379, 1999.

HOSFORD, W. F. Mechanical Behavior of Materials. UK: Cambridge University Press, 2005. p. 324.

JCPDS - Joint Commite on Powder Diffraction Starndard, International Center of Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS S. J.; LU M L.H. GOETZEL, G. C. Particle Size Characterization, NIST Recommended Practice guide - Special Publication 960-1, Washington, 2001.

KHAN, H. Apostila Difração de raios-x. PMI-2001.

KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960. 781 p.

KUMAR, A. S.; DURAI, A.R.; SORNAKUMAR,T. Development of yttria and ceria toughened alumina composite for cutting tool application. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 25, p. 214, 2007.

LIMA, S. P. Efeito do alumínio nas proprieddes de catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio. [Dissertação] Salvador: Universidade Federal da Bahia, Instituto de química, 2007.

LOPES. N. Turbinas a gás. Apostila do curso Equipamentos Rotativos, 2011.

MARTINS, R. Implantes de zircônia reforçada com ítria (Y-TZP). Avaliação histomorfométrica. 2013. 175 p. Tese de doutorado - Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo. Bauru, 2013.

MAZALI, I. O. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes, 2010. Acesso em 24/01/2016 <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf>.

MECHAM, M. Out of the Lab, Aviation Week & Space Tech., 174 [27] 13, July 30, 2012.

MECHNIC, P., BRAUE, W., SCHNEIDER, H. Thermal response of whipox-type all-oxide ceramic matrix composites during reentry simulation in the dlr-lbk arc-heated facility, 5th european symposium on aerothermodynamics for space vehicles, cologne, germany, proceedings of the fifth european symposium on aerothermodynamics for space vehicle, nov 08-11, 2004.

MORAES, M.C.C.S.B, Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias. Tese de doutorado, IME-RJ, 2004.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. Scanning Microscopy. v.11, 901-909, 1987.

OHRING, M. Engineering Materials Science, Academic Press, Londres, 1992. 827 p.

OPEKA, M. M., TALMY, I. G., ZAYKOSKI, J. A. Oxidation-Based Materials Selection for 2000°C+ Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience, J. Mater. Sci., 39 [19] 5887–5904 (2004).

PADILHA, A. F. Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades, Hemus, São Paulo, 1998. 349 p.

PEREIRA, L. X. ; BENEGRÁ, M. Revestimentos Alternativos para palhetas de turbinas resistentes a oxidação. In: 5º Seminário de Iniciação Científica, 2011, Curitiba. 12º Caderno de Iniciação Científica. Curitiba: Associação Franciscana de Ensino Senhor Bom Jesus, 2011. v. 1. p. 359-378.

PICONI C., MACCAURO G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 1999; 20: 1-25.

POLYAEV, V.M., BURKALTSEV, V.A. Liquid propellant rocket engines, Thermal to mechanical energy conversion: Engines and requirements – Vol.II, Department of rocket engines, Bauman Moscow State Technical university, Russia, 2002.

PUKASIEWICZ, A.G.M. Tecnologia dos processos de fabricação IV materiais cerâmicos. Ponta Grossa, Paraná, 2001

QUEIROZ, M.; MATIAS, R. Básico de Turbinas a Gás. Petrobras, 2003.

RANDALL M. German – Fundamentals of Sintering. In: S.J. Schneider – Engineered Materials Handbook, Vol.4, Ceramics and Glasses – ASM International, 1991.

RÊGO, S. A. B. C.; FERREIRA. R. A. S.; YADAVA. Y. P. Uso de óxidos de alumínio, titânio e cério na produção de compósitos cerâmicos para revestimento protetor de tanques de armazenamento e transporte de petróleo cru. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba-PR, 2012 .

RIBEIRO, M.J. P. M.; ABRANTES, J. C.C. Moagem em moinho de bolas: estudos de algumas variáveis e otimização energética do processo. Cerâmica Industrial, 6 (2), p. 7-11, Março/Abril, 2001.

SANTOS, T. W. G. Desenvolvimento e estudo das propriedades mecânicas e características microestruturais do compósito cerâmico baseado em alumina zircônia aplicado em revestimentos e proteções de tanques de petróleo cru. 2011. 72p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica , Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SCHACHT, M., BOUKIS, N., DINJUS, E., et al. Corrosion of zirconia ceramics in Acidic solutions at High Pressures and Temperatures, Journal of the European Ceramic Society, v. 18, pp. 2373-2376, 1998.

SCHLOESSER, J., FEDOROVA, T., BÄKER, M. and RÖSLER, J. Thermal Barrier Coatings on Copper Substrates for Rocket Applications, Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.4, N° 2, pp.189-195, 2010.

SEEBER, A. Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal. [Tese] Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

SILVA, A.G.P.; ALVES JUNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, v. 44, n. 290, São Paulo, 1998.

SILVA, C. C. G. Estudos de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio. [Dissertação] São Paulo: IPEN, 2000.

SILVA, N. D. G. Desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos baseados em alumina-titânia reforçados com óxido de hólmio para fabricação de revestimentos inertes em tanques metálicos da indústria petrolífera. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. 6ª Edição. São Paulo: Bookman Companhia Ed, 1056 p., 2009.

SMITH, W. F. Princípios de ciência e engenharia dos materiais. Mc Graw-Hill de Portugal Ltda., 3ª Edição, 1998.

SOUSA, A. G. Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em alumina-titânia reforçada com óxido de lantânio. [Dissertação], Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

STEVENS, R. Ziconia and zirconia ceramics. second edition. United Kingdon, Magnesium Electron Publication. P.5-51, 1986.

SUTTON, G. P., BIBLARZ, O. Rocket propulsion elements: an introduction to the engineering of rockets, 7th ed, 2001.

SUZUKI, H.; MATSUBARA, H. Modeling of Microstructures in Liquid-Phase Sintered Ceramics, *JFCC-Review part 2*, Vol. 11, 353-354pp, 1999.

THYSSEN, V. V. Catalisadores de Ni suportado em La₂O₃ e SiO₂ aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol. [Dissertação] São Carlos: Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2012.

TONELLO, K. P. S. Compósitos à base de Al_2O_3 , com adições de NbC e de MgO. São Paulo, 2009. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências/Tecnologia Nuclear – Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada a Universidade de São Paulo.

VAN VLACK, L. H. Princípios de ciências dos materiais. São Paulo: Edgard Blucher, 2000. p. 199-201.

WEI, W. C.; LIN, Y.P. Processing character of MgO partially stabilized zirconia (PSZ) in size grading prepared by injection molding, Journal of the European Ceramic Society, v. 18, pp. 2107-2116, 1998.

WU, Z. G.; ZHAO, Y. X.; LIU, D. S. The synthesis and characterization of mesoporous silica-zirconia aerogels. Microporous and Mesoporous Materials, v. 68, p. 127-132, 2004.

XU, C.; AI, X. Applications of rare earth elements in oxide, carbide and boride ceramic materials. Bull Chinese Ceram Soc, v. 17, n. 3, p. 64-68, 1998.

XU, C.; HUANG, C.; AI, X. Mechanical property and cutting performance of yttrium reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ composite ceramic tool material. J. Mater. Eng. Perform., v.10, n. 1, p. 102-107, 2001.

XU, C.; HUANG, C.; AI, X. Toughening and strengthening of advanced ceramics with rare earth additives. Ceramics International, v. 32, n.6, p. 423-429, 2006.

YEOMANS, J. A. Ductile particle ceramic matrix composites - Scientific curiosities or engineering materials. Journal European Ceramic. Society, v. 28, n.7, p.1543-1550, 2008.

ZAWADA, L. P., HAY, R. S., LEE, S. S., STAEHLER, J. Characterization and high-temperature mechanical behavior of an oxide/oxide composite; Journal of the American Ceramic Society volume 86, jun 2003.

ZHAO, S. K.; XU, C. H. Effects of CeO_2 on the mechanical property and microstructure of 3Y-TZP nanocomposite ceramic die material. Key Engineering Materials, v. 42, p. 434-435, 2010.

TRABALHOS PUBLICADOS

Resumos aceitos para publicação

1. GOMES, N. L.; YADAVA, Y. P.; SANGUINETTI, R. A. Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial. Congresso Brasileiro de cerâmica, 2016; Águas de Lindóia – SP.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. GOMES, N. L.; YADAVA, Y. P.; SANGUINETTI, R. A. Desenvolvimento e produção de cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ para aplicação no sistema de exaustão de motores na indústria aeroespacial – Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. Barra dos Coqueiros – SE.
2. GOMES, N. L.; SANGUINETTI, R. A.; YADAVA, Y. P. Production and sintering behavior of $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ceramic composites for applications in exhaust systems in aerospace industry - 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering , 2015. Rio de Janeiro – RJ.