



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

**LARISSA TAVARES DE ALBUQUERQUE BARACHO**

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

Recife

2018

LARISSA TAVARES DE ALBUQUERQUE BARACHO

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ  
CERÂMICA BASEADO EM ALUMINA-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: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

B223d Baracho, Larissa Tavares de Albuquerque.  
Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em alumina-titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial / Larissa Tavares de Albuquerque. - 2018.  
80 folhas, il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.  
Inclui Referências.

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

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-334

LARISSA TAVARES DE ALBUQUERQUE BARACHO

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

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Aprovada em: 16/03/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. José Carlos Da Silva Oliveira (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais,  
Deoclécio Júnior e Kilma.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me concebeu a vida e que guia minha trajetória.

Aos meus pais, Deoclécio e Kilma, que foram meus primeiros professores, que nunca mediram esforços para me ajudar e sempre ensinaram a manter leveza nas dificuldades da vida.

Aos meus irmãos, Davi, Laíza e Rônei, que são a maior segurança de companheirismo que eu carrego.

Ao meu sobrinho, Davi Arthur, ao qual espero passar todo meu aprendizado.

Ao meu marido, Lucas, por todo amor que me impulsiona. E a sua família, que são um exemplo a ser seguido.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava, por ter me dado todo o apoio e auxílio durante a vida acadêmica, fazendo deste caminho o mais sereno possível. Por ter sido além de um professor, um grande amigo.

Às minhas colegas de laboratório, que auxiliaram em toda pesquisa.

Ao departamento e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, pela oportunidade de realizar esta jornada.

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

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

Aos meus demais familiares e amigos, que estruturam minha vida.

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

## RESUMO

As turbinas a gás, responsáveis pela propulsão de aeronaves, apresentam bocais de exaustão formados por um conjunto de ligas à base de níquel ou de cobalto, e estão entre os equipamentos, do setor aeroespacial, que mais falham prematuramente devido as temperaturas elevadas em que trabalham. Em consequência deste cenário, os fabricantes de turbinas buscam por uma melhora nesses componentes de seção quente. O uso de compósitos cerâmicos pode ser uma solução, pois estes materiais têm a capacidade de suportar altas temperaturas e exigem menor arrefecimento do ar, além da possibilidade de adquirir partes mais leves para seus equipamentos. Podendo, assim, otimizar o desempenho desses sistemas e alcançar menor consumo de combustível. Porém, a fragilidade intrínseca das cerâmicas é um fator que precisa ser melhorado para que esses materiais possam ser utilizados em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para melhorar este fator, reduzindo sua fragilidade e aumentando a resistência mecânica e tenacidade, as cerâmicas são incorporadas com aditivos. Estudos anteriores mostram que cerâmicas à base de alumina e incorporadas com outros óxidos, apresentam propriedades mecânicas superiores a outros materiais cerâmicos, obtendo-se propriedades como estabilidade química, resistência a altas temperaturas e tenacidade à fratura. Compósitos cerâmicos alumina-titânia ( $Al_2O_3-TiO_2$ ) foram produzidos neste trabalho e incorporados com o óxido de terra rara, ítria ( $Y_2O_3$ ), variando o teor de óxido de ítrio em 5%, 10% e 15%. Os compósitos foram produzidos por processo termomecânico e sinterizados à  $1350^{\circ}C$ , e caracterizados quanto à estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas, através de difração de Raios - X, densidade relativa, análise do tamanho de partícula, análise termogravimétrica, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, e microdureza Vickers. Os resultados mostraram uma boa homogeneidade na distribuição e no tamanho de partículas. O ensaio de microdureza Vickers para os compósitos de 10% e 15% de ítria obteve resultados próximos e inferiores ao de 5% de ítria, sendo mais interessantes em termos de tenacidade à fratura. Porém, os resultados do DRX e da análise termogravimétrica para o compósito de 15% de ítria indicou que houve mudança da fase cristalina do compósito. Desta forma, os resultados para o compósito com 10% de ítria indicaram melhores propriedades do material para aplicação na indústria aeroespacial.

**Palavras-chave:** Turbinas a gás. Compósitos cerâmicos. Revestimento cerâmico. Alumina-titânia.

## ABSTRACT

Gas turbines, which are responsible for aircraft propulsion, have exhaust nozzles formed by a set of nickel or cobalt-based alloys, and are among the most prematurely failed equipment due to the elevated temperatures in which it works. Therefore, turbine manufacturers are looking for an improvement in these hot section components. Ceramic composites can be a solution, since these materials have the capacity to withstand high temperatures and require less air cooling, besides the possibility of acquiring lighter parts for their equipment, aiming to optimize the performance of these systems and achieve lower fuel consumption. However, the intrinsic fragility of ceramics is a factor that needs to be improved so that these materials can be used in mechanical structures and industrial applications. To improve this factor, reducing its fragility and increasing the mechanical strength and toughness, the ceramics are incorporated with additives. Previous studies have shown that alumina-based ceramics incorporated with other oxides, present higher mechanical properties than other ceramic materials, obtaining properties such as chemical stability, resistance to high temperatures and fracture toughness. Alumina-titania ceramic composites ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ) incorporated with rare earth oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), varying the content of yttrium oxide by 5%, 10% and 15%, were produced in this work. The composites were produced by thermo mechanical process and sintered at 1350 °C, and characterized by structure, microstructure and mechanical properties, by X-ray diffraction, relative density, particle size analysis, thermogravimetric analysis, optical microscopy, scanning electron microscopy and Vickers micro hardness. The results showed good homogeneity in distribution and particle size. The Vickers microhardness test for composites of 10% and 15% of yttria obtained results close to and inferior to 5% of yttria, being more interesting in terms of fracture toughness. However, the results of the XRD and the thermogravimetric analysis for the composite of 15% of yttria, indicated that there was a change in the crystalline phase of the composite. Thus, the results for the composite with 10% of yttria indicated better properties of the material for application in the aerospace industry.

**Keywords:** Gas turbines. Ceramic matrix composites. Ceramic coating. Alumina-titania.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Turbina a gás de um eixo (Carvalho, 2006).....	18
Figura 2 – Arranjo da célula da alumina (Rêgo, 2012, adaptado).....	23
Figura 3 – Disposição geométrica das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita (Feltrin et al., 2013).....	24
Figura 4 – Fluxo de processamento dos pós-cerâmicos (Autor).....	26
Figura 5 – Esquema de prensagem uniaxial para os materiais cerâmicos.....	28
Figura 6 – Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão. (b) Estágio inicial. (c) Estágio intermediário (d) Estágio final (adaptada) (Seeber, 2008).....	31
Figura 7 – Estágios do processo de sinterização (Tonello, 2009).....	32
Figura 8 – Diagrama de fases para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (Arenas, 2012).....	33
Figura 9 – Microestrutura de uma cerâmica policristalina (Ashby e Jones, 2009)..	35
Figura 10 – Moinho de bolas, com bolas de alumina, utilizado para processamento cerâmico (Autor).....	37
Figura 11 – Matriz metálica utilizada para conformação dos pós-cerâmicos.....	38
Figura 12 – Ciclo térmico utilizado para a etapa de sinterização.....	39
Figura 13 – Ilustração de curva apresentada pela análise termogravimétrica (Souza, 2012).....	40
Figura 14 – Equipamento utilizado para análise térmica.....	41
Figura 15 – Equipamento da Microtrac, modelo S3500, para análise de tamanho de partícula (Fonte: CETENE).....	42
Figura 16 – Ilustração esquemática da difração de Raios - X por planos de átomos (Gebrel, 2013).....	43
Figura 17 – Ilustração de indentador para ensaio de microdureza Vickers (Santos, 2011).....	47
Figura 18 – Penetrador e impressão Vickers (Souza, 1982).....	48
Figura 19 – Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021.....	49
Figura 20 – Difratoograma do TiO <sub>2</sub> .....	50
Figura 21 – Espectros de difração da alumina.....	51
Figura 22 – Difratoograma da Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	51

Figura 23 –	Análise termogravimétrica para compósito 1: 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
Figura 24 –	Análise termogravimétrica para compósito 1: 10% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
Figura 25 –	Análise termogravimétrica para compósito 1: 15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
Figura 26 –	Curvas de distribuição granulométricas para composição: 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
Figura 27 –	Curvas de distribuição granulométricas para composição: 10% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
Figura 28 –	Curvas de distribuição granulométricas para composição: 15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
Figura 29 –	Espectro de difração do compósito cerâmico com 5% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% de TiO <sub>2</sub> - 75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58
Figura 30 –	Espectro de difração do compósito cerâmico com 10% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% de TiO <sub>2</sub> - 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	59
Figura 31 –	Espectro de difração do compósito cerâmico com 15% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% de TiO <sub>2</sub> - 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	59
Figura 32 –	Micrografia obtida por MO dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 50x. a) Composição 1 – 75% TiO <sub>2</sub> – 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . b) Composição 2 – 70% TiO <sub>2</sub> – 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . c) Composição 3 – 65% TiO <sub>2</sub> – 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	61
Figura 33 –	Micrografia obtida por MEV, Aumento de 2000x. a) Composição 1 – 75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . b) Composição 2 – 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 10% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . c) Composição 3 – 65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	62
Figura 34 –	Imagem de EDS para Região 1 - Compósito 75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
Figura 35 –	Imagem de EDS para Região 2 - Compósito 75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
Figura 36 –	Imagem de EDS para Região 3 - Compósito 75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
Figura 37 –	Imagem de EDS para Região 1 - Compósito 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 10% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65

Figura 38 – Imagem de EDS para Região 2 - Compósito 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 10% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
Figura 39 – Imagem de EDS para Região 3 - Compósito 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 10% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
Figura 40 – Imagem de EDS para Região 2 - Compósito 65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
Figura 41 – Imagem de EDS para Região 2 - Compósito 65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	67
Figura 42 – Imagem de EDS para Região 3 - Compósito 65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	67
Figura 43 – Análise de Microdureza Vickers para compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , com variação de 5, 10 e 15% de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades da $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Diniz, 2007).....	22
Tabela 2 –	Composição química dos compósitos produzidos (% em massa).....	36
Tabela 3 –	Distribuição granulométrica antes e após moagem.....	57
Tabela 4 –	Densidade relativa das amostras obtida pelo método de Arquimedes..	60
Tabela 5 –	Médias e desvios padrão de microdureza dos compósitos.....	69

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1	OBJETIVOS.....	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos.....	16
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>17</b>
2.1	REVESTIMENTOS.....	18
2.2	MATERIAIS CERÂMICOS.....	19
2.2.1	Cerâmicas Tradicionais.....	19
2.2.2	Cerâmicas Avançadas.....	20
2.3	CERÂMICAS À BASE DE ALUMINA (AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	20
2.4	CERÂMICAS À BASE DE TITÂNIA (TiO <sub>2</sub> ).....	23
2.5	ADITIVOS CERÂMICOS.....	24
2.5.1	Óxido de Ítrio (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	25
2.6	COMPÓSITOS.....	25
2.7	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	26
2.7.1	Moagem.....	27
2.7.2	Prensagem.....	27
2.7.3	Sinterização.....	29
2.8	MICROESTRUTURA DAS CERÂMICAS.....	34
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
3.1	PROCESSAMENTO DOS CORPOS CERÂMICOS.....	37
3.1.1	Conformação dos Pós.....	38
3.1.2	Sinterização.....	39
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	39
3.2.1	Análise de Tamanho de Partícula (ATP).....	41
3.2.2	Análise por Difração de Raios - X (DRX).....	42
3.2.3	Densidade.....	44
3.2.4	Microscopia Óptica.....	45
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.2.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	46
3.2.7	Microdureza Vickers.....	47
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>50</b>

4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	52
4.2	ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA.....	55
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS PÓS- SINTERIZAÇÃO.....	58
4.3.1	Densidade.....	60
4.3.2	Microscopia Óptica (MO).....	60
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
4.3.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	63
4.4	ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS PARA OS COMPÓSITOS SINTERIZADOS.....	68
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a indústria aeroespacial tem crescido notoriamente, trazendo benefícios à sociedade através do desenvolvimento de novas tecnologias também aplicáveis a diferentes segmentos industriais. A possibilidade de previsão do tempo, o transporte mais rápido e eficiente e a comunicação global, são algumas das aplicações cotidianas que a indústria aeroespacial viabilizou. Desta forma, a inovação tecnológica é impulsionada pelo investimento no setor aeroespacial e pelo uso de suas aplicações, tendo, conseqüentemente, um importante impacto socioeconômico em todo o mundo (REIS *et al.*, 2011).

O avanço deste setor ocorreu por meio do uso das turbinas a gás, as quais são responsáveis pela propulsão de aviões e outros tipos de aeronaves. Elas são capazes de gerar maiores potências do que máquinas de mesmo peso, acarretando uma maior eficiência e capacidade de carga (PEREIRA E BENEGRÁ, 2011).

As turbinas a gás são compostas por superligas à base de níquel ou cobalto, em razão desses materiais possuírem alta resistência e estabilidade às elevadas temperaturas em que trabalham. Ocorre que para propulsão de aeronaves, há uma reação de combustão, que ocorre na câmara de combustão da aeronave, e que gera gases com temperatura e pressão elevadas. Tais temperaturas, geralmente acima de 2000°C, são maiores que a temperatura de fusão do material que constitui as partes da aeronave onde a reação ocorre, por isso, é necessário resfriar ou isolar as superfícies expostas aos gases quentes através de um sistema de refrigeração ou de materiais isolantes que absorvam parte deste calor, com o objetivo de evitar possíveis falhas durante esta operação (SUTTON & BIBLARZ, 2001).

Impulsionadas pela necessidade de melhorar a eficiência das turbinas a gás do setor aeronáutico, através da obtenção de uma maior resistência a elevadas temperaturas, à ruptura e também à oxidação das partes constituintes, pesquisas têm sido constantemente desenvolvidas. A utilização de materiais cerâmicos nas seções quentes das naves aeroespaciais tem sido de interesse das pesquisas, pois esses materiais possibilitariam que as turbinas operassem em temperaturas mais elevadas, produzindo maior potência, já que as cerâmicas são conhecidas por sua capacidade de suportar altas temperaturas, além disso, exigiria uma menor refrigeração do ar e, conseqüentemente, reduziria o consumo de combustíveis. Esta classe de materiais também é resistente a contaminantes, evitando a corrosão, além de serem 40% mais leves do que as ligas comparáveis de alta temperatura (MUKTINUTALAPATI *et al.*, 2011).

Diante disto, materiais cerâmicos com resistência a elevadas temperaturas têm surgido como materiais promissores para aplicação nas seções quentes do setor aeroespacial. Porém, a aplicação desta classe de materiais em motores de turbina a gás ainda é limitada devido à fragilidade desses materiais. Esforços têm sido realizados para melhorar esta propriedade, possibilitando o seu uso com mais confiabilidade, como exemplo: o uso de reforços com partículas whiskers e fibras ajuda a melhorar o desempenho mecânico, como o choque térmico e baixa tenacidade à fratura (DICHIARA *et al.*, 2005). Assim como também a adição de alumina em cerâmicas possibilita uma melhora na ductilidade (MUKTINUTALAPATI *et al.*, 2011).

Para aplicações estruturais e de desgaste, cerâmicas à base de alumina monolítica são bastante utilizadas, devido a propriedades como força, dureza, resistência à corrosão e a elevadas temperaturas. Mas, a fragilidade intrínseca das cerâmicas ainda é um fator que limita a aplicabilidade da alumina. Para aperfeiçoar as propriedades cerâmicas, pode-se adicionar compostos que viabilizam uma melhora nas etapas do processamento cerâmico. Por exemplo, há compostos que melhoram a resistência mecânica das peças a verde, como os ligantes; outros que maximizam o processo de densificação, podendo inibir o crescimento exagerado dos grãos. Os constituintes que são mais utilizados para aperfeiçoar as propriedades mecânicas das cerâmicas são os óxidos de titânio, de zircônio, de cromo, etc. (ROCHA, 2011; SILVA, 2014).

Segundo estudos realizados por Chonghai Xu (2006), os materiais compostos com base de alumina podem ter as propriedades mecânicas melhoradas evidentemente com adição de óxidos de terra rara. Ele verificou que a adição de óxido de ítrio em cerâmicas à base de alumina melhora a tenacidade à fratura do material em aproximadamente 16%, assim como também a resistência máxima à flexão em 20%, quando comparado ao material sem adição do óxido de terra rara. Ocorre que a utilização do aditivo de ítria melhora o processo de sinterização das cerâmicas à base de alumina, além de ser capaz de conter o crescimento exacerbado dos grãos, o que leva a melhores propriedades mecânicas do produto final (XU, *et al.*, 2006).

Diante deste cenário, o desenvolvimento do setor aeroespacial está estreitamente ligado ao desenvolvimento de materiais cerâmicos, devido à necessidade deste setor de trabalhar com temperaturas cada vez mais altas, além da expectativa de diminuir o peso sobre os sistemas utilizados atualmente com base de níquel (GOMES, 2016). Com este propósito, este trabalho busca o desenvolvimento de compósitos de matriz cerâmica alumina-titânia,

reforçados com o óxido de terra rara ítria, para aplicação no bocal de exaustão de turbinas a gás do setor aeroespacial.

## 1.1 OBJETIVOS

Nesta seção, serão definidos os objetivos geral e específicos do estudo para que o problema de pesquisa apresentado seja respondido nas considerações do mesmo.

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver compósitos cerâmicos alumina-titânia reforçados com óxidos de terra rara ( $Y_2O_3$ ) que apresentem as características de alta resistência mecânica e resistência à alta temperatura para serem utilizados como revestimento térmico no sistema de exaustão de reatores de foguetes.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Produzir compósitos cerâmicos  $Al_2O_3-TiO_2$  com um aditivo de óxido de terra rara ( $Y_2O_3$ ) por processo termomecânico.
- Caracterizar a estrutura e as transformações das fases dos compósitos cerâmicos por meio das técnicas de difração de raios-X.
- Estudar o comportamento de sinterização na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos  $Al_2O_3-TiO_2$  com aditivo de óxido de terra rara,  $Y_2O_3$ .
- Realizar ensaio de densidade e dureza nos compósitos  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$ .

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

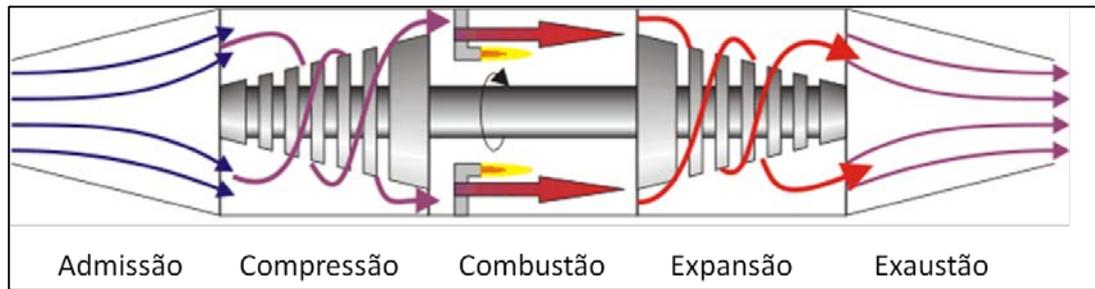
As turbinas a gás são equipamentos que convertem a energia de queima de um combustível em energia mecânica útil de forma rotacional, e são utilizadas em vários setores, como o aeronáutico, para propulsão de aeronaves. A otimização da operação deste equipamento é de suma importância, visto que qualquer perda acarretará desperdícios da fonte energética primária (SOARES, 2011).

Desde 1903 as turbinas foram sendo desenvolvidas, mas o grande impacto das turbinas a gás ocorreu no campo da propulsão de aeronaves, tendo um marco histórico em 1937, com o motor experimental de Whittle (1907-1996). Porém, a construção do primeiro modelo de aeronave, caracterizado pela turbina a gás, foi atribuída a Hans Von Ohain (1911 – 1998), que trabalhou em paralelo a Whittle. Desde o início dos projetos de turbinas a gás, até os dias de hoje, há a preocupação em desenvolver turbinas que resistam da melhor forma às altíssimas temperaturas. Para isso, é necessária a combinação de materiais resistentes, revestimentos térmicos e tecnologia de resfriamento para o processo (SOARES, 2011).

Constituídas por compressor, câmara de combustão e uma turbina de expansão, o funcionamento da turbina a gás se inicia com a adição de ar em um compressor, onde há aumento das energias de pressão e temperatura dele. Posteriormente, o ar comprimido é inserido na câmara de combustão, o qual fornece oxigênio para queima do combustível. A energia química do combustível é então transferida para os gases, através da reação exotérmica, que ocorre com alta pressão, elevando a temperatura deles. O gás resultante é expandido na turbina, onde é extraída a energia mecânica para acionamento do compressor e da carga acoplada ao eixo. Os gases remanescentes da expansão passam por um bocal, que aumenta sua velocidade, e conseqüentemente, o impulso ou propulsão. (ODDONE, 2001; GOMES, 2016).

O funcionamento da turbina a gás ocorre como resultado das etapas contínuas, descritas acima, do ciclo BRAYTON, e está ilustrado na imagem na figura 1.

Figura 1: Turbina a gás de um eixo.



Fonte: GOMES (2016).

## 2.1 REVESTIMENTOS

O processo de combustão dos gases ocorre na parte quente das turbinas a gás, onde se encontram as palhetas, sujeitando-as a maiores danos, como à oxidação, que acontece devido ao contato do oxigênio com o metal e é ainda acentuada pelas elevadas temperaturas de trabalho. Para evitar tais danos, é importante que as palhetas sejam revestidas com materiais com boas propriedades mecânicas e resistência à oxidação (PEREIRA E BENEGRÁ, 2011).

As turbinas a gás trabalham com menores temperaturas na região do compressor, sendo usualmente revestidas com ligas de alumínio nesta parte. Já na parte de exaustão, trabalham com temperaturas mais elevadas, sendo esta a área de maior foco de oxidação. Comumente são empregadas ligas de níquel e cobalto para revestir as palhetas da turbina, essa liga pode ainda formar uma camada de Alumina ( $Al_2O_3$ ), a qual proporciona alta resistência à oxidação, principalmente quando submetida a altas temperaturas. O contato do metal com o oxigênio leva à formação da camada de  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ , fase mais estável da alumina, mas a formação desta fase também depende da composição da liga, da quantidade e atividade do alumínio presente e da temperatura a qual o material é submetido (PEREIRA E BENEGRÁ, 2011; SOURMAIL, 2003).

Com o decorrer dos anos, as turbinas a gás foram exigindo maiores temperaturas de trabalho e, conseqüentemente, uma maior resistência dos materiais. Muitas vezes a temperatura se aproxima das temperaturas de fusão dos materiais que compõem a turbina, acarretando a falha do revestimento de barreira térmica (SOURMAIL, 2003).

Os revestimentos cerâmicos são, algumas vezes, utilizados como barreiras térmicas, como em câmaras de combustão, devido à baixa condutividade térmica que esses materiais possuem. O mais utilizado é o de óxido de zircônio-ítrio, porém a fragilidade dos materiais cerâmicos ainda é a maior desvantagem deste revestimento (GOMES, 2016).

## 2.2 MATERIAIS CERÂMICOS

Segundo alguns autores, o termo “cerâmica” vem da palavra *keramikos*, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são atingidas normalmente através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura chamado de cozimento (CALLISTER, 2007; KINGERY *et al.*, 1975). Assim como dito por Singer (1948) e citado em 1959 por Searle: “Cerâmica é um termo usado para incluir todos os produtos feitos de materiais inorgânicos, os quais são primeiramente moldados, para depois serem permanentemente endurecidos por calor” (SEARLE *et al.*, 1959).

As cerâmicas são definidas como a arte e a ciência da produção e utilização de artigos sólidos, os quais são compostos, no geral, por materiais inorgânicos e não metálicos. Esta definição inclui não só a porcelana, os refratários e os produtos derivados da argila, como também materiais magnéticos não metálicos, ferroelétricos, vidrocerâmicos, além de outros (KINGERY *et al.*, 1975).

Uma das características principais das cerâmicas é a sua fragilidade, ou ausência de ductilidade, fraturando com pouca ou nenhuma deformação. Diferentemente dos metais, que tem maior ductilidade e se deformam antes da fratura. Essa característica das cerâmicas acontece devido às suas configurações eletrônicas, à natureza da ligação iônica, e também à existência de planos de deslizamento independentes, que fazem com que as cerâmicas sejam duras, mas muito frágeis, com pouca tenacidade e ductilidade. Assim, os materiais cerâmicos falham, no geral, por ruptura (SMITH *et al.*, 1998).

As cerâmicas também são tipicamente isolantes à passagem de calor e de eletricidade e são mais resistentes a altas temperaturas e a ambientes severos do que os metais e os polímeros. Em relação às suas características ópticas, as cerâmicas podem ser transparentes, translúcidas ou opacas, e algumas à base de óxidos exibem comportamento magnético (CALLISTER, 2007).

Os materiais cerâmicos são divididos, por alguns autores, em dois grupos: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas.

### 2.2.1 Cerâmicas Tradicionais

As cerâmicas tradicionais têm como matéria-prima primária a argila, que é uma das matérias-primas cerâmicas mais utilizadas. Além deste produto, também estão na classe de

cerâmicas tradicionais o vidro, os refratários, as louças brancas, os abrasivos e os cimentos (CALLISTER, 2007). Ou, como definido por Kingery, são aquelas que compreendem as indústrias de silicato, produtos à base de argila, cimentos e vidros (KINGERY *et al.*, 1975).

As cerâmicas compostas de materiais argilosos ou silicáticas ainda são subdivididas em: cerâmicas vermelhas, que incluem os tijolos, as telhas, lajes para forro e alguns utensílios domésticos; cerâmicas brancas, que são materiais brancos, em geral, de grão fino e recobertos com uma camada vítrea, que compreendem uma grande diversidade de produtos, tais como a porcelana, louças sanitárias e de mesa. E também há o grupo que compõe os materiais de revestimento, como o azulejo e placas para piso (MOTTA, 2001).

### 2.2.2 Cerâmicas Avançadas

Apesar da grande utilização e variedade de aplicações que as cerâmicas tradicionais fornecem, as cerâmicas avançadas foram desenvolvidas a fim de obter materiais únicos, com propriedades excepcionais. Visam, portanto, suprir uma necessidade de maior resistência térmica, propriedades mecânicas e elétricas superiores, e resistividade química (KINGERY *et al.*, 1975). Tais características fazem com que as cerâmicas avançadas sejam utilizadas em processos de alta tecnologia.

As cerâmicas avançadas, basicamente, são materiais tradicionais cujas propriedades foram aprimoradas, ou, materiais desenvolvidos sinteticamente com aplicações de alto desempenho (BOSCHI, 1996). Em geral, são utilizados nessa classe de materiais avançados os óxidos, nitretos, carbonatos e os boratos, na forma de pó, e obtidos de forma sintética, para assegurar a pureza, morfologia e tamanho de partículas (OHRING, 1992).

Dentre esta classe de cerâmica estão os óxidos de elevada pureza, como a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a zircônia ( $\text{Zr}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de magnésio (MgO). Cite-se, ainda, os combustíveis nucleares, baseados em dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ), utilizado em reatores nucleares; as cerâmicas magnéticas, nas quais se enquadram uma variedade de composições e utilizações, sendo uma delas as aplicações eletrônicas em micro-ondas de alta frequência; entre outras (KINGERY *et al.*, 1975).

## 2.3 CERÂMICAS À BASE DE ALUMINA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Óxido de alumínio, ou alumina, está entre os constituintes mais abundantes da crosta terrestre. Produtos de alumina com elevada pureza têm sido desenvolvidos para várias

utilizações, ferramentas de corte, pás de turbinas, equipamentos de laboratório e outros meios (RYSHKEWITCH, 1960).

A bauxita, mineral que contém entre 60-90% de óxido de alumínio, é o principal produto utilizado para obtenção da alumina pura e está presente em muitas partes do mundo. Além desta forma, o óxido de alumínio também é encontrado em outros minerais e rochas. A alumina, quando extraída da bauxita, passa por processo para retirada de impurezas, até a obtenção de sua forma mais pura, a qual é sinterizada à temperatura de 1750-1800°C. Já sua temperatura de calcinação é de aproximadamente 1000°C. Ela também é utilizada em abrasivos e refratários de elevada qualidade (RYSHKEWITCH, 1960; SEARLE *et al.*, 1959).

A alumina possui temperatura de fusão de aproximadamente 2053°C e é insolúvel em água. Ela pode se apresentar em diferentes formas cristalográficas, sendo a mais estável e resistente termicamente a chamada de  $\alpha$ -alumina, conhecida também como *corundum* (ABREU, 2011). Entre as sete formas diferentes de alumina, a  $\alpha$ -alumina é a única que tem uma estrutura cristalográfica definida (RYSHKEWITCH, 1960). Este óxido apresenta dureza 9 (escala Mohs) e densidade entre 3,9-4,1 g/cm<sup>3</sup> (SEARLE *et al.*, 1959; YOSHIMURA, 2005).

As propriedades do óxido de alumínio como estabilidade química e térmica, resistência mecânica relativamente boa e capacidade de isolamento térmico e elétrico, combinadas ainda à disponibilidade em abundância, tornou esse material de grande interesse para aplicações de engenharia. (AUERKARI, 1996). Este óxido ainda está entre os elementos com maior estabilidade química, permanecendo estável em soluções alcalinas ou ácidas (RYSHKEWITCH, 1960; MULLER *et al.*, 2003).

A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 1: Propriedades da  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

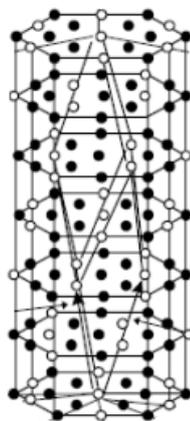
<b>Ponto de fusão (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	2051 $\pm$ 9,7	
<b>Densidade (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	3,98	
<b>Dureza Vickers (GPa) – HV 500g</b>		
Paralelo a $c^*$	19,03	
Perpendicular a $c^*$	21,56	
<b>Módulo de Young (GPa)</b>		
Temperatura ambiente	435	
A 1000 $^{\circ}\text{C}$	386	
<b>Resistência à compressão (GPa)</b>		
Temperatura ambiente	2	
<b>Resistência à flexão (MPa)</b>		
Longitudinal a $c^*$ , à temperatura ambiente	1035	
Perpendicular a $c^*$ , à temperatura ambiente	760	
<b>Coefficiente de expansão térmica (<math>10^{-6} \text{K}^{-1}</math>)</b>		
0-127 $^{\circ}\text{C}$	6,26 ( $\parallel c^*$ )	5,51 ( $\perp c^*$ )
0-527 $^{\circ}\text{C}$	7,96	7,15
0-1127 $^{\circ}\text{C}$	8,84	9,96
0-1727 $^{\circ}\text{C}$	9,18	8,30
<b>Condutividade térmica (<math>\text{W}/\text{mK}</math>)</b>		
Temperatura ambiente	36	
100 $^{\circ}\text{C}$	28,9	
500 $^{\circ}\text{C}$	10,5	
1100 $^{\circ}\text{C}$	5,9	
1900 $^{\circ}\text{C}$	6,3	

\*  $c$  é o parâmetro longitudinal da célula unitária da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fonte: DINIZ (2007).

A fórmula química da alumina é  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , possuindo quatro átomos de alumínio para cada seis de oxigênio. As propriedades deste material são consequência do caráter predominantemente iônico de suas ligações químicas e o arranjo dos íons,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , em estrutura hexagonal, apresentado na Figura 2 (RÊGO, 2012; BOTTIGLIERI, 2012).

Figura 2: Arranjo da célula da alumina.



Fonte: RÊGO (2012, adaptado).

Porém, como todo material, a alumina possui limitações. Entre elas, sua grande fragilidade, baixa tenacidade à fratura e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. Uma estrutura com tamanhos de grãos pequenos favorece um aumento na tenacidade à fratura e na tensão de ruptura deste material. Além disso, para melhorar essas limitações, tornou-se de interesse o estudo de compósitos cerâmicos com matriz de alumina reforçada com outros materiais cerâmicos (SILVA, 2014; DINIZ, 2007).

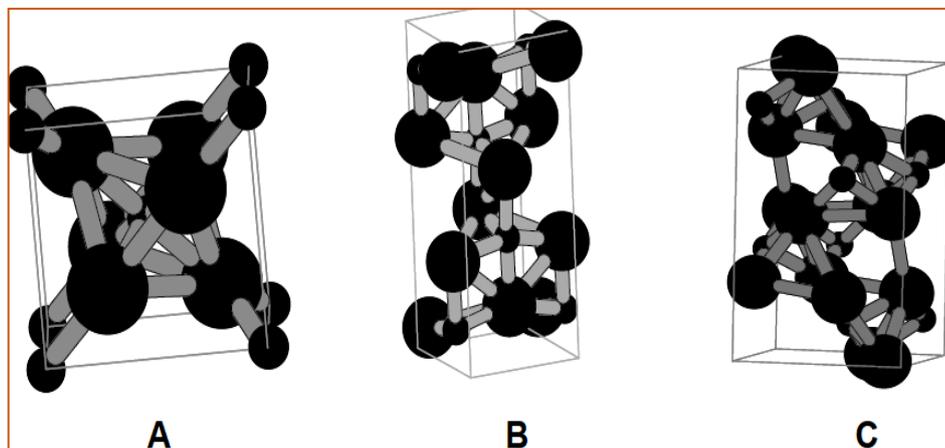
#### 2.4 CERÂMICAS À BASE DE TITÂNIA ( $\text{TiO}_2$ )

O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, constituindo 0,63% do total, e o quarto elemento metálico mais abundante. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é encontrado normalmente na forma tetravalente, e extraído da Terra na forma de rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) ou ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), mas também é encontrado em óxidos e silicatos (FILHO, 2007; SALAZAR, 2009).

O  $\text{TiO}_2$  cristalino, ou titânia, é encontrado em diferentes estruturas cristalográficas, sendo elas chamadas de rutilo, anatase e bruquita. O rutilo ocorre como cristais tetragonais avermelhados, amarelados ou pretos, com dureza de 6-6,5 (Escala Mohs) e densidade específica de 4,2 g/cm<sup>3</sup>. É encontrado facilmente e é a forma mais estável da titânia. A bruquita é encontrada de forma mais limitada, tem cristais ortorrômbicos marrons, vermelhos ou pretos, com dureza de 5,5-6 (Escala Mohs) e densidade de 3,83-3,95 g/cm<sup>3</sup>. Já a anatase ocorre com estrutura tetragonal com coloração castanha, azul ou preta, com dureza de 5,5-6 (Escala Mohs) e densidade 3,83-3,95 g/cm. Tanto a anatase quanto a bruquita são metaestáveis, se convertendo em rutilo quando submetidas a altas temperaturas (SEARLE *et*

*al.*, 1959; SILVA, 2014; SOMANI, 2006). A Figura 3 ilustra as células unitárias da titânia em suas diferentes estruturas: rutilo, brookita e anatase.

Figura 3: Disposição geométrica das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita,



Fonte: HEWER (2006).

O dióxido de titânio é bastante produzido mundialmente, em torno de 4,5 milhões de ton/ano, tendo seus principais usos em tintas e revestimentos, plásticos, papéis e tintas de impressão. Dentre os três tipos de polimorfos na titânia, o rutilo é o mais utilizado, devido ao alto índice de refração dos seus cristais, o que leva a um maior poder opacificante e superior estabilidade exterior (FELTRIN *et al.*, 2013; MCNULTY, 2007; MACWAN *et al.*, 2011).

## 2.5 ADITIVOS CERÂMICOS

Materiais de elevada dureza normalmente requerem elevadas temperaturas de sinterização. A temperatura típica de sinterização da alumina é de aproximadamente 1500-1550°C. Aditivos cerâmicos são substâncias utilizadas a fim de diminuir as altas temperaturas de sinterização das cerâmicas, controlando as taxas de crescimento dos grãos e atingindo uma maior compactação do material. Como consequência, estes aditivos também melhoram as propriedades mecânicas do produto final obtido (BOTTIGLIER, 2012).

Óxidos de terra rara, como o óxido de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e de samário (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), têm sido estudados como aditivos cerâmicos para otimizar o processo de sinterização e adaptar as características da microestrutura dos materiais, a fim de obter as propriedades mecânicas desejadas (YIJUNA *et al.*, 2010).

### 2.5.1 Óxido de Ítrio ( $Y_2O_3$ )

Sesquióxidos, em português, sesquióxidos, como derivado do seu nome, são óxidos que tem relação de 1,5 de ânion para cátion (do Latin, “Sesqui” – um e meio). Normalmente, os óxidos de terra rara, os quais fazem parte do terceiro grupo da tabela periódica, são referidos como sendo sesquióxidos. Possuem excelente estabilidade mecânica e química, dureza de 6-7 na escala Mohs e temperatura de fusão de aproximadamente 2400°C. (KUZMINYKH, 2006).

O óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), ou também conhecido como ítria, é um óxido de terra rara e vem sendo utilizado em várias aplicações de engenharia, como na composição de cerâmicas e vidros, devido as suas características. Dentre elas estão: estrutura cristalina cúbica, elevado índice de refração ( $\approx 1,9$ ), alta condutividade térmica em seu estado de alta pureza e elevado ponto de fusão (2400°C), assim como alta resistência mecânica. Além disso, quando combinado com outros elementos, o óxido de ítrio pode otimizar as propriedades do produto final (ARAÚJO, *et al.*, 2015).

O óxido de ítrio é também utilizado para aumentar a resistência das ligas de magnésio e alumínio e para reduzir os tamanhos de grãos de alguns elementos, como cromo, titânio e zircônio (SANTOS E MELLO-CASTANHO, 2008).

## 2.6 COMPÓSITOS

Um compósito é um material multifásico que pode ser encontrado na natureza, ou produzido artificialmente em laboratório. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estar separadas por uma interface distinta. Dessa forma, a maioria das ligas metálicas e muitos cerâmicos não se enquadram nessa definição, pois as suas múltiplas fases são formadas como consequência de fenômenos naturais (CALLISTER, 2007).

A utilização de materiais compósitos foi indispensável para o desenvolvimento de tecnologias modernas, pois estas necessitavam de combinações não usuais de propriedades. Ligas metálicas, cerâmicas e poliméricas convencionais não atenderiam a tais requisitos. Porém, a fabricação de materiais compósitos permitiu uma melhora de propriedades, como a tenacidade, rigidez e resistência às condições do ambiente (CALLISTER, 2007).

Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases, uma é denominada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada com frequência de fase

dispersa. As propriedades dos compósitos são derivadas das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, que engloba a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação dessas partículas (CALLISTER, 2007).

Dentro do grupo de materiais compósitos, eles ainda são classificados quanto ao material que compõe sua matriz. Assim, há os compósitos com matriz polimérica (CMP), os compósitos com matriz metálica (CMM) e os compósitos com matriz cerâmica (CMC) (YEOMANS, 2008).

Os compósitos de matriz cerâmica (CMC) permitem a obtenção de uma maior resistência à oxidação e à deterioração sob temperaturas elevadas. Eles também melhoram a resistência do material, quando comparados às cerâmicas convencionais e à susceptibilidade à fratura frágil (FARIA, 2007).

Os compósitos de matriz cerâmica (CMC) constituem em particulados, fibras ou whiskers de um material cerâmico agrupado a uma matriz de um material também cerâmico, e tendem a melhorar significativamente as propriedades do material, incluindo a tenacidade à fratura das cerâmicas (CALLISTER, 2007).

## 2.7 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Com o passar dos anos, os materiais cerâmicos foram introduzidos cada vez mais em aplicações para tecnologia de ponta. Para tanto, as técnicas de fabricação das cerâmicas passaram a ser desenvolvidas com mais cautela, a fim de se conseguir propriedades mais sofisticadas do material. A Figura 4 ilustra de forma sucinta o fluxo de processamento dos pós-cerâmicos ao produto final.

Figura 4: Fluxo de processamento dos pós cerâmicos



Fonte: A Autora (2017).

### 2.7.1 Moagem

No processamento de materiais cerâmicos, um fator típico é que as reações ocorrem principalmente com os materiais em fase sólida. Essas reações são ativadas com o aumento da temperatura. Algumas ocorrem de forma espontânea, quando uma temperatura específica é atingida em toda a substância, e outras ocorrem ao longo de um intervalo de temperatura mais amplo, e apenas nos contatos entre as partículas. Nesta situação, além da temperatura elevada, o tamanho das partículas e a área de contato entre elas também são variáveis do processo de extrema importância (KOLLER, 1994).

Assim, as propriedades mecânicas dos sólidos, metálicos e não metálicos, como os óxidos cerâmicos, dependem da sua natureza química, e também do tamanho de grão do material sólido. Sabe-se que grãos mais refinados favorecem o aumento da resistência mecânica do material, assim como uma menor porosidade nele. Por isso, os materiais em pó são moídos, homogeneizados e compactados, para aumentar a superfície de reação (RYSHKEWITCH, 1960).

O processo de moagem diminui e homogeneiza os particulados cerâmicos, o que aumenta a superfície de contato entre eles e melhora a velocidade de reação durante seu processamento. Dentre os equipamentos utilizados para realização da mistura, encontra-se o moinho de bolas, ou moinho Alsing (RIBEIRO E ABRANTES, 2001).

O moinho de bolas consiste em um equipamento metálico com esferas de aluminas no seu interior, que mistura e mói os pós-cerâmicos, sem contaminá-los. A quantidade de bolas utilizadas depende do volume ocupado pelo pó e do volume vazio no interior do moinho. A energia necessária para a realização do processo é proporcional às dimensões finais dos pós-cerâmicos (GOMES, 2016; RIBEIRO E ABRANTES, 2001).

O rendimento do processo de moagem é influenciado pelas características da matéria-prima, como a dureza do material, tendência à aglomeração, dimensão inicial dos particulados, etc. (RIBEIRO E ABRANTES, 2001).

### 2.7.2 Prensagem

A conformação dos componentes pode ser feita por colagem de barbotina, moldagem por injeção, por extrusão, entre outros processos. Dentre estes, há também a técnica de prensagem. A prensagem é uma das técnicas mais utilizadas para o processamento das

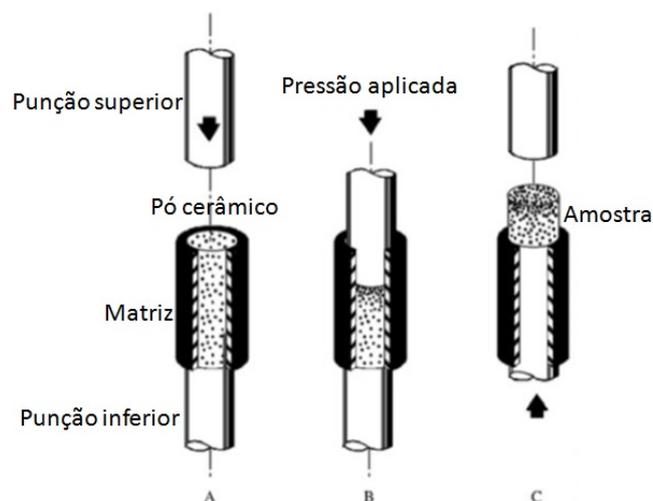
cerâmicas, sendo utilizada para fabricação de cerâmicas argilosas e não argilosas, ela consiste na aplicação de pressão em um material pulverizado (ROCHA, 2011; SANTOS, 2012).

A prensagem de pós é o processo cerâmico equivalente à metalurgia do pó nos metais. Uma massa pulverizada é compactada com a aplicação de pressão sobre ela, obtendo-se um corpo sólido com dimensões do molde. Assim, este processo consiste em três etapas: preenchimento da matriz, compactação do pó e extração da peça. Este método alcança um maior grau de empacotamento, ou redução dos espaços vazios, a partir do emprego da mistura de partículas maiores com outras mais finas, não existindo deformação plástica das partículas. Estas partículas contêm, geralmente, água ou algum outro aglutinante a fim de lubrificar a movimentação que se dá entre elas durante o processo (CALLISTER, 2007; SANTOS, 2012).

Prensagem uniaxial, isostática (ou hidrostática) e quente, são três procedimentos básicos de prensagem de pós.

A prensagem uniaxial embasa-se na compactação do pó em uma matriz metálica, onde a pressão é aplicada em uma única direção, como ilustrado na figura 5. A peça então conformada assume as dimensões da configuração da matriz metálica. Assim, é um método de alta produção e considerado barato, porém fornece apenas geometrias relativamente simples (CALLISTER, 2007).

Figura 5: Esquema de prensagem uniaxial para os materiais cerâmicos



Fonte: GOMES (2016).

A prensagem isostática consiste na adição das partículas em pó em um molde flexível, de borracha, onde um fluido pressurizado atua em uma câmara de alta pressão, agindo em

todas as direções. É uma técnica mais cara e mais lenta, porém permite produção de peças com formas mais complexas. Na prensagem a quente, além do pó cerâmico ser prensado, ele é também tratado termicamente. É uma técnica mais cara, pois a fabricação do molde é mais custosa, assim como também todo o processo, por levar mais tempo para ocorrência que as demais. O molde e a matriz levam tempo para aquecer e depois resfriar, além de terem uma vida útil mais curta que nas técnicas citadas anteriormente. É utilizada para produzir cerâmicas que não apresentam boas propriedades apenas com a sinterização (GOMES, 2016).

Após a prensagem, os pós devem ainda passar por um processo de cozimento, ou sinterização.

### 2.7.3 Sinterização

A maioria das cerâmicas são compactadas através da adição de um líquido reativo ou da aplicação de pressão (prensagem), após isto as cerâmicas passam pelo estágio da sinterização. A sinterização é um processo de queima e consolidação de um corpo sólido formado por partículas em pó compactadas (CHIANG *et al.*, 1997). Esta etapa ocorre para obtenção de produtos com boas propriedades mecânicas, como a dureza, resistência mecânica e tenacidade.

Também definida como o tratamento térmico no qual um pó compactado passa para formar um sólido único, a sinterização tem o objetivo de modificar as propriedades mecânicas do material para as propriedades de um corpo livre de poros (SHAW, 1989; THUMMLER E OBERACKER, 1993). O processo de sinterização ocorre através da exposição do corpo compactado a uma temperatura elevada, o que causa transporte de matéria no corpo poroso, diminuindo a superfície específica livre e aumentando a área de contato entre as partículas. Assim, a sinterização densifica o corpo, o que resulta na diminuição do seu volume total (REGO, 2012).

Em outras palavras, a sinterização é a etapa final do processamento cerâmico, e ocorre através da redistribuição de matéria a elevadas temperaturas, estimulado pelo gradiente de energia livre associado à grande área superficial das partículas do compactado (FREITAS, 2005).

A cinética de sinterização do material é afetada por muitas variáveis como: a natureza do material, a densidade inicial da amostra a verde, o tamanho e a área superficial das partículas, a atmosfera de sinterização e a temperatura e taxa de aquecimento durante o procedimento. Tais variáveis podem modificar as propriedades finais do material sinterizado,

inclusive podem até mesmo ocasionar uma reação de decomposição nos componentes formadores da cerâmica, o que além de alterar as composições finais, pode resultar em formação de gases, tornando a peça mais porosa e menos resistente (ROCHA, 2011). Normalmente, a temperatura ideal para o processo de sinterização é considerada sendo cerca de 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão do material. No entanto, a temperatura necessária para início do transporte de matéria e densificação do corpo decorre dessas muitas variáveis (SILVA; *et al.*, 2017; RÊGO, 2012).

A sinterização pode ocorrer de três formas: em estado líquido, por fluxo viscoso ou sinterização em estado sólido.

Em geral, a sinterização de corpos cerâmicos obtidos de matérias primas naturais ocorre através da fase líquida ou do fluxo viscoso. Ambas acontecem com presença de um líquido. Na sinterização via fluxo viscoso os poros presentes no corpo cerâmico são preenchidos pela adição do líquido, o qual representa cerca de 20% do sólido total. Este líquido presente é então vitrificado durante o processo de resfriamento do material. Já a sinterização em fase líquida é realizada com a adição de uma menor quantidade de um líquido reativo, capaz de promover o rearranjo das partículas e dissolver o sólido (SOUSA, 2013; SILVA, 2000).

Este tipo de sinterização via fase líquida é comum nas cerâmicas tradicionais e transcorre quando há dissolução de um componente sólido em outro líquido do sistema, ou quando um dos componentes se funde, através da elevada temperatura do processo, formando a fase líquida e reagindo com a fase sólida. A fase líquida presente encobre a fase sólida e penetra entre suas partículas, deixando-as em contato mutual, o que auxilia no transporte de massa e as rearranja. O líquido permite a aproximação entre as partículas, densificando o corpo e retirando os gases das cavidades, ou dissolvendo as substâncias sólidas, até formar um corpo inteiramente sólido. Em consequência, a presença da fase líquida acelera o processo de densificação do corpo e sinterização dele (KOLLER, 1994).

Para qualquer meio de sinterização a força motriz do processo é a mesma: diminuição da energia superficial livre, através da diminuição da área superficial total, que leva ao preenchimento dos poros. Porém, na sinterização em estado sólido não há formação ou adição de fase líquida, e toda densificação ocorre por meio do crescimento e difusão dos grãos. Na teoria, a sinterização em fase sólida é dividida em três estágios, que estão ilustrados na Figura 6 e resumidos na Figura 7.

O primeiro estágio é caracterizado pela formação de um pescoço (ou também denominado “neck”) entre os grãos que, inicialmente, apenas se tocam, formando um contato

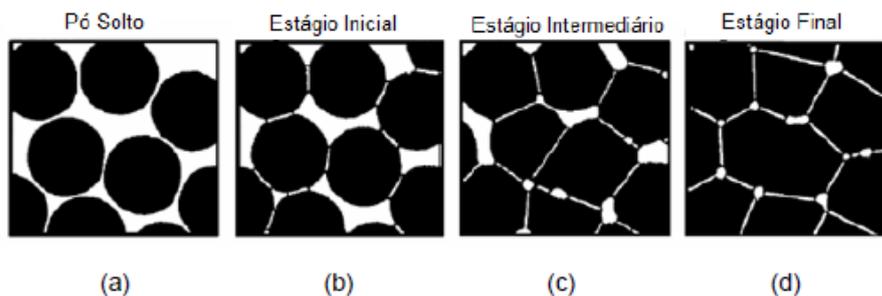
contínuo da matéria. Esse contato aproxima as partículas em pó, compactando o material e diminuindo seu tamanho em aproximadamente 5%. O transporte de matéria neste tipo de sinterização ocorre por difusão dos átomos a partir das partículas no interior do material para as regiões do empescoamento, as quais crescem com o tempo de sinterização, determinando o estágio intermediário (YOKOYAMA, 2008).

Este segundo estágio é designado pelo crescimento dos grãos e densificação do corpo cerâmico, em razão do aumento das áreas de contato entre as partículas e da diminuição do volume total ocupado pelos poros. Nesta etapa há maior retração no volume do corpo, podendo obter uma densidade relativa de até 90%. Porém, nesta fase os poros ainda se tocam, formando uma “rede” de poros comunicantes (KOLLER, 1994; ROCHA, 2011).

O último estágio do processo de sinterização ocorre de forma lenta, tendo início com o isolamento dos poros, quando um poro não tem contato com outro. Os poros isolados perdem sua forma inicial, irregular, e tornam-se arredondados. Na etapa final a densidade é de 90% a 95% da densidade teórica. Todavia, a possível formação de gases não solúveis no sólido pode prejudicar uma melhor densificação no corpo cerâmico (KOLLER, 1994).

Assim, o processo se finaliza através do contínuo crescimento dos grãos com o decorrer do tempo, até que seja obtido um corpo completamente denso, se a temperatura e tempo do processo de sinterização forem adequados (KOLLER, 1994; SILVA, 2000; CALLISTER, 2007).

Figura 6: Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão. (b) Estágio inicial. (c) Estágio intermediário (d) Estágio final



Fonte: SEEBER (2008, adaptado).

Figura 7: Estágio do processo de sinterização

<b>Estágio</b>	<b>Microestrutura</b>	<b>Densidade relativa</b>	<b>Crescimento de grãos</b>
<b>Inicial</b>	Crescimento de pescoço	até ~65%	Mínimo
<b>Intermediário</b>	Densificação, formação de porosidade aberta e arredondamento de poros	~65% a 90%	Aumento no tamanho de grãos e de poros
<b>Final</b>	Fechamento de poros e final da densificação	> 90%	Crescimento de grãos e poros

Fonte: TONELLO (2009).

O transporte de matéria durante a sinterização pode ocorrer de diferentes formas, são elas: a difusão superficial, difusão volumétrica, evaporação-condensação, difusão por contorno de grão, fluxo termoplástico ou viscoso. Por sua vez, tais formas de transporte de matéria podem se dividir, ainda, em dois grupos: os superficiais e os volumétricos (CHIANG *et al*, 1997).

A difusão superficial ou a evaporação-condensação tem o fluxo de massa originado e finalizado na superfície, sem aproximar o centro das partículas, ou seja, sem densificar, apenas envolve o crescimento do pescoço. A difusão superficial ocorre, praticamente, durante todo o processo de sinterização, pois necessita de baixa energia para sua ativação, a qual é disponibilizada através da energia livre de superfície, durante o aquecimento (SOUSA, 2013).

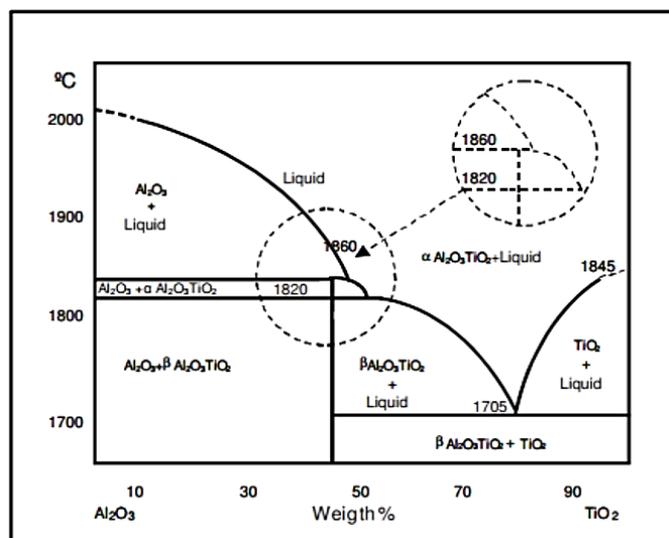
A densificação que ocorre na sinterização é derivada da difusão entre contornos de grãos e a difusão de volume, que diminui e altera o formato dos poros. E, o processo de crescimento de grãos, é resultante da difusão entre grãos menores para grãos maiores, que compõem o corpo cerâmico. Porém, este processo pode acarretar uma microestrutura grosseira, considerada, muitas vezes, indesejada. Assim, para evitar situações como esta, a técnica de sinterização deve ser controlada. Há casos em que apenas determinados grãos crescem, eliminando grãos menores e acarretando em baixa eficiência do material. Logo, a microestrutura de um corpo cerâmico depende das condições em que ocorre a sinterização, o

que a torna uma etapa de extrema importância para as propriedades físicas do produto final (RANDALL, 1991; FREITAS, 2005).

Na literatura, um exemplo muito empregado do processo de sinterização é para o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), realizado por sinterização em fase sólida e, normalmente, na temperatura de 1550-1700°C. Neste caso o produto final tem grãos relativamente grandes, o que influencia em suas propriedades. Assim, para obtenção deste material com grãos mais refinados, além da possibilidade de sinterização em temperaturas mais baixas e obtenção de um material mais densificado, alguns óxidos são adicionados, como os óxidos de terra rara. Estes aditivos têm a capacidade de retardar o crescimento de grão e diminuem a temperatura de sinterização da cerâmica com base em alumina para cerca de 1400-1500°C. Os aditivos modificam a estrutura do material e conseguem aumentar a sua resistência mecânica (KOLLER, 1994; BOTTIGLIERE, 2012).

A adição da titânia à alumina também é bastante empregada na literatura, por auxiliar a sinterização da alumina, reduzindo a temperatura do processo, além de melhorar consideravelmente suas propriedades mecânicas. O diagrama de fases para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  está indicado na figura 8, onde está representado que até a temperatura de 1705°C os constituintes não reagem entre eles, garantindo a formação de um compósito. Considerando isto, e o fato da temperatura ideal de sinterização ser de 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão do material, pode-se definir uma faixa de temperatura de sinterização para o compósito (ARENAS, 2012; RÊGO, 2012; SILVA, *et al.*, 2017).

Figura 8: Diagrama de fases para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$



Fonte: ARENAS (2012).

## 2.8 MICROESTRUTURA DAS CERÂMICAS

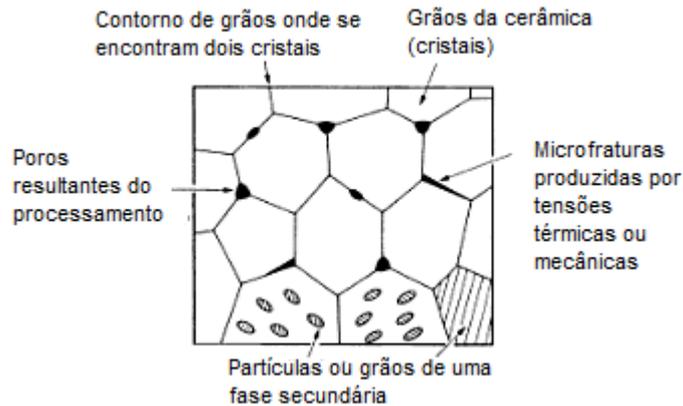
As propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas não só pela composição e estrutura das fases presentes, mas também pelo arranjo das fases. A distribuição, ou microestrutura das fases no produto final, depende das técnicas de fabricação que foram utilizadas, da natureza do material, da cinética das mudanças de fases, do crescimento de grãos, das condições de sinterização, entre outros fatores. Além das fases, a microestrutura dos materiais consiste nos defeitos cristalinos presentes neles. O estudo da microestrutura dos materiais é de grande importância, pois está diretamente ligado às propriedades mecânicas deles (KINGERY, 1975; PADILHA, 1998).

A estrutura das cerâmicas pode ser analisada em três diferentes níveis. A primeira consiste na avaliação de todo, ou parte do material, a olho nu. Essa abordagem inclui uma série de métodos integrados que são adequados para a determinação da densidade do material, da capacidade de absorção de água e análise de macro defeitos resultantes do processamento do material. A segunda é realizada pela avaliação da microestrutura, em dimensões micrométricas, usando instrumentos, microscópios e, algumas vezes, análises químicas dos componentes que formam a estrutura. A terceira, e última, é a avaliação em dimensões ainda menores, nanométricas, que determina a localização dos átomos individuais da estrutura do cristal (KOLLER, 1994).

É importante que estas análises sejam feitas para definir fatores como a forma de crescimento e tamanho dos cristais, caracterização dos grãos e contornos de grãos, concentração de impurezas, presença de poros, entre outros fatores que determinam a estrutura do material cerâmico (KOLLER, 1994).

Normalmente, as cerâmicas apresentam uma mistura de microestruturas policristalinas. Após sinterização em estado sólido, as cerâmicas exibem uma microestrutura composta por grãos, poros, contornos de grãos, microfissuras e partículas de fases secundárias, como ilustrado na Figura 9. Cada grão é um cristal, quase perfeito, que se encontra com seus vizinhos na região delimitada pelos contornos de grãos. (ASHBY E JONES, 2009; GOMES, 2016).

Figura 9: Microestrutura de uma cerâmica policristalina



Fonte: ASHBY E JONES (2009).

As falhas nas cerâmicas advêm de defeitos em sua estrutura, e os principais fatores para ocorrência de fraturas nesses materiais são as fendas superficiais, os poros, as inclusões e grãos muito grandes, elementos que dependem do processamento dos materiais cerâmicos e servem como concentradores de tensão, reduzindo a resistência do material, se comparado a valores teóricos. Os poros presentes no material agem de forma negativa tanto para o comportamento elástico quanto sobre a resistência mecânica do material, visto que funcionam como concentradores de tensão e fonte de trincas. De forma similar agem as fissuras, as quais estão quase sempre presentes nos materiais cerâmicos, devido ao processo de fabricação delas. Além disto, cerâmicas que apresentam grãos policristalinos mais finos, normalmente, possuem maior resistência mecânica. Por esses fatores, torna-se bastante importante analisar a microestrutura das cerâmicas e controlar as variáveis do seu processamento (SMITH, 1998; PUKASIEWICZ, 2001; CALLISTER, 2007; ASHBY E JONES, 2009).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

As propriedades mecânicas de um compósito dependem das características físicas e químicas dos materiais que o compõe. Assim, foram utilizados os óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) para produção do compósito cerâmico, todos de alto grau de pureza (pureza analítica, PA), visando à obtenção das características necessárias para revestimento térmico dos bocais de exaustão das turbinas aeroespaciais.

A massa dos pós-cerâmicos foi medida em uma balança analítica com quatro casas decimais (MARCONI Modelo: FA2014N). A titânia e a ítria foram adicionadas à alumina, em diferentes proporções, obtendo-se 3 composições com 20% de  $\text{TiO}_2$  e variação de 5%, 10% e 15% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , conforme as proporções da Tabela 2.

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

<b>Composição</b>	<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	<b><math>\text{Y}_2\text{O}_3</math></b>
<b>C1</b>	75,0	20,0	5,0
<b>C2</b>	70,0	20,0	10,0
<b>C3</b>	65,0	20,0	15,0

Fonte: A Autora (2017).

A proporção do percentual de  $\text{TiO}_2$  para a composição dos compósitos foi baseada em estudo realizado em 2016 (ALBUQUERQUE, *et al.*, 2017), no qual foram desenvolvidos compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , contendo 3% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e variando o teor de  $\text{TiO}_2$  entre 5% a 20% em percentual de massa. Esse estudo revelou que quanto maior a proporção de titânia, maior homogeneidade microestrutural e distribuição de tamanho de grão nas amostras e maior dureza em relação às amostras com menor percentual.

Nesse sentido, e a fim de um projeto mais econômico, este trabalho determinou o valor fixo para proporção de 20% de titânia nas composições cerâmicas, e um aumento progressivo no valor do óxido de ítrio, a fim de analisar as diferenças nas propriedades mecânicas causadas por esta variação.

### 3.1 PROCESSAMENTO DOS CORPOS CERÂMICOS

Após medição das massas dos pós-cerâmicos e formação das composições, cada amostra foi inserida em um moinho de bolas de baixa energia, durante 24 horas.

Sabe-se que o tamanho das partículas exerce influência nas propriedades do produto final, assim o objetivo foi diminuir este tamanho e homogeneizar os constituintes, a fim de favorecer o aumento da resistência mecânica do material, aumentando a densificação dele através do aumento da superfície de contato, possibilitando uma melhora na velocidade da reação durante a sinterização (RIBEIRO E ABRANTES, 2001).

Esta etapa foi realizada com o moinho de bolas do Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE, figura 10, com volume útil de 1964,44 cm<sup>3</sup>, utilizando 31 bolas de alumina com densidade teórica de 3,96g/cm<sup>3</sup>.

Figura 10: Moinho de bolas, com bolas de alumina, utilizado para processamento cerâmico.



Fonte: Laboratório de Cerâmicas Especiais (2017).

O cálculo para determinar a quantidade de bolas necessária foi realizado através da Equação 1. Pois, sabe-se que a quantidade para uma moagem em condições ótimas deve ser de 50-55% da capacidade líquida do moinho. Porém, deve-se também considerar os vazios existentes entre as bolas, ficando em 60% o volume real aplicado (RIBEIRO E ABRANTES, 2010).

$$P = V * d_b * p * 0,60$$

Equação 1

Onde:

P = quantidade de bolas (g);

$V$  = volume útil do moinho ( $\text{cm}^3$ );

$d_b$  = peso específico das bolas ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

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

A taxa de ocupação ideal do moinho deve estar entre 20-25% do seu volume útil (RIBEIRO E ABRANTES, 2010), assim foi possível determinar a quantidade de bolas necessárias, de forma a garantir maior contato entre os particulados do material.

### 3.1.1 Conformação dos Pós

Após a moagem, as composições de óxidos cerâmicos foram postas em uma matriz metálica, classe AISI D6 (nome comercial, VC 131) (austenitizado, temperado e revenido) resistente à abrasão, com 30 mm de diâmetro, representado na figura 11. Posteriormente, a matriz foi inserida numa prensa uniaxial hidráulica (SCHIWING SIWA, ART6500089 modelo), onde os pós foram compactados sob pressão de  $10\text{ton}/\text{cm}^2$  durante 5 minutos, para estabilização da carga.

Figura 11: Matriz metálica utilizada para conformação dos pós-cerâmicos.



Fonte: Laboratório de Cerâmicas Especiais (2017).

Durante o processo, foi utilizado etilenoglicol na matriz metálica para facilitar a desmoldagem sem danificar as pastilhas cerâmicas. Ao final da compactação, foram obtidas 5 pastilhas para cada uma das composições pré-estabelecidas, com aproximadamente 6mm de espessura.

### 3.1.2 Sinterização

Após o processo de compactação dos pós-cerâmicos, as pastilhas obtidas foram postas em cadinhos de alumina de alta pureza e introduzidas em um forno tipo mufla de alta temperatura (modelo Jung 0614), com taxa de elevação de temperatura constante ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), dando início ao processo de sinterização em fase sólida, com atmosfera ambiente e temperatura de  $1350^{\circ}\text{C}$ , durante 24h. Após isto, as amostras foram resfriadas, em temperatura ambiente. O ciclo térmico utilizado está apresentado na Figura 12.

A taxa de resfriamento ilustrada não foi controlada, sendo apenas teórica, pois não houve ventilação forçada.

Figura 12: Ciclo térmico utilizado para a etapa de sinterização.



Fonte: A Autora (2017).

### 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

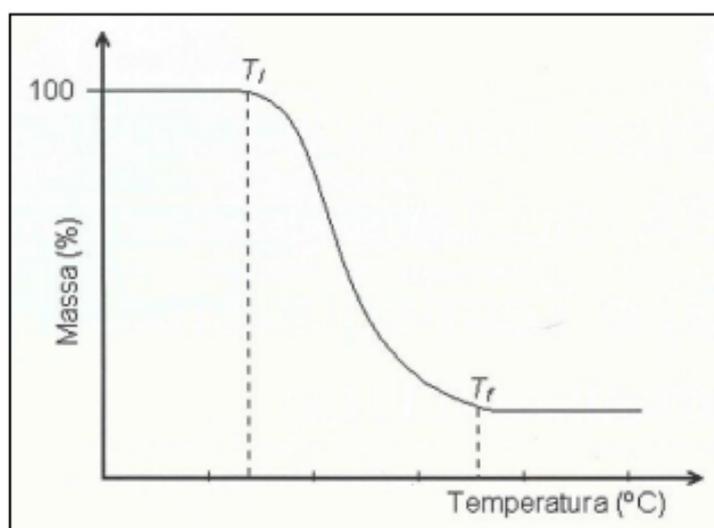
Análises térmicas são realizadas nos materiais com o objetivo de observar como uma determinada propriedade do material se comporta quando submetido a uma variação de temperatura, ou a uma variação de tempo com temperatura fixa (SANTOS, 2011).

Uma técnica de análise é a termogravimétrica, a qual analisa a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura. Ou seja, esta técnica torna possível o conhecimento das alterações que a temperatura pode causar na massa das substâncias em análise. Pode-se assim determinar, por exemplo, a faixa de temperatura que o material começa

a se decompor, ou acompanhar reações de oxidação e combustão, ou quaisquer transformações de fase (CANEVAROLO, 2004; SANTOS, 2011).

O resultado de uma TG é representado em um gráfico, onde a abscissa é referente à variação de temperatura ou tempo, e a coordenada ao percentual de massa perdida ou ganha, como ilustrado na Figura 13 (SOUZA, 2012).

Figura 13: Ilustração de curva apresentada pela análise termogravimétrica.



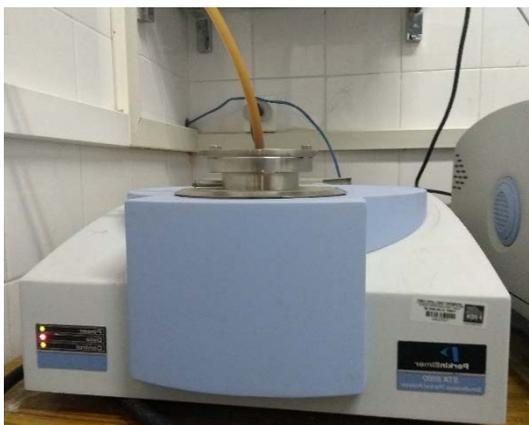
Fonte: SOUZA (2012).

Na Figura 13, estão apresentadas duas temperaturas,  $T_i$  e  $T_f$ , onde  $T_i$  indica a menor temperatura em que começa a variação de massa e  $T_f$  a menor temperatura que dá fim ao processo de variação de massa. A variação de massa acontece devido a perdas ou ganho de massa durante o processamento, como perda de gases para o ambiente com o aumento da temperatura. Quando transformações de fase ou reações químicas ocorrem, há variação na massa, pois para a reação acontecer a amostra deve estar absorvendo gases.

Para realização da análise termogravimétrica utiliza-se basicamente uma termobalança, composta por um forno, termopares, um programador de temperatura, um sistema de fluxo de gás e um computador para aquisição de dados (SOUZA, 2012, DENARI E CAVALHEIRO, 2012).

A análise termogravimétrica foi realizada no Laboratório de análises térmicas do Departamento de química da UFPE, utilizando uma termobalança da marca PerkinElmer, modelo STA 6000, Figura 14.

Figura 14: Equipamento utilizado para análise termogravimétrica.



Fonte: Laboratório de Análises Térmicas (2017).

### 3.2.1 Análise de Tamanho de Partícula (ATP)

O tamanho de partículas de um material influencia em sua microestrutura e, conseqüentemente, em suas propriedades. Deste modo, o tamanho das partículas serve como indicador da qualidade e desempenho do material. Ele influencia na densidade do material, nas propriedades elétricas e térmicas e na resistência mecânica dele. Materiais com tamanhos de partículas inapropriados, devido a uma análise imprópria desta variável do processo, podem levar a propriedades indesejáveis, má qualidade do produto, altas taxas de rejeição e, por conseguinte, perdas econômicas (JILLAVENKATESA *et al.*, 2001).

Com o objetivo de diminuir a porosidade e maximizar a densificação das amostras cerâmicas sinterizadas, os pós-cerâmicos foram moídos em um moinho de bolas antes do processo de compactação. Para analisar o efeito da moagem sobre o tamanho de partículas dos constituintes, foi realizada a análise de tamanho de partícula (ATP) nos pós-cerâmicos compostos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  para cada composição, antes e após 24 horas de moagem. As curvas granulométricas foram obtidas através de um medidor de tamanho de partículas (granulômetro a laser) em equipamento da Microtac, modelo S3500, ilustrado na Figura 15, e realizado no CETENE. A análise foi realizada com aproximadamente 1g de cada composição.

A análise de tamanho de partícula se fundamenta no princípio da difração da luz, onde quanto menor for o tamanho de partícula, maior será o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa várias partículas. O procedimento ocorre com as partículas em um fluido em movimento, o que causa descontinuidades no fluxo do fluido. As descontinuidades são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho de partículas através de algoritmos matemáticos (ALLEN, 1997; HILDEBRAND, 1999; SOUSA, 2013).

Figura 15: Equipamento da Microtrac, modelo S3500, para análise de tamanho de partícula.



Fonte: CETENE (2017).

### 3.2.2 Análise por Difração de Raios - X (DRX)

A difração de Et é uma das técnicas mais utilizadas para análise e caracterização de estruturas cristalinas. Este método pode ser realizado de duas formas diferentes, uma através da difração de um único cristal, e outra através da difração de partículas em pó, onde cada partícula, ou grão, com orientações aleatórias, representam o conjunto total do material (KOLLER, 1994).

O princípio da difração de Et ocorre quando um feixe de et incide sobre a amostra analisada. Esse feixe encontra na superfície do material uma série de obstáculos que são capazes de dispersar uma fração dele em todas as direções. O feixe pode sofrer uma interação com uma série de planos atômicos paralelos que resulta na sua difração, de acordo com a lei de Bragg (CALLISTER, 2007).

A lei de Bragg representa a relação entre o comprimento de onda de Et, a distância interplanar entre os planos de átomos separados paralelamente, e o ângulo em que o feixe de raios incide sobre o plano de átomos, ilustrado na Figura 16. A equação 2 é a representação da lei de Bragg, seguido da ilustração da incidência dos et no plano de átomos (CALLISTER, 2007).

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

Equação 2

Onde:

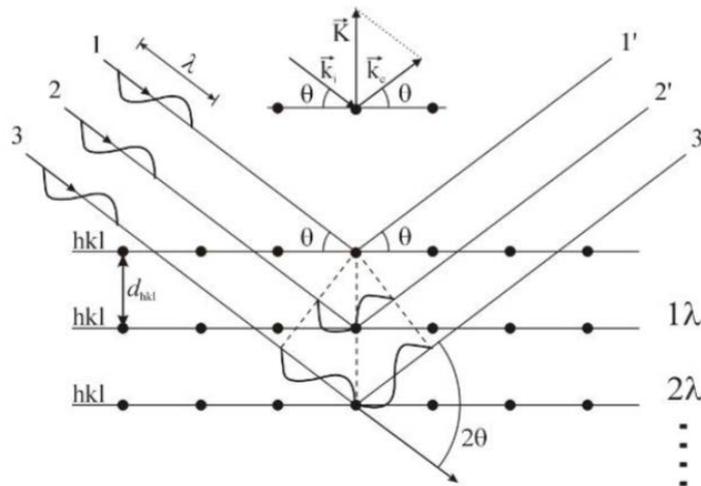
$\lambda$  = comprimento de onda do feixe de raios - X incidente;

$n$  = número inteiro (ordem de difração);

$d$  = distância interplanar para o conjunto de planos de átomos, segundo índice de Miller ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ) e parâmetros da rede cristalina;

$\theta$  = ângulo de incidência dos raios - X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

Fonte 16: Ilustração esquemática da difração de raios - X por planos de átomos



Fonte: GEBREL (2013).

As intensidades difratadas e obtidas por meio da difratometria de raios - X são distintas para os diversos planos cristalinos. Isto porque cada substância cristalina tem suas próprias características, como as distâncias interplanares e a densidade de átomos ao longo de cada plano. Assim, cada uma gera um próprio padrão difratométrico e, conseqüentemente, torna-se possível a determinação da estrutura cristalina dos materiais (SILVA, 2014).

Este procedimento é realizado em um difratômetro, equipamento capaz de determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas. O tamanho e a geometria da célula unitária são obtidos através das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos na célula unitária é obtido através das intensidades relativas desses picos (CALLISTER, 2007; GOMES, 2016).

Através do mecanismo de difratometria de raios - X, a estrutura cristalina e os parâmetros de rede dos óxidos foram determinados. Assim como também foi realizada a análise do compósito cerâmico pós-sinterização. O difratômetro utilizado foi o Siemens 5000, com radiação de Cu-K $\alpha$  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.

### 3.2.3 Densidade

A densidade é uma característica própria de cada material, e é definida como a quantidade de massa presente em um determinado volume. Ela é estabelecida em função da temperatura, dos elementos químicos que compõem o material e, principalmente, da estrutura cristalina dele. A densidade é usualmente determinada através do método de Arquimedes, o qual estabelece que todo sólido submerso, parcial ou totalmente, em um líquido anteriormente em equilíbrio fica sujeito à força de empuxo do líquido. Esta força tem direção vertical, orientada de baixo para cima, e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado, após a adição do sólido nele (MONTANHEIRO, 1990; MAZALI, 2010).

Arquimedes descobriu que o volume de líquido deslocado é igual ao volume do sólido adicionado nele. A partir disto, a densidade é estabelecida através da massa das partículas sólidas contidas na amostra, e seu respectivo volume total, excluindo-se o volume ocupado pelo ar que preenche os poros (BARROS, 2003). Para realização deste método é necessário o uso de um picnômetro e de uma balança de precisão. Neste trabalho foi utilizado um picnômetro com 50 ml de volume, ocupado por água destilada, e uma balança de precisão de quatro casas decimais. Além disto, o procedimento ocorreu em um ambiente com temperatura controlada de 22 °C.

As etapas deste método constituem-se em medir inicialmente a massa de um picnômetro vazio com sua rolha (a). Após isto, deve-se introduzir a amostra no frasco e medir sua massa novamente (b). Posteriormente, deve-se adicionar água destilada no picnômetro e aferir a nova massa (c). Por fim, o frasco tem que ser esvaziado, retirando a amostra e enchendo-o novamente apenas com a água destilada, para assim obter a última aferição da massa (d). Assim, pode-se determinar a densidade relativa do material através das equações 3 e 4. Por fim, a densidade é corrigida, pois se deve fazer a relação dela com a densidade da água destilada utilizada, a qual varia com a temperatura do ambiente. (BARROS, 2003; GOMES, 2016).

Neste trabalho, o procedimento ocorreu com o controle da temperatura ambiente em 22 °C, o que resulta na densidade da água destilada ser igual a 0,9951 g/cm<sup>3</sup>.

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

Equação 3

$$D_{\text{corrigida}} = \frac{(b-a)}{(b-a-c+d)} \times \text{D\acute{a}gua destilada} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 4}$$

### 3.2.4 Microscopia \u00d3ptica

A t\u00e9cnica de microscopia \u00d3ptica caracteriza a microestrutura do material. Para isso, o mecanismo de resolu\u00e7\u00e3o dos microsc\u00f3pios \u00d3pticos se d\u00e1 principalmente pelo comprimento de onda empregada na amostra, junto ao sistema do equipamento que grava os resultados obtidos (KOLLER, 1994). O funcionamento deste procedimento decorre da intera\u00e7\u00e3o da luz com a mat\u00e9ria, ocorrendo reflex\u00e3o e refra\u00e7\u00e3o da luz. Parte do raio de luz incidente \u00e9 refletida, possibilitando a forma\u00e7\u00e3o da imagem. Outra parte desse raio atravessa a amostra e sofre desvio na dire\u00e7\u00e3o, de acordo com os obst\u00e1culos que encontra, como os contornos de gr\u00e3os. Este efeito, junto a um conjunto de lentes, formado pela ocular e pela objetiva, proporciona as imagens com aproxima\u00e7\u00e3o de at\u00e9 2000 vezes. A lente ocular fica disposta no olho do observador, e a objetiva perto da amostra que ser\u00e1 analisada (KHAN, 2001; AZEVEDO, 2010).

Normalmente, a superf\u00edcie do material deve passar por uma prepara\u00e7\u00e3o cuidadosa, para que consiga revelar os detalhes importantes da microestrutura. Assim, para obter um acabamento liso e espelhado, a superf\u00edcie da amostra deve ser lixada e polida (CALLISTER, 2007).

As pastilhas cer\u00e2micas, ap\u00f3s sinteriza\u00e7\u00e3o, foram lixadas com lixas de granulometria #220, #400, #600 e #1000, para preparo da amostra e posterior an\u00e1lise no microsc\u00f3pio \u00d3ptico. A obten\u00e7\u00e3o de imagens pela microscopia \u00d3ptica foi obtida atrav\u00e9s de um microsc\u00f3pio \u00d3ptico Olympus, modelo BX51M.

### 3.2.5 Microscopia eletr\u00f4nica de varredura (MEV)

A microscopia eletr\u00f4nica de varredura \u00e9 utilizada de forma complementar ao microsc\u00f3pio \u00d3ptico, pois \u00e9 capaz de obter uma melhor amplia\u00e7\u00e3o e resolu\u00e7\u00e3o das imagens, maior profundidade de foco e contraste dos detalhes, permitindo uma melhor obten\u00e7\u00e3o e an\u00e1lise da microestrutura do material (ELSSNER *et al.*, 1999). Enquanto a microscopia \u00d3ptica consegue amplia\u00e7\u00e3o de aproximadamente 2000 vezes, a microscopia eletr\u00f4nica de varredura consegue amplia\u00e7\u00f5es at\u00e9 maiores que 50000 vezes (CALLISTER, 2007).

A superfície da amostra examinada é varrida com um feixe de elétrons, o qual é refletido (ou retroespalhado) e coletado, e é então exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos, semelhante à tela de uma televisão. A imagem na tela representa as características da superfície da amostra e pode ser gravada (CALLISTER, 2007). A superfície pode, ou não estar polida e atacada quimicamente. Porém, as cerâmicas não condutoras precisam ser revestidas com uma camada fina de metal ou carbono para que a carga elétrica possa passar pela superfície durante a realização do ensaio (CALLISTER, 2007; SKOOG, 2009).

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste trabalho para análise da microestrutura das amostras após a sinterização. Foram observados fatores como o formato, tamanhos e contornos de grãos e o efeito do processo de sinterização nas diferentes composições dos óxidos utilizados.

Esta técnica foi realizada em um MEV de bancada, modelo TM300 – HITACHI. Para esta etapa, as amostras foram lixadas com lixas de granulometria #200, #400, #600, #1000 e metalizadas com uma fina camada de ouro, com o objetivo de tornar a superfície condutora para realização da análise e obtenção de imagens com melhores resoluções.

### 3.2.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O equipamento de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ), através da Equação 3. Por meio disto, um feixe de raios - X atinge um detector de silicone, *silicon wafer*, produzindo simultaneamente, fótons com características correspondentes a cada elemento. O equipamento de EDS é capaz de transformar os fótons em pulsos elétricos, emitidos por segundo, os quais caracterizam a presença de cada elemento químico. A análise é realizada sobre zonas escolhidas pelo observador e a detecção de fótons ocorre por meio de uma base de dados do equipamento, onde cada elemento possui as energias e intensidade produzidas. Assim, esta técnica consegue identificar os elementos químicos que constituem a amostra (DEVADID *et al.*, 2007).

O EDS pode ser acoplado ao equipamento de microscopia eletrônica de varredura, assim como também ao de microscopia de transmissão, pois em ambos os casos, ocorre a geração de raios – X.

$$E = h\nu$$

Equação 5

Onde:

$E$  = Energia de um fóton;

$h$  = Constante de Planck;

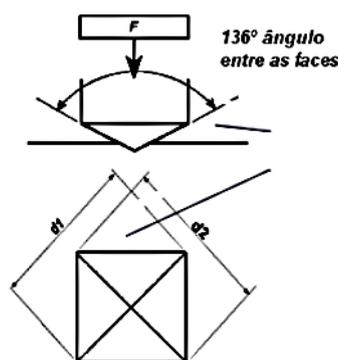
$\nu$  = Frequência eletromagnética.

A análise de EDS foi realizada no mesmo equipamento do MEV para estudo da microestrutura das cerâmicas sintetizadas com o objetivo de obter as composições químicas das amostras nas regiões de interesse.

### 3.2.7 Microdureza Vickers

Dureza é a resistência que o corpo de prova oferece quando outro corpo mais duro é penetrado nele. Amostras polidas de materiais cerâmicos são submetidas ao teste de dureza Vickers ou Knoop, os quais são feitos por processo de indentação. O indentador utilizado no método de microdureza Vickers é uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de  $136^\circ$ , com dimensões conhecidas, como ilustrado na Figura 17 (ELSSNER *et al.*, 1999; SANTOS, 2011).

Figura 17: Ilustração de indentador para ensaio de microdureza Vickers.



Fonte: SANTOS (2011).

A técnica consiste em penetrar, levemente, o indentador sob uma carga, normalmente de até 1kgf, sobre a superfície plana da amostra analisada, durante alguns segundos. Ao retirar a carga, as lentes do microscópio, acoplado ao equipamento, são movidas, manualmente, para análise das dimensões da impressão causada pelo indentador (Figura 18). Quanto menor for a

dimensão, mais duro é o material, pois não permitiu grande impressão do identador. A análise é feita com base na Equação 8 (SANTOS, 2011).

$$HV = \frac{1,8544 P}{L^2}$$

Equação 6

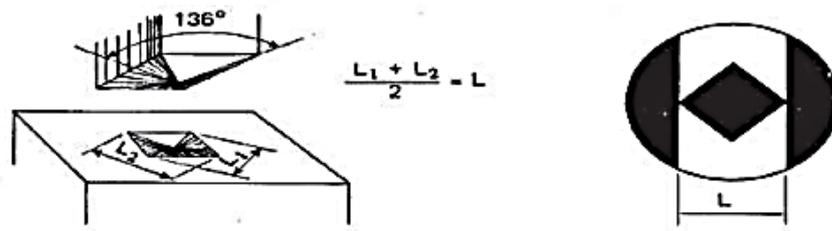
Onde:

P = Valor em kgf da carga aplicada;

L = dimensão das diagonais impressas pelo identador;

HV = Valor atribuído para a dureza do material do ensaio de microdureza Vickers.

Figura 18: Penetrador e impressão Vickers.



Fonte: SOUZA (1982).

A carga utilizada é dada em Kgf ou N, e L em mm, assim a dimensão da dureza Vickers é N/mm<sup>2</sup> ou Kgf/mm<sup>2</sup>.

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado nas pastilhas sinterizadas de compostos cerâmicos, com o objetivo de analisar o comportamento mecânico. As amostras foram inicialmente polidas com as lixas de granulometria #200, #400, #600, #1000. Para a medição, foi utilizado um microdurômetro modelo HVS-5 nº 0021, com carga de 1 kg, durante 10 segundos, com lente de 10x de aumento (Figura 19). Foram realizadas dez identificações, onde os resultados mais discrepantes foram descartados e a microdureza das amostras foram obtidas através da média das oito medições restantes.

Figura 19: Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 n°0021.



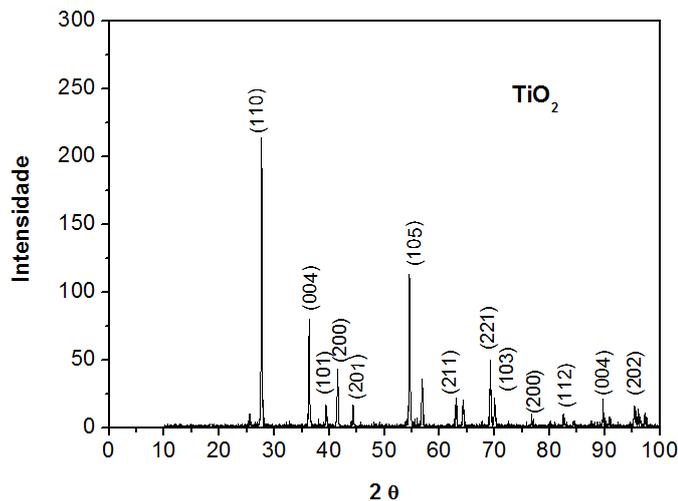
Fonte: A Autora (2017).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A difração de Raios – X foi realizada, inicialmente, em cada uma das matérias primas utilizadas para formação do compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ . Os difratogramas estão apresentados nas figuras 20, 21 e 22, onde se pode identificar os picos de difração característicos das matérias primas.

Na Figura 20, correspondente ao difratograma do óxido de titânio, podem ser visualizados os picos característicos da fase rutilo (110), (101), (200) e (112); anatase (004), (105) e (211); e bruquita (004), (201), (105) e (211) (CALLISTER, 2007; LI, 1994; WANG, 2009).

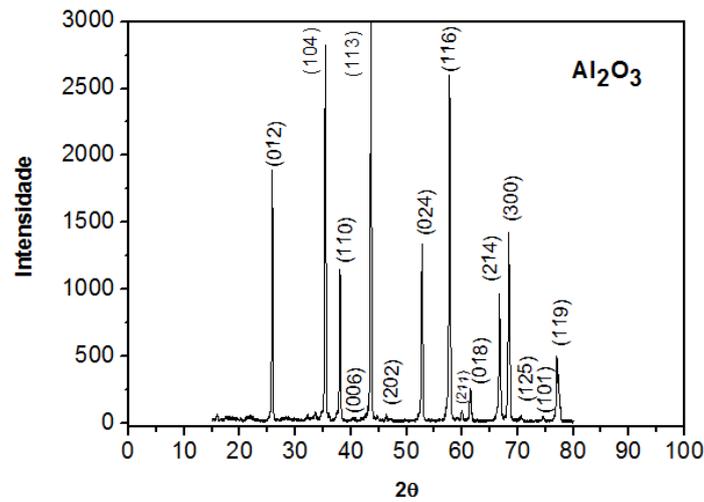
Figura 20: Difratograma do  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: A Autora (2017).

A Figura 21 refere-se ao difratograma da amostra de alumina, onde a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é observada nos picos em (012), (104), (110), (113), (024) (116), (211), (300), (119) e a fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nos picos em (202), (018), (214), assim como mostra a literatura (WANG, 2009; MORAES, 2011; SOUSA, 2013).

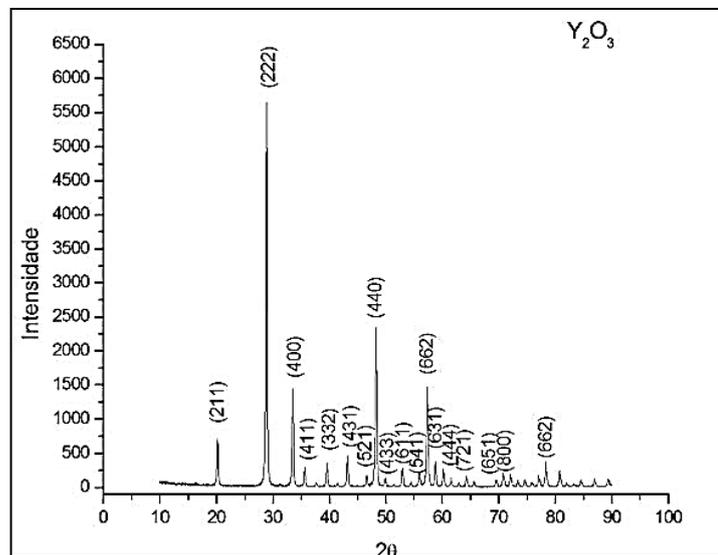
Figura 21: Espectros de difração de alumina.



Fonte: A Autora (2017).

A Figura 22 ilustra o difratograma da ítria, o qual coincide com a literatura, assim como o dos óxidos anteriores. Portanto, pode-se concluir que os óxidos utilizados no trabalho são analiticamente puros e autênticos, sem a presença de contaminantes (ARAÚJO, 2015).

Figura 22: Difratograma da  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



Fonte: A Autora (2017).

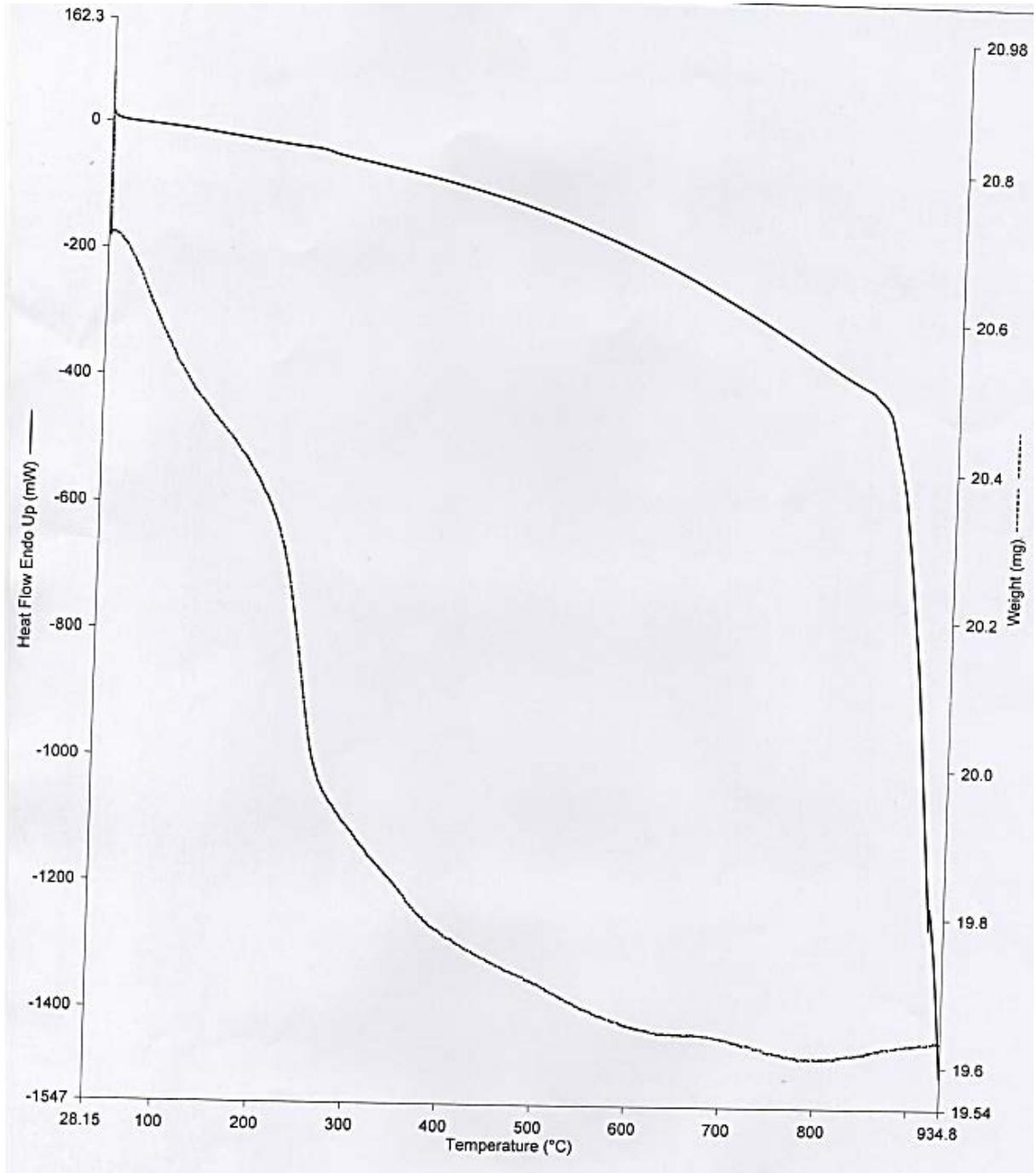
#### 4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada nos pós-cerâmicos antes do processo de compactação, a fim de observar o comportamento dos pós quando submetidas ao processo de sinterização. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 23, 24 e 25.

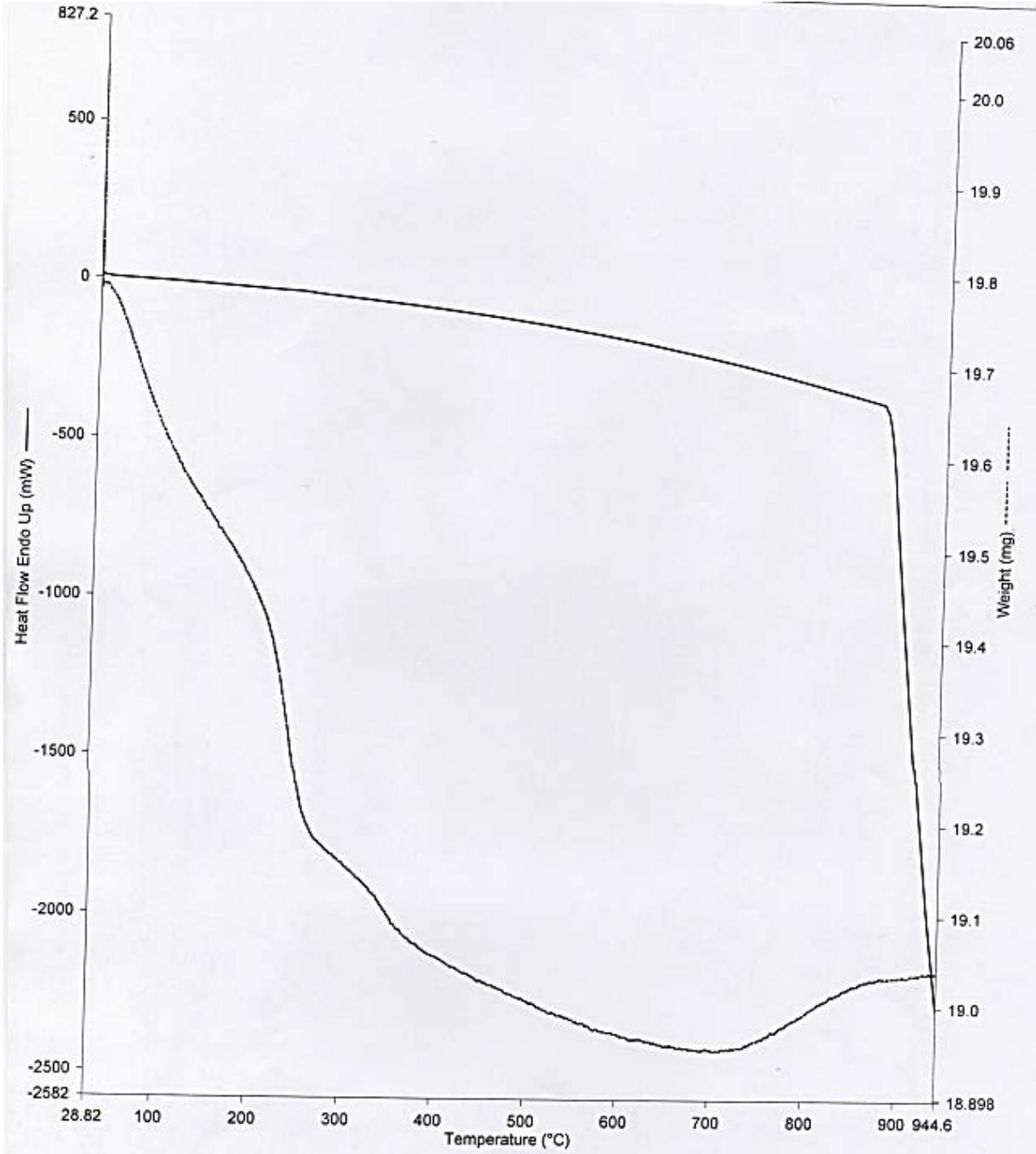
Os resultados da TG para as amostras com 5% e 10% de ítria, figuras 23 e 24, foram semelhantes. O processo de aumento de temperatura causou perda de massa em ambos os casos, visto que, durante este processo, os pós-cerâmicos eliminam umidade e partículas de ar enquanto se densificam. Aproximadamente a partir da temperatura de 800°C, a variação de massa diminui, encaminhando para uma estabilização de massa.

Por outro lado, o resultado da TG para amostra com maior teor de ítria, Figura 25, apresentou curva de variação de massa bastante diferente. Aproximadamente até a temperatura de 500°C houve perda de massa, se encaminhando para uma estabilidade, porém, em seguida houve aumento de massa com o aumento da temperatura. O aumento da massa acontece provavelmente por transformação de fase, como amorfização.

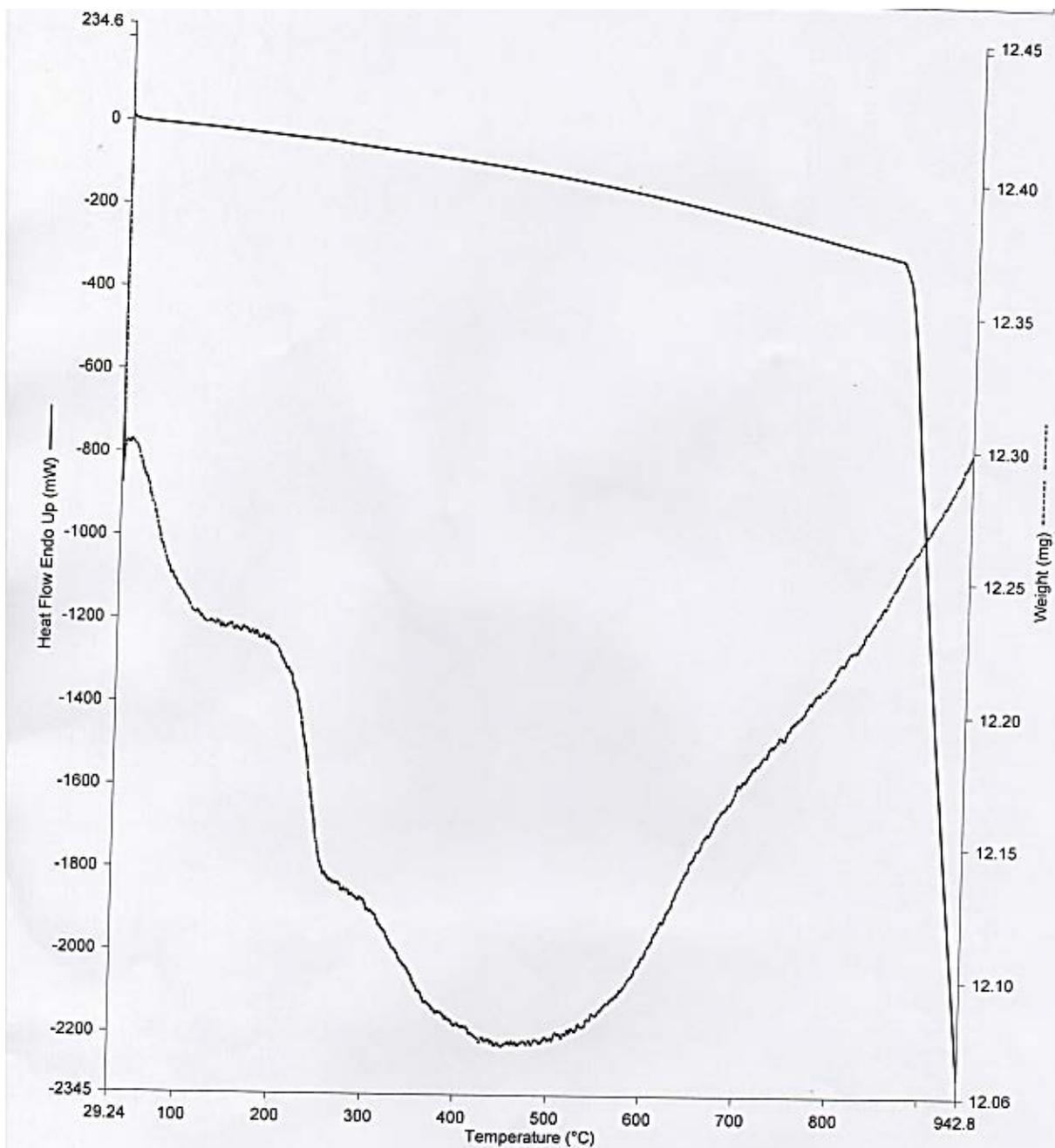
Figura 23: Análise termogravimétrica para compósito 1: 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 20% TiO<sub>2</sub> -75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: A Autora (2017).

Figura 24: Análise termogravimétrica para compósito 1: 10% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 20% TiO<sub>2</sub> -70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: A Autora (2017).

Figura 25: Análise termogravimétrica para compósito 1: 15% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 20% TiO<sub>2</sub> -65% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: A Autora (2017).

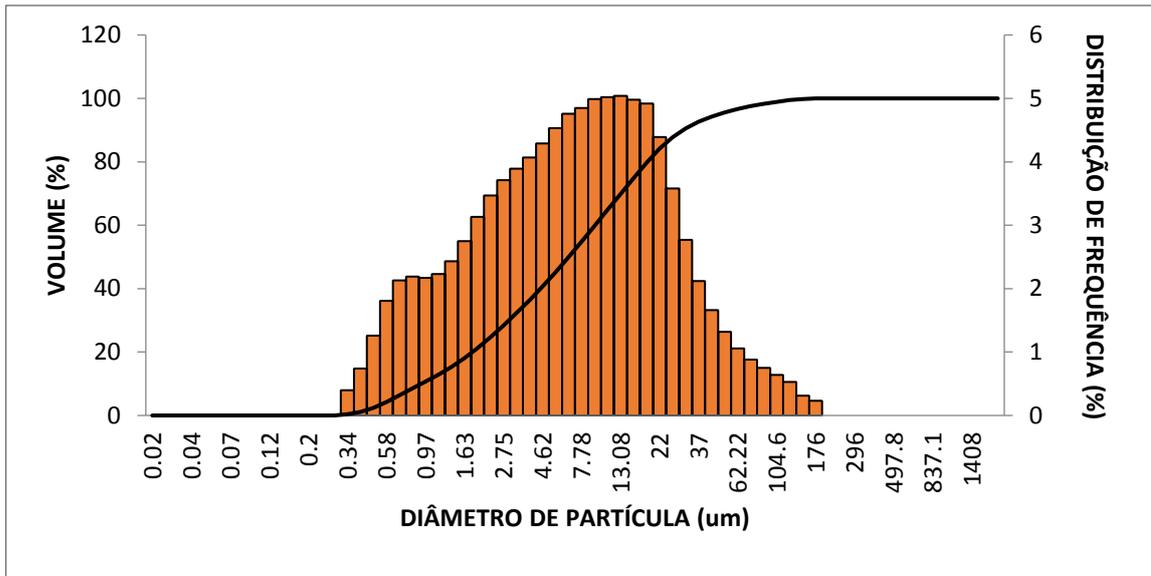
## 4.2 ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA

A etapa de moagem dos pós tem objetivo de reduzir o tamanho das partículas, a fim de aumentar a velocidade de reação dos componentes, auxiliar na densificação durante a sinterização e melhorar as propriedades mecânicas do produto acabado.

A análise de tamanho de partícula foi realizada nos pós-cerâmicos, separadamente, antes e após a mistura dos pós-precursores, a fim de avaliar o efeito do processo de moagem.

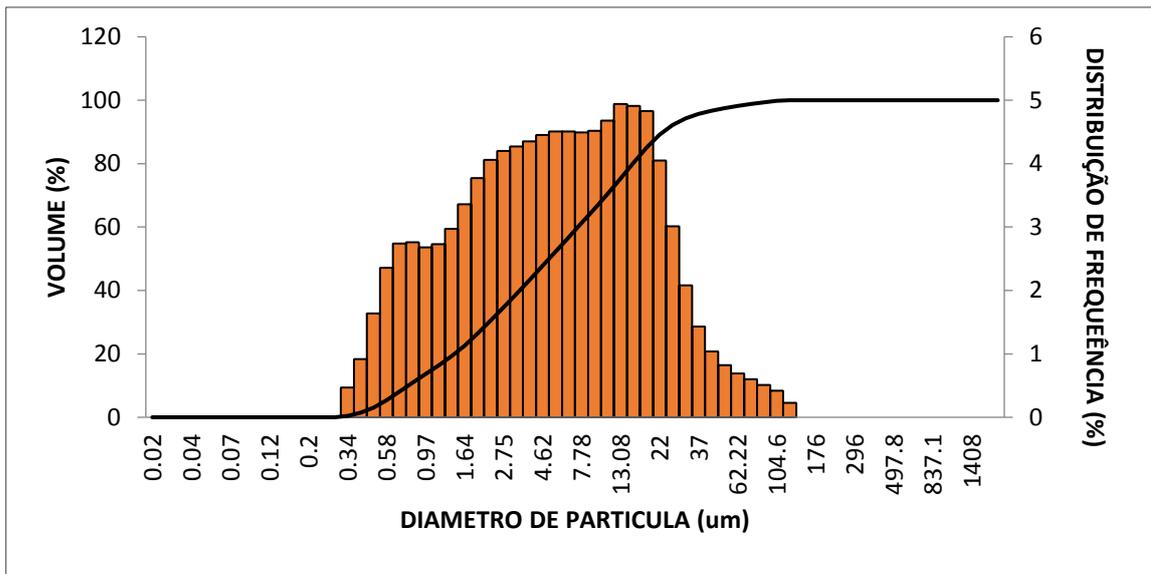
O ensaio gerou curvas de distribuição granulométricas, apresentadas nas Figuras 26, 27 e 28. A partir dessas curvas, foi obtido o parâmetro D50, que corresponde à mediana da distribuição em micrometros ( $\mu\text{m}$ ).

Figura 26: Curvas de distribuição granulométricas para composição: 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20% TiO<sub>2</sub> - 75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



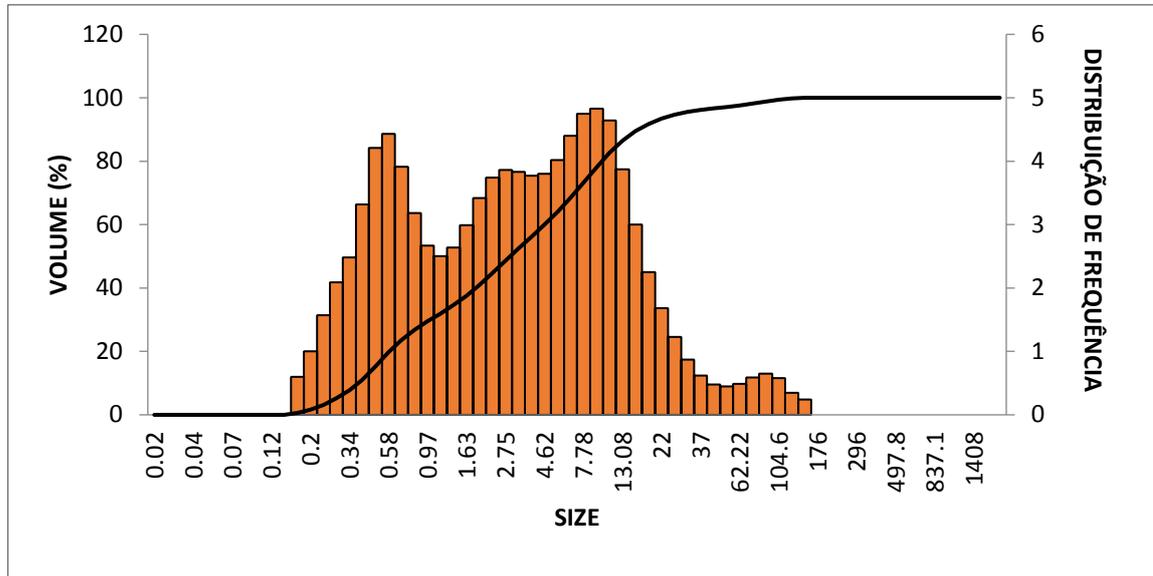
Fonte: A Autora (2017).

Figura 27: Curvas de distribuição granulométricas para composição: 10% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20% TiO<sub>2</sub> - 75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: A Autora (2017).

Figura 28: Curvas de distribuição granulométricas para composição: 15% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20% TiO<sub>2</sub> - 75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: A Autora (2017).

De acordo com os valores de D<sub>50</sub>, apresentados na Tabela 3, o tamanho de partículas dos compósitos cerâmicos formados ficou entre 4,51 e 13,13µm, resultados inferiores aos apresentados pelos óxidos separadamente, antes do processo de moagem, que obtiveram valores entre 20,95 e 54,16µm.

Com esta análise, pode-se verificar que o processo da moagem promoveu a diminuição do tamanho de partículas dos pós, favorecendo a densificação das amostras.

Tabela 3: Distribuição granulométrica antes e após moagem.

<b>Amostras</b>	<b>D50 (µm)</b>
Alumina pura	54,16
Titânia pura	16,43
Ítria pura	20,95
75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,13
70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 10% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,02
65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 20% TiO <sub>2</sub> - 15% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51

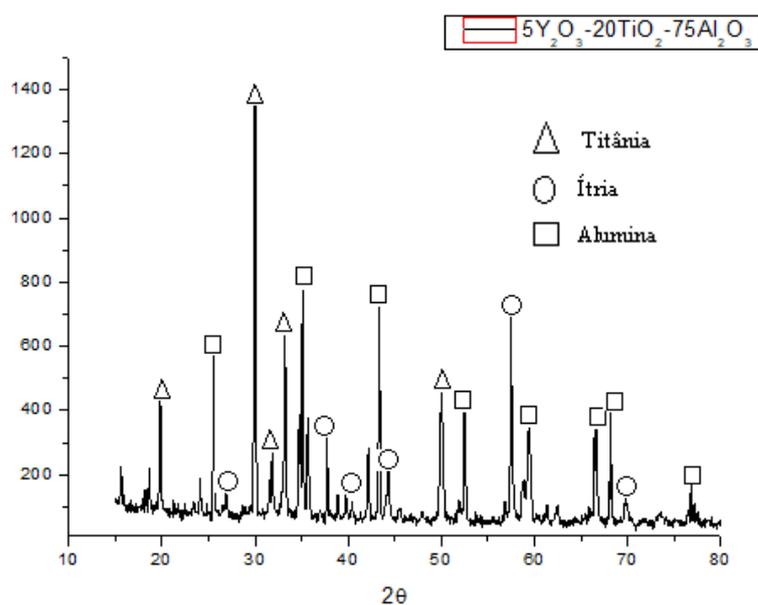
Fonte: A Autora (2017).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS PÓS-SINTERIZAÇÃO

Foi realizada a técnica de difração de Raios - X nas amostras cerâmicas produzidas, após a sinterização a 1350°C durante 24h. As imagens obtidas estão ilustradas nas Figuras 29, 30 e 31. A partir dos espectros de difração podem ser observados os picos característicos dos óxidos constituintes. Os picos de difração revelados no gráfico das Figuras 29 e 30 são semelhantes, visto que os compósitos são formados pelas mesmas matérias primas e diferenciam-se apenas pela variação no teor dos óxidos de ítria e de alumínio.

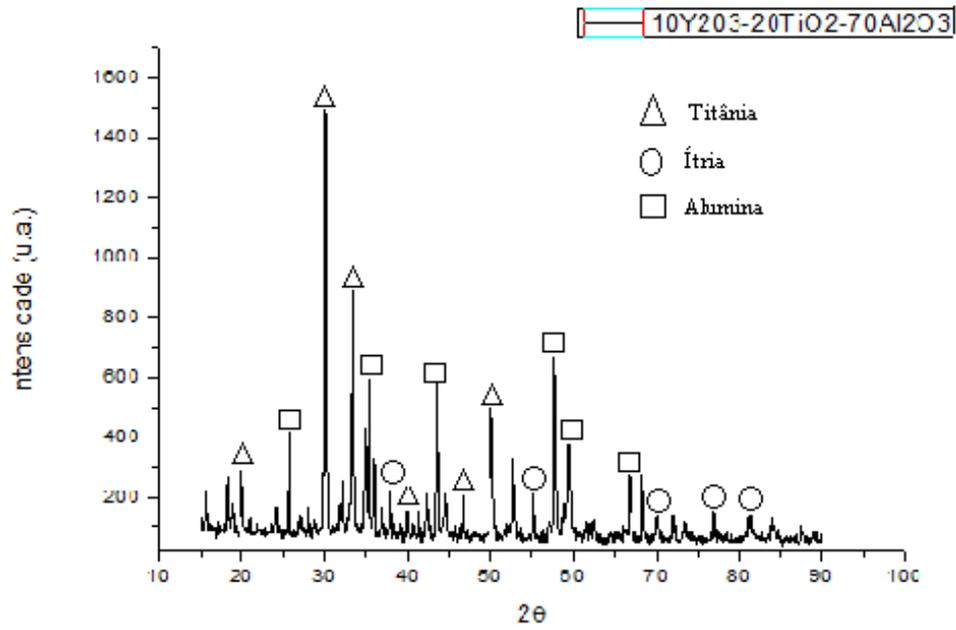
O espectro de difração do compósito com maior teor de ítria, representado pela Figura 30, se diferencia dos demais. A partir da análise térmica para esta amostra, pode-se observar uma possível mudança de fase no compósito, o que pode ter causado amorfização na amostra. Sabe-se que estruturas vítreas não apresentam picos característicos para identificação do DRX. Assim, a análise de DRX, junto com a análise térmica para a amostra com 15% de ítria, revela que houve uma mudança na estrutura do compósito.

Figura 29: Espectro de difração do compósito cerâmico com 5% de  $Y_2O_3$  - 20% de  $TiO_2$  - 75%  $Al_2O_3$ .



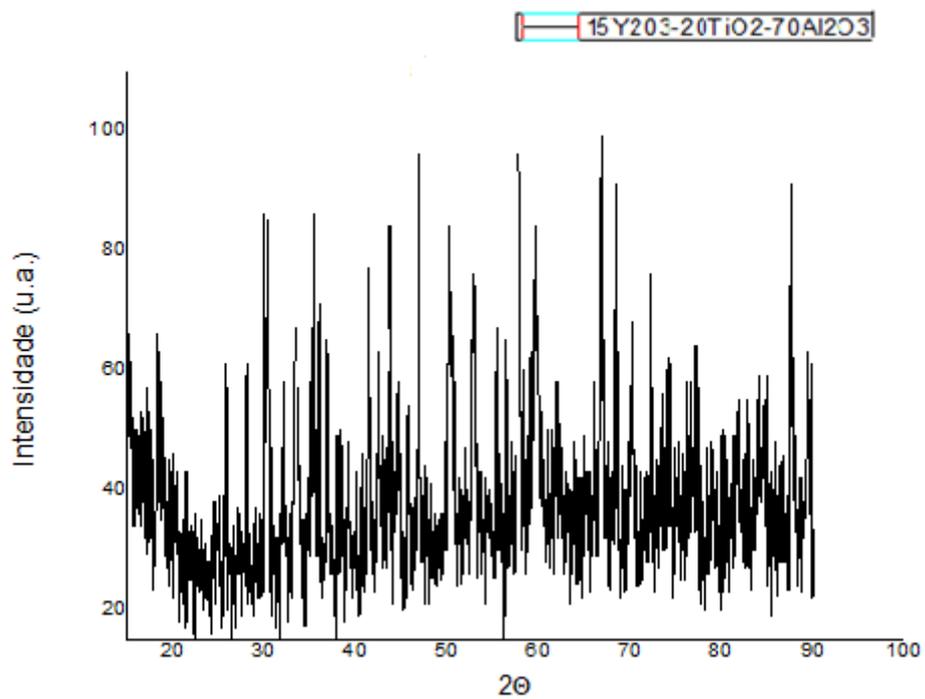
Fonte: A Autora (2017).

Figura 30: Espectro de difração do compósito cerâmico com 10% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20% de TiO<sub>2</sub> - 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: A Autora (2017).

Figura 31: Espectro de difração do compósito cerâmico com 15% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20% de TiO<sub>2</sub> - 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: A Autora (2017).

#### 4.3.1 Densidade

Os resultados de densidade obtidos através do método de Arquimedes estão apresentados na Tabela 4. A amostra com 5%  $Y_2O_3$  – 20%  $TiO_2$  – 75%  $Al_2O_3$ , que possui menor teor de ítria entre as demais, obteve menor resultado para densidade, sendo igual a 3,819  $g/cm^3$ . A amostra com 10% de ítria obteve resultado intermediário, com valor igual a 3,884  $g/cm^3$ . Por fim, a amostra com maior teor de ítria obteve maior valor para a densidade, sendo igual a 3,943  $g/cm^3$ .

Desta forma, torna-se claro que o aumento progressivo no teor de ítria gerou maior densificação para as amostras, assim como esperado pela literatura.

Tabela 4: Densidade relativa das amostras obtida pelo método de Arquimedes.

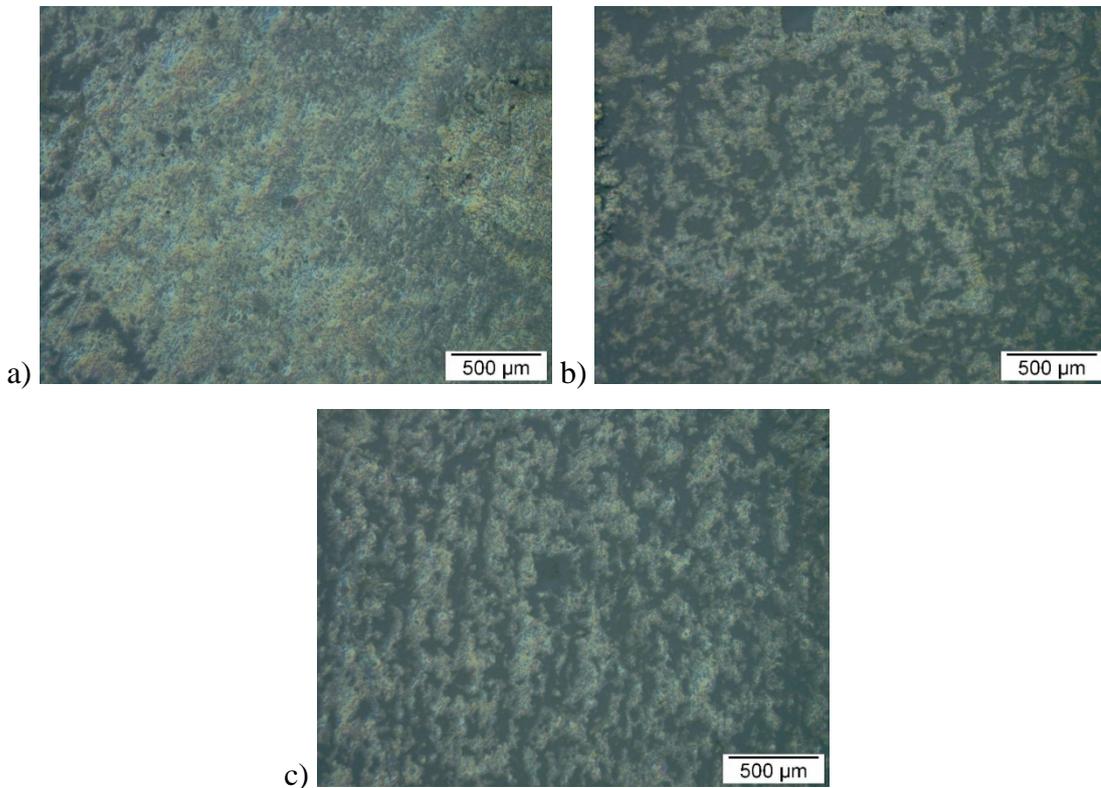
Amostras	Densidade ( $g/cm^3$ )
5% $Y_2O_3$ - 20% $TiO_2$ - 75% $Al_2O_3$	3,819
10% $Y_2O_3$ - 20% $TiO_2$ - 70% $Al_2O_3$	3,884
15% $Y_2O_3$ - 20% $TiO_2$ - 65% $Al_2O_3$	3,943

Fonte: A Autora (2017).

#### 4.3.2 Microscopia Óptica (MO)

A Figura 32 representa as imagens obtidas pela microscopia óptica, realizada para visualização de uma maior área superficial das amostras. As imagens revelaram a microestrutura dos compósitos sinterizados, podendo ser observadas superfícies homogêneas, indicando que houve boa homogeneidade microestrutural e densificação do material durante o processo de sinterização.

Figura 32: Micrografia obtida por MO dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 50x.  
a) Composição 1 – 75%  $\text{TiO}_2$  – 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . b) Composição 2 – 70%  $\text{TiO}_2$  – 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . c) Composição 3 – 65%  $\text{TiO}_2$  – 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

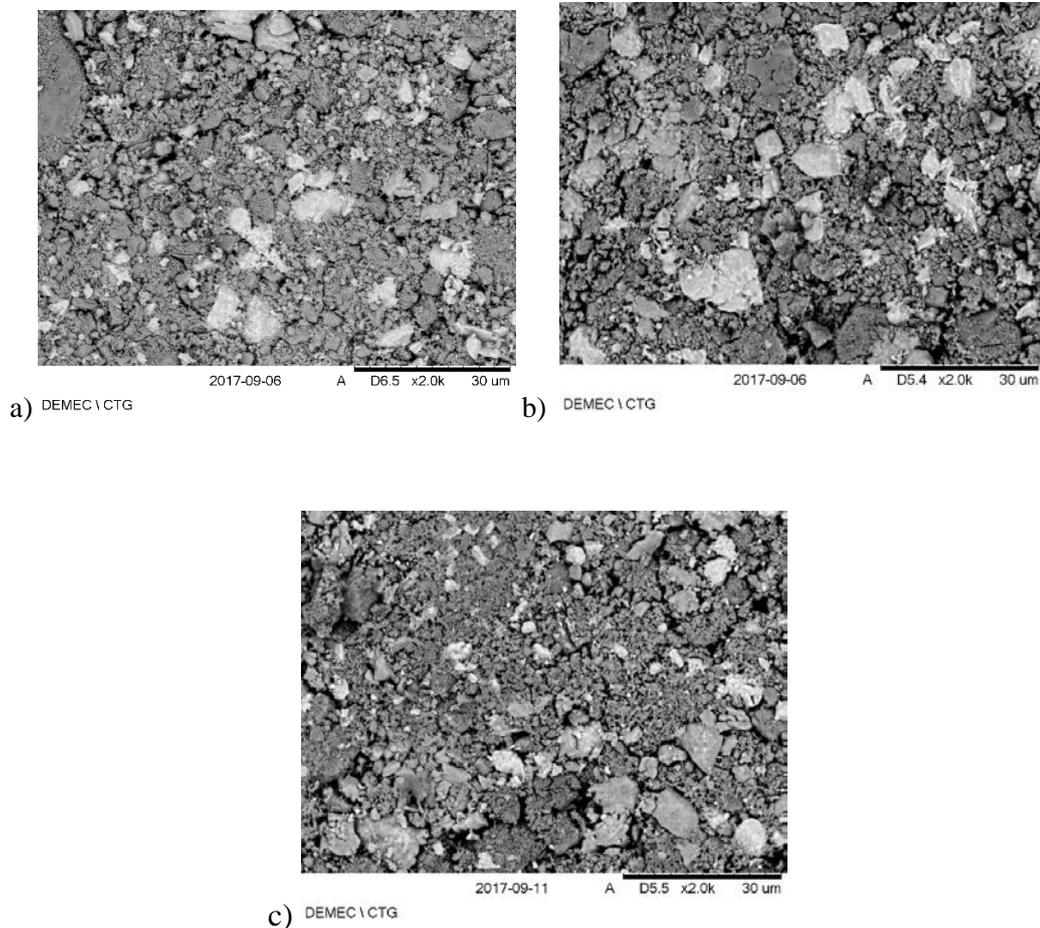


Fonte: A Autora (2017).

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura dos compósitos cerâmicos também foi analisada através do MEV, para maior detalhamento microestrutural, com aumento de até 2000 vezes. A técnica foi utilizada para verificar a presença das fases, já mostradas no DRX, assim como também para observar as alterações causadas com o aumento da porcentagem de ítria.

Figura 33: Micrografia obtida por MEV, Aumento de 2000x. a) Composição 1 – 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . b) Composição 2 – 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . c) Composição 3 – 65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 15%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,



Fonte: A Autora (2017).

Na Figura 33 pode-se verificar, com melhor clareza que na MO, uma boa homogeneidade na distribuição dos constituintes em toda a superfície das três amostras cerâmicas. Nas amostras com 5% e 10% de ítria pode-se visualizar com mais clareza os três componentes do compósito, a alumina, a titânia e a ítria. Porém, o compósito com 15% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Figura 33 (c), apesar de apresentar, aparentemente, uma superfície mais homogênea, não exibe a presença dos três componentes distintos, provavelmente devido ao fenômeno de amorfização, como observado nos resultados de DRX e TG.

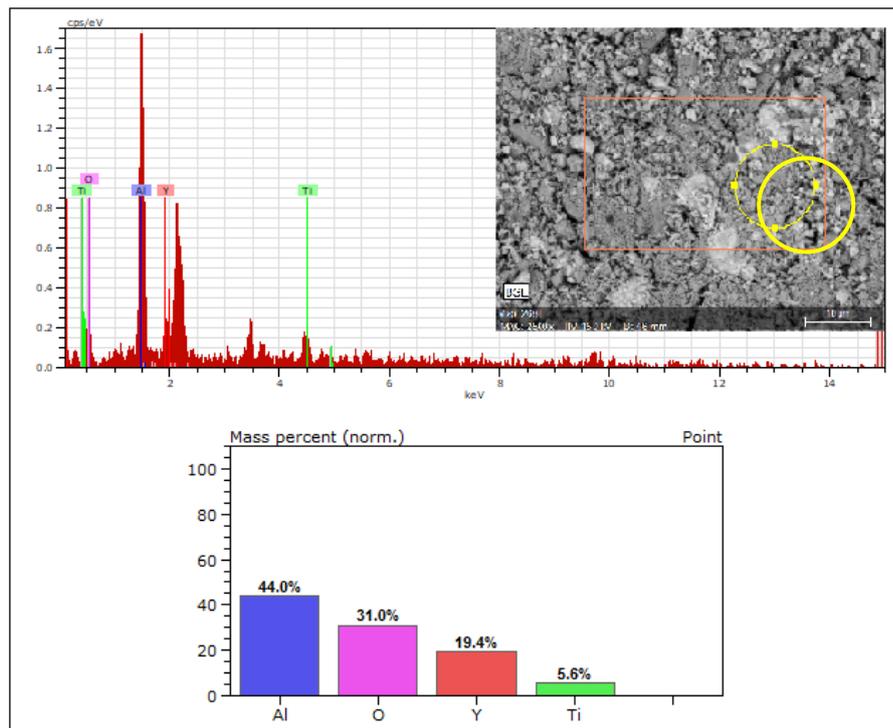
A ítria agiu nas composições como agente de refinamento de grão, por isso, a adição do óxido de terra rara em maior porcentagem resultou em grãos mais refinados. Além da indicação de uma distribuição homogênea dos grãos, as imagens também confirmam a densificação do material, sinalizando que o processo de sinterização foi eficiente. Há presença de defeitos, como os poros, porém são características já esperadas, por serem inerentes ao processamento das cerâmicas.

#### 4.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens das Figuras 34 a 42 foram obtidas pelo EDS, acoplado ao MEV. A técnica do EDS permite a observação da microanálise química dos compósitos. O EDS foi realizado em três regiões distintas para cada amostra cerâmica, com o objetivo de verificar os elementos químicos presentes em cada uma das três fases distintas do compósito, formadas pelos três óxidos constituintes. Desta forma, a análise por EDS foi realizada a fim de verificar se houve contaminação durante o processamento do compósito e também para identificar as três fases presentes no material.

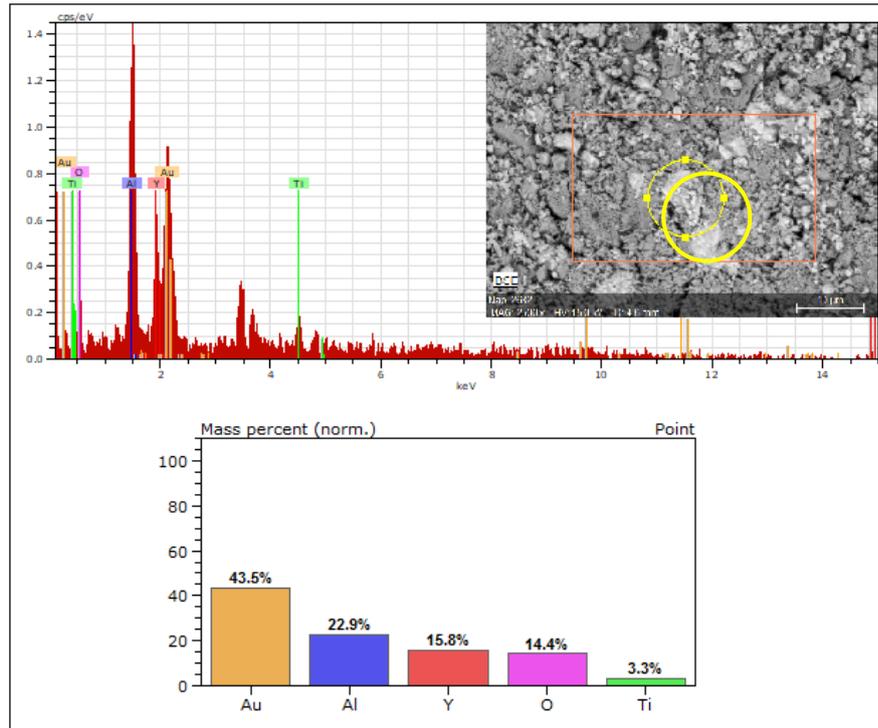
Na análise por EDS, ilustradas nas Figuras 34 a 42, observam-se os elementos constituintes dos compósitos: oxigênio (O), alumínio (Al), ítrio (Y), titânio (Ti). A porcentagem de cada elemento varia de acordo com a região analisada do compósito, mostrando a distribuição das partículas.

Figura 34: Imagem de EDS para Região 1 - Compósito 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



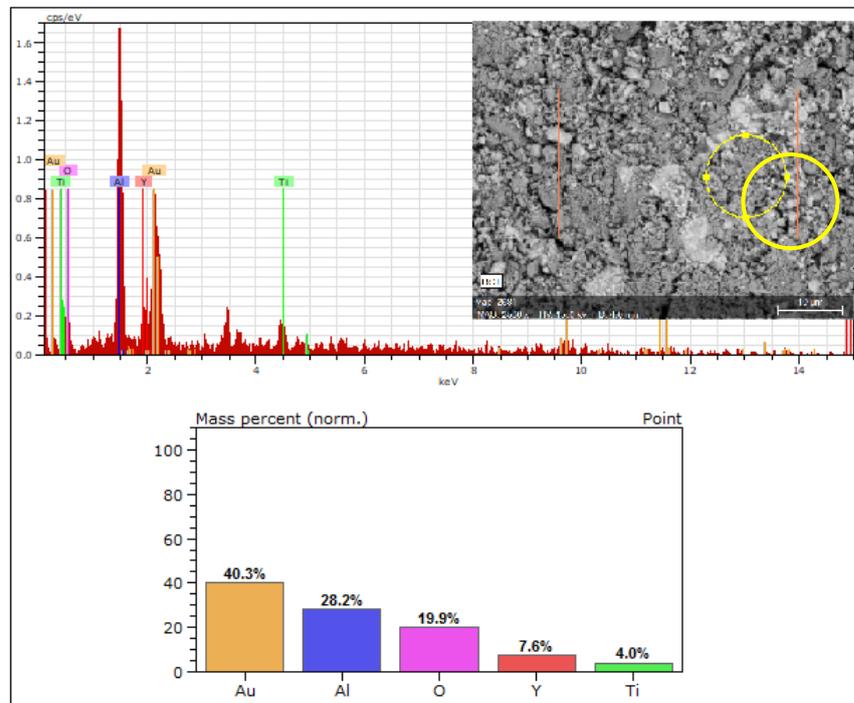
Fonte: A Autora (2017).

Figura 35: Imagem de EDS para Região 2 - Compósito 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



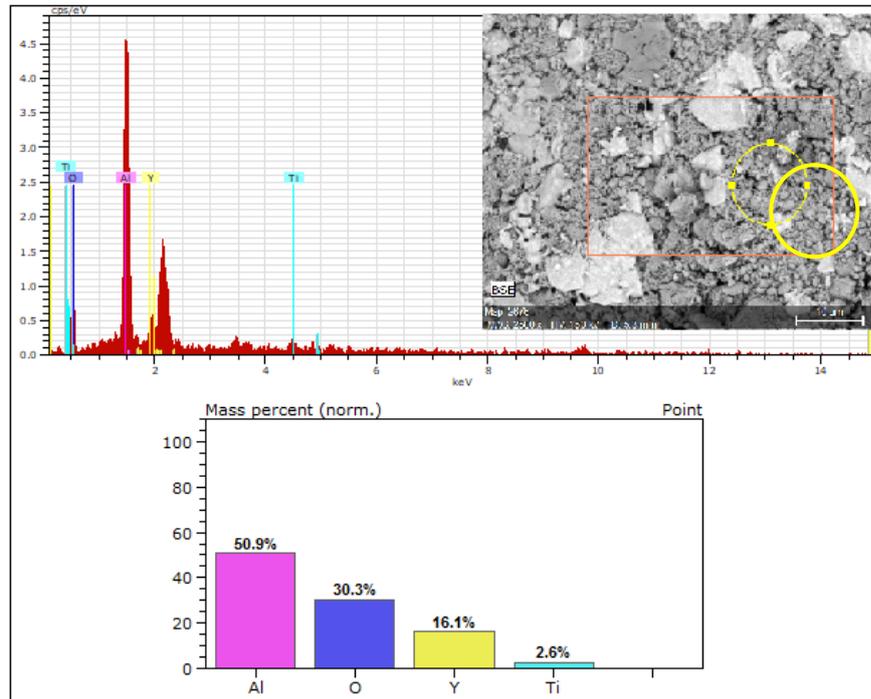
Fonte: A Autora (2017).

Figura 36: Imagem de EDS para Região 3 - Compósito 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



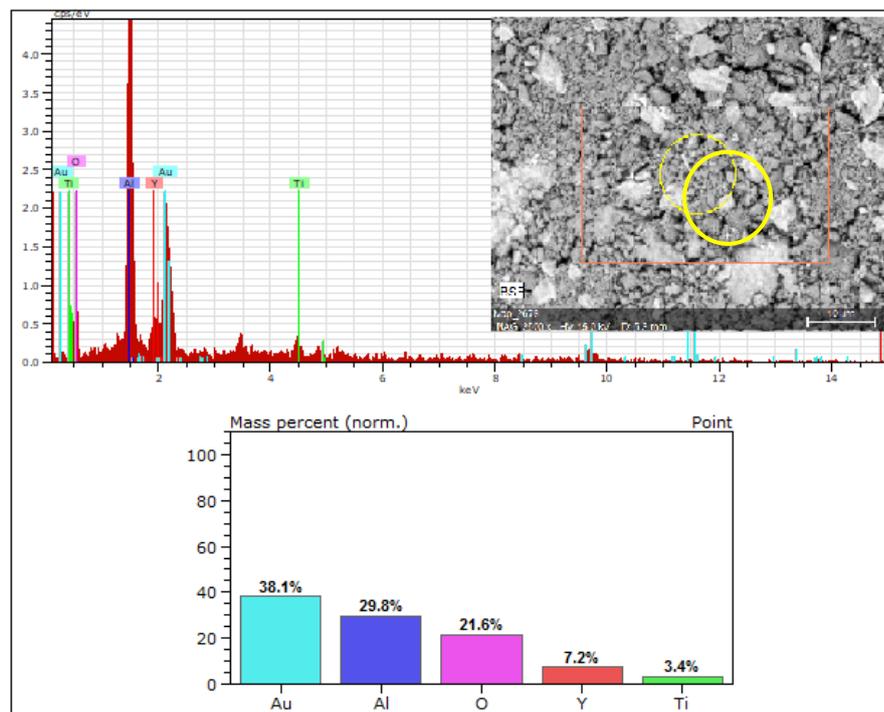
Fonte: A Autora (2017).

Figura 37: Imagem de EDS para Região 1 - Compósito 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$



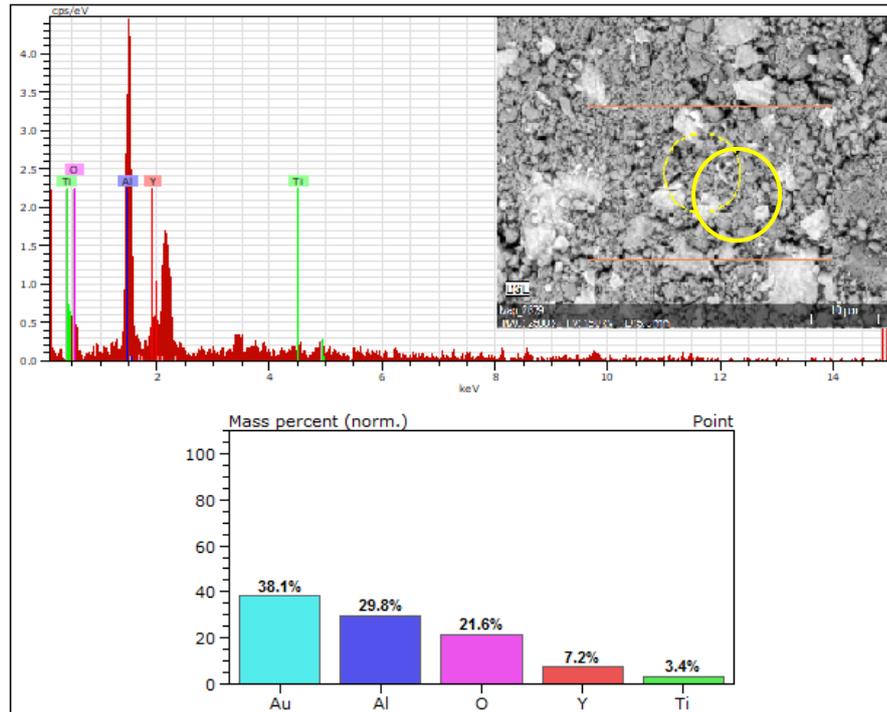
Fonte: A Autora (2017).

Figura 38: Imagem de EDS para Região 2 - Compósito 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$



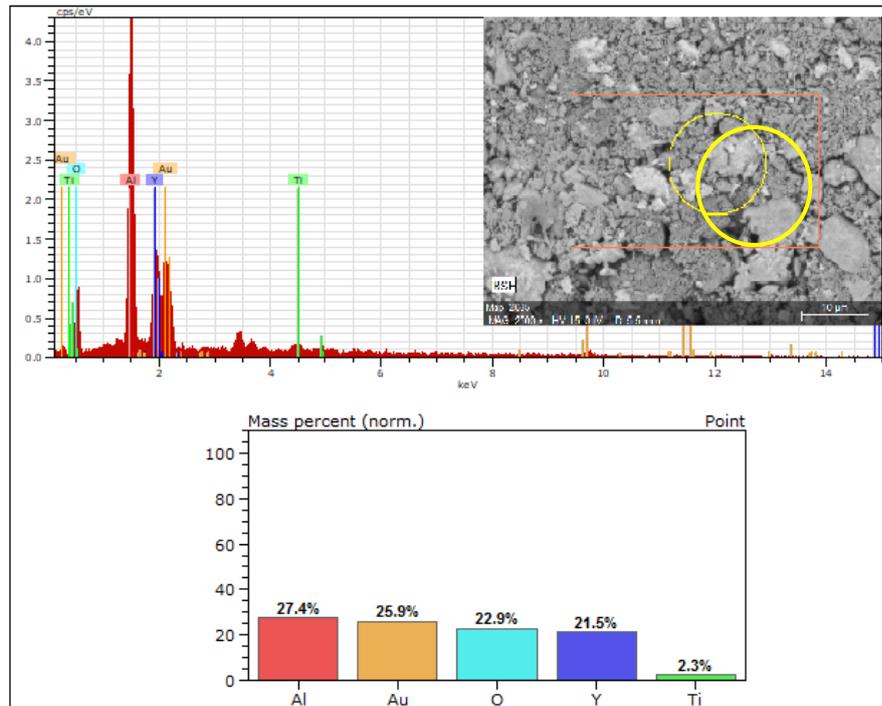
Fonte: A Autora (2017).

Figura 39: Imagem de EDS para Região 3 - Compósito 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$



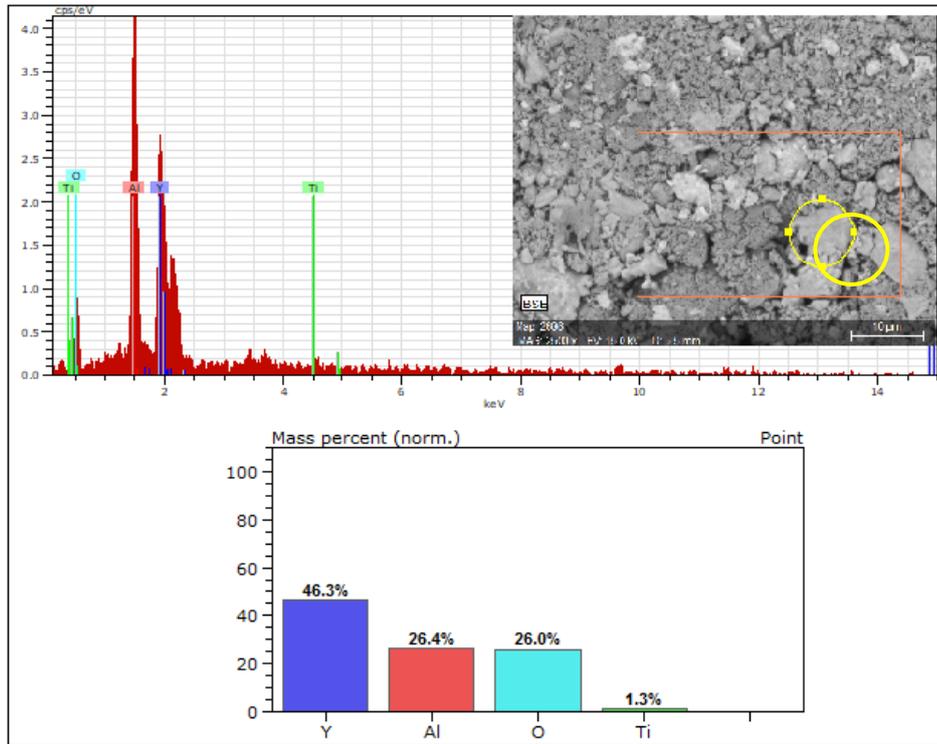
Fonte: A Autora (2017).

Figura 40: Imagem de EDS para Região 1 - Compósito 65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 15%  $\text{Y}_2\text{O}_3$



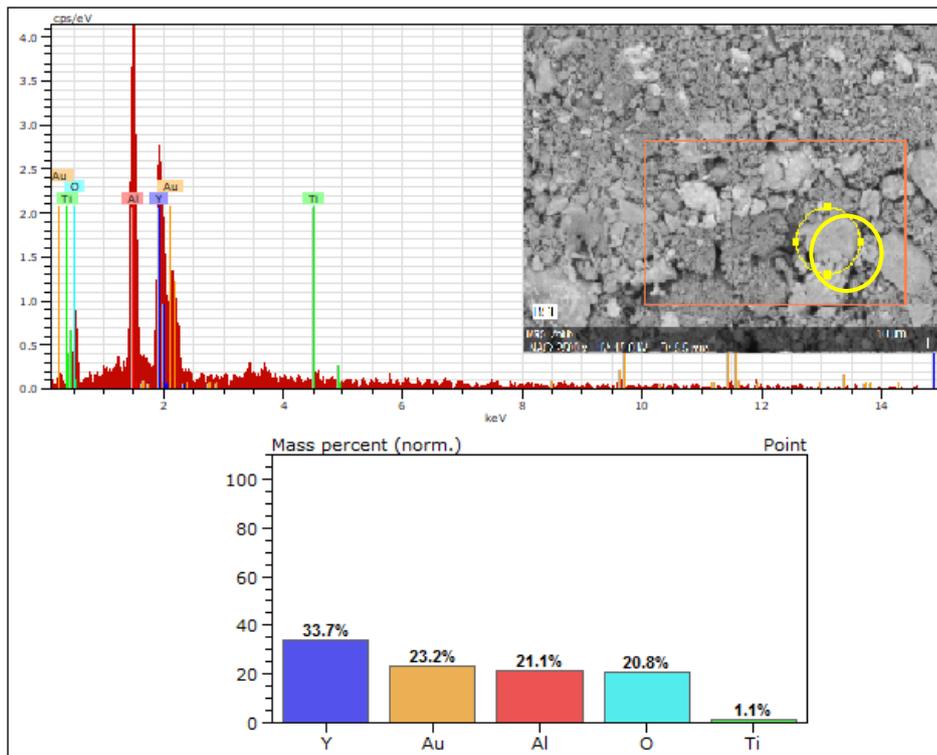
Fonte: A Autora (2017).

Figura 41: Imagem de EDS para Região 2 - Compósito 65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 15%  $\text{Y}_2\text{O}_3$



Fonte: A Autora (2017).

Figura 42: Imagem de EDS para Região 3 - Compósito 65%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  - 15%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



Fonte: A Autora (2017).

Para análise do MEV e EDS, os compósitos cerâmicos devem ser metalizados com uma fina camada de ouro ou carbono, a fim de tornar a superfície condutora e possibilitar a obtenção das imagens e realização da análise. Assim, as amostras receberam uma fina camada de ouro nas suas superfícies e, por isto, há a presença deste elemento nas análises químicas por EDS. Porém, não houve presença de elementos não esperados na análise por EDS, indicando que não houve contaminação durante o processamento das amostras.

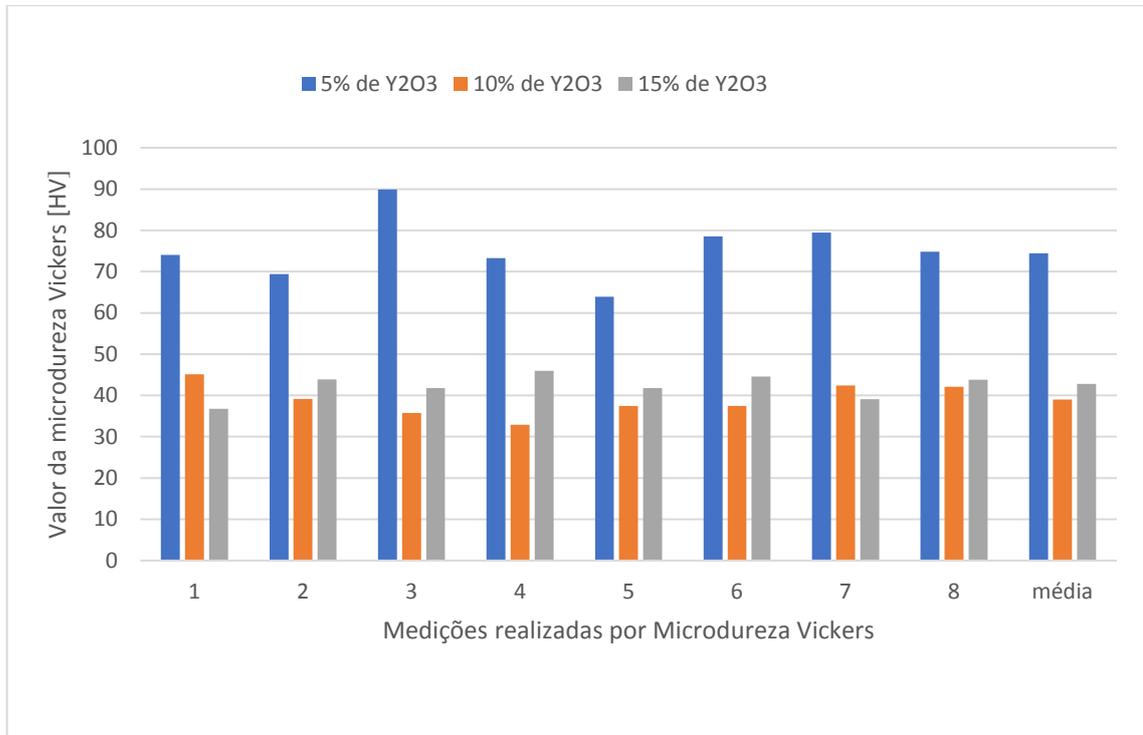
#### 4.4 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS PARA OS COMPÓSITOS SINTERIZADOS

O ensaio de Microdureza Vickers teve como objetivo relacionar a influência da variação na porcentagem de ítria nos compósitos com a microdureza obtida e a microestrutura já analisada.

Foram realizadas dez medições de microdureza Vickers em cada amostra, onde os dois valores mais discrepantes dos demais foram descartados e os oito valores restantes formaram a média da microdureza de cada amostra. A figura 43 ilustra o gráfico de microdureza média das composições, e a tabela 5, a média das microdurezas seguidas do desvio padrão.

Observa-se, na Figura 43, que a microdureza do compósito com 5% de  $Y_2O_3$  apresentou maior valor no resultado, tendo a média igual a 74,44 HV. As composições com 10% e 15% de  $Y_2O_3$  obtiveram médias iguais a 39,04 HV e 42,79 HV, respectivamente, o que são valores próximos entre si, considerando os desvios padrões apresentados na tabela 5, além de serem bem inferiores ao valor obtido para amostra com 5% de  $Y_2O_3$ .

Figura 43: Análise de Microdureza Vickers para o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20%  $\text{TiO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , com variação de 5, 10 e 15% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



Fonte: A Autora (2017).

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

Amostras	Microdureza Média (HV)	Desvio Padrão
5% $\text{Y}_2\text{O}_3$ – 20% $\text{TiO}_2$ – 65% $\text{Al}_2\text{O}_3$	74,44	7,68
10% $\text{Y}_2\text{O}_3$ – 20% $\text{TiO}_2$ – 70% $\text{Al}_2\text{O}_3$	39,04	3,99
15% $\text{Y}_2\text{O}_3$ – 20% $\text{TiO}_2$ – 75% $\text{Al}_2\text{O}_3$	42,79	3,03

Fonte: A Autora (2017).

A composição 1 (5% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) obteve maior resultado no ensaio de microdureza, isto pode estar ligado ao fato de ser a amostra com maior teor de alumina, óxido mais duro entre os demais.

Este resultado também revela que a adição em maior porcentagem de ítria pode contribuir positivamente para o aumento da tenacidade à fratura, que é uma propriedade muito importante para revestimentos cerâmicos no setor aeroespacial.

## 5 CONCLUSÕES

- Foram produzidos compósitos cerâmicos  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ , por processo termomecânico. Após produção, foi caracterizada a estrutura cristalina dos compósitos através da difração de raios - X. Os resultados, para os compósitos com 5% e 10% de ítria, mostraram as três fases correspondentes aos óxidos constituintes, indicando que não houve formação de nova fase, apenas do compósito.
- A análise do DRX para a amostra com 15% de ítria, revelou uma mudança na estrutura cristalina do compósito, provavelmente por formação de fase amorfa.
- A análise térmica realizada nos compósitos mostrou estabilidade de massa dos compósitos com 5% e 10% de ítria durante a análise termogravimétrica. Porém, a análise para o compósito com 15% de ítria revelou que ocorreu transformação de fase, provavelmente por amorfização.
- A análise de tamanho de partícula realizada nas amostras cerâmicas mostrou que a amostra com maior teor do óxido de terra rara, a ítria, obteve menor tamanho de partícula. Ressaltando que o aumento da ítria favoreceu a diminuição no tamanho de partícula.
- O ensaio de densidade relativa experimental, feito pelo método de Arquimedes, mostrou que o aumento na proporção do óxido de ítrio aumentou a densidade das amostras cerâmicas. A amostra com 15% de ítria que obteve menor tamanho de partícula alcançou também maior resultado para densidade, sendo igual a  $3,943 \text{ g/cm}^3$ . Comprovando, assim, a relação de que quanto menor o tamanho de partícula, melhor para densificação do material.
- A microestrutura dos compósitos foi analisada através da microscopia óptica e da microscopia eletrônica de varredura, onde se verificou que houve uma boa distribuição e homogeneidade de tamanho de partícula dos compósitos sinterizados. Porém, os resultados indicaram que o compósito com 15% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  apesar de apresentar, aparentemente, uma superfície mais homogênea, não exibe a presença dos três

componentes distintos, provavelmente devido ao fenômeno de amorfização, como observado nos resultados de DRX e TG.

- A realização do EDS nos compósitos sinterizados revelou que não houve contaminação durante o processamento do material, pois foram identificados apenas os elementos esperados, os quais são constituintes do compósito: Alumínio (Al); Titânio (Ti); Ítrio (Y); Oxigênio (O). E, também foi identificado o ouro (Au) utilizado na metalização do compósito.
- Através da análise de Microdureza Vickers pode-se concluir que o compósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  com 5% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é mais duro que os demais compósitos com 10% e 15% de óxido de ítrio. Porém, a fim de obter um material com maior tenacidade à fratura, o compósito com 10% de ítria se torna mais interessante. Mas, ainda é necessária a realização do ensaio de tenacidade à fratura dos compósitos.
- O compósito com 15% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  não obteve resultados interessantes para este trabalho, pois através da análise térmica e do DRX pode-se concluir que houve reações que modificaram a estrutura cristalina do compósito.
- Os resultados referentes à estrutura, microestrutura, análise térmica e comportamento mecânico mostraram que o compósito com 10% de ítria tem grande potencial para revestimentos cerâmicos dos bocais de exaustão de turbinas do setor aeroespacial.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar ensaio de flexão a três pontos, de compressão e tenacidade à fratura dos compósitos cerâmicos.
- Revestir as matrizes metálicas dos bocais de exaustão das turbinas a gás utilizadas no setor aeroespacial com os compósitos produzidos neste trabalho, através da Aspersão Térmica Hipersônica (High velocity Oxygen Fuel, HVOF, Thermal Spray Coating).
- Após revestimento dos compósitos nas matrizes metálicas, realizar ensaios termomecânicos nas peças, nas condições reais de trabalho, para caracterizar a integridade estrutural das peças revestidas.

## REFERÊNCIAS

ABREU, S. L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da  $\alpha$ -alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico.** p.18. Dissertação de mestrado – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2011.

ALBUQUERQUE, L. T.; CONSTANTINO, B. S.; LIMA, M. T. G; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Estudo de estabilidade de compósitos cerâmicos alumina-titânia reforçado com ítria em petróleo cru para revestimento inerte de matrizes metálicas usadas na indústria petrolífera.** 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, Curitiba-PR, 2017.

ALBUQUERQUE, L. T.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Study of stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Composite ceramics in crude petroleum environment for inert coating applications in petroleum industry.** In: 3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM-3), 2016, Gramado, RS. Proceedings of 3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM-3). Rio Grande do Sul: BCCM, 2016.

ALBUQUERQUE, L. T.; FERREIRA, R. A. S. ; YADAVA, Y. P., CONSTANTINO, B. **Characterization and study stability in crude oil of the ceramic composite alumina – zircônia – lantania produced by solid state sintering at diferente temperatures.** 24th ABCM International Congresso f Mechanical Engineering – COBEM at Pontificia Universidade Católica do Paraná, Curitiba – Brazil.

ALLEN, T. Particle Size Measurement, 5 \* edition, v.1, London: **Chapman and Hall**, 1997.

ARAÚJO, J. C. S.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Produção e caracterização de revestimento cerâmico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inerte ao petróleo cru por processo de aspersão térmica para indústria petrolífera.** Materials Sience Forum, vol. 820, pp.213-217, 2015.

ARENAS, I. B. **Reactive Sintering of Aluminum Titanate, Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques**, Dr. Arunachalam Lakshmanan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0017-1, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/sintering-of-ceramics-new-emerging-techniques/reactive-sintering-of-aluminum-titanate>.

AZEVEDO, L. M. S. **Síntese do Niobato de Sódio a Partir do Óxido de Nióbio e do Nióbio Metálico.** [Dissertação] Instituto Militar De Engenharia, Rio de Janeiro, 2010, p. 44 – 46.

AUERKARI, P. Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics. VTT Manufacturing Technology, **Technical Research Centre of Finland**, 1996, p. 8-22.

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.** [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2003, p. 25.

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

BOTTIGLIERE, S. **The Effect of Microstructure in Aluminum Oxide Ceramics on Acoustic Loss Mechanisms.** [Dissertação] Graduate School-New Brunswick, New Jersey, 2012, p. 23-33.

CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.* 7ed. São Paulo: LTC, 2007, p. 6,8, 303, 339, 334.

CANEVAROLO Jr., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2004, 445p.

CARVALHO, H. M. **Desenvolvimento de um modelo matemático para avaliação de desempenho de turbinas a gás de um eixo.** [Dissertação], Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Engenharia Mecânica, Programa de pós graduação em Engenharia Mecânica, Itajubá, 2006.

CHIANG, Y.; BIRNIR III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering.** John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997, p. 371 – 427.

CONSTANTINO, B, FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P., ALBUQUERQUE, L. T.. **Study of stability of  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$  Composite ceramics in crude petroleum environment for inert coating applications in petroleum industry.** 24th ABCM International Congresso f Mechanical Engineering – COBEM at Pontificia Universidade Católica do Paraná, Curitiba – Brazil.

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.

DINIZ, M. A. **Sinterização de matrizes cerâmicas à base de alumina reforçadas por carbetos a partir de precursores poliméricos.** p.26. Tese de doutorado – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 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.

FELTRIN, J.; DE NONI Jr., A.; BERNARDIN, A. M. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos.** Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

FILHO, R. B. S. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio.** [Dissertação] São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de química, 2007.

FREITAS, M. R. **Preparação e Caracterização de Corpos Cerâmicos  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  ( $x=0,01$ ;  $0,05$  e  $0,10$ ).** [Dissertação]. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005, p. 25-33.

GEBREL, Z. A. M. **Synthesis and Magnetic Properties of Pure and Substitute Yttrium Cuprates and Manganites.** [Dissertação] University of Belgrade, Faculty of Physics, Belgrade, 2013, p. 35-38.

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

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.

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

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

KINGERY, W. D.; BOWEN H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics.** 2ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960. p.3.

KOLLER, A. **Structure and Properties of Ceramics**. Londres, 1994. p. 119 -145.

KUZMINYKH, Y. Crystalline, **Rare-Earth-doped Sesquioxide and YAG PLD-Films** - Departments Physik der Universität Hamburg, Hamburg, 2006.

LI, X.S. **Ceramic cutting tools: an introduction**. Key Eng. Mater, v. 96, p. 1- 18, 1994.

MACWAN, D.P.; DAVE, P.N.; CHATURVEDI, S.; MATER. J., **Sci.** 46, 2011.

MAZALI, I. O. **Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes**, 2010. Disponível em:  
<[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_meprotec\\_densidade\\_arquimedes.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf)>. Acesso em 07/11/2017.

MCNULTY, G. S., **Norm V Int.** Conf., 2007

MONTANHEIRO, M. N. S. Determinação da densidade de sólidos e líquidos pelo princípio de Arquimedes. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 7, n. 2, ago. 1990.

MORAES, F. A. et al. **Pigmento inorgânico nanoestruturado a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com cromo**. Paraná. XX Congresso de Iniciação Científica. III Mostra Científica, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2011.

MOTTA, J. F. M. **As Matérias-Primas Cerâmicas**. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. Cerâmica Industrial. São Paulo, 2001.

MUKTINUTALAPATI, N. R. **Materials for Gas Turbines** – An Overview, Advances in Gas Turbine Technology, Dr. Ernesto Benini (Ed.), ISBN: 978-953-307-611-9, InTech, 2011, p. 4-18.

MULLER, J.; NEUSCHUTZ, D. **Efficiency of  $\alpha$ -alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades**. Vacuum Volume 71, Issues 1–2, 9 May 2003, Pages 247-251.

ODDONE, D. C. **Coogeração: uma alternativa para a geração de eletricidade**. [Dissertação], Universidade de São Paulo – Escola politécnica, Faculdade de Economia e Administração, Instituto de Física e Instituto de Eletrotécnica e Energia, São Paulo, 2001.

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

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

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

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.

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

REIS, A. C. **The Aerospace Industry: a Descriptive and Prospective Empirical Analysis for Portugal**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeroespacial). Instituto Superior Técnico – Universidade técnica de Lisboa, Lisboa, 2011, p. 1-7.

RÊGO, S. A. B. C. **Desenvolvimento e Produção de Cerâmica  $Al_2O_3-TiO_2$  Reforçada Com Óxido de Terras Raras (céria e Lantânia) Para Revestimento Inerte de Peças Metálicas da Indústria Petrolífera**. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 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.

ROCHA, C. D. **Estudo do Processamento da Alumina Visando Aplicação em Geometria Hemisférica**. 2011. 107 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro, RJ.

RYSHKEWITCH, E. Oxide Ceramics – Physical Chemistry and Technology. New York: **Academic Press**, 1960, p.109-119,

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. [Dissertação] Lorena: Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de Lorena, 2009.

SANTOS, S.C., MELLO-CASTANHO, S.R.H., Caracterização físico-química de pós de óxido de ítrio. **18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

SANTOS, L. B. **Caracterização Térmica de Sacarose de Cana-deAçúcar: Amostras de Padrão de Referência, Comercial e Purificada**. [Dissertação] São José do Rio Preto, 2011.

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.

SEARLE, A. B.; GRIMSHAW, R. W. The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials. 3ed. New York: **Interscience Publishers, INC**, 1959, p.33, 318, 319.

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

SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models. II- Grain growth. **International Journal of Powder Metallurgy** 21(5) · November 1989.

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.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P.; **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**. 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, Curitiba- PR, Brasil, 2017.

SILVA, A. A.; COSTA, F. A.; GOMES, U. U.; RAIMUNDO, R. A.; SANTOS, L. F. Efeito da moagem de alta energia e da temperatura de sinterização na estrutura e propriedades do compósito  $Al_2O_3$ -Fe. **Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia dos Materiais**. Natal, 2016.

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

SOARES, R. F. **Estudo do desempenho de turbinas a gás industriais para geração de eletricidade a partir de gás natural.** [Dissertação], Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SOMANI, V. **Alumina-Aluminum Titanate-Titania Nanocomposite: Synthesis, Sintering Studies, Assessment Of Bioactivity And Its Mechanical And Electrical Properties** - Department of Mechanical Materials and Aerospace Engineering in the College of Engineering and Computer Science at the University of Central Florida Orlando, Florida, 2006

SOURMAIL, T. **Coating for turbine blades.** University of Cambridge, Londres, 2003.

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos** – Fundamentos teóricos e práticos. Ed Edgard Blucher Ltda, 1982, p. 123-125.

SOUZA, J. P. B. **Análise térmica de polímero degeba (diglicidil éter de bisfenol a) e sua relação na resistência de juntas coladas.** [Dissertação]. Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2012, p.19.

SOUZA, 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.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy.** London: The Institute of Materials, 1993.

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.

YIJUNA, Y.; CHUNCHENGA, L.; LINGA, W.; XIAOLONGA, J.; TAIB, Q. Mechanical behaviors of alumina ceramics doped with rare-earth oxides. **Rare Metals** Vol. 29, No. 5, Oct 2010, p. 456.

YOKOYAMA, M. **Obtenção e Caracterização de Compósitos e Nanocompósitos de Alumina-Diamante.** 2008. 63p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade São Francisco, Itatiba. São Paulo.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R.; CAMARGO, A. C.; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. **Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza.** *Cerâmica* 51 (2005) 239-251

WANG, Y. et al. Laser surface remelting of plasma sprayed nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13wt%TiO<sub>2</sub> coatings on titanium alloy. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8603-8610, 2009.