



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

VITOR DE MOURA LUCINDO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ
CERÂMICA (CMC) BASEADO EM ZIRCÔNIA-TITÂNIA REFORÇADO COM
ÓXIDO DE TERRA RARA PARA REVESTIMENTO DO SISTEMA DE
EXAUSTÃO DE TURBINA DO SETOR AEROSPAIAL**

Recife

2019

VITOR DE MOURA LUCINDO

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

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação de Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia e Geociências, da 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.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa Gonçalves de Sousa.

Recife

2019

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

- L938p Lucindo, Vitor de Moura.
Produção e caracterização de compósitos de matriz cerâmica (CMC) baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina do setor aeroespacial / Vitor de Moura Lucindo. – 2019.
80 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.
Coorientadora: Prof. Dr. Andréa Gonçalves de Sousa.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.
Inclui Referências.
1. Engenharia Mecânica. 2. Turbinas a gás. 3. Compósitos cerâmicos. 4. Revestimento. 5. Zircônia-titânia. 6. Y_2O_3 . I. Yadava, Yogendra Prasad. (Orientador). II. Sousa, Andréa Gonçalves de. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-425

Vitor de Moura Lucindo

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ CERÂMICA (CMC) BASEADO EM ZIRCÔNIA-TITÂNIA REFORÇADO COM ÓXIDO DE TERRA RARA PARA REVESTIMENTO DO SISTEMA DE EXAUSTÃO DE TURBINA DO SETOR AEROESPACIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 01/11/2019

BANCA EXAMINADORA

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

Profª Drª Andréa Gonçalves de Sousa (Coorientadora)
Instituto Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria José, e ao meu pai, Reginaldo (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e à minha família por me acompanharem e darem todo apoio durante todos esses anos.

Ao meu orientador, Professor Dr. Yogendra Prasad Yadava, e a minha co-orientadora, Professora Dra. Andréa Gonçalves de Sousa, pela confiança, orientação, paciência, incentivo e conhecimento passado para a realização deste trabalho.

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

A toda equipe que compõe o grupo de pesquisa Cerâmicas Especiais da UFPE pelo auxílio e conhecimento repassado.

Ao Laboratório de Cerâmicas Avançadas da UFPE, ao INTM (UFPE) e ao CETENE, pelos equipamentos e estrutura utilizadas para a pesquisa.

À FACEPE pelo apoio financeiro por meio de bolsa de mestrado fornecida.

E a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a concretização deste sonho.

RESUMO

Nos dias atuais, os fabricantes de turbinas a gás usadas na indústria aeroespacial tornaram-se mais preocupados sobre as perspectivas do uso de compósitos de matriz cerâmica na seção quente destes motores, devido sua maior capacidade de suportar altas temperaturas e exigência de menor refrigeração do ar, de modo a reduzir o consumo de combustíveis e melhorar a performance. Por outro lado, a fragilidade intrínseca das cerâmicas é ainda um fator crucial para uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir a fragilidade e aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura, normalmente as cerâmicas são reforçadas com incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver compósitos de matriz cerâmica zircônia-titânia ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) reforçados com óxido de terra rara, ítria (Y_2O_3), que apresentem as características de alta tenacidade à fratura, alta resistência mecânica e resistência a ambiente de alta temperatura, para revestimento de sistema de exaustão de turbina aeroespacial. Os compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ foram produzidos por processo termomecânico, variando o teor em massa de TiO_2 em 3%, 8%, 13% e 18% e o teor em massa de Y_2O_3 em 8% e 10%, e sinterizados em temperaturas de 1350°C durante 6 horas. As propriedades estruturais, microestruturais e mecânicas foram estudadas por difratometria de raios x (DRX), densidade absoluta, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microdureza Vickers. A microestrutura dos compósitos cerâmicos com 10% de Y_2O_3 apresentou melhor homogeneidade em distribuição e tamanho de partículas, e a microdureza Vickers apontou que o compósito com 13% de TiO_2 e 10% de Y_2O_3 obteve o melhor resultado, indicando que este é um potencial candidato para uma possível aplicabilidade no revestimento do sistema de exaustão de turbina do setor aeroespacial.

Palavras-chave: Turbinas a gás. Compósitos cerâmicos. Revestimento. Zircônia-titânia. Y_2O_3 .

ABSTRACT

Nowadays, manufacturers of gas turbines used in the aerospace industry are using more worrying about the prospects of using ceramic matrix composites in the hot engine section because of their greater ability to endure high temperatures and use less air, reducing fuel consumption and improve performance. On the other hand, the intrinsic fragility of ceramics is still a critical factor for the use of these materials in mechanical structures and industrial applications. To reduce fragility and increase mechanical resistance and fracture tenacity, typically the ceramics are reinforced with incorporation of one or more ceramic additives. In this sense, the present work aimed to develop zirconia-titania ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) ceramic matrix composites reinforced with rare earth oxide, yttria (Y_2O_3), which have characteristics of high fracture tenacity, high mechanical resistance and high temperature environment resistance, to coat the aerospace turbine exhaust system. $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramic composites were produced by thermomechanical process, ranging the mass percentage of TiO_2 at 3%, 8%, 13% and 18% and the mass percentage of Y_2O_3 at 8% and 10%, and sintered in temperature of 1350 °C for 6 hours. The structural, microstructural and mechanical properties were studied by x-ray diffraction, absolute density, scanning electron microscopy, dispersive energy spectroscopy and Vickers microhardness. The microstructure of 10% Y_2O_3 ceramic composites showed better homogeneity in particle size and distribution, and Vickers microhardness showed that the 13% TiO_2 and 10% Y_2O_3 composite had the best result, indicating that this is a potential candidate for possible applicability in the coating of the aerospace turbine exhaust system.

Keywords: Gas turbines. Ceramic composites. Coating. Zirconia-titania. Y_2O_3 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de um ciclo de Brayton.....	16
Figura 2 - Sistema de turbina a gás de um eixo, ciclo de Brayton.....	17
Figura 3 - Classificação dos materiais cerâmicos com base na aplicação	20
Figura 4 - Estrutura cristalina da zircônia	22
Figura 5 - Diagrama de fases para a zircônia-íttria.	24
Figura 6 - Estruturas cristalinas do TiO_2	25
Figura 7 - Esquema de um moinho de bolas tradicional.	28
Figura 8 - Representação esquemática da prensagem uniaxial para materiais cerâmicos.	30
Figura 9 - Desenho esquemático da prensagem isostática (ou hidrostática) para materiais cerâmicos.	30
Figura 10 - Estágios de sinterização no estado sólido	32
Figura 11 - Balança analítica Marconi Modelo Fa-2104N.	35
Figura 12 - (a) Jarra de aço inoxidável do moinho de bolas e bolas de alumina, e (b) Moinho de bolas.....	38
Figura 13 - Prensa hidráulica, marca SCHIWING SIWA e modelo ART6500089.	39
Figura 14 - Matriz metálica utilizada para conformação dos pós cerâmicos.	40
Figura 15 - Forno tipo mufla, modelo Jung 0614, temperatura máxima de 1400 °C.	41
Figura 16 - Difração de raios x em um cristal.....	42
Figura 17 - a) Penetrador e (b) Impressão Vickers.	46
Figura 18 - Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021.	47
Figura 19 - Difratoograma de raios x do Z8Y.	50
Figura 20 - Difratoograma de raios x do ZrO_2	51
Figura 21 - Difratoograma de raios x do TiO_2	52
Figura 22 - Difratoograma de raios x do Y_2O_3	53
Figura 23 - Curva de distribuição granulométrica da composição C1.	54
Figura 24 - Curva de distribuição granulométrica da composição C2.	55
Figura 25 - Curva de distribuição granulométrica da composição C3.	55
Figura 26 - Curva de distribuição granulométrica da composição C4.	55

Figura 27 - Curva de distribuição granulométrica da composição C5.	56
Figura 28 - Curva de distribuição granulométrica da composição C6.	56
Figura 29 - Curva de distribuição granulométrica da composição C7.	56
Figura 30 - Curva de distribuição granulométrica da composição C8.	57
Figura 31 - Difrátogramas de raios x das composições sinterizadas do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia	59
Figura 32 - Difrátogramas de raios x das composições sinterizadas do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia.	61
Figura 33 - Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia, sinterizados a 1350 °C durante 6 horas, magnificação de 7000x.....	63
Figura 34 - Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia, sinterizados a 1350 °C durante 6 horas, magnificação de 7000x.....	65
Figura 35 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C1.....	66
Figura 36 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C2.....	66
Figura 37 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C3.....	67
Figura 38 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C4.....	67
Figura 39 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C5.....	67
Figura 40 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C6.....	68
Figura 41 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C7.....	68
Figura 42 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C8.....	68
Figura 43 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers nos compósitos do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia sinterizados a 1350 °C por 6 horas.	69
Figura 44 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers nos compósitos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia sinterizados a 1350 °C por 6 horas.	70
Figura 45 - Comparação das microdurezas (eixo vertical) dos grupos Zircônia- 8%Ítria-Titânia e Zircônia-10%Ítria-Titânia, ambos sinterizados a 1350 °C por 6 horas.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estágios da sinterização do estado sólido.	33
Tabela 2 - Óxidos utilizados e seus respectivos fabricantes.	34
Tabela 3 - Composição química dos compósitos pertencente ao conjunto Zircônia-Titânia-8%Ítria (% em massa).	35
Tabela 4 - Composição química dos compósitos pertencente ao conjunto Zircônia-Titânia-10%Ítria (% em massa).	35
Tabela 5 - Planos de fase monoclínica encontrado no DRX do Z8Y.....	50
Tabela 6 - Planos de fase tetragonal encontrado no DRX do Z8Y.....	50
Tabela 7 - Picos de maiores intensidades encontrados do ZrO_2	51
Tabela 8 - Picos de maiores intensidades encontrados do TiO_2	52
Tabela 9 - Picos de maiores intensidades encontrados do Y_2O_3	53
Tabela 10 - Distribuição granulométrica dos óxidos cerâmicos antes da moagem.....	54
Tabela 11 - Distribuição granulométrica das composições cerâmicas após a moagem.	57
Tabela 12 - Resultado da densidade absoluta dos compósitos.	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo Geral	14
1.1.2	Objetivos Específicos	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	TURBINAS A GÁS	16
2.1.1	Revestimentos	17
2.2	MATERIAIS CERÂMICOS	18
2.2.1	Classificação dos Materiais Cerâmicos	19
2.2.1.1	Cerâmicas Tradicionais	20
2.2.1.2	Cerâmicas Avançadas.....	21
2.3	ÓXIDO DE ZIRCÔNIO	21
2.4	ÓXIDO DE TITÂNIO.....	24
2.5	ADITIVOS CERÂMICOS	26
2.5.1	Óxido de Ítrio	26
2.6	COMPÓSITOS	26
2.7	PROCESSAMENTO.....	27
2.7.1	Moagem.....	27
2.7.2	Compactação	29
2.7.3	Sinterização	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	34
3.1.1	Análise de Tamanho de Partícula (ATP).....	36
3.2	PROCESSAMENTO DAS MISTURAS CERÂMICAS.....	37
3.2.1	Moagem em Moinho de Bolas	37

3.2.2	Conformação dos Pós Cerâmicos	39
3.2.3	Tratamento Térmico	40
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS	41
3.3.1	Análise por Difração de Raios X (DRX)	41
3.3.2	Ensaio de Densidade	43
3.3.3	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.3.4	Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	46
3.3.5	Microdureza Vickers (HV)	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	49
4.1.1	Difração de Raios X (DRX) dos Óxidos Cerâmicos	49
4.1.2	Análise de Tamanho de Partícula (ATP) dos Óxidos Cerâmicos	53
4.1.3	Análise de Tamanho de Partícula (ATP) das Composições Cerâmicas	54
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS	58
4.2.1	Difração de Raios X (DRX).....	58
4.2.2	Densidade	61
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
4.2.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	66
4.2.5	Microdureza Vickers.....	69
5	CONCLUSÕES	72
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, os fabricantes de turbinas a gás usadas na indústria aeroespacial tornaram-se mais preocupados sobre as perspectivas do uso de compósito de matriz cerâmica na seção quente destes motores, devido sua maior capacidade de suportar altas temperaturas e exigência de menor refrigeração do ar, de modo a reduzir o consumo de combustíveis e melhorar a performance (MECHAM, 2012; CHRISTIAN *et al.*, 2011; ZAWADA *et al.*, 2003). A tecnologia cerâmica pode beneficiar o setor aeroespacial em três categorias, tais como a propulsão e exaustão, os sistemas de proteção térmica e a estrutura primária quente (STEYER, 2013). Cerâmicas de alta temperatura têm se destacado como uma classe promissora de materiais para aplicação aeroespacial (OPEKA *et al.*, 2004; FAHRENHOLTZ *et al.*, 2007). A natureza refratária desta classe torna os candidatos atraentes para o maior fluxo de calor que há nessas áreas.

Óxido de Zircônio (ZrO_2) é um material atraente para várias aplicações de engenharia, pois em comparação com outros cerâmicos, ele tem propriedades mecânicas superiores, tais como alta resistência mecânica, estabilidade química e tenacidade à fratura combinada com uma boa resistência ao desgaste e um coeficiente de dilatação térmica, o que o torna favorável para a utilização em processo de endurecimento cerâmico e revestimento (WU *et al.*, 2004). A excelente propriedade mecânica do óxido de zircônio existe devido a adaptação de uma microestrutura muito refinada, que consiste em uma fase tetragonal metaestável mantida até a temperatura ambiente, conhecida como Zircônia Tetragonal Policristalina, do inglês, Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) (NETTLESHIP & STEVEN, 1987; MENESES, 2010).

Porém, a fragilidade intrínseca das cerâmicas é ainda um fator crítico para uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir essa fragilidade, aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura, normalmente as cerâmicas são reforçadas com incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos (EVANS, 1990; BECHER, 1991). Estudos já realizados mostram a estabilização do polimorfismo da zircônia com adições de outros óxidos. Vários sistemas binários e ternários de óxidos, tais como ZrO_2 -íttria (Y_2O_3), ZrO_2 -céria (CeO_2), ZrO_2 -cálcia (CaO) e ZrO_2 - Y_2O_3 -magnésia (MgO), foram encontrados para serem potenciais fontes de policristais de zircônia de alta tenacidade (TZP).

Investigações sobre sistemas de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mostram que eles são úteis para a preparação de materiais TZP (PYDA *et al.*, 1992; DIAZ *et al.*, 1996; MAGO *et al.*, 2018).

A necessidade da indústria aeroespacial em diminuir o peso sobre os sistemas à base de níquel e de operar a temperaturas cada vez mais elevadas torna o desenvolvimento de materiais cerâmicos intimamente ligados ao desenvolvimento do setor aeroespacial. Nesse sentido, temos como objetivo desenvolver um compósito de matriz cerâmica zircônia-titânia reforçados com ítria (Y_2O_3), óxido de terra rara, de modo que apresente as características de alta tenacidade à fratura, alta resistência mecânica e resistência a ambiente de alta temperatura, para aplicação em sistema de exaustão de turbinas aeroespaciais.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho serão explanados nas próximas subseções.

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver compósitos cerâmicos zircônia-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 turbinas aeroespaciais.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Produzir compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ com um aditivo de óxido de terra rara (Y_2O_3) por processo termomecânico.
- Caracterizar a estrutura e transformação de fase dos compósitos cerâmicos por meio das técnicas de difração de raios x.
- Sinterizar os compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ com aditivos de óxido de terra rara, Y_2O_3 , na faixa de temperatura de 1300 a 1400 °C através do processo de sinterização em fase sólida.

- Estudar o comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ com aditivo de óxido de terra rara, Y_2O_3 .
- Realizar ensaio de densidade e dureza nos compósitos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.
- Avaliar se os compósitos produzidos apresentam propriedades que possam viabilizar o seu emprego como revestimento térmico em sistema de exaustão de turbinas aeroespaciais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

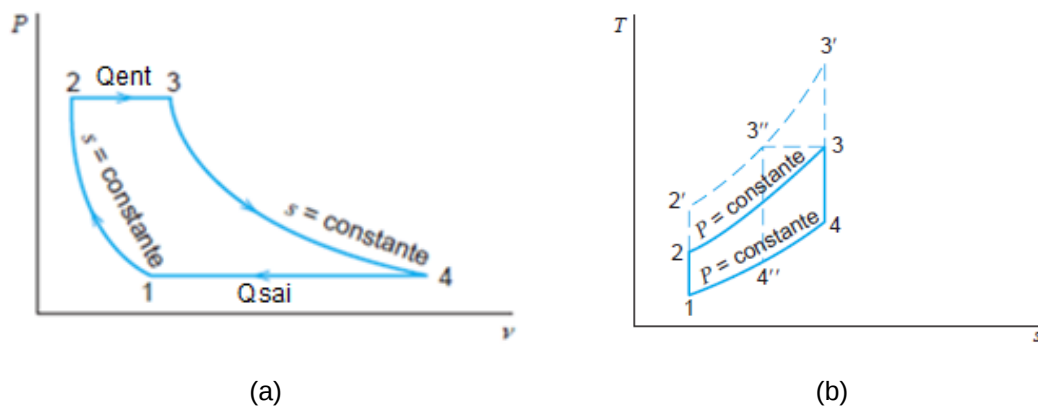
Nesta seção apresenta-se a fundamentação teórica dos assuntos que abrangem esta dissertação.

2.1 TURBINAS A GÁS

A turbina a gás é um tipo de máquina que converte a energia da queima de um combustível em energia mecânica útil de forma rotacional (BENEDUZZI, 2012). São utilizadas em diversos setores, como o aeronáutico, na propulsão de aeronaves, e o naval, na propulsão de algumas embarcações.

A conversão de energia ocorre a partir da absorção do ar ambiente, que resulta na geração de trabalho pela turbina, obedecendo as etapas contínuas do ciclo de Brayton (QUEIROZ & MATIAS, 2003), esquematizado nas Figuras 1(a) e 1(b).

Figura 1 - Processo de um ciclo de Brayton



Fonte: Adaptada de BORGNAKKE & SONNTAG (2013).

a) Diagrama pressão x volume específico e b) Diagrama temperatura x entropia.

As etapas do ciclo de Brayton são:

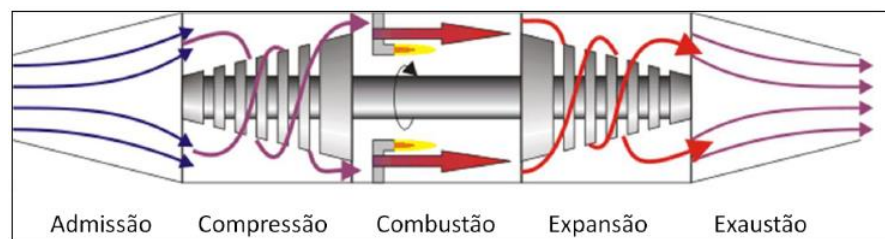
- a) Etapa 1-2 (compressão isentrópica) – O ar é admitido a uma velocidade baixa por meio de um difusor (bocal divergente), e em seguida é comprimido por um compressor, onde as energias de pressão e temperatura do fluido aumentam.
- b) Etapa 2-3 (fornecimento de calor à pressão constante) – Nesta etapa ocorre a queima do combustível nas câmaras de combustão. O ar comprimido, contendo o comburente (oxigênio), flui para o interior do queimador ao

mesmo tempo em que se injeta combustível, a uma pressão aproximadamente constante. A ignição da mistura ar comprimido/combustível ocorre através de ignitores.

- c) Etapa 3-4 (expansão isoentrópica do fluido) – Os gases de combustão, em alta temperatura e pressão, foram expandidos, e seguem com alta velocidade para a turbina geradora de gás, onde parte da energia dos gases é transformada em energia mecânica para acionar o compressor de ar (cerca de 2/3 da energia gerada pela combustão).
- d) Etapa 4-1 (exaustão do fluido de trabalho à pressão constante) – Os gases remanescentes da expansão passam por um bocal convergente que aumenta sua velocidade, gerando o impulso (propulsão).

A Figura 2 ilustra o funcionamento de uma turbina a gás segundo as etapas contínuas do ciclo de Brayton, descritas anteriormente.

Figura 2 - Sistema de turbina a gás de um eixo, ciclo de Brayton



Fonte: GOMES (2016).

2.1.1 Revestimentos

Desde a origem dos primeiros projetos de turbinas a gás até os dias atuais, existe a preocupação em desenvolver turbinas que sejam capazes de resistir às elevadas temperaturas nas quais são submetidas. Para isso, é essencial combinar materiais resistentes, revestimentos térmicos e tecnologia de resfriamento para o processo (SOARES, 2011).

A temperatura nas partes quentes da turbina pode se aproximar da temperatura de fusão dos materiais que a compõem e levar à falha do revestimento térmico (SOURMAIL, 2003). Dentre as partes quentes, onde ocorre o processo de combustão, destacam-se as palhetas da turbina, que estão sujeitas a maiores

danos, como a oxidação, devido ao contato do oxigênio dos gases de combustão com o metal, sendo comumente revestidas por ligas de níquel e cobalto (PEREIRA & BENEGRÁ, 2011; SOURMAIL, 2003).

A aplicação de revestimentos protetores aumenta a resistência à corrosão das superligas que constituem a turbina. Os principais tipos de revestimentos para componentes de elevadas temperaturas são: revestimento de difusão, revestimento superposto e revestimento cerâmico (LOPES, 2011).

Devido a sua baixa condutividade térmica, os revestimentos cerâmicos são utilizados como barreira térmica nas partes quentes ou em câmaras de combustão, permitindo uma redução da temperatura de operação do metal base, entre 150 e 200 K. Geralmente, o revestimento cerâmico é aplicado por: aspersão térmica, método por plasma de baixa pressão ou por deposição física de vapores por feixe de elétrons (PEREIRA & BENEGRÁ, 2011).

O revestimento cerâmico mais empregado é o de óxido de zircônio-ítrio, cuja maior desvantagem é a fragilidade, comum entre os materiais cerâmicos. Para que os revestimentos cerâmicos apresentem boas perspectivas futuras é necessário que sejam otimizadas suas propriedades mecânicas, seja pela adição de novos materiais ou por técnicas de fabricação mais eficientes, para que possibilitem a redução da temperatura de trabalho nas turbinas e garantam uma maior resistência à fluência e à fadiga (LOPES, 2011).

2.2 MATERIAIS CERÂMICOS

O termo cerâmica vem da palavra grega *keramikos*, que significa "material queimado", indicando que as desejáveis propriedades destes materiais são normalmente encontradas através de um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado cozimento ou sinterização (CALLISTER, 2007).

As cerâmicas são materiais inorgânicos obtidos normalmente a partir das combinações entre metais e elementos não metálicos (principalmente, óxidos, nitretos e carbonetos) (PADILHA, 2000).

Do ponto de vista de ligações químicas, as cerâmicas podem ser desde predominantemente iônicos até predominantemente covalentes (PADILHA, 2000). As ligações iônicas conferem aos materiais cerâmicos uma estabilidade

relativamente alta, pois a magnitude destes tipos de ligações é não-direcional, ou seja, igual em todas as direções ao redor de um íon. Esses materiais também apresentam elevadas temperaturas de fusão, devido às energias de ligação, consideradas altas, que geralmente variam na faixa entre 600 e 1500 KJ/mol (entre 3 e 8 eV/átomo) (VAN VLACK, 2000; HOSFORD, 2005; OHRING, 1992).

São materiais caracterizados por serem: tipicamente isolantes térmicos e elétricos, muito duros (porém frágil) e resistentes a altas temperaturas e a ambientes corrosivos, sendo muito utilizados como materiais refratários para revestimento do interior de fornos. (PADILHA, 2000; GOMES, 2016).

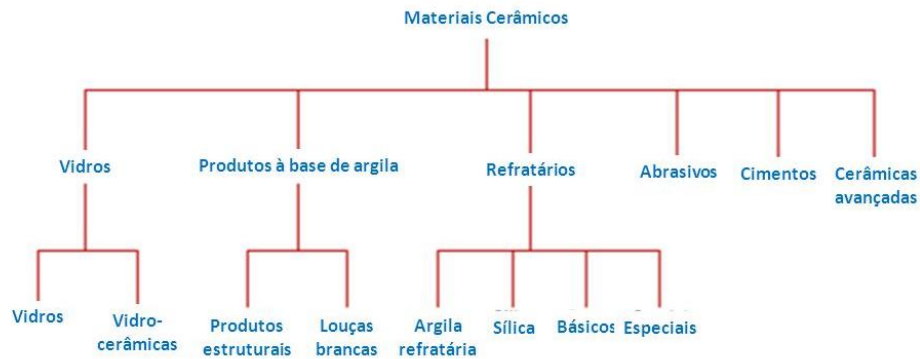
A principal desvantagem dos materiais cerâmicos é a disposição à fratura frágil que ocorre com pouca ou nenhuma deformação. Essa característica acontece devido às suas configurações eletrônicas, à natureza da ligação iônica, e também à existência de planos de deslizamento independentes, que fazem com que as cerâmicas sejam duras, mas muito frágeis, com pouca tenacidade e ductilidade (SMITH *et al.*, 1998; BARACHO, 2018).

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).

2.2.1 Classificação dos Materiais Cerâmicos

De acordo com a aplicação, os materiais cerâmicos recebem uma classificação que inclui os seguintes grupos: vidros, produtos estruturais de argila, louças brancas, refratários, abrasivos, cimentos e as cerâmicas avançadas (CALLISTER, 2007). A classificação dos materiais cerâmicos de acordo com a aplicação é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Classificação dos materiais cerâmicos com base na aplicação



Fonte: CALLISTER (2007).

Para alguns autores, os materiais cerâmicos ainda podem ser divididos em duas classes principais: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. As principais diferenças entre essas duas classes são as matérias primas utilizadas, o processamento e as áreas de aplicação (GOMES, 2016).

2.2.1.1 Cerâmicas Tradicionais

As cerâmicas tradicionais envolvem processos de transformação que exigem baixo controle dos seus parâmetros operacionais, sem que haja o comprometimento da qualidade do produto final. São obtidas a partir de matérias primas naturais, tais como: argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxita, grafita e zirconita (GOMES, 2016).

Entre as cerâmicas tradicionais, incluem-se: as cerâmicas vermelhas, que apresentam uma coloração avermelhada (tijolos, telhas, utensílios domésticos e adornos), os materiais de revestimento (azulejos, placas ou ladrilhos para piso e pastilhas), as cerâmicas brancas, que são materiais constituídos por um corpo branco, em geral, recobertos por uma camada vítrea (porcelana, louças sanitárias e de mesa), além dos materiais refratários, abrasivos, vidro, cimento e cal (GOMES, 2016).

2.2.1.2 Cerâmicas Avançadas

A busca por materiais de melhor desempenho levou ao surgimento das cerâmicas avançadas. Propriedades elétricas, magnéticas e óticas, e combinações únicas de propriedades para cerâmicas, têm sido exploradas para a produção de novos produtos, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias de ponta, como a nuclear, a aeroespacial e a eletrônica (CALLISTER, 2007).

As cerâmicas avançadas resultam de processos de transformação rigorosamente controlados por matérias-primas sintéticas de alta pureza (DOMINGUES, 2015). Geralmente, as matérias-primas utilizadas são óxidos, nitretos, carbonetos e boretos na forma de pó, que asseguram o tamanho, a forma e a distribuição das partículas das cerâmicas (PADILHA, 2000).

Estas cerâmicas são principalmente utilizadas em processos que exigem materiais com alto ponto de fusão, boa resistência mecânica em altas temperaturas e alta resistência a abrasão (DOMINGUES, 2015). Por isso, são aplicadas em diversos produtos, tais como: revestimentos de máquinas de combustão interna e turbinas, ferramentas de corte, fibras ópticas, rolamentos de esferas cerâmicas, isoladores térmicos, sensores (umidade e gases), entre outros (SOUSA, 2018).

As cerâmicas produzidas neste projeto se enquadram nas cerâmicas avançadas. Possuem em sua composição óxido de terra rara (óxido de ítrio), além dos óxidos de zircônio e titânio, conferindo-as propriedades diferenciadas as quais serão detalhadas no capítulo de Resultados.

2.3 ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

O óxido de zircônio (ZrO_2), conhecido comercialmente como zircônia, tem se destacado entre as cerâmicas avançadas, atraindo o interesse de indústrias e de muitos pesquisadores em diversos campos de atuação, devido às suas características:

- Elevadas propriedades mecânicas (altas resistências à fratura, à flexão e à tração);
- Baixa condutividade térmica;
- Elevada resistência à corrosão e ao desgaste;

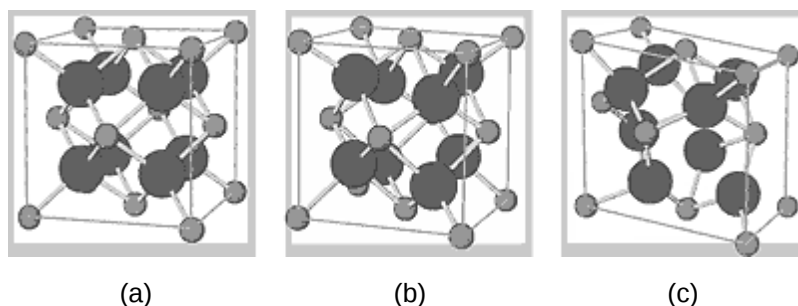
- Estabilidade em altas temperaturas;
- Coeficiente de expansão térmico semelhante ao do aço.

As aplicações mais promissoras são como cerâmicas estruturais (partes de motores de combustão, palhetas de turbinas, ferramentas de corte e partes de implantes ortopédicos) e como eletrólitos sólidos (sensores de oxigênio, células de combustível e bombas de oxigênio). As principais desvantagens são o elevado custo e a baixa resistência ao choque térmico (KURANAGA *et al.*, 2005; GOMES, 2016).

Esse óxido consiste em um pó branco e cristalino, com dureza Mohs 6.5, e índice de refração 2.2. É encontrado principalmente como mineral, na forma de zirquita e badeleita (ZrO_2) ou como zircão (ZrSiO_4) (GOMES, 2016).

A zircônia pura (sem agentes dopantes) à pressão ambiente é polimórfica e apresenta três estruturas cristalinas (Figuras 4(a), 4 (b) e 4(c)) até seu ponto de fusão em 2650 °C: monoclinica – m (estável até 1170 °C), tetragonal – t (estável de 1170 °C até 2370 °C), e cúbica – c (estável de 2370 °C a 2680 °C).

Figura 4 - Estrutura cristalina da zircônia



Fonte: MORAES (2004).

(a) Cúbica, (b) Tetragonal e (c) Monoclínica.

A fase cúbica da zircônia é baseada na estrutura cristalina da fluorita (CaF_2), onde os átomos de zircônio ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (CFC) (0,0,0), e o oxigênio ocupa a posição (1/4,1/4,1/4). As estruturas tetragonal e monoclinica são consideradas como distorções da estrutura cúbica (STEVENSON, 1986).

Durante o resfriamento da zircônia pura à temperatura ambiente, após estar sujeita a temperaturas superiores na sinterização, ocorre transformação de fase reversível na transição tetragonal para monoclinica. A mudança $t \rightarrow m$, denominada de martensítica, está associada a um aumento volumétrico de cerca de 3-5%, que

pode causar trincas na extensão do material, provocando a fratura do mesmo (MINEIRO & MARQUES, 2016).

Além disso, ainda no resfriamento, a zircônia não consegue manter sua forma cúbica ou tetragonal, tornando-se frágil e quebradiça.

Portanto, para que a zircônia apresente aplicabilidade estrutural, é necessário que sejam adicionados certos óxidos estabilizantes (dopantes). A adição de dopantes à zircônia pura é feita para manter (estabilizar) as fases polimórficas de temperaturas elevadas em temperatura ambiente e para inibir a transformação martensítica $t \rightarrow m$ (KURANAGA *et al.*, 2005).

Os principais óxidos estabilizantes adicionados à zircônia pura para estabilizar as fases tetragonal e/ou cúbica são: o óxido de ítrio (Y_2O_3), o óxido de cério (CeO_2), o óxido de magnésio (MgO) e o óxido de cálcio (CaO). Dependendo da temperatura de sinterização, da quantidade e do tipo de estabilizante empregado na produção da cerâmica, a zircônia pode ser classificada em: zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), zircônia tetragonal policristalina (TZP) e zircônia totalmente estabilizada (FSZ).

A Zircônia Parcialmente Estabilizada, do inglês “Partially Stabilized Zirconia” (PSZ), é constituída de uma mistura polimórfica da zircônia em fase cúbica e fase tetragonal (t+c). Em geral, ela é constituída de quantidades superiores a 8% mol (2,27% massa) de MgO, 8% mol (3,81% massa) de CaO ou ainda 3-4% mol (5,4–7,1% massa) de Y_2O_3 . Possui uma resistência mecânica elevada, devido à introdução de átomos estabilizantes na rede (SOUSA, 2018; MINEIRO & MARQUES, 2016).

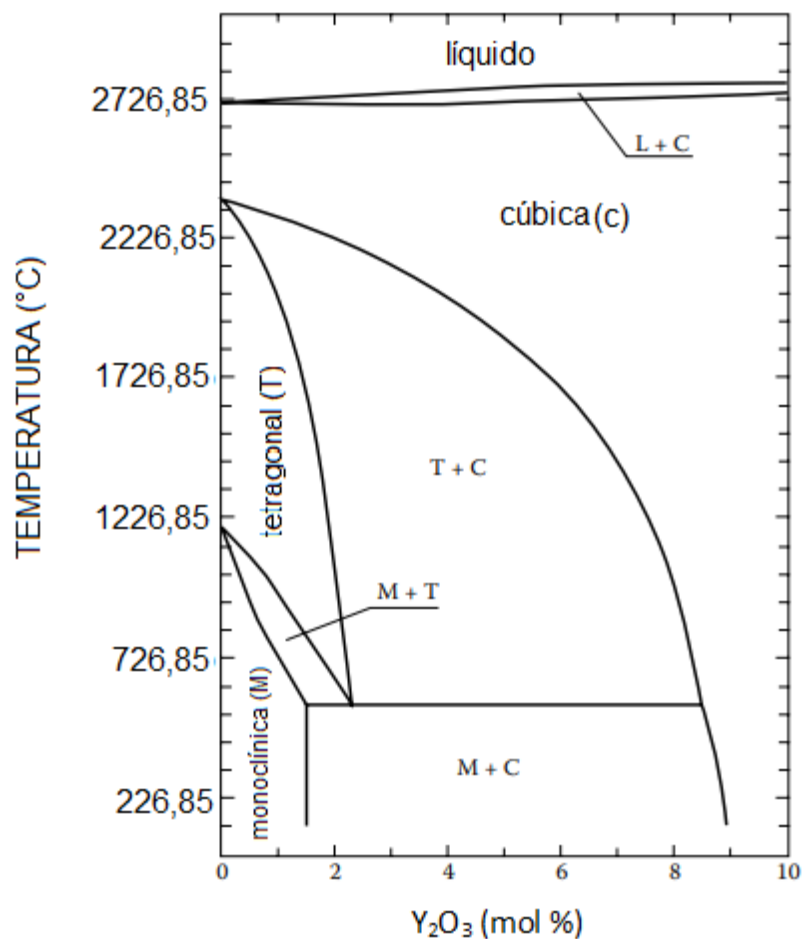
A Zircônia Tetragonal Policristalina, do inglês “Tetragonal Zirconia Polycrystal” (TZP), apresenta predominantemente na sua estrutura a fase metaestável tetragonal. Para obtê-la, normalmente adiciona-se uma quantidade de estabilizantes menor do que a PSZ. Possui grande aplicação mecânica e estrutural, devido à sua alta resistência mecânica, rigidez e resistência a impactos (SOUSA, 2018; MINEIRO & MARQUES, 2016).

A Zircônia Totalmente Estabilizada, do inglês “Fully Stabilized Zirconia” (FSZ), apresenta-se totalmente estabilizada na forma cúbica. Para isso, não deve ocorrer transformação de fase da temperatura ambiente até 2500 °C, devendo-se adicionar grandes quantidades de dopantes, como valores superiores a 16% mol (7,9%

massa) de CaO, ou 16% mol (5,86% massa) de MgO, ou ainda 8% mol (13,75% massa) de Y_2O_3 (SOUSA, 2018).

Para este trabalho, a ítria foi considerada como o óxido estabilizante, já que é frequentemente utilizada como dopante para diversas aplicações. A Figura 5, apresenta o diagrama de fases para ZrO_2 - Y_2O_3 , no qual observam-se as fases da zircônia de acordo com as classificações atribuídas anteriormente.

Figura 5 - Diagrama de fases para a zircônia-ítria.



Fonte: Adaptada de ZHUIYKOV (2007).

2.4 ÓXIDO DE TITÂNIO

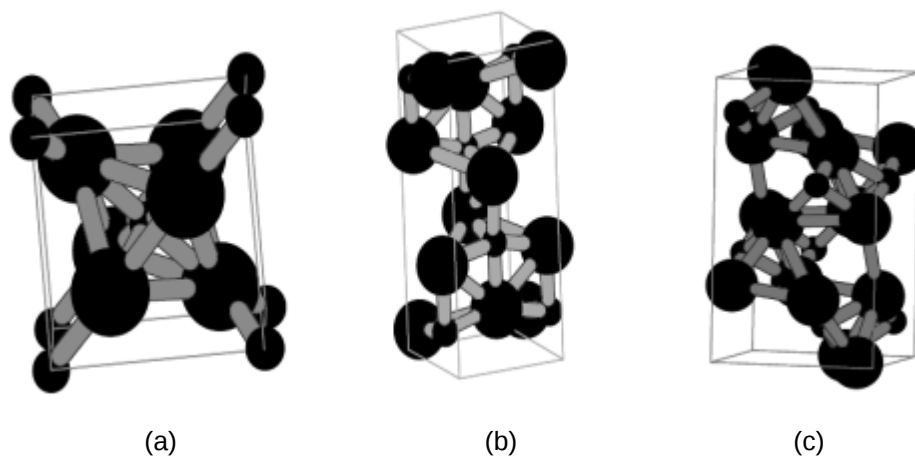
O titânio (Ti) é o quarto elemento mais abundante entre os elementos metálicos, e o nono, em relação a todos os elementos, correspondendo a 0,63% da crosta terrestre (SILVA FILHO, 2007; SALAZAR, 2009).

O óxido de titânio (TiO_2) normalmente encontra-se na forma tetravalente. É extraído em maior quantidade nas formas de rutilo (TiO_2) ou ilmenita (FeTiO_3) e pode também estar presente em alguns óxidos e silicatos. É caracterizado por apresentar alta dureza, baixa reatividade química, alto índice de refração à luz visível e semicondutância fotossensível (SILVA FILHO, 2007).

Devido às suas características, o óxido de titânio é bastante utilizado na indústria aeroespacial, sendo recomendado por ser resistente e leve ao mesmo tempo. Também é explorado pelo setor automobilístico, através da fabricação de conexões, e no setor naval, na fabricação de turbinas e hélices (GOMES, 2016).

O TiO_2 cristalino, ou titânia, possui três estruturas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). As diferenças existentes entre as três estruturas cristalinas dar-se em função das distorções de seus octaedros e da disposição dos mesmos, conforme as Figuras 6(a), 6(b) e 6(c) (HEWER, 2006).

Figura 6 - Estruturas cristalinas do TiO_2



Fonte: HEWER (2006).

(a) Rutilo, (b) Anatase e (c) Bruquita.

O rutilo corresponde a única forma estável entre as três estruturas cristalinas, sendo também a mais encontrada facilmente, podendo ser obtida em laboratório através de tratamento térmico das estruturas anatase e bruquita. Essas duas estruturas são metaestáveis e se convertem em rutilo quando submetidas a altas temperaturas, acompanhando o crescimento de grão (BARROS, 2003).

2.5 ADITIVOS CERÂMICOS

Aditivos cerâmicos são substâncias utilizadas para melhoria das propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas. Favorecem o processo de sinterização do material cerâmico, diminuindo as elevadas temperaturas de sinterização. Dessa forma, os aditivos cerâmicos conseguem controlar as taxas de crescimento dos grãos e gerar uma maior compactação do material.

Nesse sentido, diversos óxidos de terras raras, como os óxidos de ítrio (Y_2O_3), de lantânio (La_2O_3) e de cério (CeO_2), vêm sendo estudados como aditivos cerâmicos para aplicações em materiais cerâmicos avançados (KUMAR *et al.*, 2007; ZHAO, 2010). São utilizados para estabilização da zircônia tetragonal e otimização da sinterização.

2.5.1 Óxido de Ítrio

O óxido de ítrio (Y_2O_3), também chamado de ítria, é um óxido de terra rara que devido às suas características tem sido bastante empregado em diversas aplicações tecnológicas. É utilizado na composição de cerâmicas avançadas (como aditivo cerâmico), no aumento da resistência de ligas de magnésio e alumínio, ou ainda na redução de tamanhos de grãos de alguns elementos (como cromo, titânio e zircônio) (SANTOS & MELLO-CASTANHO, 2008).

A ítria apresenta estrutura cristalina cúbica, alta condutividade térmica em seu estado de alta pureza e elevado ponto de fusão (2400 °C). Entre os aditivos cerâmicos, a ítria se destaca como estabilizante da zircônia, sendo que esta pode ser parcialmente estabilizada (de estruturas cúbica e tetragonal) ou totalmente estabilizada (de estrutura cúbica) (SOUSA, 2018).

2.6 COMPÓSITOS

Os materiais compósitos, também conhecidos como materiais conjugados ou materiais compostos, são materiais projetados de modo a combinar características desejáveis de dois ou mais materiais (PADILHA, 2000). Dessa forma, é possível criar um material com as melhores propriedades dos seus constituintes, as quais

difícilmente seriam alcançadas por meio de materiais convencionais (CALLISTER, 2007).

Normalmente, os compósitos são formados por um reforço e uma matriz. O reforço confere resistência mecânica ao conjunto e pode estar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou plaquetas (PADILHA, 2000). A matriz pode ser constituída de metal, cerâmica ou polímero. Quando se trata de uma matriz cerâmica, o material é chamado de Compósito de Matriz Cerâmica, do inglês “Ceramic Matrix Composite” (CMC), consistindo em reforço cerâmico incorporado a uma matriz de outro material cerâmico. Com isso, através da combinação de materiais, consegue-se melhorar consideravelmente a tenacidade à fratura, que é uma problemática para as cerâmicas (CALLISTER, 2007).

Os compósitos de matrizes cerâmicas (CMC) permitem obterem melhores propriedades em relação às cerâmicas convencionais, como maior resistência a oxidação e a deterioração sob temperaturas elevada, leveza e rigidez, e maior resistência mecânica (FARIA, 2007).

2.7 PROCESSAMENTO

Na fabricação de materiais cerâmicos, é desejável que se obtenha produtos de qualidade e com propriedades satisfatórias, que sejam capazes de atender as necessidades submetidas ao material, em aplicações tecnológicas. O modo como as cerâmicas são processadas e os tratamentos posteriores influenciam diretamente no produto final. Portanto, deve-se ter cautela para que as etapas do processamento de pós cerâmicos, como moagem, compactação e sinterização, sejam realizadas de forma eficiente.

2.7.1 Moagem

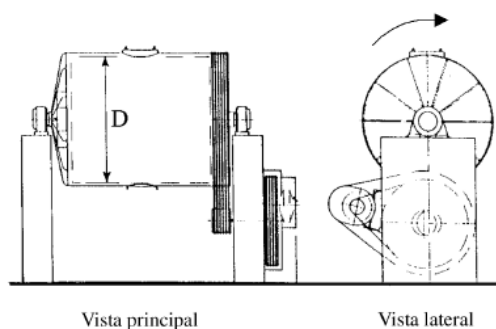
Os objetivos principais do processo de moagem envolvem a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, a mistura de um modo mais uniforme dos diferentes materiais constituintes (homogeneização) e a obtenção de um pó com as características ideais de utilização. Ao obter partículas de baixa granulometria, aumenta-se a superfície específica das partículas, acarretando em uma maior

velocidade de reação da matéria-prima, e conseqüentemente, diminuição da temperatura de sinterização, tornando o material mais reativo quando comparado com aquele que não sofreu moagem (RIBEIRO & ABRANTES, 2001; SOUSA, 2018).

Para a mistura mecânica, são aplicadas forças trativas, compressivas, cisalhantes e de impacto. Para isso, utiliza-se equipamentos como moinho de bolas, moinho de barras, britadores de mandíbulas, moinho de martelos, dentre outros (GOMES, 2016).

Para a realização deste trabalho, o equipamento selecionado foi o moinho de bolas (ou moinho Alsing), esquematizado na Figura 7. Este tipo de moinho é constituído por um cilindro oco metálico com um eixo posicionado horizontalmente, sobre o qual é imprimido um movimento rotacional. No interior do cilindro, rolam corpos moedores (bolas de alumina) juntamente com o material a ser moído. O moinho de bolas é capaz de trabalhar por longos períodos sem provocar contaminação do material (RIBEIRO & ABRANTES, 2001; GOMES, 2016).

Figura 7 - Esquema de um moinho de bolas tradicional.



Fonte: RIBEIRO & ABRANTES (2001).

A quantidade de bolas de alumina utilizadas depende do volume ocupado pelo pó e do volume vazio no interior do moinho. Para a realização do processo de moagem, a energia necessária para fragmentar uma determinada porção do material é proporcional às dimensões finais da mesma (GOMES, 2016).

A moagem pode ser a seco ou a úmido, sendo a primeira técnica de maior eficiência e empregada neste trabalho (GOMES, 2016). O rendimento da moagem é influenciado pelas características da matéria-prima, tais como: tamanho das partículas, estrutura homogênea ou heterogênea, dureza do material, tendência à

aglomeração, umidade ou higroscopicidade, e sensibilidade à variação da temperatura (RIBEIRO & ABRANTES, 2001).

2.7.2 Compactação

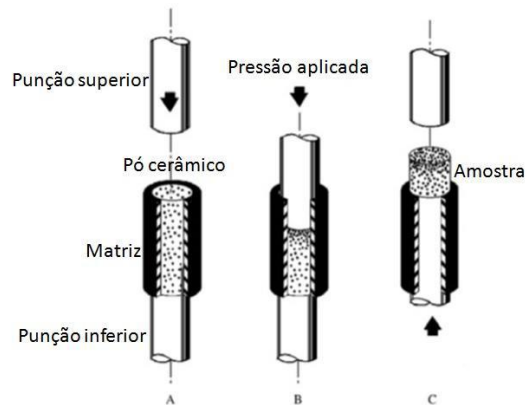
Após a operação de moagem de pós cerâmicos, na qual o tamanho de partículas é reduzido, o material deve ser conformado por meio de compactação para obter a forma desejada do produto final e as características estruturais pretendidas, bem como para reduzir a porosidade inicial através da aproximação das partículas (CALLISTER, 2007; DOMINGUES, 2015). A peça conformada deve ter resistência mecânica suficiente para se manter intacta durante o transporte até o forno, onde irá se realizar a queima (sinterização) (CALLISTER, 2007).

As técnicas conhecidas para conformação cerâmica são: prensagem, extrusão, colagem de barbotina, entre outras. O procedimento escolhido para este trabalho foi o de prensagem, devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produção de peças de formas e tamanhos variados, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (GOMES, 2016). Basicamente, na prensagem a massa de pó moída é compactada por pressão, após preencher a cavidade vazia de uma matriz rígida ou de um molde flexível, extraíndo-se ao final a peça conformada. Neste processo, durante a compactação não há qualquer deformação plástica das partículas cerâmicas como ocorre em pós metálicos (CALLISTER, 2007).

Para a prensagem do pó cerâmico, existem 3 métodos básicos diferentes: uniaxial, isostático (ou hidrostático) e prensagem à quente (CALLISTER, 2007).

Na prensagem uniaxial, representada na Figura 8, ocorre aplicação de pressão numa única direção, na qual o pó é compactado numa matriz metálica. A peça conformada toma a configuração da matriz sob a qual a pressão é aplicada. Este método é barato e apresenta altas taxas de produção, apesar de ser indicado para formas relativamente simples (CALLISTER, 2007).

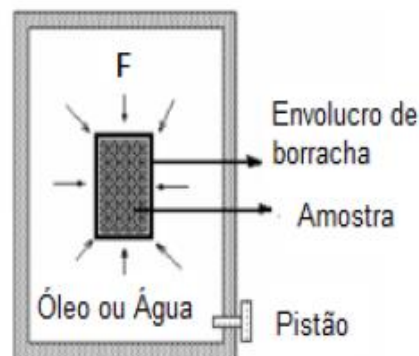
Figura 8 - Representação esquemática da prensagem uniaxial para materiais cerâmicos.



Fonte: GOMES (2016).

Na prensagem isostática (ou hidrostática), esquematizada na Figura 9, o pó cerâmico é colocado em um molde de borracha, onde a pressão é aplicada isostaticamente por meio de um fluido, de modo que há a mesma magnitude de carga em todas as direções. Através desse método, consegue-se obter peças de formas mais complexas em comparação com aquelas obtidas por prensagem uniaxial, e por isso é requerido mais tempo e dinheiro (SOUSA, 2018).

Figura 9 - Desenho esquemático da prensagem isostática (ou hidrostática) para materiais cerâmicos.



Fonte: DOMINGUES (2015).

Por último, tem-se a prensagem à quente, que é indicada para materiais que se desejam obter pouca porosidade e que formam fase líquida apenas em temperaturas elevadas, ou seja, que possuem elevados pontos de fusão. Trata-se de um método custoso em termos de preço e tempo, pois tanto o molde quanto a matriz devem ser constantemente aquecidos e resfriados a cada ciclo, o que encurta a vida útil de ambos.

Os métodos uniaxial e isostático requerem uma operação de queima após a prensagem. Já no método de prensagem à quente, a prensagem do pó e o tratamento térmico são realizados simultaneamente, onde o pó é compactado numa temperatura elevada (CALLISTER, 2007).

2.7.3 Sinterização

A sinterização é um tratamento térmico, que por meio de difusão no estado líquido e/ou sólido, pequenas partículas se ligam entre si e formam pequenos pescoços para promover a densificação e reduzir a alta energia livre interfacial compreendida numa superfície porosa (SOUSA, 2018). Em decorrência desta redução, há o desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, eliminando a porosidade (SILVA, 1998).

Trata-se de uma operação requerida após a etapa de compactação, que por meio da contração do material, ocorre a redução da porosidade e melhoria da integridade mecânica. Dessa forma, obtêm-se produtos livres de poros com propriedades mecânicas elevadas, como: dureza, tenacidade, resistência à corrosão, resistência mecânica e entre outras (CALLISTER, 2007; SOUSA, 2018).

Diversos fatores podem influenciar a cinética de sinterização do material, como: a densidade inicial da amostra a verde, a natureza da matéria prima, o tamanho e a distribuição das partículas, a pressão de compactação, a atmosfera de sinterização, o tempo de sinterização, a taxa de aquecimento e a temperatura de sinterização durante o processo. A variação desses fatores define as características finais do material sinterizado e quando não controlados de forma adequada podem até causar reação de decomposição dos componentes cerâmicos, resultando em formação de gases, que tornam a peça mais porosa e menos resistente (ROCHA, 2011; BARACHO, 2018).

Para alguns autores, a temperatura de sinterização adequada deve estar entre 50 e 80% do ponto de fusão do material (SEEBER, 2008). Entretanto, a temperatura necessária para induzir a ligação entre as partículas e promover a densificação depende de todos aqueles inúmeros fatores.

Normalmente, o processo de sinterização é classificado em três tipos: sinterização em estado sólido, por fluxo viscoso e via fase líquida.

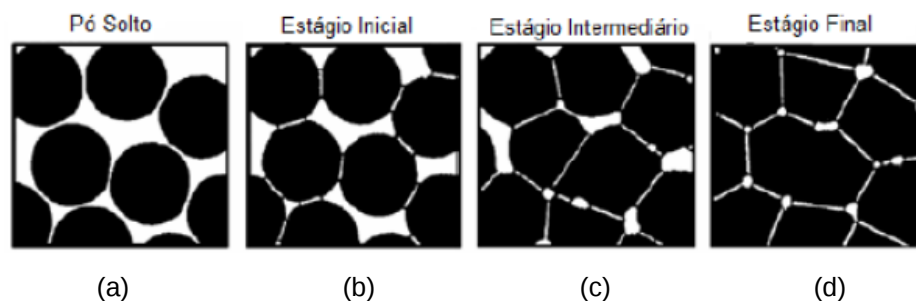
Basicamente, a diferença entre a sinterização em estado sólido e as sinterizações por fluxo viscoso e via fase líquida, é que na primeira não há formação de fase líquida e a densificação ocorre inteiramente por difusão, enquanto que nas outras duas há formação de um líquido. Na sinterização por fluxo viscoso, o líquido formado preenche a porosidade residual e em seguida é vitrificado durante o resfriamento. Já na sinterização via fase líquida, não há o preenchimento da porosidade residual pelo líquido devido à baixa quantidade que é produzido, ocorrendo apenas a reorganização das partículas e dissolução do sólido (SOUSA, 2018).

O processo de sinterização em estado sólido é frequentemente aplicado em pós cerâmicos, que requerem partículas de baixa granulometria e elevadas temperaturas de sinterização, para que ocorra o preenchimento dos poros por difusão atômica. Este foi o método de sinterização utilizado no presente trabalho.

O processo de sinterização de um material se concentra em diminuir a energia superficial livre, através da redução da área superficial total, criando contatos entre as partículas, conhecidos como pescoço, que levam ao preenchimento dos poros (SOUSA, 2018; GOMES, 2016).

Na sinterização em estado sólido, em que não há formação ou adição de fase líquida e toda a densificação ocorre por meio do crescimento e difusão dos grãos, o processo é dividido em três estágios: estágios inicial, intermediário e final, conforme Figuras 10(a), 10(b), 10(c) e 10(d). Um resumo, com as principais características dos estágios de sinterização em estado sólido, pode ser observado na Tabela 1.

Figura 10 - Estágios de sinterização no estado sólido



Fonte: SEEBER (2008).

(a) Adesão, (b) Estágio inicial, (c) Estágio intermediário e (d) Estágio final.

Tabela 1 - Estágios da sinterização do estado sólido.

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

Fonte: Adaptada de TONELLO (2009).

Durante o estágio inicial, há formação de pescoço (continuidade de matéria) e o rápido crescimento deste ao longo da região de contato entre grãos adjacentes. O contato aproxima as partículas, compactando o material e diminuindo seu volume em cerca de 5%, e o interstício existente entre as partículas se torna um poro (BARACHO, 2018; CALLISTER, 2007).

O estágio secundário é caracterizado pelo crescimento de grãos, densificação do material e perda de identidade do pó. Neste estágio há intensificação dos pescoços e redução no volume de poros, provocando uma maior retração no volume do material sinterizado. Além disso, observa-se a formação de uma rede de poros devido ao encurtamento dos raios de curvaturas dos mesmos, que acabam entrando em contato entre si ao longo de toda a peça (SEEBER, 2008; SOUSA, 2018).

O estágio final da sinterização ocorre de maneira lenta e é caracterizado pelo isolamento dos poros, que se tornam cada vez mais esféricos e menores. Neste estágio, consegue-se obter densidade entre 90% e 95% da densidade teórica (SEEBER, 2008; THUMMLER & OBERACKER, 1993).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia aplicada neste trabalho será apresentada nas seções seguintes.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

Para a produção dos compósitos cerâmicos foram utilizados quatro tipos de óxidos: óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de titânio (TiO_2), óxido de ítrio (Y_2O_3) e óxido de zircônio estabilizado com 8% em massa de óxido de ítrio ($\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$), todos com alto grau de pureza (Pureza Analítica, PA), como observado na Tabela 2. Os óxidos foram escolhidos com base em suas propriedades, apresentadas no capítulo da Fundamentação Teórica, visando obter compósitos com características suficientes para revestimento térmico do sistema de exaustão de turbinas aeroespaciais.

Tabela 2 - Óxidos utilizados e seus respectivos fabricantes.

Óxidos	Nome Comercial	Fabricante
ZrO_2	Zirconium (IV) oxide	Sigma-Aldrich
TiO_2	Titanium (IV) oxide	Sigma-Aldrich
Y_2O_3	Yttrium (III) oxide	Acros Organics
$\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$	204NS	Sulzer Metco

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos óxidos selecionados, foram formadas oito composições diferentes, sendo quatro constituídas pelo conjunto Zircônia-8%Ítria-Titânia (C1, C2, C3 e C4), conforme Tabela 3, e outras quatro constituídas pelo conjunto Zircônia-10%Ítria-Titânia (C5, C6, C7 e C8), conforme Tabela 4. Para cada conjunto, variou-se em 3, 8, 13 e 18% em massa de titânia.

Tabela 3 - Composição química dos compósitos pertencente ao conjunto Zircônia-Titânia-8%Ítria (% em massa).

Composição	ZrO₂-8%Y₂O₃	TiO₂
C1	97	3
C2	92	8
C3	87	13
C4	82	18

Fonte: O Autor (2019).

Tabela 4 - Composição química dos compósitos pertencente ao conjunto Zircônia-Titânia-10%Ítria (% em massa).

Composição	ZrO₂	Y₂O₃	TiO₂
C5	87	10	3
C6	82	10	8
C7	77	10	13
C8	72	10	18

Fonte: O Autor (2019).

A massa dos óxidos cerâmicos que compõem os oito diferentes tipos de compósitos foi medida por meio de uma balança analítica com quatro casas decimais de precisão (Figura 11).

Figura 11 - Balança analítica Marconi Modelo Fa-2104N.



Fonte: O Autor (2019).

Por meio da Difração de Raios X (DRX) e Análise de Tamanho de Partícula (ATP), os óxidos cerâmicos utilizados neste trabalho foram caracterizados. O ensaio de DRX permitiu determinar as estruturas cristalinas presentes em cada um dos óxidos. Já através do ensaio de ATP, foi obtida uma estimativa do tamanho das partículas que constituem os óxidos utilizados, permitindo avaliar a necessidade de redução das mesmas.

3.1.1 Análise de Tamanho de Partícula (ATP)

A distribuição do tamanho de partículas de um material pode representar um fator significativo de influência durante as diversas etapas do processamento e na microestrutura, afetando diretamente as propriedades do produto final, como a resistência mecânica, a densidade e as propriedades térmicas e elétricas. Dessa forma, a distribuição do tamanho de partículas serve como um indicador de qualidade do produto, de modo que os materiais que venham a apresentar tamanhos de partículas inadequados podem ter propriedades indesejáveis, má qualidade do produto, altas taxas de rejeição, e consequentemente, perdas econômicas (JILLAVENKATESA *et al.*, 2001).

Com o intuito de verificar a eficiência do processo de moagem das composições cerâmicas, em relação ao tamanho de partículas dos óxidos constituintes, realizou-se a análise de tamanho de partícula (ATP). Para isso, mediu-se o tamanho de partículas dos óxidos cerâmicos, antes da moagem, e das composições cerâmicas, após 24 horas de moagem.

As curvas granulométricas foram obtidas a partir de um analisador de tamanho de partículas a laser, modelo S3500 da Microtac, sendo o ensaio realizado no Laboratório de Caracterização do CETENE - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, utilizando a técnica de ATP de espalhamento a laser. Para cada apreciação, utilizou-se amostras com massa de aproximadamente 1 g de cada composição, e acessório via úmido. De posse dos resultados da análise, a partir das curvas de distribuição granulométrica é obtido o valor de D_{50} que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio das partículas (D_m).

A técnica de análise de tamanho de partículas por espalhamento a laser, baseia-se no princípio da difração da luz, em que o ângulo de difração de um feixe luminoso, que atravessa várias partículas, é inversamente proporcional à dimensão da partícula, ou seja, quanto menor for o tamanho de partícula maior será o ângulo de difração, e vice-versa. O procedimento ocorre com as partículas dispersas em um fluido em movimento. As partículas provocam descontinuidades no fluxo do fluido, sendo detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho de partículas por meio de algoritmos algébricos (ALLEN, 1997; HILDEBRAND, 1999; GOMES, 2016).

3.2 PROCESSAMENTO DAS MISTURAS CERÂMICAS

Nas próximas subseções será detalhada a metodologia usada no processamento das misturas cerâmicas.

3.2.1 Moagem em Moinho de Bolas

Após medir as massas dos óxidos cerâmicos para formar as composições, colocou-se cada mistura cerâmica em um moinho de bolas durante 24 horas, num processo de moagem a seco. A ação de moagem, que ocorre através do choque, esmagamento, corte e atrito do material cerâmico com os corpos moedores (bolas), tem como objetivo a homogeneização e diminuição do tamanho de partícula da matéria prima, visto que dessa forma há o aumento da superfície específica, tornando as partículas mais reativas, e conseqüentemente menores temperaturas de sinterização serão necessárias (RIBEIRO & ABRANTES, 2001; SOUSA, 2018).

Para a realização desta etapa, foi utilizado o moinho de bolas do Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE (Figuras 12(a) e 12(b)). A jarra do moinho de bolas possui forma cilíndrica, com diâmetro interno igual a 130,5 mm e comprimento interno correspondente a 148,5 mm, o que resultou em um volume de aproximadamente 1964,44 cm³. As bolas moedoras de alumina possuem densidade teórica de 3,96 g/cm³.

Figura 122 - (a) Jarra de aço inoxidável do moinho de bolas e bolas de alumina, e (b) Moinho de bolas.



Fonte: GOMES (2016).

Para determinar a quantidade de bolas necessárias para uma moagem em condições ótimas, considera-se que elas ocupam entre 50-55% da capacidade líquida (volume útil) do moinho. Entretanto essa ocupação de volume não é efetiva, devido aos espaços vazios entre as bolas. Portanto, deve-se considerar que o volume real ocupado é de aproximadamente 60% desse volume (RIBEIRO & ABRANTES, 2001). Diante disso, o cálculo da quantidade de bolas a ser utilizada num moinho foi realizado pela equação abaixo:

$$P = V * d_b * p * 0,60 \quad (1)$$

Onde:

P = quantidade de bolas (g);

V = volume útil do moinho (cm³);

d_b = peso específico das bolas (g/cm³)

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

O valor do volume útil do moinho (V) é admitido por uma ocupação entre 20 a 25% do volume total do moinho, sendo que para moagem de matérias primas cerâmicas, uma taxa de ocupação de 25% pode ser considerada um bom valor de referência, para que alcance melhor rendimento durante a moagem (RIBEIRO & ABRANTES, 2001). Dessa forma:

$$V = 0,25 * 1964,44 = 491,11 \text{ cm}^3 \quad (2)$$

De posse dos dados necessários e admitindo a taxa de ocupação aparente das bolas (p) igual a 0,50, é possível encontrar a quantidade em massa de bolas de alumina que serão fundamentais para a etapa de moagem das composições. Substituindo esses dados na Equação 1, tem-se que:

$$P = 491,11 * 3,96 * 0,50 * 0,60 = 583,44 \text{ g} \quad (3)$$

Sendo assim, a quantidade de bolas foi calculada, dividindo a massa encontrada na Equação 3 (ou seja 583,44 g) pela massa média de uma bola de alumina, que é de aproximadamente igual a 16,9 g. Portanto, foram necessárias cerca de 35 bolas de alumina para a realização do processo de moagem.

3.2.2 Conformação dos Pós Cerâmicos

Após a etapa de moagem em moinho de bolas, foi realizada a conformação das composições cerâmicas, utilizando uma prensa hidráulica de marca SCHIWINING SIWA e modelo ART6500089 (Figura 13).

Figura 133 - Prensa hidráulica, marca SCHIWINING SIWA e modelo ART6500089.



Fonte: SOUSA (2018).

A prensa hidráulica atuou aplicando uma compressão uniaxial para baixo, de 12 ton/cm², durante cerca de 4 minutos, sobre uma matriz metálica de 16 mm de diâmetro interno (Figura 14), a fim de promover a estabilização da carga aplicada. No interior dessa matriz, foram depositadas amostras de 5 gramas de cada composição cerâmica, para formar os corpos de provas compactados, de mesmo

diâmetro da matriz, ou seja, 16 mm, que seguirão para a próxima etapa do processamento.

Figura 144 - Matriz metálica utilizada para conformação dos pós cerâmicos.



Fonte: O Autor (2019).

Após cada prensagem, utilizou-se o Álcool Etílico Absoluto 99,5% P.A para higienização das peças que constituem a matriz metálica. Para evitar a adesão do pó às paredes das peças, e consequentemente a quebra dos corpos de prova, utilizou-se como desmoldante o Etileno Glicol $C_2H_6O_2$.

3.2.3 Tratamento Térmico

A etapa seguinte no processamento dos pós cerâmicos, após a compactação, é chamada de sinterização, correspondente ao tratamento térmico das amostras. Nesta fase, os corpos de prova compactados, seguiram para o forno, onde foram submetidos a uma temperatura de 1350 °C, durante 6 horas.

A sinterização ocorreu em atmosfera ambiente, utilizando cadinhos de alumina de alta pureza, o que minimiza qualquer tipo de contaminação. O forno empregado foi do tipo mufla de alta temperatura, modelo Jung 0614 (Figura 15), com taxa de elevação de temperatura constante (5 °C/min), e resfriamento até a temperatura ambiente.

Figura 155 - Forno tipo mufla, modelo Jung 0614, temperatura máxima de 1400 °C.



Fonte: O Autor (2019).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

As propriedades das cerâmicas sinterizadas a 1350 °C foram estudadas por Difração de Raios X, Ensaio de Densidade, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva, e Microdureza Vickers.

3.3.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios x é considerada uma das principais técnicas empregadas para caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Este método permite obter informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, além de detalhes sobre o tamanho, a perfeição e a orientação dos cristais (PADILHA, 2000).

Um cristal pode ser definido como um material no qual os átomos estão dispostos de forma ordenada e periódica, constituindo um sólido. Esse modelo repetitivo de um cristal é justificado pela busca em minimizar a energia volumétrica existente no cristal, através da coordenação atômica. Esta prática de análise estrutural e microestrutural por raios x é baseada na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico, portanto, não se aplica a materiais

totalmente amorfos como os vidros ou polímeros, e nem a líquidos (PADILHA, 2000; SOUSA, 2018).

O raio x é um tipo de radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de onda da ordem de grandeza do espaçamento interatômico dos sólidos. Assim, quando um feixe de raios x incide sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com o mesmo comprimento de onda do feixe incidente. Estes elétrons vibrando, emitirão raios x, espalhando o feixe incidente de raios x em todas as direções (CALLISTER, 2007; PADILHA, 2000). Dessa forma, o feixe de raios x ao interagir com uma série de planos atômicos paralelos, poderá resultar em uma difração, de acordo com a lei de Bragg (SILVA, 2014).

A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda de raios x (λ) e o espaçamento interatômico (d) com o ângulo do feixe difratado (θ), como ilustrado na Figura 16, obedecendo a Equação 4:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4)$$

Onde:

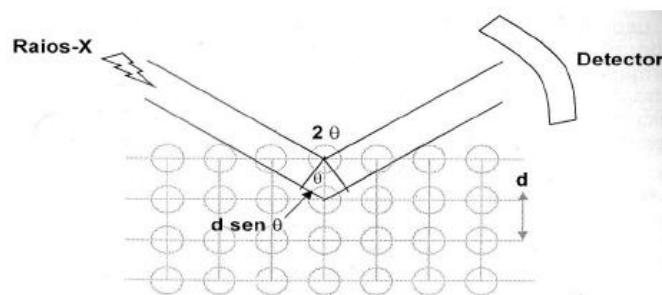
λ = comprimento de onda da radiação incidente

n = número inteiro (ordem de difração)

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

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

Figura 166 - Difração de raios x em um cristal.



Fonte: FERREIRA (2006).

As intensidades difratadas, obtidas através da técnica de difração de raios x, são distintas para os diversos planos cristalinos. Assim, os planos difratores e suas respectivas distâncias interplanares, além das densidades atômicas ao longo de cada plano cristalino, são características únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico gerado por ela (semelhante a uma impressão digital) (SILVA, 2014).

Para este trabalho, foi realizada a difração de raios x nos óxidos cerâmicos, antes de serem sinterizados, a fim de identificar as fases presentes, como também nas composições cerâmicas, após a etapa de sinterização, com a finalidade de verificar se as fases foram mantidas ou se houve mudança na estrutura cristalina.

As difrações ocorreram no Laboratório de Caracterização do CETENE, utilizando um difratômetro de raios x Bruker D8 Advance Davinci, com radiação de Cu-K α , e comprimento de onda $\lambda=1,5418$ Å, numa varredura de 10-80° com tempo de exposição de 1,0 seg.

3.3.2 Ensaio de Densidade

O empacotamento dos átomos e o grau de compressibilidade são fatores que estão diretamente relacionados com a densidade de um sólido, de maneira que quanto maior for o valor desses fatores maior será a densidade do material, podendo esta ser definida como absoluta ou relativa. A densidade absoluta se refere a relação entre massa e volume, e representa uma propriedade específica de cada substância, sendo possível caracterizar e diferenciar as substâncias entre si. Por sua vez, a densidade relativa associa a densidade absoluta de uma substância com a densidade absoluta de outra substância que é estabelecida como padrão, e que tenha densidade conhecida. Normalmente, utiliza-se a água como substância padrão, que possui densidade absoluta igual a 1 g/cm³ a 4 °C (CÉSAR *et al.*, 2004).

A densidade de um sólido pode ser calculada segundo o Princípio de Arquimedes, que diz: “Todo corpo que estiver totalmente ou parcialmente imerso em um fluido, em equilíbrio, dentro de um campo gravitacional, fica sob ação de uma força vertical ascendente, aplicada pelo fluido. Esta força é conhecida como Força de Empuxo, e possui intensidade igual ao peso do volume do fluido deslocado pelo corpo”. Diante disso, percebe-se que para corpos totalmente imersos em um fluido,

o volume do fluido deslocado pelo corpo será igual ao volume do corpo. Desta forma, este método se apresenta como adequado, principalmente para a determinação do volume de corpos de formas irregulares, que seria bastante complexo através de métodos matemáticos tradicionais (SOUSA, 2018).

Com base neste método, para a realização do ensaio de densidade, utiliza-se uma proveta graduada, ou instrumento similar, e a preenche parcialmente com água destilada em temperatura ambiente. Os corpos de prova, após sinterização, são pesados em balança analítica de precisão, e imersos na proveta, para que então seja verificada a variação volumétrica da água. Por fim, aplica-se a fórmula de densidade absoluta, conforme a equação a seguir:

$$d = \frac{m}{V} \quad (5)$$

Onde:

d = densidade absoluta em g/cm³

m = massa em g

V = volume em cm³

Uma outra forma de calcular a densidade é através de medições das dimensões e massa da amostra. Conhecida como densidade geométrica, o sólido deve possuir geometria regular.

Para este trabalho, o ensaio de densidade foi realizado segundo o método de densidade geométrica, devido à forma regular (cilíndrica) e ao baixo valor de massa das amostras. O volume foi calculado como um cilindro, sendo que as dimensões dos corpos de prova (diâmetro da base e altura) foram medidas com o auxílio de um paquímetro. Já a massa, foi determinada utilizando uma balança analítica com 0,0001 g de precisão (Figura 11). Os resultados da densidade foram obtidos substituindo os valores de massa e volume encontrados, na Equação 5.

3.3.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante utilizada no estudo das características microestruturais, morfológicas e topográficas da superfície de uma amostra, devido principalmente à alta resolução obtida durante a

observação da amostra. Dessa forma, é possível determinar as mudanças ocorridas na superfície do material, como corrosão, desgaste mecânico, fratura mecânica, tamanho de grão, entre outras (SOUSA, 2018; DOMINGUES, 2015).

A análise de MEV ocorre por meio de um feixe de elétrons, sob vácuo, que varre a superfície da amostra, podendo esta ser em pó ou sólida. Ao atingir a superfície, o feixe de elétrons é refletido, e em seguida, coletado para a geração da imagem na tela do equipamento. A imagem da tela, que pode ser fotografada, representa as características superficiais da amostra. Apesar da complexidade no mecanismo para a obtenção da imagem, a interpretação do resultado é simples e fácil (CALLISTER, 2007).

O instrumento utilizado na análise de MEV é uma ferramenta extremamente útil de pesquisa atualmente, capaz de fornecer informações detalhadas da superfície do material em estudo. O microscópio eletrônico de varredura consegue alcançar magnificação de até 300.000 vezes, do mesmo modo que são possíveis grandes profundidades de foco (SOUSA, 2018).

A superfície do material a ser analisada por esse equipamento, pode ou não ser polida e atacada quimicamente, entretanto, deve ser boa condutora elétrica e estável em vácuo. As cerâmicas não são condutoras, e por isso é necessário que seja aplicado um revestimento metálico fino através de depósito de camadas micrométricas de algum material condutor, geralmente carbono ou ouro, sobre a superfície das amostras, para que desta maneira seja possibilitado a condução de corrente elétrica (SOUSA, 2018; DOMINGUES, 2015).

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura é utilizada para análise da morfologia das composições cerâmicas dos conjuntos Zircônia-Titânia-8%Ítria e Zircônia-Titânia-10%Ítria, na observância da distribuição dos grãos na matriz da zircônia e da efetividade dos parâmetros de sinterização nas diferentes variações percentuais das composições. O microscópio eletrônico de varredura empregado foi o de marca TESCAN, modelo MIRA3, pertencente ao INTM - Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais/UFPE. Antes da realização dos experimentos, as amostras cerâmicas foram metalizadas com uma camada bem fina de carbono e ouro, já que são materiais naturalmente não condutores.

3.3.4 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

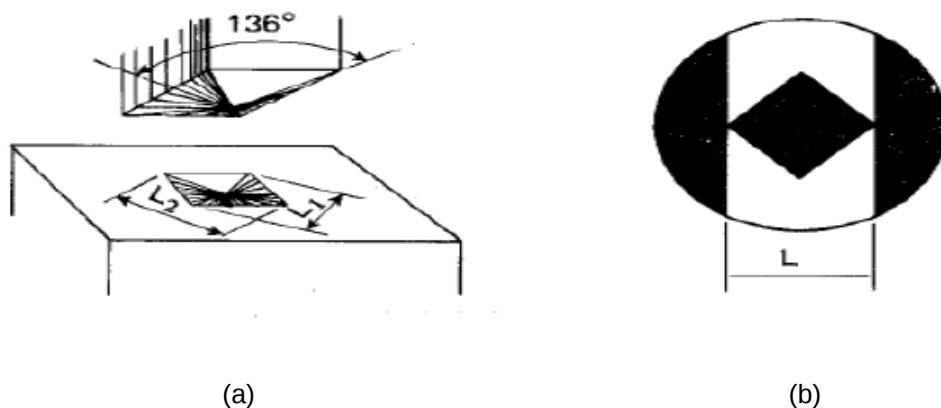
A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma técnica de microanálise que está comumente associada à microscopia eletrônica de varredura (MEV), fornecendo uma investigação qualitativa e semiquantitativa sobre a distribuição dos elementos químicos na superfície analisada, ou seja, é determinada a composição química através da emissão de raios x característicos (SOUSA, 2018).

O equipamento utilizado para esta análise foi o mesmo microscópio eletrônico de varredura empregado no estudo das microestruturas das cerâmicas sinterizadas, e teve como objetivo obter a composição química das fases de interesse.

3.3.5 Microdureza Vickers (HV)

O ensaio de microdureza Vickers, do inglês Hardness Vickers (HV), é utilizado para avaliar a resistência oferecida pelo material à penetração de um corpo mais duro (penetrador), medindo dessa forma a dureza do material. O penetrador, geralmente de diamante, corresponde a uma pirâmide de base quadrada, com ângulo de 136° entre as faces opostas (Figuras 17(a) e 17(b)) (SANTOS, 2011).

Figura 17 - a) Penetrador e (b) Impressão Vickers.



Fonte: SOUZA (1982).

A partir de uma carga pré-estabelecida e um tempo de aplicação previamente determinado, obtêm-se os valores de dureza com base na impressão do penetrador marcada na peça. As diagonais da impressão (L_1 e L_2 na Figura 17(a)) são medidas diretamente no microdurômetro, com o auxílio de um microscópio acoplado ao

equipamento, que permite focalizar a impressão. Assim, é possível obter o valor de dureza, dividindo a carga aplicada pela área de impressão deixada no corpo de prova ensaiado, conforme a Equação 6.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{L^2} \approx 1,8544 \frac{F}{L^2} \quad (6)$$

Onde:

L é a medida das diagonais em mm.

F é a carga aplicada em Kgf ou N.

A é a área de impressão em mm².

HV é a dureza Vickers em Kgf/mm² ou N/mm².

Os compósitos cerâmicos sinterizados passaram por uma preparação para que pudessem ser submetidos a este ensaio. As amostras receberam sucessivas lixas (#200, #400, #600, #1000 e #1200) até que suas superfícies ficassem paralelas, e em seguida foram polidas com pasta diamantada de granulometria de 1 micron, para garantir um brilho extensivo e facilitar a visualização no microscópio. O equipamento empregado foi o microdurômetro com penetrador modelo HVS-5 nº 0021 (Figura 18).

Figura 188 - Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021.



Fonte: O Autor (2019).

Foram realizadas 10 medições em toda a extensão dos corpos de provas, e descartadas as 4 mais discrepantes, para mais ou para menos. Por fim, calculou-se a média das medições restantes e o desvio padrão. Foram utilizadas cargas de até 2500 g, com tempo de exposição de 10 s e lente de 10x de aumento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho serão apresentados e discutidos nas próximas seções.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

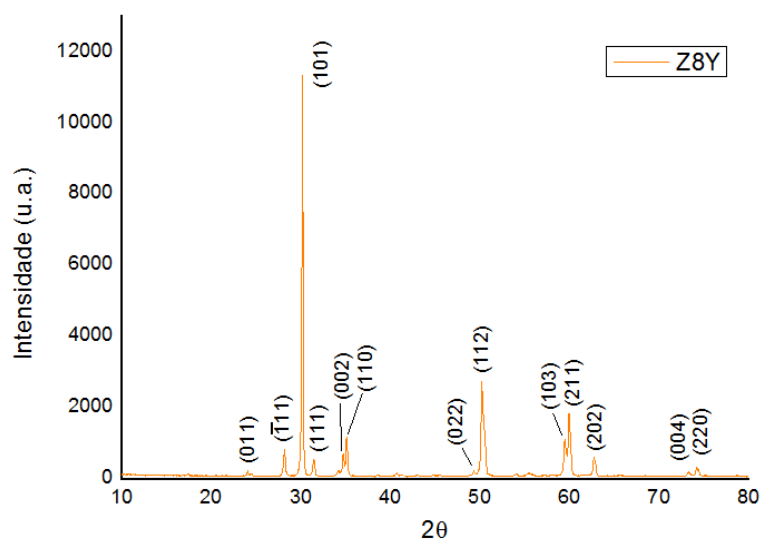
O que se refere à caracterização dos pós cerâmicos será discutido a seguir.

4.1.1 Difração de Raios X (DRX) dos Óxidos Cerâmicos

A seguir são apresentados os espectros de difração de raios x, onde é possível visualizar os picos de difração característicos para cada uma das matérias primas utilizadas na formação dos compósitos dos grupos Zircônia-8%Ítria-Titânia e Zircônia-10%Ítria-Titânia.

A Figura 19 corresponde ao difratograma da zircônia parcialmente estabilizada com 8% em massa de óxido de ítrio (Z8Y). De acordo com a literatura, os picos característicos das fases tetragonal e cúbica estão sobrepostos (WEI & GREMILLARD, 2018), sendo que a fase tetragonal aparece em maior quantidade (REED & LEJUS, 1977). A fase da zircônia monoclínica também está presente e os seus planos foram indexados de acordo com a carta cristalográfica ICDD 65-1023, e estão listados na Tabela 5. Os planos da fase tetragonal foram indexados segundo a ICDD 79-1769 e estão listados na Tabela 6.

Figura 19 - Difratoograma de raios x do Z8Y.



Fonte: O Autor (2019).

Tabela 5 - Planos de fase monoclinica encontrado no DRX do Z8Y.

Planos	2θ	Intensidade (u.a.)
(011)	24,1	206
($\bar{1}11$)	28,2	788
(111)	31,5	514
(022)	49,4	194

Fonte: O Autor (2019).

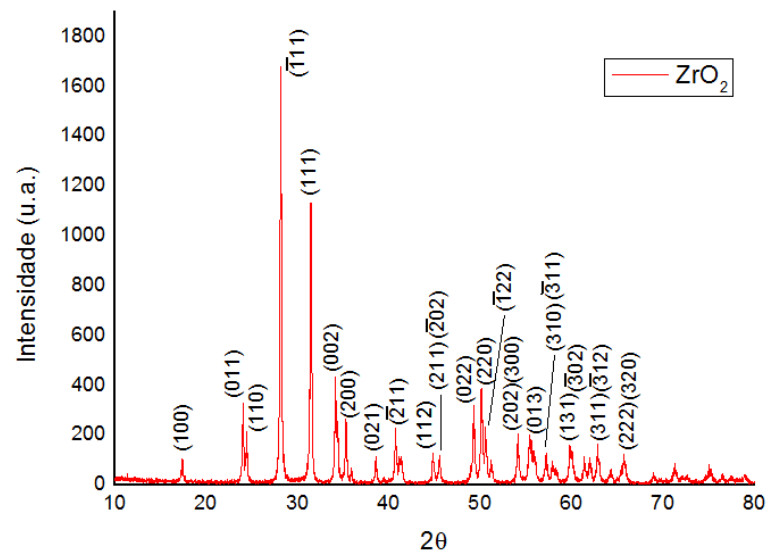
Tabela 6 - Planos de fase tetragonal encontrado no DRX do Z8Y.

Planos	2θ	Intensidade (u.a.)
(101)	30,2	11306
(002)	34,7	678
(110)	35,1	1156
(112)	50,2	2716
(103)	59,5	1090
(211)	60	1808
(202)	62,7	578
(004)	73,3	166
(220)	74,2	306

Fonte: O Autor (2019).

A Figura 20 traz o espectro de difração de raios x do óxido de zircônio (ZrO_2), e revela apenas a presença da fase monoclinica, que é estável até temperaturas de 1170°C . Os planos foram indexados através da carta ICDD 65-1023. Os picos de maiores intensidades estão listados na Tabela 7.

Figura 20 - Difratoograma de raios x do ZrO_2 .



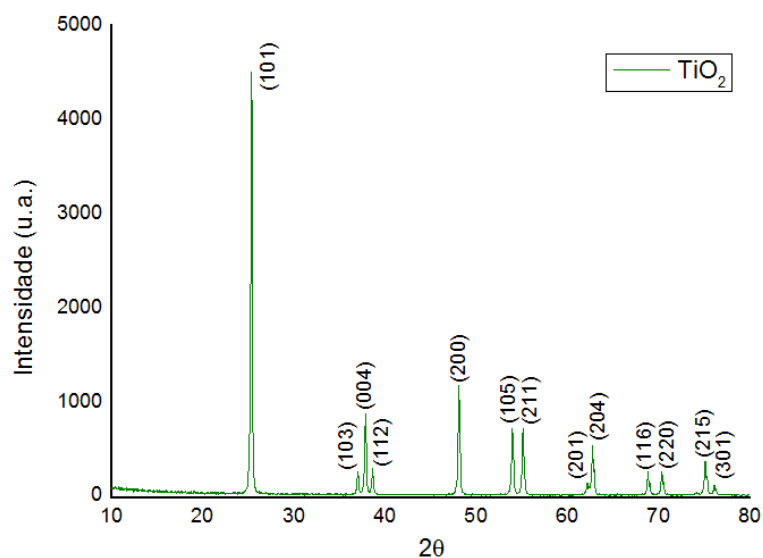
Fonte: O Autor (2019).

Tabela 7 - Picos de maiores intensidades encontrados do ZrO_2 .

Planos	2θ	Intensidade (u.a.)
$(\bar{1}11)$	28,2	1676
(111)	31,5	1132
(002)	34,2	434
(220)	50,1	388

Fonte: O Autor (2019).

A Figura 21 apresenta o espectro de difração de raios x do óxido de titânio (TiO_2). Trata-se de um material de alta pureza com predominância da fase anatase (SOUSA, 2018). Os planos foram indexados segundo algumas literaturas (WEI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2011; PONGWAN *et al.*, 2012). Os picos de maiores intensidades podem ser observados na Tabela 8.

Figura 21 - Difratoograma de raios x do TiO_2 .

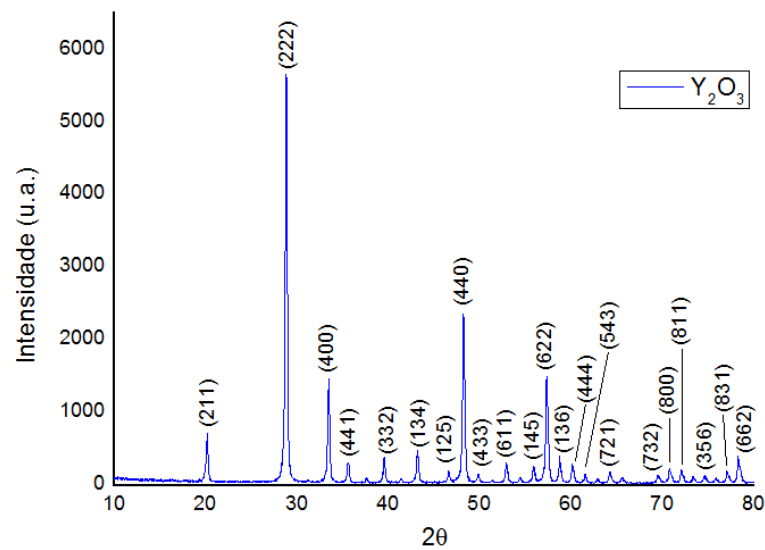
Fonte: O Autor (2019).

Tabela 8 - Picos de maiores intensidades encontrados do TiO_2 .

Planos	2θ	Intensidade (u.a.)
(101)	25,4	4494
(200)	48,1	1174
(004)	37,9	864
(105)	53,9	718
(211)	55,1	716

Fonte: O Autor (2019).

Na Figura 22 está ilustrado o difratograma do óxido de ítrio (Y_2O_3). Os planos foram indexados por meio da carta ICDD 65-3178, havendo predominância da fase cúbica. Os picos de maiores intensidades estão listados na Tabela 9.

Figura 22 - Difratoograma de raios x do Y_2O_3 .

Fonte: O Autor (2019).

Tabela 9 - Picos de maiores intensidades encontrados do Y_2O_3 .

Planos	2θ	Intensidade (u.a.)
(211)	20,2	695
(222)	28,8	5.647
(400)	33,5	1.445
(440)	48,2	2.348
(622)	57,3	1.477

Fonte: O Autor (2019).

4.1.2 Análise de Tamanho de Partícula (ATP) dos Óxidos Cerâmicos

Amostras dos óxidos cerâmicos foram ensaiadas pela técnica de ATP para determinar o tamanho de partícula. Os resultados obtidos são interessantes para comparar com os resultados de tamanho de partícula das misturas, após a moagem, e assim avaliar a efetividade do processo de redução das partículas.

A Tabela 10 mostra os resultados da análise de tamanho de partícula dos óxidos cerâmicos para o parâmetro D_{50} , antes de ser realizada a moagem das composições cerâmicas. O parâmetro D_{50} corresponde à mediana da distribuição granulométrica em micrômetros.

Tabela 10 - Distribuição granulométrica dos óxidos cerâmicos antes da moagem.

Óxido cerâmico	D ₅₀ (μm)
Z8Y	47,85
ZrO ₂	1,484
TiO ₂	0,311
Y ₂ O ₃	5,35

Fonte: O Autor (2019).

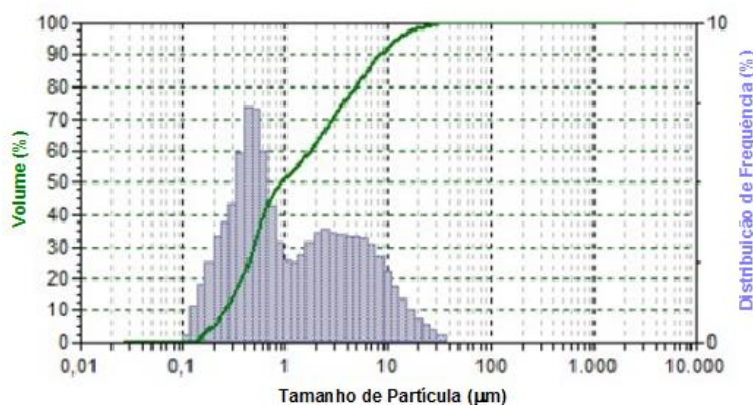
De acordo com a Tabela 10, dentre os óxidos analisados, a titânia foi a que apresentou o menor tamanho de partícula (0,311 μm), enquanto que a zircônia estabilizada com 8% de ítria obteve o maior valor (47,85 μm).

4.1.3 Análise de Tamanho de Partícula (ATP) das Composições Cerâmicas

O efeito da etapa de moagem das composições cerâmicas foi avaliado por ensaio de ATP, e a partir das curvas de distribuição granulométrica obtidas no ensaio, representadas das Figuras 23 a 30, foi extraído o parâmetro D₅₀, correspondente à mediana da distribuição em micrômetros (μm), conforme a Tabela 11.

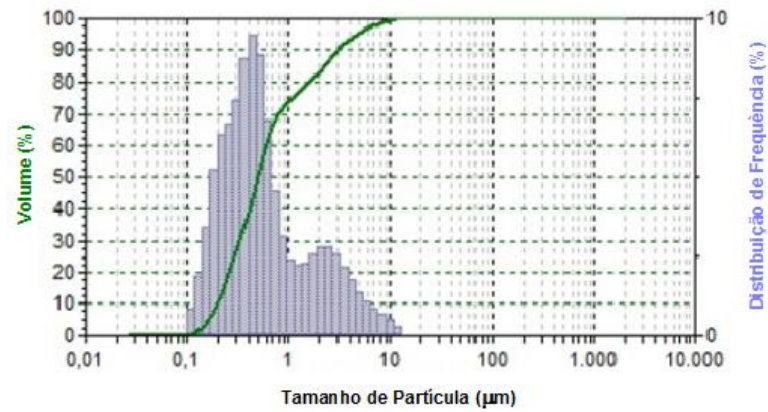
A princípio, observa-se nos gráficos das Figuras 23 a 26, uma distribuição bimodal (bem caracterizada nos gráficos das composições C1 e C2) que tende para uma distribuição log-normal a medida que a concentração de titânia aumenta. Este comportamento também é observado nos gráficos das Figuras 27 a 30, na passagem de C5 para C6 e de C7 para C8.

Figura 23 - Curva de distribuição granulométrica da composição C1.



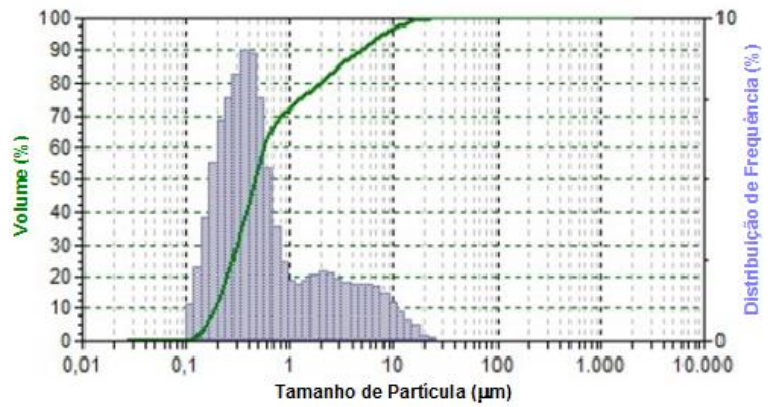
Fonte: O Autor (2019).

Figura 24 - Curva de distribuição granulométrica da composição C2.



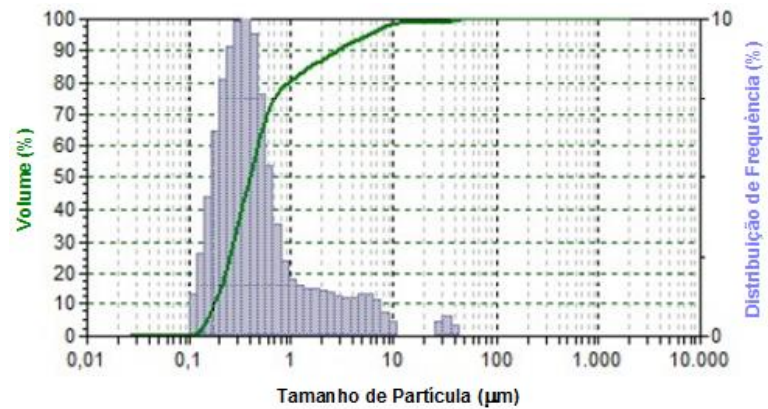
Fonte: O Autor (2019).

Figura 25 - Curva de distribuição granulométrica da composição C3.



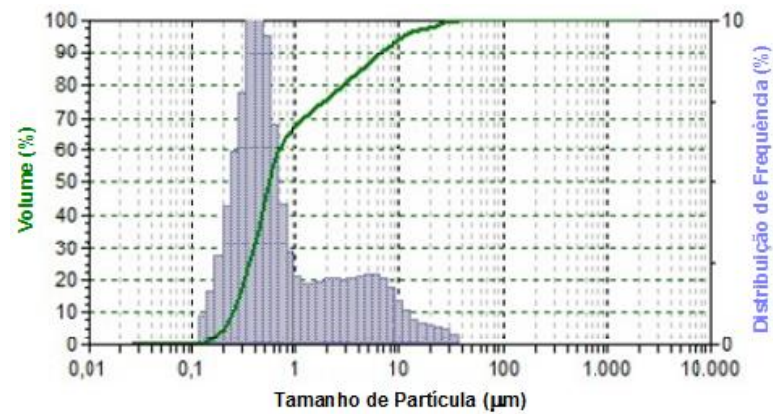
Fonte: O Autor (2019).

Figura 26 - Curva de distribuição granulométrica da composição C4.



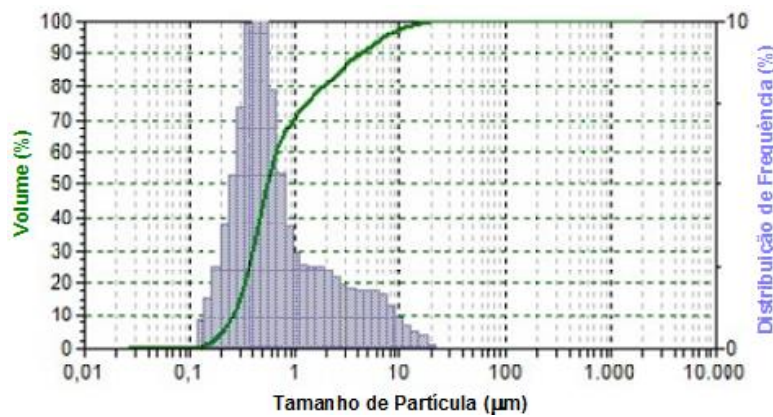
Fonte: O Autor (2019).

Figura 27 - Curva de distribuição granulométrica da composição C5.



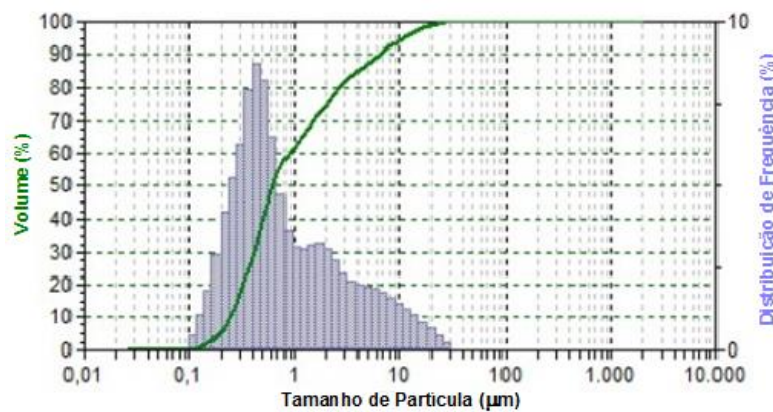
Fonte: O Autor (2019).

Figura 28 - Curva de distribuição granulométrica da composição C6.



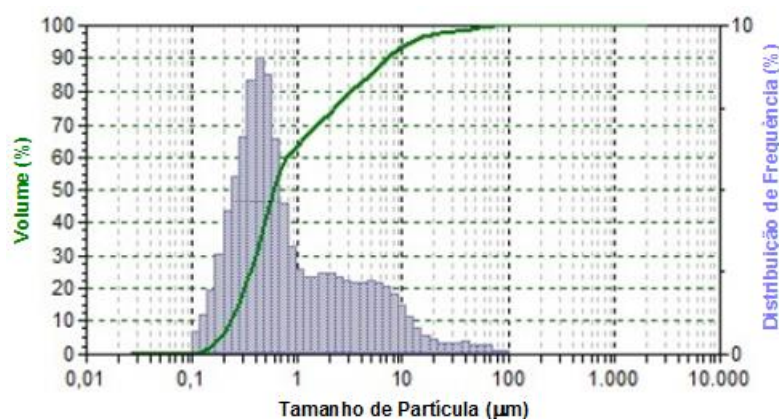
Fonte: O Autor (2019).

Figura 299 - Curva de distribuição granulométrica da composição C7.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 30 - Curva de distribuição granulométrica da composição C8.



Fonte: O Autor (2019).

Tabela 11 - Distribuição granulométrica das composições cerâmicas após a moagem.

Composição cerâmica	D ₅₀ (μm)
C1	0,907
C2	0,485
C3	0,455
C4	0,393
C5	0,538
C6	0,548
C7	0,623
C8	0,589

Fonte: O Autor (2019).

De acordo com os valores de D₅₀ apresentados na Tabela 11, o tamanho de partícula das composições analisadas após a moagem ficou na faixa entre 0,393 a 0,907 μm. Comparando com o maior valor de tamanho de partícula dos óxidos cerâmicos, neste caso o Z8Y que está presente nas quatro primeiras composições, percebe-se uma redução de até 99,18% após a moagem.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

O que se refere à caracterização das cerâmicas sinterizadas será discutido em seguida.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 31 e 32 são apresentados os espectros de difração de raios x dos compósitos cerâmicos sinterizados a 1350 °C durante 6 horas. Os espectros foram indexados a partir dos difratogramas dos óxidos cerâmicos, e neles é possível identificar os picos de difração característicos das matérias primas empregadas.

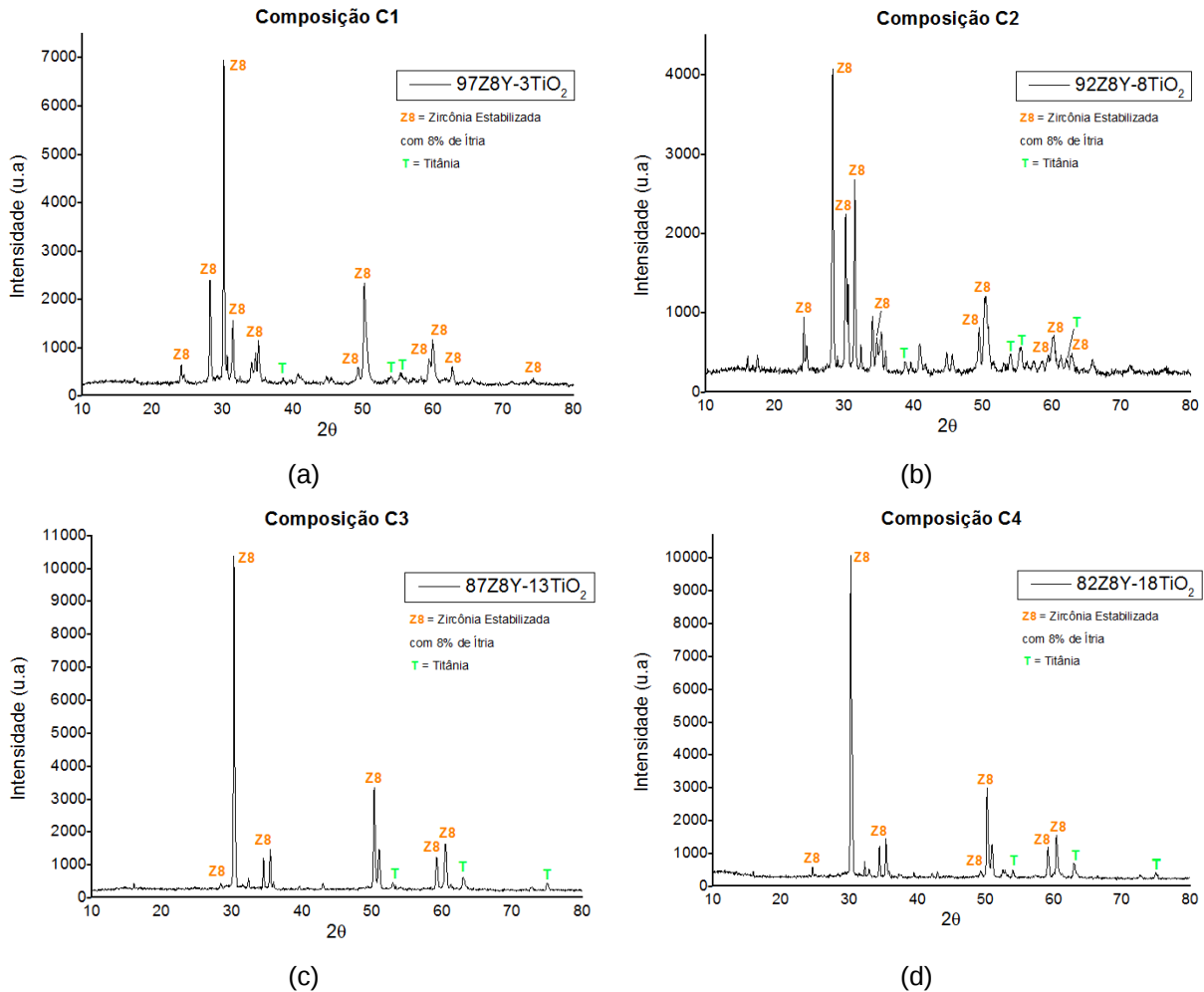
Na Figura 31(a), o espectro de C1 (97Z8Y-3TiO₂) indica que não houve formação adicional de fases, já que todos os picos indexados são picos característicos de um dos seus constituintes. O pico de maior intensidade em $2\theta = 30,2^\circ$ indica a presença do plano (101), característico da fase tetragonal da zircônia.

Na Figura 31(b), o difratograma do compósito C2 (92Z8Y-8TiO₂) se mostra bastante perturbado e apresenta o surgimento de novos picos que não estavam presentes no difratograma do compósito C1, indicando a formação de uma possível fase adicional. Há um aumento na intensidade dos picos em $2\theta = 28,2^\circ$ e $31,5^\circ$ correspondentes aos planos da fase monoclinica da zircônia ($\bar{1}11$) e (111), respectivamente. O plano da fase tetragonal da zircônia (101) em $2\theta = 30,2^\circ$ teve a sua intensidade diminuída, indicando uma possível ocorrência de uma transformação $t \rightarrow m$.

Nas Figuras 31(c) e 31(d), percebe-se a semelhança entre os gráficos das composições C3 e C4 (respectivamente, com 13 e 18% de TiO₂), existindo pequenas variações nas intensidades dos picos em decorrência da variação do teor de cada elemento. Em ambos os espectros, destaca-se o pico de maior intensidade referente ao plano (101) da fase tetragonal da zircônia em $2\theta = 30,2^\circ$, no qual houve um aumento considerável de sua intensidade em comparação à C2. Entretanto, praticamente desapareceram os picos da fase monoclinica da zircônia em $2\theta = 28,2^\circ$ e $31,5^\circ$ presentes em C1 e C2, indicando que houve transformação da fase monoclinica para a fase tetragonal ($m \rightarrow t$). Além disso, a semelhança entre os

gráficos através da manutenção das fases indica que ocorreu estabilização da zircônia.

Figura 31 - Difratomogramas de raios x das composições sinterizadas do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia



Fonte: O Autor (2019).

(a) C1: $97Z8Y-3TiO_2$, (b) C2: $92Z8Y-8TiO_2$, (c) C3: $87Z8Y-13TiO_2$ e (d) C4: $82Z8Y-18TiO_2$.

Os difratogramas dos compósitos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia se comportam de forma semelhante aos espectros do grupo anterior que possui zircônia estabilizada com 8% de ítria (C1, C2, C3 e C4).

Na Figura 32(a), o espectro de C5 ($87ZrO_2-10Y_2O_3-3TiO_2$) indica que não houve formação adicional de fases, já que todos os picos indexados são picos característicos de um dos seus constituintes. A fase predominante é a monoclinica, porém o pico de maior intensidade corresponde ao plano (101) da fase tetragonal da zircônia em $2\theta = 30,2^\circ$.

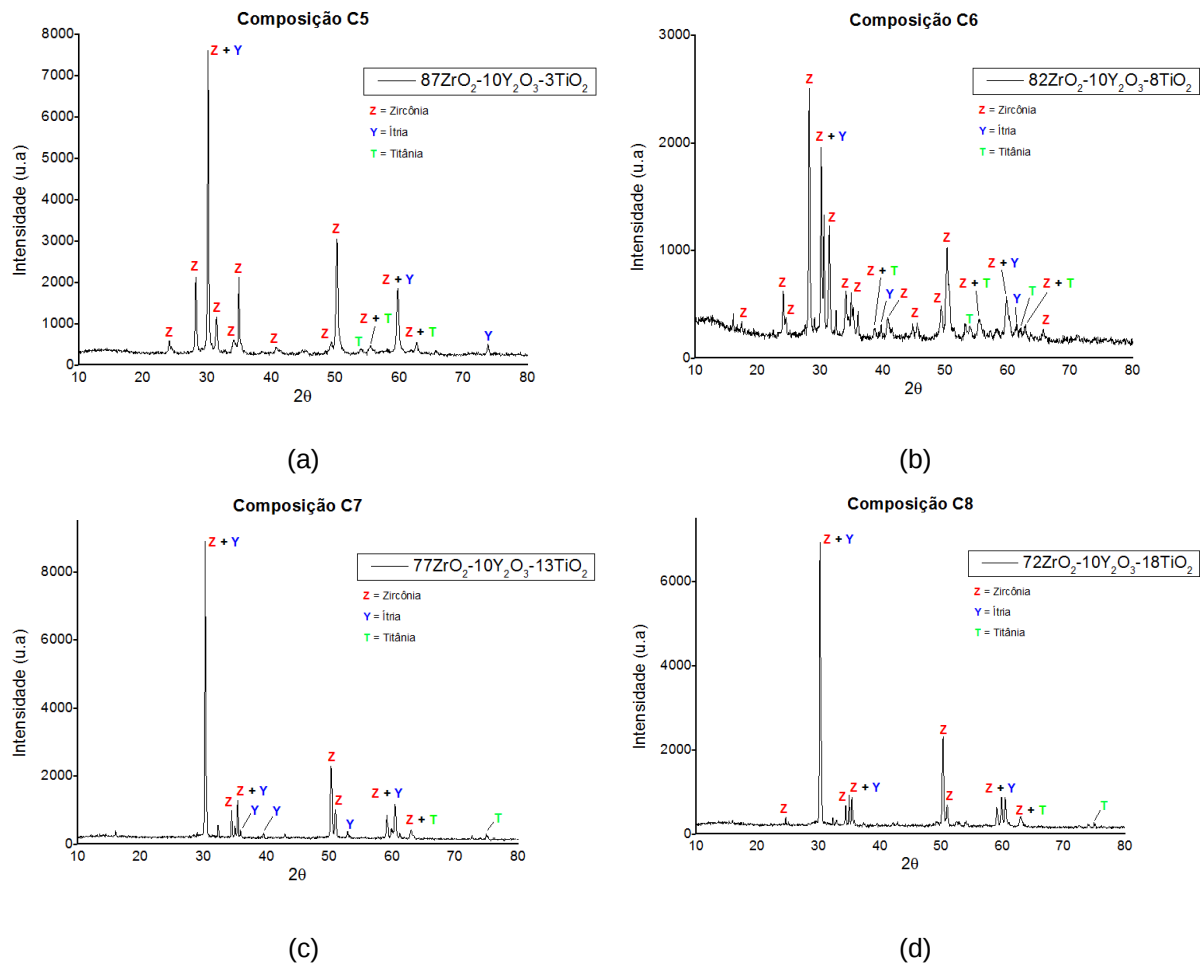
Na Figura 32(b), assim como ocorre em C2, o difratograma do compósito C6 ($82ZrO_2-10Y_2O_3-8TiO_2$) encontra-se bastante perturbado e apresenta o surgimento

de novos picos que não estavam presentes no difratograma do compósito C5, indicando a formação de uma possível fase adicional. Há predomínio da fase monoclinica, sobretudo o pico de maior intensidade correspondente ao plano ($\bar{1}11$) da fase monoclinica da zircônia em $2\theta = 28,2^\circ$, que teve a intensidade aumentada em relação a C5, comportamento também observado para o pico do plano (111) da fase monoclinica da zircônia em $2\theta = 31,5^\circ$. Já o plano (101) da fase tetragonal da zircônia em $2\theta = 30,2^\circ$, teve a sua intensidade diminuída, indicando que ocorreu transformação $t \rightarrow m$.

Nas Figuras 32(c) e 32(d), percebe-se a semelhança entre os gráficos das composições C7 e C8 (respectivamente, com 13 e 18% de TiO_2), havendo redução na intensidade dos picos de zircônia (ZrO_2) e ítria (Y_2O_3), como é esperado devido ao aumento do teor de titânia (TiO_2).

Em ambos os espectros de C7 e C8, destaca-se o pico de maior intensidade referente ao plano (101) da fase tetragonal da zircônia em $2\theta = 30,2^\circ$, no qual houve um aumento considerável de sua intensidade em comparação à C6. Entretanto, praticamente desapareceram os picos da fase monoclinica da zircônia em $2\theta = 28,2^\circ$ e $31,5^\circ$ presentes em C5 e C6, indicando que houve transformação de fase $m \rightarrow t$. Além disso, a semelhança entre os gráficos através da manutenção das fases indica que ocorreu estabilização da zircônia.

Figura 32 - Difratomogramas de raios x das composições sinterizadas do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia.



Fonte: O Autor (2019).

(a) C5: 87ZrO₂-10Y₂O₃-3TiO₂, (b) C6: 82ZrO₂-10Y₂O₃-8TiO₂, (c) C7: 77ZrO₂-10Y₂O₃-13TiO₂ e (d) C8: 72ZrO₂-10Y₂O₃-18TiO₂.

4.2.2 Densidade

Os corpos de provas das composições sinterizadas possuem formato regular semelhante a um cilindro, cujas medidas foram obtidas com o auxílio de um paquímetro. Devido à forma regular, os valores de densidades foram calculados usando a densidade geométrica, ou seja, densidade é igual a massa dividida pelo volume do corpo de prova. As medidas de massa foram obtidas utilizando uma balança analítica de alta precisão (0,0001 g), mostrada na Figura 11.

Os resultados encontrados estão expostos na Tabela 12, onde a porcentagem de densificação foi calculada em relação à densidade teórica da matriz dos compósitos, o óxido de zircônio, com 5,68 g/cm³.

Tabela 12 - Resultado da densidade absoluta dos compósitos.

Amostra	Densidade (g/cm³)	% Densificação
C1	4,16	73,29
C2	4,26	74,97
C3	4,05	71,25
C4	3,79	66,75
C5	4,69	82,59
C6	4,40	77,48
C7	4,36	76,74
C8	4,66	82,06

Fonte: O Autor (2019).

Os resultados indicam que os compósitos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia (C5 a C8) apresentaram melhores densificações, em média 79,72%, quando comparados aos compósitos do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia (C1 a C4), onde a média foi de 71,57%. Isso mostra que o aumento no teor de ítria gerou uma maior densificação das amostras, como esperado segundo a literatura (SOUSA, 2018; BARACHO, 2018).

Ao comparar a média de densificação do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia com a média encontrada em literatura (SOUSA, 2018) para grupo com os mesmos óxidos constituintes e composições semelhantes sinterizadas durante 24 horas, percebe-se que o resultado aqui obtido é menor. Diante disso, pode-se concluir que o curto tempo de sinterização (6 horas) influenciou nos resultados da densificação, indicando que é necessário maior tempo de sinterização para obter melhores resultados.

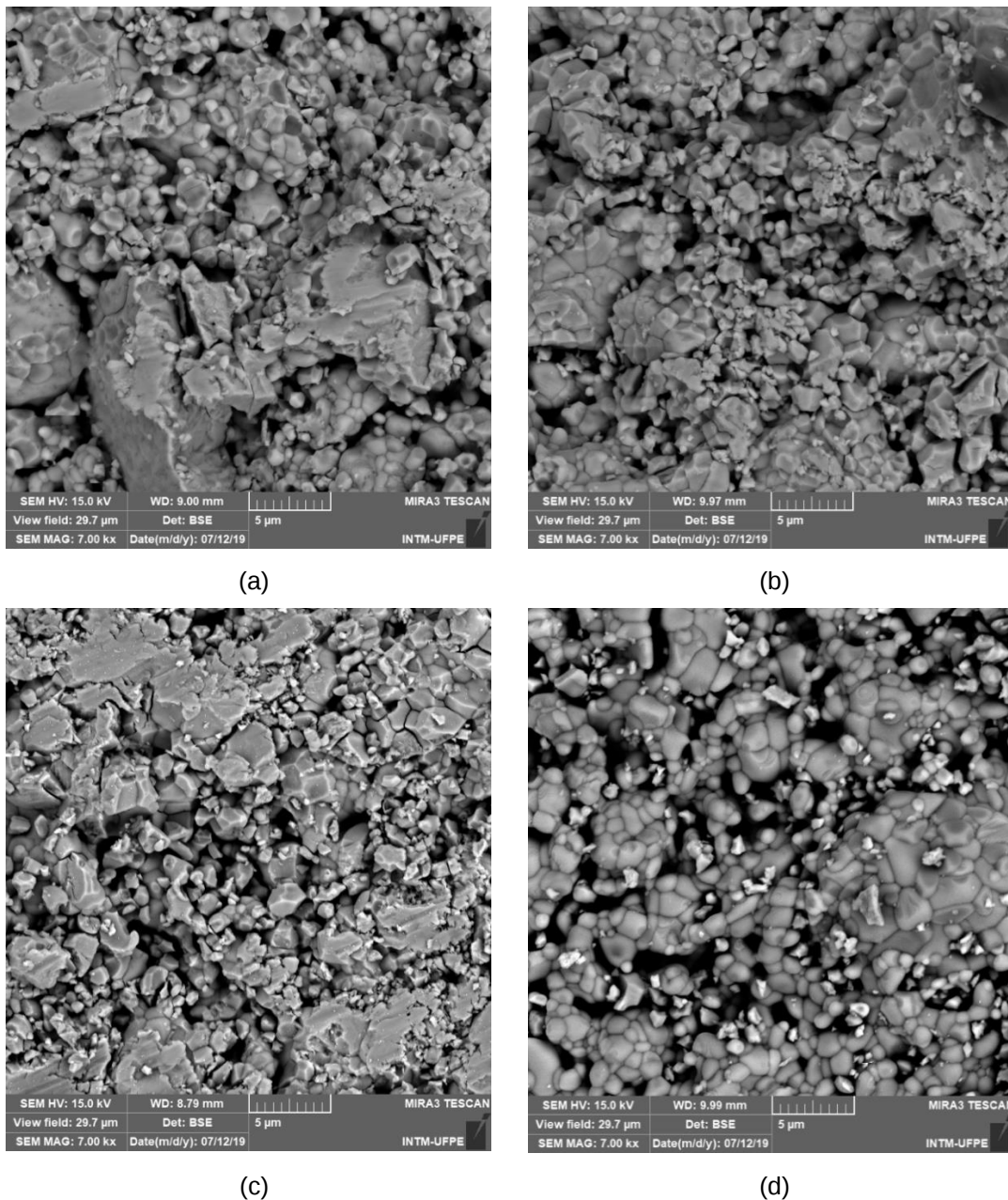
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 33, é exibida as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos cerâmicos do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia nas 4 composições (C1, C2, C3 e C4).

Em 33(a) e 33(b), observa-se grãos de tamanhos grandes, que estão associados à zircônia estabilizada com 8% de ítria (Z8Y). A titânia aparece em tons mais claros e grãos menores, e estão em menor quantidade. Em 33(c) e 33(d) já se

percebe um aumento na presença da titânia (em tons claros) rodeada pela zircônia (Z8Y), que aparece em grãos mais empescoçados devido a um maior teor de titânia. Também é perceptível entre as imagens, o aumento do tamanho dos grãos, proporcionado pelo aumento do teor de TiO_2 . Em ambas as imagens são possíveis identificar a grande quantidade de poros, principalmente em 33(d) (compósito C4), que apresentou a menor densificação no ensaio de densidade.

Figura 33 - Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia, sinterizados a 1350 °C durante 6 horas, magnificação de 7000x.



Fonte: O Autor (2019).

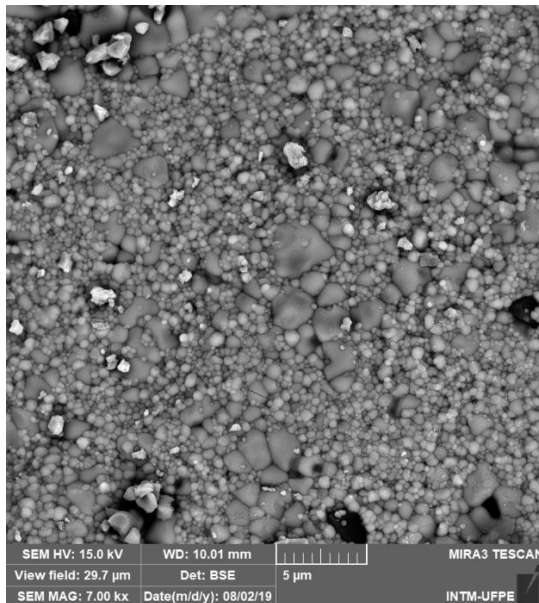
(a) C1: 97Z8Y-3TiO₂, (b) C2: 92Z8Y-8TiO₂, (c) C3: 87Z8Y-13TiO₂ e (d) C4: 82Z8Y-18TiO₂.

Na Figura 34, é exibida as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos cerâmicos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia nas 4 composições (C5, C6, C7 e C8).

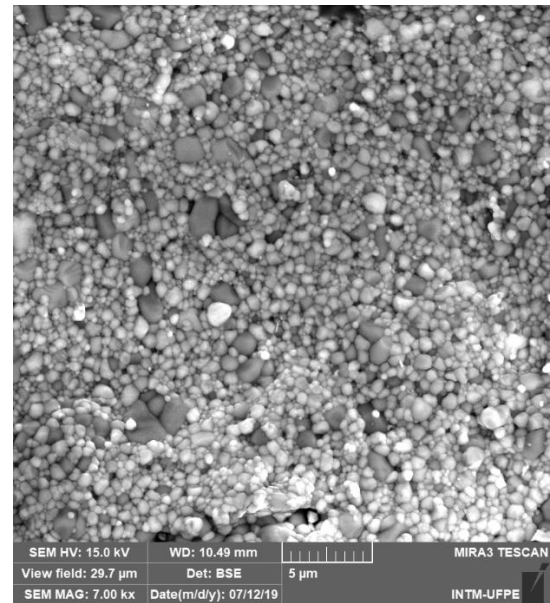
Nas imagens, percebe-se que há uma distribuição homogênea dos grãos, aliada a uma boa compactação (que confirmam os resultados de densidade), sinalizando que o processo de sinterização foi eficiente. É possível visualizar os componentes do compósito (a zircônia, em grãos maiores e escuros, e a titânia, em grãos com tons claros). Nota-se que ocorreu aumento e aglomeração de grãos a medida que o teor de titânia cresce, que fica bem claro quando se compara as composições C5 e C7, Figuras 34(a) e 34(c), que contêm 3 e 13% de titânia, respectivamente. Em 37(b) é bem visível os contrastes mais claros, que indicam tratar-se da titânia aglomerada.

O compósito C5 (Figura 34(a)), que possui o menor percentual de titânia (3%), apresentou uma microestrutura com grãos mais refinados em relação às outras composições do grupo, revelando que a ítria atuou como agente de refinamento do grão inibindo o crescimento proporcionado pela titânia, sendo o compósito com maior densificação (82,59%) ao lado do compósito C8 (densificação de 82,06%), cujos grãos estão bem compactados (Figura 34(d)), comprovando que o aumento no teor de titânia, que apesar de favorecer o aumento dos grãos, também gera resultados com boa densificação. Nas imagens, é nítido a presença de poros, que são defeitos esperados por serem inerentes ao processamento das cerâmicas.

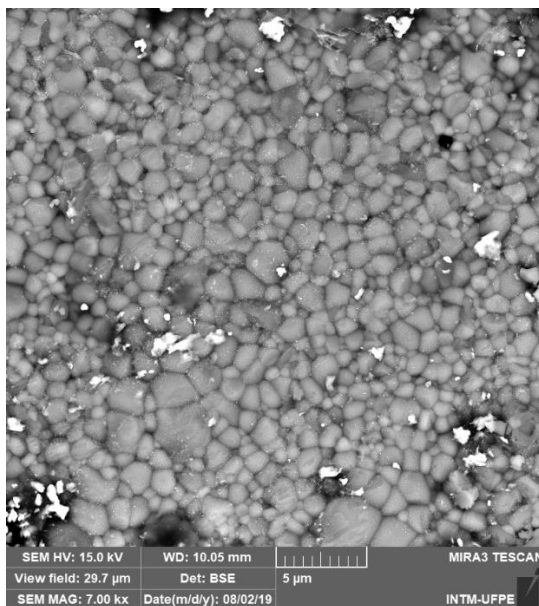
Figura 34 - Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia, sinterizados a 1350 °C durante 6 horas, magnificação de 7000x.



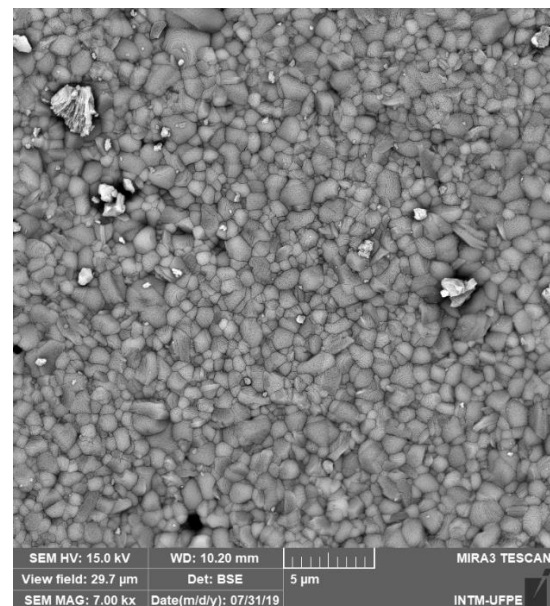
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: O Autor (2019).

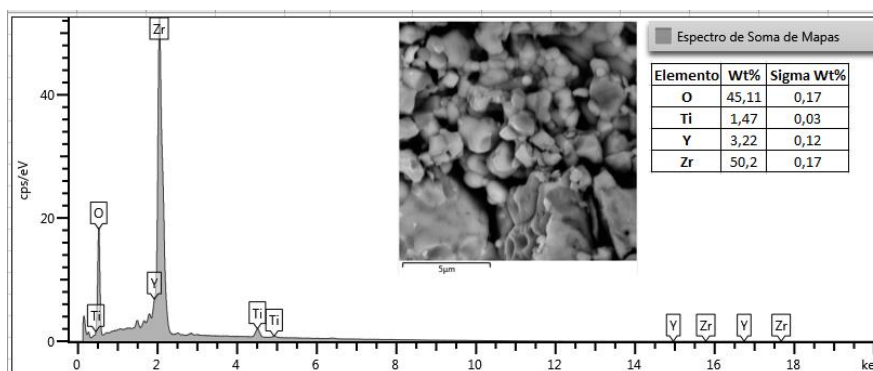
(a) C5: $87\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}3\text{TiO}_2$, (b) C6: $82\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}8\text{TiO}_2$, (c) C7: $77\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}13\text{TiO}_2$ e (d) C8: $72\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}18\text{TiO}_2$.

4.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As Figuras 35 a 42 apresentam os espectros de EDS obtidos para cada compósito. Através dessa técnica é possível realizar uma análise química das composições sinterizadas. Dessa forma, consegue-se identificar os elementos químicos presentes em cada uma das fases distintas do compósito formadas pelos óxidos constituintes, e assim verificar se houve contaminação durante o processamento do compósito.

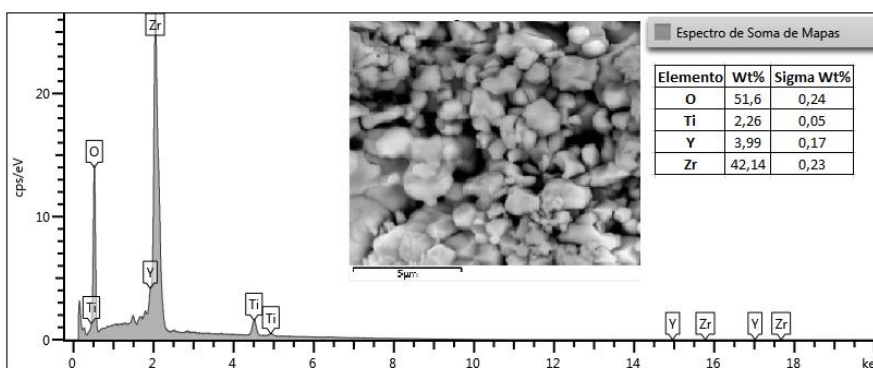
Os resultados mostram a presença dos elementos constituintes dos compósitos, como já esperados: oxigênio (O), zircônio (Zr), ítrio (Y) e titânio (Ti), indicando que não houve contaminação de outros elementos durante o processamento. Nota-se uma grande quantidade de Zr e O entre todos os compósitos, seguido por Y e em menor quantidade o Ti para C1 a C5, e o inverso em C6 a C8 (ou seja, a quantidade de Ti é superior a de Y).

Figura 355 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C1.



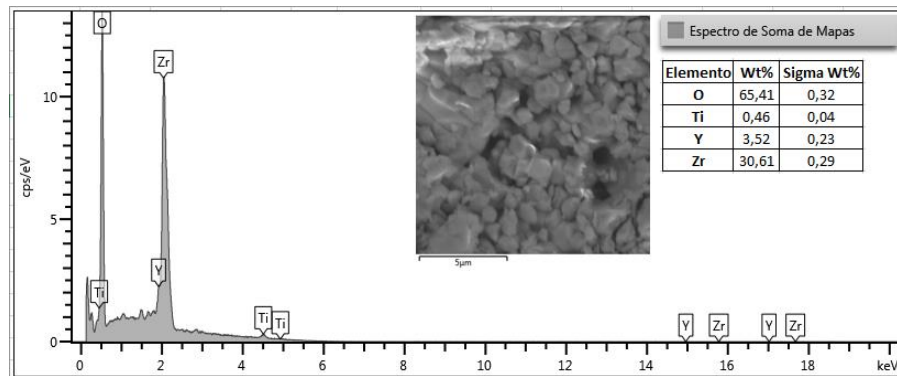
Fonte: O Autor (2019).

Figura 36 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C2.



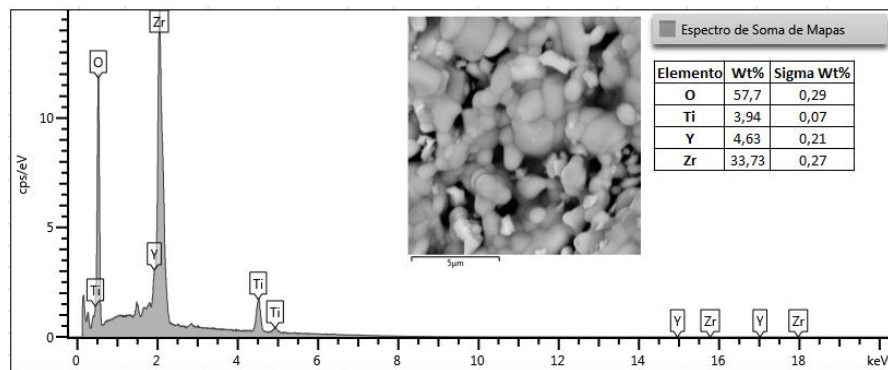
Fonte: O Autor (2019).

Figura 37 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C3.



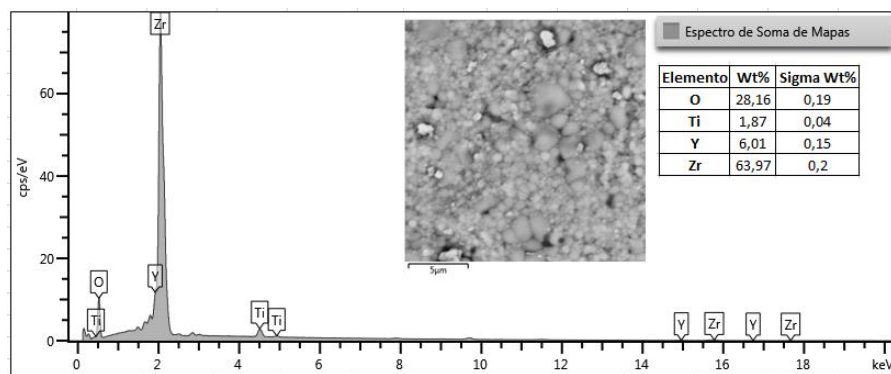
Fonte: O Autor (2019).

Figura 38 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C4.



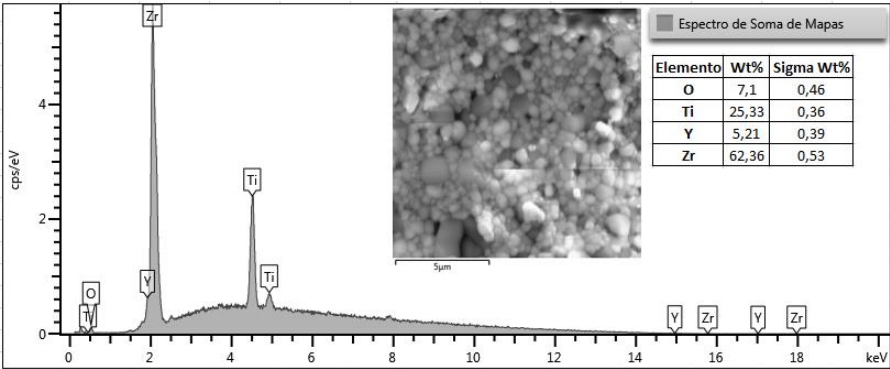
Fonte: O Autor (2019).

Figura 39 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C5.



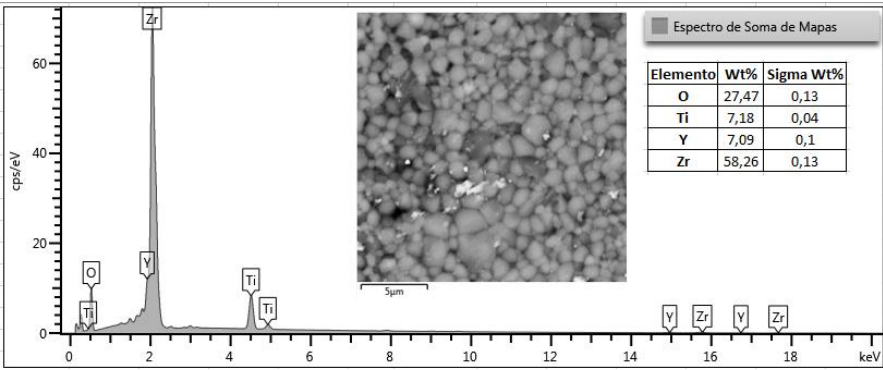
Fonte: O Autor (2019).

Figura 40 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C6.



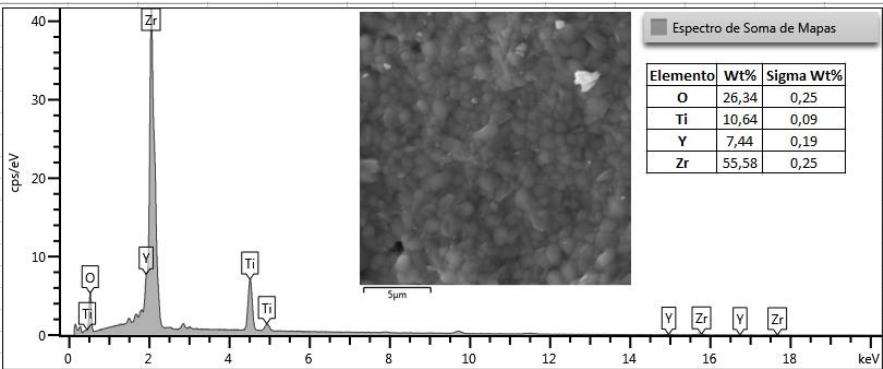
Fonte: O Autor (2019).

Figura 41 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C7.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 42 - Espectrograma obtido por EDS para o compósito C8.



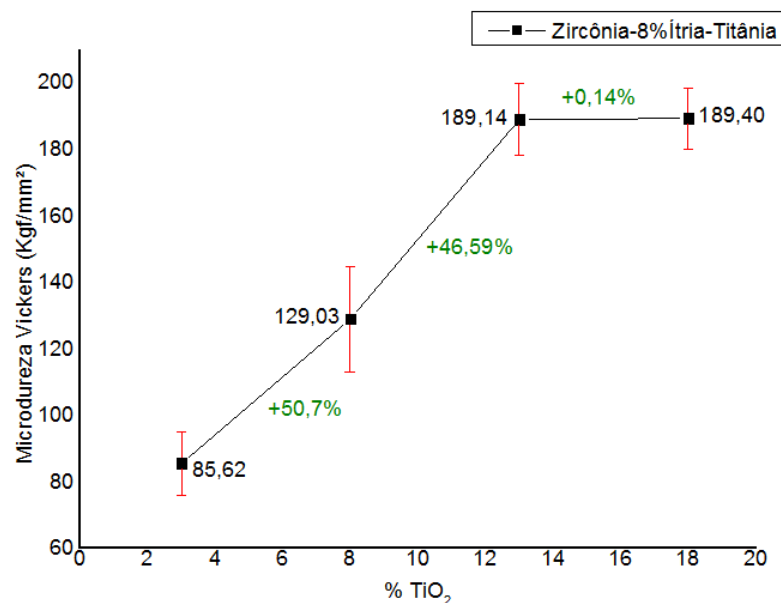
Fonte: O Autor (2019).

4.2.5 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers tiveram o objetivo de avaliar a influência da variação do teor de TiO_2 e Y_2O_3 no perfil de microdureza das composições estudadas.

Os resultados de microdureza Vickers para os compósitos do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia (C1, C2, C3 e C4) estão exibidos no gráfico da Figura 43. Percebe-se que a microdureza cresce progressivamente até o compósito C4, a medida que o teor de titânia aumenta. O compósito com 18% em massa de TiO_2 (C4) apresentou maior dureza, com 189,4 HV e desvio padrão de 9,06, enquanto o compósito com 3% em massa de TiO_2 (C1) exibiu o menor valor com 85,62 HV e desvio padrão de 9,44. Observa-se também que o maior incremento de dureza (50,7%) ocorreu de 3 para 8% em massa de TiO_2 (ou seja, de C1 para C2), e o menor incremento (0,14%) ocorreu de 13 para 18% em massa de TiO_2 (ou seja, de C3 para C4). Este comportamento indica que em sistemas contendo zircônia estabilizada com 8% em massa de ítria, o acréscimo em até 13% em massa de titânia (onde ocorreu o início da estabilização da zircônia após uma mudança de fase $m \rightarrow t$) acarreta em um aumento considerável da dureza, sendo que para acréscimos de titânia acima desse valor de referência o aumento de dureza é bem pequeno.

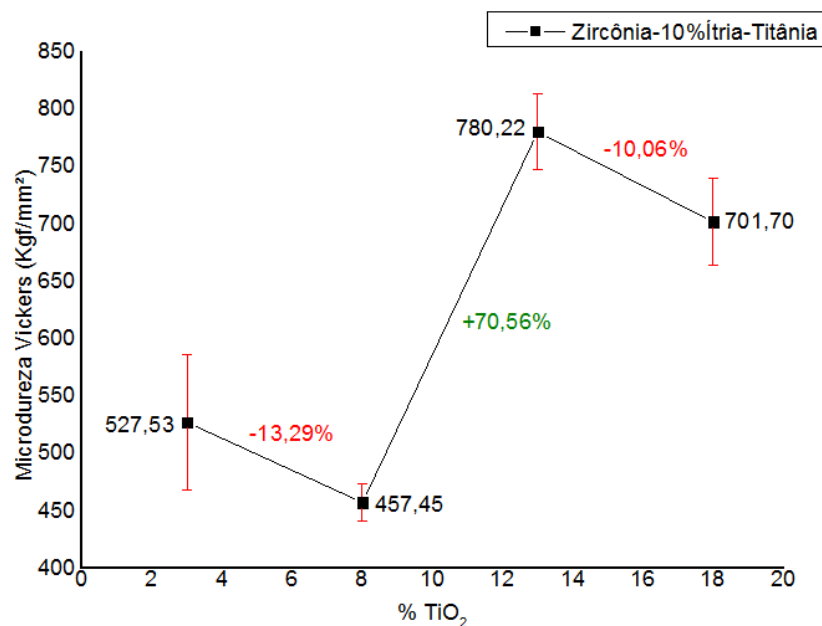
Figura 43 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers nos compósitos do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia sinterizados a 1350 °C por 6 horas.



Fonte: O Autor (2019).

Os resultados de microdureza Vickers para os compósitos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia (C5, C6, C7 e C8) estão exibidos no gráfico da Figura 44. O compósito com 13% em massa de TiO_2 (C7) apresentou maior dureza, com 780,22 HV e desvio padrão de 33,16, enquanto o compósito com 8% em massa de TiO_2 (C6) exibiu o menor valor com 457,45 HV e desvio padrão de 16,15. Observa-se que a dureza diminui em 13,29% de C5 para C6, quando houve o acréscimo de 3 para 8% em massa de TiO_2 , e em 10,06% de C7 para C8, após o aumento de 13 para 18% em massa de TiO_2 . Entretanto, com o aumento de 8 para 13% em massa de TiO_2 (ou seja, de C6 para C7), houve um elevado incremento de dureza, de aproximadamente 70,56%, que pode ser explicado devido à mudança de fase $m \rightarrow t$ observada no ensaio de DRX.

Figura 44 - Resultado do ensaio de microdureza Vickers nos compósitos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia sinterizados a 1350 °C por 6 horas.

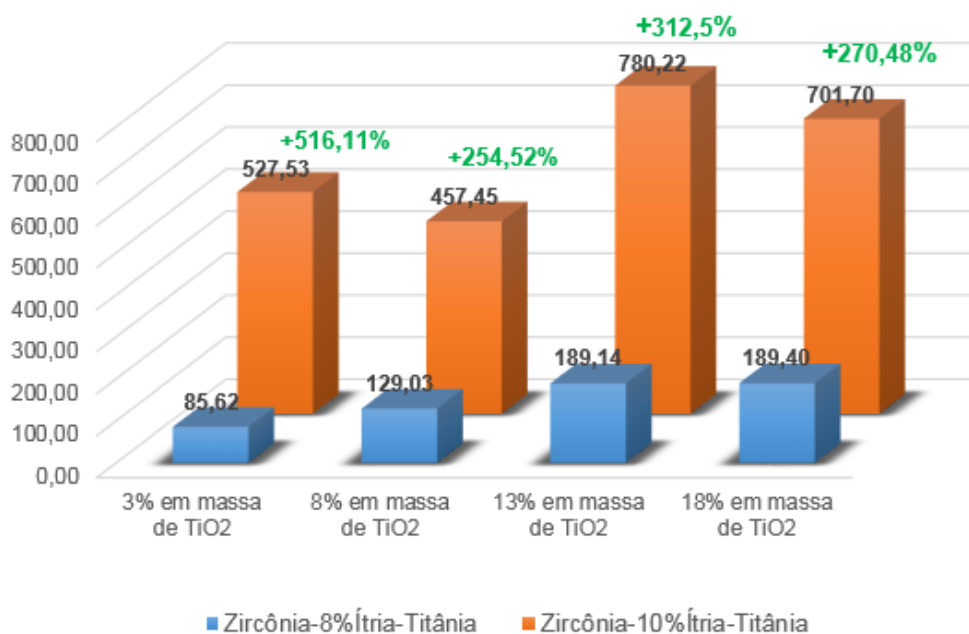


Fonte: O Autor (2019).

A Figura 45 traz uma comparação entre as microdurezas medidas nos compósitos dos grupos Zircônia-8%Ítria-Titânia (C1, C2, C3 e C4) e Zircônia-10%Ítria-Titânia (C5, C6, C7 e C8). Entende-se que com o aumento da porcentagem em massa de ítria há um crescimento apreciativo na dureza em todas as composições onde o teor de titânia é mantido. Os incrementos de dureza observados são superiores a 250%, sendo que a maior apreciação (516,11%) ocorre entre os compósitos com 3% em massa de TiO_2 (ou seja, de C1 para C5). O

considerável incremento de dureza apresentado a partir do aumento da porcentagem de ítria já poderia ser esperado, visto que foi observado nos compósitos com 10% de ítria uma melhor homogeneidade em distribuição e tamanho de partículas e uma maior compactação, através dos resultados de MEV e densidade. A ítria atuou como agente favorecedor da sinterização promovendo o aumento de dureza.

Figura 45 - Comparação das microdurezas (eixo vertical) dos grupos Zircônia-8%Ítria-Titânia e Zircônia-10%Ítria-Titânia, ambos sinterizados a 1350 °C por 6 horas.



Fonte: O Autor (2019).

5 CONCLUSÕES

- Neste trabalho, compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ foram produzidos com sucesso, por processo termomecânico. Após a sinterização, a estrutura cristalina dos compósitos foi caracterizada por difração de raios x que mostrou a formação das fases correspondentes aos óxidos precursores.
- O ensaio de DRX mostrou que a estabilização da zircônia foi alcançada para os compósitos com 13 e 18% de TiO_2 (ou seja, C3, C4, C7 e C8), indicando que o aumento no teor de titânia favoreceu para a estabilização das fases da zircônia.
- O ensaio de densidade, onde os resultados foram calculados por densidade geométrica, apontou que os compósitos pertencentes ao grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia (C1 ao C4) apresentaram menores valores de densificação, em média 71,57%, enquanto que os compósitos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia se mostraram mais densos, com densificação média de 79,72%, indicando que a maior adição de ítria favoreceu para uma melhor densificação.
- A microscopia eletrônica de varredura mostrou melhor homogeneidade em distribuição e tamanho de partículas para os compósitos com 10% de Y_2O_3 .
- O aumento no teor de TiO_2 nas composições estudadas provocou um aumento no tamanho dos grãos e a formação de grãos aglomerados.
- O maior teor de Y_2O_3 atuou como um agente de refinamento do grão, como observado na microestrutura do compósito C5, com maior percentual de Y_2O_3 (10%) e menor percentual de TiO_2 (3%).
- O EDS detectou a presença apenas dos elementos Zr, Ti, Y e O, sem a presença de elementos de impureza.
- A microdureza Vickers dos compósitos do grupo Zircônia-8%Ítria-Titânia cresceu consideravelmente com o aumento de TiO_2 até um teor de 13% na composição (C3), e após esse valor praticamente estabilizou-se, já que foi verificado um incremento de apenas 0,14% de C3 para C4.
- Os compósitos do grupo Zircônia-10%Ítria-Titânia apresentaram valores superiores de microdureza Vickers em comparação ao outro grupo, indicando que a ítria favoreceu para o aumento de dureza.

- O compósito com 13% de TiO_2 e 10% de Y_2O_3 obteve o melhor resultado de microdureza Vickers, indicando que este é um potencial candidato para uma possível aplicabilidade no revestimento do sistema de exaustão de turbina do setor aeroespacial entre aqueles que foram analisados por todas as técnicas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento de sinterização em temperaturas superiores a 1400 °C.
- Realizar ensaio de flexão, ensaio de compressão e ensaio de tenacidade à fratura dos compósitos cerâmicos com aditivos de óxidos de terra rara.
- Aplicar revestimento nas matrizes metálicas de chapas de liga de titânio e alumínio (usadas na fabricação de sistemas de exaustão na indústria aeroespacial) em escala laboratorial, utilizando os compósitos cerâmicos, por meio de revestimentos depositados a plasma.
- Realizar ensaios termomecânicos de peças revestidas pelos compósitos cerâmicos.

REFERÊNCIAS

ALLEN, T. **Particle size measurement**. 5. ed. London: Chapman and Hall, 1997. v.1.

BARACHO, L. T. A. **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**. 2018.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

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**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

BECHER, P. F. Microstructural design of toughened ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n. 2, p. 255-264, 1991.

BENEDUZZI, A. H. **Procedimentos de coleta de óleo para análise preditiva de turbinas a gás**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da termodinâmica**. 8. ed. São Paulo: Blucher, 2013.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma Introdução**. 7. ed. São Paulo: LTC, 2007.

CÉSAR, J.; PAOLI, M. A.; ANDRADE, J. C. A determinação da densidade de sólidos e líquidos. **Chemkeys - Liberdade Para Aprender**, n. 7, p.1-8, 2004.

CHRISTIAN, W.; THAYS, M.; RALF, K. Processing of oxide/oxide composites for gas turbine applications based on braiding technique (oxitex (tm)). *In*: MECHANICAL BEHAVIOR AND PERFORMANCE OF CERAMICS AND COMPOSITES SYMPOSIUM; INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES (ICACC), 35., 2011, Daytona Beach, FL. **Proceedings** [...]. Daytona Beach, FL: Ceramic Engineering and Science, 2011.

DIAZ, P.; EDIRISINGHE, M. J.; RALPH, B. Microstructural changes and phase transformations in a plasma-sprayed zirconia-yttria-titania thermal. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, n. 3, p. 284-290, 1996.

DOMINGUES, R. O. **Estudo de estabilidade da cerâmica $Ca_2Al_2ZrO_{5,5}$ em petróleo cru e produção de substrato para fabricação de sensores de temperatura para poços de petróleo**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

EVANS, A. G. Perspective on the development of high toughness ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 2, p 187-192, 1990.

FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E.; TALMY, I. G.; ZAYKOSKI, J. A. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, n. 5, p. 1347-1364, 2007.

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

FERREIRA, R. A. S. **Conformação plástica**: fundamentos metalúrgicos e mecânicos. 2. ed. Recife: Universitária da UFPE, 2006.

SILVA FILHO, R. B. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GOMES, N. L. **Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

HILDEBRAND, H. Refractive index considerations in light scattering particle size measurements in advances in process control measurements for the ceramic industry. **American Ceramic Society**, p. 379, 1999.

HOSFORD, W. F. **Mechanical behavior of materials**. 2. ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S. J.; LUM, L. H.; GOETZEL, G. C. Particle size characterization. **NIST Recommended Practice guide**, v. 960, 2001.

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

KURANAGA, C.; RIBEIRO, F. S. A.; FIGUEIROA, M. Estudo da sinterização da zircônia dopada com óxidos de terras raras a 5 GPa de pressão. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 163-167, 2005.

LOPES, N. **Turbinas a gás**. Apostila do curso equipamentos rotativos, 2011.

MAGO, S. *et al.* Preparation of YZT a mixed conductor by microwave processing: a different mechanism in the solid state thermochemical reaction. **Materials Chemistry And Physics**, v. 216, p. 372-379, 2018.

MECHAM, M. Out of the Lab. **Aviation Week & Space Tech.**, v. 174, n. 27, p. 13, 2012.

MENESES, R. A. M. **Efeito da adição de óxidos de terras raras na condutividade iônica de cerâmicas a base de ZrO₂: 3 mol Y₂O₃ para aplicações em sensores de oxigênio.** 2010. Dissertação (Mestrado em Sistemas Mecatrônicos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

MINEIRO, S. L.; MARQUES, R. B. Síntese de pós cerâmicos de óxido de zircônio pelo método de precipitação via ultrassonificação. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia, SP. **Anais [...]**. Águas de Lindóia, SP: CBC, 2016.

MORAES, M. C. C. S. B. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias.** 2004. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

NETTLESHIP, I.; STEVENS, R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP). **International Journal of High Technology Ceramics**, v. 3, n. 1, p. 1-32, 1987.

OHRING, M. **Engineering Materials Science.** London: Academic Press, 1992.

OPEKA, M. M.; TALMY, I. G.; ZAYKOSKI, J. A. Oxidation-based materials selection for 2000°C+ hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience. **J. Mater. Sci.**, v. 39, n. 19, p. 5887-5904, 2004.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades.** Curitiba: Hemus, 2000.

PEREIRA, L. X.; BENEGRÁ, M. Revestimentos alternativos para palhetas de turbinas resistentes a oxidação. *In*: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 5., 2011, Curitiba. Publicado no **12º Caderno de Iniciação Científica**. Curitiba: Associação Franciscana de Ensino Senhor Bom Jesus, 2011.

PONGWAN, P. *et al.* Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of Fe-doped TiO₂ nanoparticles. **Engineering Journal**, v. 16, n. 3, p.143-152, 2012.

PYDA, W. *et al.* A study on preparation of tetragonal zirconia polycrystals (TZP) in the TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂ system. **Ceramics International**, v. 18, n. 5, p. 321-326, 1992.

QUEIROZ, M.; MATIAS, R. **Básico de turbinas a gás.** Rio de Janeiro: Petrobrás, 2003.

REED, J. S.; LEJUS, A. M. Affect of grinding and polishing on near-surface phase transformations in zirconia. **Materials Research Bulletin**, v. 12, n. 10, p.949-954, 1977.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. A. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.

ROCHA, C. D. **Estudo do processamento da alumina visando aplicação em geometria hemisférica**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

SANTOS, S. C.; MELLO-CASTANHO, S. R. H. Caracterização físico-química de pós de óxido de ítrio. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Ipojuca, PE. **Anais** [...]. Ipojuca, PE: CBECiMat, 2008.

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. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SEEBER, A. **Estudo da sinterização de titânio puro em descarga elétrica luminescente em regime anormal**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

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

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

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. Lisboa: Mc Graw-Hill, 1998.

SOARES, R. F. **Estudo do desempenho de turbinas a gás industriais para geração de eletricidade a partir de gás natural**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

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

SOUSA, A. G. **Desenvolvimento e fabricação de revestimento inerte baseado em compósito cerâmico zircônia-titânia-ítria para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru.** 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

SOUZA, S. A. **Ensaaios mecânicos de materiais metálicos:** fundamentos teóricos e práticos. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1982.

STEVENS, R. Ziconia and zirconia ceramics. **Magnesium Electron Publication**, p. 5-51, 1986.

STEYER, T. E. Shaping the future of ceramics for aerospace applications. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, v. 10, n. 3, p. 389-394, 2013.

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

TONELLO, K. P. S. **Compósitos à base de Al₂O₃, com adições de NbC e de MgO.** 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências/Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciências dos materiais.** São Paulo: Edgard Blucher, 2000.

WANG, X. *et al.* TiO₂ films with oriented anatase {001} facets and their photoelectrochemical behavior as CdS nanoparticle sensitized photoanodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 869-873, 2011.

WEI, C.; GREMILLARD, L. The influence of stresses on ageing kinetics of 3Y- and 4Y- stabilized zirconia. **Journal of The European Ceramic Society**, v. 38, n. 2, p. 753-760, 2018.

WEI, X. *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase TiO₂ nanoparticles. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, p. 1-6, 2013.

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

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

ZHAO, S. K.; XU, C. H. Effects of CeO₂ on the mechanical property and microstructure of 3Y-TZP nanocomposite ceramic die material. **Key Engineering Materials**, v. 42, p. 434-435, 2010.

ZHUIYKOV, S. **Electrochemistry of zirconia gas sensors**. Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group, 2007.