



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

BRUNA DE SOUZA CONSTANTINO

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE REVESTIMENTO CERÂMICO
BASEADO EM ZrO_2 ESTABILIZADA COM MgO E INCORPORAÇÃO DE TiO_2
UTILIZADO COMO BARREIRA TÉRMICA PARA PROTEÇÃO DE PEÇAS DE
SEÇÕES QUENTES DE TURBINAS A GÁS**

Recife

2021

BRUNA DE SOUZA CONSTANTINO

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE REVESTIMENTO CERÂMICO
BASEADO EM ZrO_2 ESTABILIZADA COM MgO E INCORPORAÇÃO DE TiO_2
UTILIZADO COMO BARREIRA TÉRMICA PARA PROTEÇÃO DE PEÇAS DE
SEÇÕES QUENTES DE TURBINAS A GÁS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

- C758d Constantino, Bruna de Souza.
Desenvolvimento e produção de revestimento cerâmico baseado em ZrO₂ estabilizada com MgO e incorporação de TiO₂ utilizado como barreira térmica para proteção de peças de seções quentes de turbinas a gás / Bruna de Souza Constantino. – 2021.
111 f.: il., figs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndices.
1. Engenharia mecânica. 2. Óxido de titânio. 3. Óxido de magnésio. 4. Revestimento para barreira térmica. 5. Tenacidade à fratura. 6. Zircônia tetragonal. I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Título.
- UFPE
- 621 CDD (22. ed.) BCTG/2021-227

BRUNA DE SOUZA CONSTANTINO

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE REVESTIMENTO CERÂMICO
BASEADO EM ZrO_2 ESTABILIZADA COM MgO E INCORPORAÇÃO DE TiO_2
UTILIZADO COMO BARREIRA TÉRMICA PARA PROTEÇÃO DE PEÇAS DE
SEÇÕES QUENTES DE TURBINAS A GÁS**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação

Aprovada em: 13/09/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

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

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

Profa. Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais, Creuza e Edilson, e à minha irmã, Camila, com as expressões da minha gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, por acreditarem na educação como fonte de transformação pessoal e social.

Ao meu pai, Edilson Constantino, em especial, por sua dedicação por nossa família. Seu esforço foi recompensado.

À minha mãe, Creuza Souza, por agir com tanto carinho, dedicação e nobreza, virtudes sem as quais eu seria tão falha.

À minha irmã, Camila Constantino, por sua força inabalável e por acreditar nos nossos sonhos, sempre me empurrando para a frente.

A todas as mulheres que me antecederam – avós, tias e mãe, por me ensinarem sobre coragem.

Ao meu orientador, o Professor Dr. Yogendra Yadava, a quem hoje eu posso chamar de amigo e que há alguns anos abria as primeiras portas para o meu crescimento profissional. Muito obrigada pela confiança e paciência.

A todos os professores que me acompanharam nessa jornada, desde os do ensino básico em Timbaúba até os mais recentes professores no DEMEC.

Ao Professor Dr. Oscar Olímpio, por sempre demonstrar sua bondade e comprometimento com seus alunos.

Ao Professor Dr. Cezar Gonzalez, por sua contribuição na viabilização do projeto de pesquisa.

Ao Professor Dr. Julio César, do Departamento de Engenharia de Minas e ao Professor Dr. Bruno Guedes, da Universidade Federal da Paraíba, por doarem um pouco do seu tempo e conhecimento, facilitando as análises dos índices físicos e da tenacidade à fratura dos materiais, respectivamente.

Aos amigos e técnicos de laboratório, Janaína Cirino, Ivaldo Dantas, Rubens Andrade e Walter Leandro que, muitas vezes, nesses tempos tão difíceis, abriram mão da segurança dos seus lares para ajudarem pessoas que, como eu, buscam contribuir com a ciência brasileira.

A todos os meus colegas de Labceram, com os quais compartilhei inúmeros momentos felizes ao longo desses dez anos, meu verdadeiro obrigado.

Às minhas amigas Amanda Carvalho, Ana Karolyna, Carina Calixto, Elizeth Alves, Isabela Sobral, Mariana Alves e Mariana Machado, por se fazerem presentes

e importantes em tantos momentos. Vocês foram refúgio e lucidez nesses últimos tempos.

Às amigas Bruna Naiane e Rita de Fatima, por dedicarem sempre cuidados, carinho e gentileza, auxiliando na minha caminhada pessoal e profissional.

Aos colegas de profissão Filipe Virgolino e Viviane Pereira por compartilharem os mesmos propósitos e me ajudarem a achar soluções para os desafios encontrados na execução das análises térmicas.

À FACEPE e à CAPES, por financiarem alguns dos meus anos de estudo.

Ao CNPq pela ajuda financeira no projeto.

Assim, finalizo esse ciclo com a certeza de que não há caminho solitário e de que eu não teria chegado até aqui sem o amparo das boas pessoas que Deus tem colocado no meu caminho.

“Todos os dias caio, mas todos os dias me levanto.” (BACELLI, 2008, p. 72).

RESUMO

Neste trabalho, foi desenvolvida, produzida e caracterizada uma cerâmica baseada em zircônia tetragonal com incorporação de titânia para uso como revestimento para barreira térmica em turbinas a gás do setor aeroespacial. Os óxidos cerâmicos foram pesados em balança analítica, nas proporções de 0, 7,5, 15 e 22,5% de titânia, adicionadas à matriz de zircônia monoclinica contendo 24% de magnésia. As formulações foram misturadas e homogeneizadas em processo a seco em moinho de bolas, 200 rpm, durante 24 horas. Os óxidos cerâmicos e as composições foram caracterizados por difração de raios-X e análise granulométrica. A morfologia dos óxidos de partida foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura. As misturas de pós foram prensadas por compactação uniaxial a frio. Os corpos verdes foram sinterizados em forno do tipo mufla utilizando 02 ciclos térmicos distintos - patamares de queima a 1250°C ou 1350°C. As amostras sinterizadas tiveram suas fases identificadas a partir de ensaios de difração de raios-X. Para a quantificação de fases, foram utilizadas as equações de *Garvie* e *Nicholson*, modificadas por *Toraya*. A superfície das cerâmicas foi preparada por metalografia, utilizando lixas de carvão de silício com granulometria de 220-1200 *mesh*, até apresentarem aspecto espelhado. A microestrutura de superfície e de fratura das cerâmicas foi estudada por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Características mecânicas foram avaliadas - a dureza, através de ensaios de microdureza Vickers; comportamento sob fratura, por ensaio de flexão em três pontos e a tenacidade à fratura, pelo método da indentação. Ensaios físicos para determinação da porosidade e densidade, foram conduzidos com base no princípio de Arquimedes. Finalmente, o comportamento térmico das cerâmicas foi examinado por dilatométrica e análise termogravimétrica e térmica diferencial.

Palavras-chave: óxido de titânio; óxido de magnésio; revestimento para barreira térmica; tenacidade à fratura; zircônia tetragonal.

ABSTRACT

In this work, a tetragonal zirconia-based ceramic doped with titania was developed, produced and characterized for use as a thermal barrier coating in gas turbines in the aerospace sector. Ceramic oxides were weighed on an analytical balance, in proportions of 0, 7.5, 15 and 22.5% titania, added to a monoclinic zirconia matrix containing 24% magnesia. The formulations were mixed and homogenized in a dry process in a ball mill, 200 rpm, for 24 hours. Ceramic oxides and the masses were characterized by X-ray diffraction and particle size analysis. The morphology of the starting oxides was investigated using scanning electron microscopy. The powder mixtures were pressed by cold uniaxial compaction. The green bodies were sintered in a muffle furnace using 02 different thermal cycles - sintering at 1250°C or 1350°C. The sintered samples had their phases identified from X-ray diffraction tests. The equations of Garvie and Nicholson, modified by Toraya, were used for the phase quantification. The surface of the ceramics was prepared by metallography, using silicon carbide sandpaper with a 220-1200 mesh particle size, until they present a reflective appearance. The surface and fracture microstructure of ceramics were studied using scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Mechanical characteristics were evaluated - hardness, through Vickers microhardness tests; fracture resistance, by a three-point flexion test and fracture toughness, by the indentation method. Physical tests to determine porosity and density were carried out based on Archimedes' principle. Finally, the thermal behavior of ceramics was examined by dilatometry and thermogravimetric and differential thermal analysis.

Keywords: titanium oxide; magnesium oxide; thermal barrier coating; fracture toughness; tetragonal zirconia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Revestimento típico depositado usando o método APS é composto de duas camadas: (1) substrato, (2) <i>bond coat</i> e (3) <i>top coat</i>	23
Figura 2 –	Conceito de TBC multicamadas com diferentes funções	24
Figura 3 –	Esquematização da microestrutura de revestimentos de barreira térmica depositados por APS e EB-PVD	25
Figura 4 –	Revestimento típico de barreira térmica para componentes rotativos de turbinas	26
Figura 5 –	Representação das estruturas cristalinas da zircônia: (a) monoclínica, (b) tetragonal e (c) cúbica	27
Figura 6 –	Representação esquemática da transformação de fase martensítica na ponta de uma trinca em um corpo de zircônia parcialmente estabilizada	29
Figura 7 –	Diagrama binário de fases ZrO_2 -MgO	31
Figura 8 –	Diagrama de fases do sistema ZrO_2 - TiO_2 a pressão atmosférica, baseado em dados experimentais	34
Figura 9 –	Diagrama de fases MgO- TiO_2	35
Figura 10 –	Diagrama de fase preliminar do sistema ZrO_2 - TiO_2 -MgO	36
Figura 11 –	Isoterma do ZrO_2 - TiO_2 -MgO construída a 1530 K	38
Figura 12 –	Seção transversal de um moinho de bolas mostrando o movimento da mídia conforme o moinho gira em torno de seu eixo	40
Figura 13 –	Difração de luz em partículas grandes e pequenas	42
Figura 14 –	Mudança da forma dos pós na prensagem	43
Figura 15 –	Perfis de pressão em uma peça compactada de pó não granulado	44
Figura 16 –	Mecanismos que podem contribuir para a sinterização de uma massa consolidada de partículas cristalinas	47
Figura 17 –	Modelo de duas esferas para estágio inicial de sinterização em (a) mecanismos não densificantes e (b) mecanismos densificantes no estágio inicial	48

Figura 18 –	Modelos geometricamente semelhantes - duas esferas em contato. R = raio da partícula e X = raio do crescimento do pescoço	49
Figura 19 –	Configuração de carregamento em três pontos para a medição do comportamento tensão-deformação e da resistência à flexão de materiais cerâmicos frágeis	53
Figura 20 –	Modos de deslocamento da superfície da trinca: (a) modo I: abertura ou tração, (b) modo II: deslizamento e (c) modo III: rasgamento	54
Figura 21 –	Formação de trincas por indentação Vickers	55
Figura 22 –	Ilustração dos mecanismos de tenacificação: (a) por transformação induzida por tensão e (b) por microtrinca	57
Figura 23 –	Delineamento experimental	59
Figura 24 –	Conjunto utilizado na moagem: (a) moinho de bolas com proteção de segurança e (b) jarro de aço inoxidável e bolas de alumina	61
Figura 25 –	Compactação uniaxial: (a) prensa hidráulica, (b) compactado verde e (c) matriz metálica	62
Figura 26 –	Ciclos térmicos da sinterização	62
Figura 27 –	Aspecto visual das pastilhas sinterizadas	64
Figura 28 –	Aparato para confecção das barras usadas no ensaio de flexão: cortadora de precisão	70
Figura 29 –	Máquina de ensaio de flexão e detalhe do corpo de prova posicionado sobre os apoios	70
Figura 30 –	Difratograma de raios-X dos pós constituintes	73
Figura 31 –	Padrão normalizado de raios-X das composições após moagem. m: zircônia monoclinica, Mg: óxido de magnésio e a: anatase	74
Figura 32 –	Morfologia dos pós dos óxidos comerciais de (a) ZrO ₂ , (b) TiO ₂ e (c) MgO	75
Figura 33 –	Curva de distribuição de partículas: (a) MgO, (b) TiO ₂ e (c) ZrO ₂	77

Figura 34 –	Distribuição de tamanho de partícula das composições após moagem: (a) valores acumulados e (b) valores incrementais; e diagrama de distribuição associado a composição (c) 01, (d) 02 e (e) 03	78
Figura 35 –	Difratograma de raios-X da amostra de referência R01 (0% TiO ₂ , sinterizada a 1250°C)	80
Figura 36 –	Difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas a 1250°C (a) T1, (b) T2 e (c) T3	83
Figura 37 –	Difratograma de raios-X da amostra de referência R02 (0% TiO ₂ , sinterizada a 1350°C)	84
Figura 38 –	Difratograma de raios-X da amostra T4	85
Figura 39 –	Difratograma de raios-X da amostra T5	85
Figura 40 –	Difratograma de raios-X da amostra T6	86
Figura 41 –	Micrografias obtidas por MEV, magnificação de 20.000x, das amostras de referência sinterizadas a 1250 °C (a) e 1350 °C (b)	88
Figura 42 –	Imagem de MEV (5.000x) das amostras (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5 e (f) T6	90
Figura 43 –	Espectroscopia de energia dispersiva e identificação de fases das amostras: (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5 e (f) T6	92
Figura 44 –	Imagem de MEV da superfície de fratura e detalhe das amostras sinterizadas a 1350°C	93
Figura 45 –	Imagem de MEV da superfície de fratura e detalhe das amostras sinterizadas a 1250°C	94
Figura 46 –	Média da microdureza Vickers das amostras sinterizadas	95
Figura 47 –	Resistência à flexão e Módulo de elasticidade em função do teor de adição de óxido de titânio	97
Figura 48 –	Análise de dilatométrica das amostras ZTM sinterizadas a 1250°C	100
Figura 49 –	Análise de dilatométrica das amostras ZTM sinterizadas a 1350°C	100
Figura 50 –	Análises térmicas realizadas nas amostras de referência	101

Figura 51 – Curvas de TGA e DTG das amostras sinterizadas a 102
1250 °C e 1350 °C

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades da zircônia	28
Tabela 2 –	Propriedades de cerâmicas alumina e zircônia	29
Tabela 3 –	Propriedades físicas e mecânicas típicas da titânia	32
Tabela 4 –	Características desejáveis a pós para cerâmicas avançadas	37
Tabela 5 –	Características desejáveis a pós para cerâmicas avançadas	39
Tabela 6 –	Diferentes técnicas de moagem e suas características	40
Tabela 7 –	Equações para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) dos sistemas de trincas por indentação Vickers	56
Tabela 8 –	Características dos óxidos de partida	60
Tabela 9 –	Composições das cerâmicas ZrO_2 - MgO - TiO_2 a serem processadas	60
Tabela 10 –	Amostras produzidas: teor de óxido de titânio e parâmetros usados no ciclo térmico	63
Tabela 11 –	Especificações da distribuição de tamanhos de partícula	79
Tabela 12 –	Composição de fases das amostras ZTM sinterizadas a 1250°C e 1350°C	81
Tabela 13 –	Quantificação de fases	87
Tabela 14 –	Propriedades mecânicas das cerâmicas ZrO_2 - MgO - TiO_2	96
Tabela 15 –	Propriedades físicas das cerâmicas ZrO_2 - MgO - TiO_2	98
Tabela 16 –	Coefficiente de expansão térmica linear das cerâmicas ZrO_2 - MgO - TiO_2	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
°C min ⁻¹	Graus Celsius por Minuto
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
α	Coeficiente de Expansão Térmica Linear
μm	Micrometro
AISI	American Iron and Steel Institute
AMCSD	American Mineralogist Crystal Structure Database
APS	Atmosferic Plasma Spraying
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATP	Análise de Tamanho de Partículas
BSE	Elétrons Retroespalhados
BSTR	Laboratório de Espectroscopia
CBN	Cubic Boron Nitride
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
DEMEC	Departamento de Engenharia Mecânica
DQF	Departamento de Química Fundamental
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Differential Thermal Analysis
E	Módulo de Elasticidade
EB-PVD	Electron-beam Physical Vapor Deposition
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
F_m	Fração Volumétrica da Fase Monoclínica
g.cm^{-3}	Gramas por Centímetro Cúbico
GDZ	Zirconato de Gadolínio
GPa	Giga Pascal
HV	Hardness Vickers
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
INTM	Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais
JIS	Associação Japonesa de Padrões

kg	Quilograma
kgf mm ⁻²	Quilograma por Milímetro Quadrado
K _{IC}	Fator Intensificador de Tensão Crítico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg-PSZ	Magnesia Partially Stabilized Zirconia
mm	Milímetro
mm.min ⁻¹	Milímetro por Minuto
MPa	Mega Pascal
NBR	Norma Brasileira
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
rpm	Rotação Por Minuto
s	Segundo
SE	Elétrons Secundários
SPS	Spark Plasma Sintering
t	Tonelada
TBC	Thermal Barrier Coating
TG	Thermogravimetry
TGO	Termally Grown Oxide
TZP	Tetragonal Zircônia Polycrystals
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
VPS	Spray de Vácuo a Plasma
X _m	Fração da Fase Monoclínica
YSZ	Zirconia estabilizada com Ítria
ZTM	Zircônia-Titânia-Magnésia
ZTY	Zircônia-Titânia-Ítria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	JUSTIFICATIVA	19
1.2	OBJETIVOS	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	CERÂMICAS AVANÇADAS PARA APLICAÇÕES EM ALTAS TEMPERATURAS	21
2.1.1	Revestimentos para uso como barreiras térmicas	23
2.2	ZIRCÔNIA	26
2.3	MAGNÉSIA	30
2.3.1	Sistema ZrO₂-MgO	30
2.4	TITÂNIA	32
2.4.1	Sistema ZrO₂-TiO₂	33
2.4.2	Sistema MgO-TiO₂	34
2.5	SISTEMA ZrO ₂ -TiO ₂ -MgO	35
2.6	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS	38
2.6.1	Pós cerâmicos	38
2.6.1.1	Tamanho e distribuição de partículas	41
2.6.2	Compactação dos pós	42
2.6.3	Sinterização	44
2.6.3.1	Força motriz da sinterização	45
2.6.3.2	Mecanismos de sinterização	46
2.6.3.3	Estágios da sinterização	47
2.6.3.4	Lei de escala	49
2.6.3.5	Influência dos parâmetros de sinterização	50
2.6.3.6	Avanços tecnológicos	51
2.7	RESISTÊNCIA A FALHA EM CERÂMICAS	52
2.7.1	Ensaio de flexão	52
2.7.2	Tenacidade à fratura	54
2.7.2.1	Modos de falha	54
2.7.2.2	Método da indentação	55
2.7.2.3	Mecanismos de tenacificação	57

3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	SELEÇÃO DE MATERIAIS E PRODUÇÃO DE CERÂMICAS	60
3.2	CARACTERIZAÇÃO	64
3.2.1	Caracterização dos pós	64
3.2.1.1	Difração de raios-X	65
3.2.1.2	Análise de tamanho de partículas	65
3.2.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	65
3.2.2	Caracterização das cerâmicas sinterizadas	66
3.2.2.1	Difração de raios-X	66
3.2.2.2	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	67
3.2.2.3	Densidade e porosidade	67
3.2.2.4	Microdureza Vickers	68
3.2.2.5	Ensaio de flexão e análise fractográfica	69
3.2.2.6	Tenacidade à fratura	71
3.2.2.7	Análises térmicas	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	73
4.1.1	Composição de fase	73
4.1.2	Morfologia dos pós	75
4.1.3	Distribuição e tamanho médio de partículas	75
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS	80
4.2.1	Estudo de fases cristalinas	80
4.2.2	Microestrutura	88
4.2.3	Fractografia	93
4.2.4	Propriedades mecânicas	95
4.2.5	Propriedades físicas	98
4.2.6	Propriedades térmicas	99
5	CONCLUSÕES	103
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	104
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO	111

1 INTRODUÇÃO

Revestimentos para barreira térmica, *Thermal Barrier Coatings* - TBCs, são sistemas que atuam como uma camada isolante térmica entre superfícies metálicas e os gases quentes de uma fonte de calor. Esses revestimentos buscam proteger componentes submetidos a ambientes sob altas temperaturas, por meio da redução de transferência de calor entre a fonte e o componente e, com isso, contribuir com sua vida útil e eficiência.

Os TBCs, quando em serviço, são expostos a altas temperaturas na superfície externa e ambientes oxidantes. Sob essas condições ocorrem fenômenos de temperatura, como sinterização da camada cerâmica porosa, oxidação do revestimento de ligação e interdifusão com o substrato (BACOS et al., 2011). Para evitar tais inconvenientes, uma seleção criteriosa dos materiais deve ser realizada.

A literatura indica que os primeiros revestimentos cerâmicos considerados para este fim datam das décadas de 1940-1950. O número de materiais que podem ser utilizados como TBC ainda é muito limitado e o desenvolvimento de novos sistemas TBC continua tecnologicamente atraente. Atualmente, cerâmicas a base de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) são comumente utilizadas. Outros revestimentos cerâmicos, como Al_2O_3 , TiO_2 , mulita, $\text{CaO/MgO} + \text{ZrO}_2$ e $\text{CeO}_2 + \text{YSZ}$, foram avaliados como materiais TBC (CAO et al., 2004).

Além dessa camada de material refratário, é comum que seja aplicada uma fina camada de liga metálica, camada de adesão (*bond coat*), que permita boa aderência do revestimento ao substrato e reduza os efeitos dos diferentes coeficientes de dilatação dos materiais.

Com base nisso, o presente trabalho dedica-se a desenvolver e avaliar cerâmicas baseadas em zircônia estabilizada com magnésia, com incorporação de diferentes teores de óxido de titânio, que sejam comercialmente viáveis para fins de proteção térmica e apresentem propriedades equiparadas aos materiais atualmente utilizados em revestimentos para uso como barreira térmica.

1.1 JUSTIFICATIVA

A relevância deste projeto se deve ao fato de propor um novo material cerâmico fabricado a base de zircônia que possua propriedades adequadas para aplicações em

altas temperaturas, reduzindo os custos dos sistemas que são utilizados atualmente e promovendo aumento na vida útil de componentes estruturais.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de uma nova cerâmica de alto desempenho baseada em zircônia estabilizada com magnésia e incorporação de titânia com potencial para uso como barreira térmica em revestimentos de peças quentes de turbinas a gás.

Os objetivos específicos foram:

- Produzir cerâmicas baseadas em zircônia estabilizada com magnésia com adição de titânia por processo termomecânico;
- Avaliar a morfologia, granulometria e composição de fases dos óxidos reagentes;
- Analisar a granulometria da mistura produzida;
- Sinterizar a cerâmica em estado sólido nas temperaturas de 1250 °C e 1350 °C;
- Caracterizar a estrutura, quantificar e determinar as fases cristalinas por Difração de Raios-X;
- Caracterizar a microestrutura das cerâmicas por Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Dispersiva de Energia;
- Analisar as propriedades mecânicas das cerâmicas através de testes de Microdureza Vickers, Ensaio de flexão em 3 pontos e Método da Indentação;
- Analisar o comportamento das cerâmicas sob condições de fratura frágil;
- Analisar o comportamento térmico das cerâmicas produzidas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta brevemente o estado da arte acerca das cerâmicas avançadas, seu processamento e sua utilização em revestimentos para barreira térmica.

2.1 CERÂMICAS AVANÇADAS PARA APLICAÇÕES EM ALTAS TEMPERATURAS

Materiais utilizados como revestimentos para barreira térmica têm como principal objetivo diminuir a condutividade térmica entre os gases de escape e um componente, a partir da aplicação de uma fina camada de material de caráter isolante. Eles permitem, além de uma maior eficiência do componente, proteção anticorrosiva e resistência ao desgaste. Para tal, os materiais para esse fim devem atender alguns requisitos básicos, como possuir (CAO, 2004; SADOWSKI e GOLEWSKI, 2016):

- a) alto ponto de fusão;
- b) resistência à sinterização a alta temperatura;
- c) baixo módulo de Young;
- d) alto coeficiente de expansão térmica;
- e) baixa condutividade térmica $< 2 \text{ W}/(\text{mK})$;
- f) estabilidade de fase entre a temperatura ambiente e a temperatura de operação;
- g) inércia química;
- h) boa aderência ao substrato metálico;
- i) propriedades do processo que permitem a criação de revestimento, por exemplo, usando spray de plasma de ar (APS) ou deposição de vapor físico por feixe de elétrons (EB-PVD).

Uma criteriosa seleção de materiais é feita em projetos de turbinas a gás, considerando as elevadas pressões e temperaturas às quais eles estarão expostos durante a operação.

Atenções especiais são dadas a esses sistemas fundamentando-se na crescente demanda de energética – prevê-se que o consumo de energia no mundo será de cerca de 36,7 TWh em 2030 (PIVA, 2017). Os motores de turbina a gás

aeroespacial, por sua vez, são atualmente projetados de forma que as superligas resistentes ao calor operem em temperaturas muito próximas de sua fusão, em que suas estratégias para melhoria de desempenho estão centradas em revestimentos de barreira térmica (AHMED, 2018).

Estudos anteriores apontaram que um TBC de aproximadamente 250 μm de espessura pode reduzir a temperatura média do metal entre 111 e 167 K. As pás de turbinas fabricadas com superligas à base de níquel, tiveram sua temperatura de fusão localizada aumentada para 1589 K – cerca de 1315 $^{\circ}\text{C}$ (CAO, 2004).

Revestimentos cerâmicos foram inicialmente considerados em meados dos anos 1950. Nos anos 1970, estes revestimentos foram sendo usados em câmaras de combustão e posteriormente também em regiões menos críticas, como em palhetas (TAYLOR et al., 1992). Atualmente, materiais cerâmicos têm sido amplamente utilizados como TBC, permitindo maiores temperaturas na seção de entrada do rotor e reduzido fluxo de ar de resfriamento interno, o que são fatores importantes para o aumento da eficiência em turbinas a gás terrestres para produção de energia elétrica (PIVA, 2017).

A zircônia estabilizada com 8% de ítria (ZrO_2 8 Y_2O_3) é um material com alta pureza e porosidade, utilizada como barreira térmica para aplicações em turbinas e em operações que variam entre 1250-1350 $^{\circ}\text{C}$. Óxidos comerciais de zircônia estabilizada com magnésia são usados na proteção de componentes de seções quentes de turbina, moldes e calhas de metal fundido e ferramentas de forjamento, devido a características como baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão e alta temperatura de erosão. Nesse caso, as temperaturas de serviço suportadas chegam a até 900 $^{\circ}\text{C}$ (OERLIKON METCO, 2017).

Komatsu e Ochi (2015) produziram cerâmicas com a adição de 0 a 50 %mol de magnésia em zircônia e estudaram a estabilidade térmica das cerâmicas. Seus resultados confirmaram que houve formação da fase tetragonal metaestável - zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), durante o aquecimento, pela adição de 9 %mol MgO. E que não verificou transformação de fase para a fase monoclinica na presença de tensão.

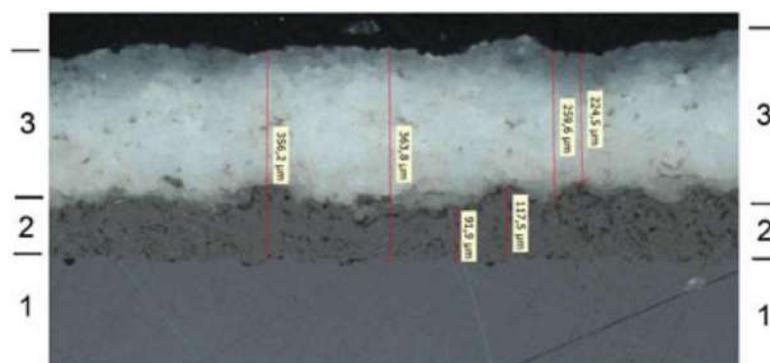
Doleker et al. (2018) compararam a microestrutura e comportamentos de oxidação de TBC fabricados com zircônia estabilizada com 8% Y_2O_3 e 24% MgO, YSZ e MSZ. Concluiu que os revestimentos MSZ sofreram mais danos do que os de YSZ, devido a transformações de fase após testes de oxidação.

Ahmed (2018) estudou a influência de Al PO_4 em sistemas de revestimento de barreira térmica composto de zircônia estabilizada com magnésia como forma de melhorar a microestrutura e suas propriedades. Ahmed (2018) produziu revestimentos utilizando ZrO_2 - 20% em peso de MgO , depositado por *plasma spray*, cujo módulo de Young foi de 62 GPa - materiais usados em revestimentos para uso como barreira térmica também requerem, entre outras propriedades, baixo módulo de Young.

2.1.1 Revestimentos para uso como barreiras térmicas

Os modelos que estruturam a fabricação desses revestimentos caracterizam-se como sendo de duas camadas ou de multicamadas. Os sistemas de duas camadas consistem basicamente numa estrutura com uma camada superior (*top layer* ou *top coat*) e um revestimento de adesão (*bond coat*), como mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Revestimento típico depositado usando o método APS é composto de duas camadas: (1) substrato, (2) *bond coat* e (3) *top coat*



Fonte: Sadowski e Golewski (2016).

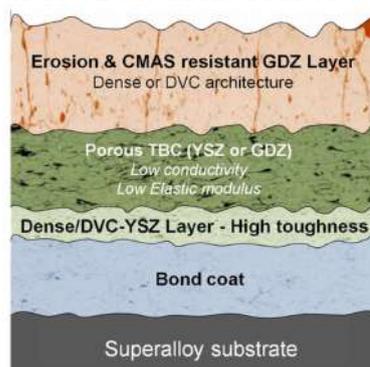
A espessura desses revestimentos é limitada por razões associadas ao peso do sistema e como forma de limitar a temperatura na superfície da cerâmica. Caso a temperatura alcance valores muito elevados, transformações de sinterização e fase começam a ocorrer, em cerca 1164 °C. A camada superior é, comumente, um revestimento cerâmico poroso de aproximadamente 300 µm preparado por aspersão térmica a plasma (*Atmospheric Plasma Spraying – APS*) ou deposição física de vapor de feixe de elétrons (*Electron-beam Physical Vapor Deposition – EB-PVD*). Esta camada fornece isolamento térmico e, portanto, deve possuir baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão, boa resistência à corrosão, coeficiente de expansão

térmica próximo ao do metal subjacente para reduzir as tensões de incompatibilidade térmica, alta tenacidade e tolerância à deformação. Enquanto o *bond coat* é a camada que liga o revestimento metálico ao substrato, protegendo-o também contra oxidação. Sendo ele uma fina camada de liga metálica (100 – 150 μm), feita de MCrAlY (em que M = Ni, Co) ou PtAl, aplicada por Spray de Vácuo a Plasma (VPS) (CAO, 2004; BACOS et al., 2011).

Os revestimentos usados em turbinas a gás encontram muitos problemas, como estresse térmico, mecânico, erosão e ambiente corrosivo. Tensões térmicas geradas durante o ciclo térmico induzem a falha do revestimento cerâmico, principalmente por conta do desajuste de expansão térmica entre um revestimento cerâmico e um revestimento de ligação metálica, bem como pelo gradiente de temperatura dentro do revestimento e do substrato. TBC com multicamadas de materiais cerâmicos e ligantes com diferentes composições têm sido considerados, a fim de minimizar esses efeitos (CAO, 2004; BACOS et al., 2011).

A Figura 2 mostra um sistema com cinco camadas: uma camada de zirconato de gadolínio (GDZ), densa e resistente à erosão e particulados; uma camada porosa (de YSZ ou GDZ) e com baixo módulo de elasticidade e condutividade; uma camada tenaz (YSZ) e, finalmente, a camada de ligação sobre o substrato.

Figura 2 – Conceito de TBC multicamadas com diferentes funções



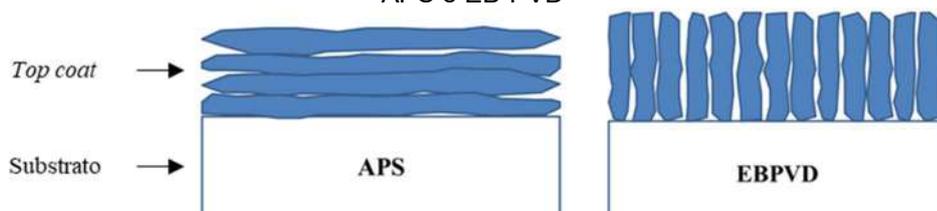
Fonte: Viswanathan et al. (2015).

O sistema de multicamadas consiste, de modo geral, em quatro ou cinco camadas dispostas em um substrato de superliga em que cada camada tem suas próprias funções exclusivas. O revestimento superior, como anteriormente mencionado, tem por objetivo reduzir a transferência de calor dos gases quentes para o metal base. Há também a formação de uma camada de óxido crescida

termicamente, *Thermally Grown Oxide* (TGO), capaz de promover a fixação do revestimento superior com a camada de ligação e reduzir a oxidação da camada de ligação. E a camada de ligação que, como se sabe, promove a resistência à oxidação do metal base e acomodar tensões térmicas decorrentes da diferença entre os coeficientes de expansão do revestimento superior e metal base. Esta camada foi modelada também para ser a fonte de alumínio para criar a TGO em ambientes oxidantes. O metal de base é ainda refrigerado por um sistema de escoamento interno de fluido refrigerante (PIVA, 2017).

A microestrutura do revestimento é influenciada pelo método de fabricação. A Figura 3 esquematiza a microestrutura encontrada em revestimentos para barreira térmica.

Figura 3 – Esquemática da microestrutura de revestimentos de barreira térmica depositados por APS e EB-PVD

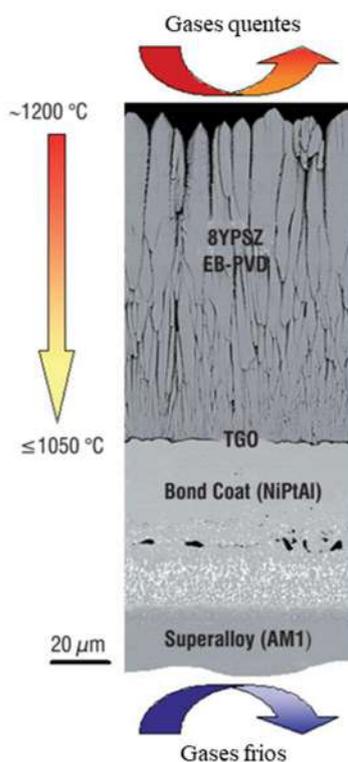


Fonte: Adaptado de Wang (2016).

Revestimentos fabricados pela EB-PVD têm crescimento colunar verticalmente ao substrato enquanto os revestimentos depositados pela APS têm grãos paralelos ao substrato. Poros intergranulares são introduzidos em ambos os métodos de fabricação e ajudam a reduzir a condutividade térmica. De modo geral, a EB-PVD pode fabricar revestimentos com maior conformidade de deformação e superfície mais lisa. Enquanto a APS pode fornecer materiais com menor condutividade térmica, maior resistência química e menor custo (WANG, 2016).

A Figura 4 traz um TBC de multicamadas utilizando um *top coat* de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (8% em peso de YPSZ), comumente utilizado por satisfazer muitos dos requisitos necessários para esses revestimentos.

Figura 4 – Revestimento típico de barreira térmica para componentes rotativos de turbinas



Fonte: Bacos et al. (2011).

O revestimento cerâmico acima foi depositado pelo processo EB-PVD. Ele apresenta uma microestrutura colunar resultante que indica uma alta complacência de deformação e boa resistência à erosão, e que leva a condutividade térmica moderadamente baixa, aproximadamente $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (BACOS et al., 2011).

2.2 ZIRCÔNIA

O dióxido de zircônio (ZrO_2 , zircônia) é um importante óxido cerâmico que apresenta propriedades mecânicas e funcionais únicas, como elevada resistência mecânica, biocompatibilidade (permitindo aplicações como biomateriais e implantes em odontologia) e resistência química, ao desgaste e fricção. Sua aplicação como refratários e revestimentos é frequente.

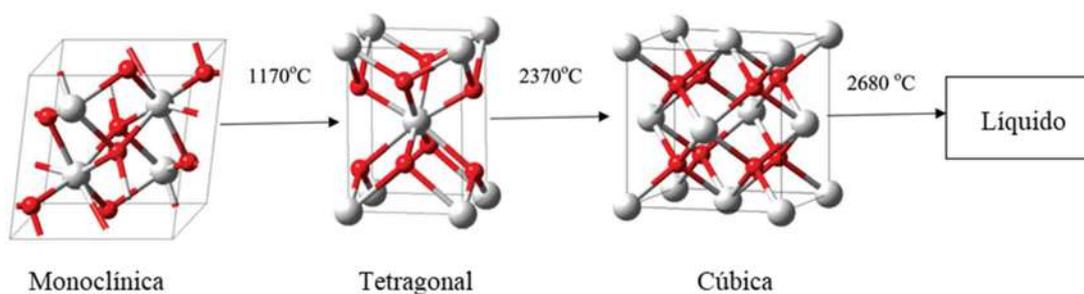
A zircônia é derivada principalmente do mineral zircão (ZrSiO_4) e, em menor escala, da badeleíta (ZrO_2 monoclínica impura). O zircão dissocia-se acima de 1750°C em ZrO_2 e SiO_2 . Sendo o derretimento por arco elétrico de zircão, a temperaturas entre $2100 - 2300^\circ\text{C}$, o principal método de produção de óxido de zircônio. Neste

método ocorre a dissociação e posterior remoção da sílica (CARTER e NORTON, 2007).

No Brasil, os depósitos de badeleíta são extraídos comercialmente. Ela é encontrada em pequenos depósitos, contendo contaminantes, como sílica, óxido de ferro e titânia. É possível produzir zircônia com cerca de 99% de pureza, embora os minérios de zircônio possam conter ainda quantidades variadas de háfnio (Hf), como um resultado da semelhança química entre o Hf e Zr, o que tornaria as técnicas de separação mais dispendiosas (CARTER e NORTON, 2007).

A zircônia apresenta três estruturas cristalinas polimórficas, dependentes das condições ambientais: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c). A Figura 5 apresenta uma representação das formas polimórficas da zircônia.

Figura 5 – Representação das estruturas cristalinas da zircônia: (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica



Fonte: Gautam et al. (2016).

No aquecimento, a fase monoclinica da zircônia pura é estável até 1170°C, a fase tetragonal encontra-se entre as temperaturas de 1170 – 2370°C, enquanto a fase cúbica está presente na faixa de temperaturas de 2370°C até o seu ponto de fusão (HEIMANN, 2010).

Algumas das propriedades físicas desse óxido são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades da zircônia

Propriedade	Densidade (g/cm ³)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	Módulo de Young (GPa)	Dureza Vickers, 500 g (GPa)	Condutividade térmica (W.m ⁻¹ ·K ⁻¹)
	5,86 (t)	7 – 14 (PSZ)	150 – 220 (PSZ)	6,6 – 7,3 (m)	1,9 – 3,4 (PSZ)

Fonte: Adaptado de Somavilla (2013).

A adição de óxidos como MgO, La₂O₃, CaO, CeO₂ e Y₂O₃ permite a retenção da fase tetragonal metaestável, auxiliando no aumento da tenacidade à fratura dessas cerâmicas e, assim, contribuir com seu potencial para aplicações estruturais (BICALHO, 2009).

A adição de pequenas porcentagens de aditivos para estabilização de fase permite a criação de materiais multifásicos (PICONI, 1999; BICALHO, 2009; SALEM, 2017):

- a) Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ – *Partially Stabilized Zirconia*): à temperatura ambiente, sua microestrutura é uma mistura zircônia cúbica como fase principal, com precipitados de zircônia monoclinica e tetragonal como fase menor. Estes precipitados podem existir em contornos de grão ou dentro dos grãos da matriz cúbica;
- b) Policristais Tetragonais de Zircônia (TZP – *Tetragonal Zirconia Polycrystals*): matriz de ZrO₂ estabilizada na forma tetragonal pela adição de dopantes, em quantidade menor do que a PSZ.

Cerâmicas YSZ contendo 6-8% em peso (3,4 – 4,5% mol) de Y₂O₃ apresentam boas propriedades térmicas (WANG, 2016). Cerâmicas do tipo Y-TZP também são frequentemente utilizadas em próteses odontológicas (REZENDE, 2015). Elas exibem excelentes propriedades físicas e mecânicas, como alta resistência à flexão, tenacidade à fratura, dureza, resistência à corrosão, estabilidade de cor e alta biocompatibilidade (GAUTAM et al., 2016).

Um comparativo de propriedades apresentadas por cerâmicas avançadas é apresentado na Tabela 2.

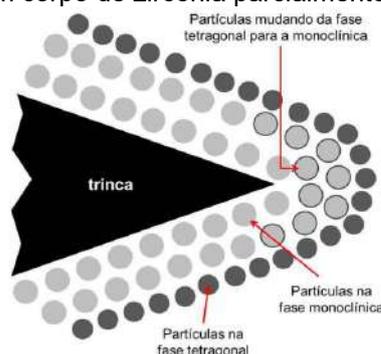
Tabela 2 – Propriedades de cerâmicas alumina e zircônia

Propriedade	Alumina	Mg-PSZ	TZP
Composição química	99,9% Al ₂ O ₃ + MgO	ZrO ₂ + 8-10% mol% MgO	ZrO ₂ + 3 mol% Y ₂ O ₃
Densidade (g cm ⁻³)	≥3,97	5,74–6	>6
Porosidade (%)	<0,1	-	<0,1
Resistência à flexão (MPa)	>500	450-700	900-1200
Resistência a compressão (MPa)	4100	2000	2000
Módulo de Young (GPa)	380	200	210
Tenacidade à fratura K _{1C} (MPa·m ⁻¹)	4	7-15	7-10
Expansão térmica (K ⁻¹)	8·10 ⁻⁶	7·10·10 ⁻⁶	11·10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	30	2	2
Dureza (HV 0.1)	2200	1200	1200

Fonte: Adaptado de Piconi (1999).

A transformação de fase tetragonal-monoclínica apresenta uma natureza martensítica. Ela é caracterizada por um processo de histerese de transformação, durante os ciclos de aquecimento e resfriamento (HEIMANN, 2010). A Figura 6 esquematiza uma transformação de fase na ponta de uma trinca de cerâmica PSZ.

Figura 6 – Representação esquemática da transformação de fase martensítica na ponta de uma trinca em um corpo de zircônia parcialmente estabilizada



Fonte: Camerini (2013).

Os mecanismos da estabilização da fase t, bem como seus efeitos, serão mais bem discutidos adiante. De modo geral, com a propagação das trincas no corpo cerâmico, ocorre a transição da fase tetragonal metaestável para a fase monoclínica estável das partículas de zircônia na região próxima da ponta de trinca.

O aumento de volume gerado por esta transformação produz tensões de compressão que dificultam a passagem da trinca (CAMERINI, 2013). Essas microtrincas constituem um mecanismo adicional de aumento de tenacidade do material.

2.3 MAGNÉSIA

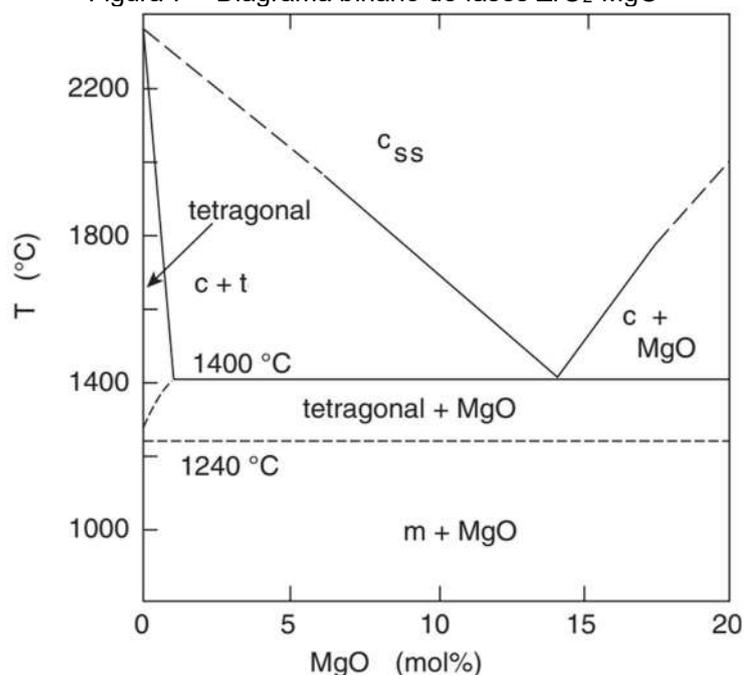
O óxido de magnésio (MgO, magnésia) é encontrado naturalmente na forma da periclase, seu polimorfo formado pela decomposição da dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Ele tem como fontes comerciais a magnesita (MgCO_3) e o hidróxido de magnésio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] (CARTER e NORTON, 2007).

A calcinação da magnesita é a rota comumente utilizada na produção do óxido de magnésio. Nesta técnica, sínter ou magnésia cáustica são obtidos, a depender das condições térmicas (velocidade e temperatura máxima atingida). O sínter, material frequentemente utilizado na indústria de refratários, é produzido a temperaturas entre 1200-1600 °C. Durante esse processo, os cristais reativos crescem e perdem seu estado ativado. O segundo produto é obtido a temperaturas mais baixas. A magnésia cáustica se mostra como um material mais poroso e reativo que o produto anterior, com relação à absorção de umidade e dióxido de carbono do ar - resultando em hidróxido e carbonato de magnésio (ARRUDA, 2014).

A magnésia se apresenta sob a forma de um pó branco e leve, cuja densidade é 3,58 kg/L e ponto de fusão de 2800 °C.

2.3.1 Sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$

A Figura 7 apresenta uma parte do diagrama de fases do sistema binário $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$. Este diagrama é necessário à compreensão das transformações de fases que envolvem os dois óxidos e para seleção dos teores e temperaturas a serem usados na produção de cerâmicas de zircônia estabilizada com magnésia.

Figura 7 – Diagrama binário de fases ZrO_2 -MgO

Fonte: Adaptado de Heimann (2010).

Nesse diagrama, verifica-se a existência das fases de zircônia nas suas três estruturas cristalinas – monoclinica, tetragonal e cúbica. A análise do diagrama de fases permite concluir que praticamente não há solução sólida de MgO em zircônia até que a temperatura de transformação $m \rightarrow t$ seja atingida, a 1240 °C. A solubilidade aumenta lentamente com a temperatura, mas além de 1400 °C uma solução sólida cúbica com uma composição eutética de 87% molar de ZrO_2 + 13% molar de MgO torna-se estável (HEIMANN, 2010).

Cerâmicas porosas de zircônia-magnésia são amplamente utilizadas como revestimentos de barreira térmica, filtros, transportadores de catalisador, etc. Cujas características mecânicas são determinadas pela morfologia dos poros (BUYAKOV, 2018). Cerâmicas Mg-PSZ são largamente aplicadas nas indústrias petroquímicas e de processo (YOSHIMURA et al., 2007).

Quanto à microestrutura, cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (8-10% mol), sinterizadas entre 1650 e 1850 °C, apresentam-se como finos precipitados coerentes de zircônia tetragonal em uma matriz de zircônia cúbica (YOSHIMURA et al., 2007).

Rendón et al. (2011) investigaram a estabilidade térmica de compósitos cerâmicos do tipo zircônia-magnésia, sintetizados por coprecipitação e tratados termicamente em diferentes temperaturas – 400-1200 °C. Seus resultados mostraram

que as fases da zircônia são uma função dos tratamentos térmicos e que, a baixas temperaturas, a zircônia cúbica foi estabilizada por constrição e dopagem em óxido dopado com magnésio. Aumentando-se a temperatura, a zircônia cúbica se transforma em fases tetragonal e monoclinica subsequentemente.

Yoshimura et al. (2007) verificaram o efeito de diferentes teores de Y_2O_3 (3,8-6,4% mol), CaO (6,4-11% mol) e MgO (6,4-11% mol) nas propriedades de zircônia parcialmente estabilizada, sinterizadas na faixa de 1500-1700 °C. Dentro desses teores, o Y_2O_3 se mostrou o aditivo mais efetivo para estabilização das fases de zircônia de alta temperatura (tetragonal e cúbica). Propriedades como módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson e dureza Vickers foram pouco influenciadas pela temperatura de sinterização.

2.4 TITÂNIA

O dióxido de titânio (TiO_2 , titânia) é um importante óxido cerâmico utilizado na produção de cerâmicas avançadas. Seu alto ponto de fusão, 1843 °C, aliado à sua baixa toxicidade, estabilidade química e custo relativamente baixo tornam este material útil para diversas áreas de aplicação. A titânia apresenta potencial para uso em células solares, sensores eletroquímicos, biomateriais (especialmente implantes dentários) e na indústria de pigmentos, devido a sua estabilidade fotovioleta.

Algumas de suas principais propriedades estão reunidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físicas e mecânicas típicas da titânia

Propriedade	Densidade ($g\ cm^{-3}$)	K_{IC} (MPa $m^{-3/2}$)	Módulo de ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	HV _{0.5}	Condutividade térmica ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)	Expansão térmica (K^{-1})
	4,0	3,2	140	320	880	11,7	9.10^{-6}

Fonte: Adaptada de Heimann (2010).

A titânia pura não ocorre naturalmente. Ela é derivada a partir do refinamento dos minérios ilmenita (FeTiO_3), de uma forma perovskita (CaTiO_3) ou do esfero (CaTiSiO_5) (HEIMANN, 2010).

O óxido de titânio ocorre em três modificações polimórficas: rutilo tetragonal, anatase tetragonal e bruquita ortorrômbica. Apenas as fases rutilo e anatase são produzidas comercialmente.

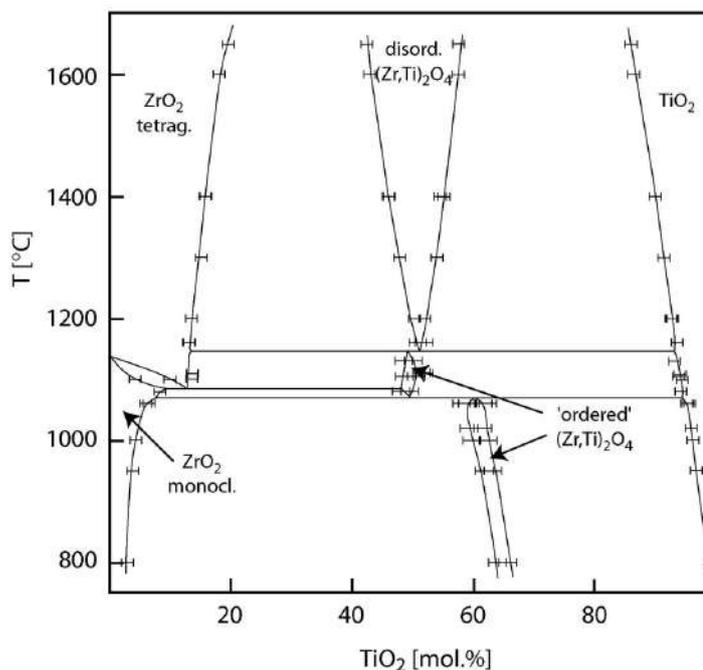
A anatase e a bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (única fase estável). O rutilo pode ser obtido por meio de processamento térmico dessas estruturas. No entanto, a transformação de fase anatase-rutilo não ocorre em uma temperatura de transição definida, compreendendo uma extensa faixa de temperatura entre 350-1175°C. Em geral, essa transformação é influenciada por fatores como o método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos e atmosfera presente durante a transformação (SALEIRO et al., 2010).

2.4.1 Sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

O óxido de titânio é um dopante promissor da zircônia, sendo conhecido por diminuir significativamente a transição de fase tetragonal-monoclínica quando em solução sólida com zircônia (TROITZSCH, 2006).

O diagrama de fases do sistema binário $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ é mostrado na Figura 8. Usado na formulação de produtos cerâmicos, o diagrama evidencia que a baixos teores de titânia, regiões monofásicas de zircônia são identificadas. Sendo o limite de solubilidade da titânia na zircônia, na faixa de 1250-1350 °C, cerca de 25% em mol de TiO_2 .

Figura 8 – Diagrama de fases do sistema ZrO_2 - TiO_2 a pressão atmosférica, baseado em dados experimentais



Fonte: Troitzsch e Ellis (2005).

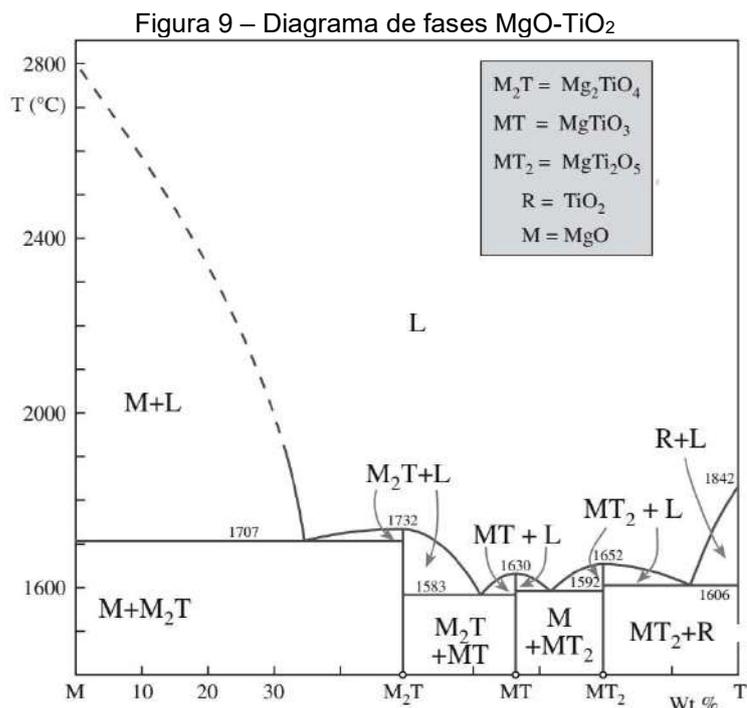
Troitzsch (2006) ressalta que nos estudos realizados anteriormente, sob pressão ambiente, as amostras de zircônia monoclínica e tetragonal estudadas estiveram limitadas a teores de TiO_2 menores que 17,5 mol%. E que, uma forma de aumentar essa proporção é através da pressão.

O diagrama de fase ZrO_2 - TiO_2 desempenha um papel importante para a síntese e processamento de produtos industriais cerâmicas com base polimorfos dos compostos TiO_2 , ZrO_2 e $(Zr, Ti)_2O_4$. Sendo esse último uma fase intermediária de excelentes propriedades dielétricas (TROITZSCH e ELLIS, 2005). Os termos *ordered* e *disordered* se referem à ordenação na qual os átomos estão arranjados dentro de cada célula unitária na solução sólida.

2.4.2 Sistema MgO - TiO_2

A adição de pequenas quantidades de titânia tem efeito benéfico na sinterização da magnésia, promovendo a difusão de impurezas, cristalização de MgO e densificação estrutural (KUSIOROWSKI, 2020).

No complexo diagrama de fases MgO - TiO_2 , mostrado na Figura 9, existem doze regiões bifásicas.



Nesse sistema, podem ser formados três compostos intermediários, sendo eles o dititanato de magnésio ($MgTi_2O_5$, armalcolita), o ortotitanato de magnésio (Mg_2TiO_4 , quandilita) e metatitanato de magnésio ($MgTiO_3$, geiquelita), uma perovskita. Eles são formados a depender das mútuas proporções quantitativas dos óxidos iniciais e caracterizam-se pela alta capacidade refratária (KUSIOROWSKI, 2020). As cerâmicas de $MgTiO_3$ são importantes materiais para aplicações de frequência de microondas (SAENKO et al., 2020).

2.5 SISTEMA ZrO_2 - TiO_2 - MgO

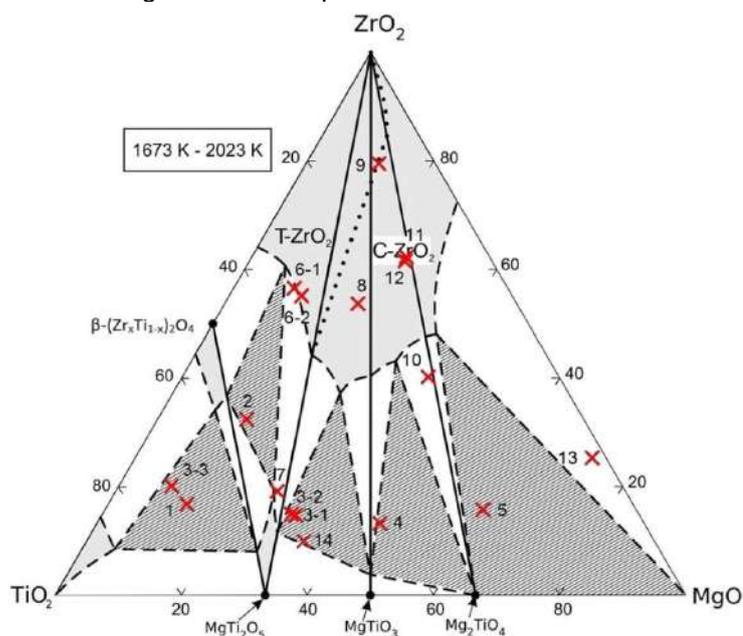
As propriedades de produtos de magnésia podem ser modificadas pela adição de óxido de zircônio. Nos últimos anos, a titânia também foi aplicada como possibilidade de melhoria dessas cerâmicas, sendo utilizada como agente de sinterização em refratários e concretos de magnésia-alumina (KUSIOROWSKI, 2020).

Materiais baseados no sistema ZrO_2 - TiO_2 - MgO (ZTM) exibem alto interesse devido às suas propriedades dielétricas. Uma pequena substituição de Zr por Ti aumenta a densidade do material e melhora suas propriedades dielétricas (SAENKO et al., 2020).

Esse sistema também desempenha importante papel como subsistema no desenvolvimento de fabricação do material compósito baseado no aço inoxidável austenítico de alta liga reforçado por zircônia estabilizada com MgO, o TRIP *steel* (de plasticidade induzida por transformação). Esses compósitos sofrem transformação martensítica ($t \rightarrow m$) durante a deformação, resultando em aumento adicional de resistência. Assim, um revestimento de partículas de cerâmica por uma pequena adição de TiO_2 melhora as propriedades mecânicas pela melhoria da ligação com a matriz de aço TRIP (SAENKO et al., 2020).

A Figura 10 mostra um diagrama de fases ZTM, válido para o intervalo entre 1673 e 2023 K (1399,85 – 1749,85 °C).

Figura 10 – Diagrama de fase preliminar do sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$



Fonte: Adaptado de Coughanour et al. (apud SAENKO et al., 2019, p. 2).

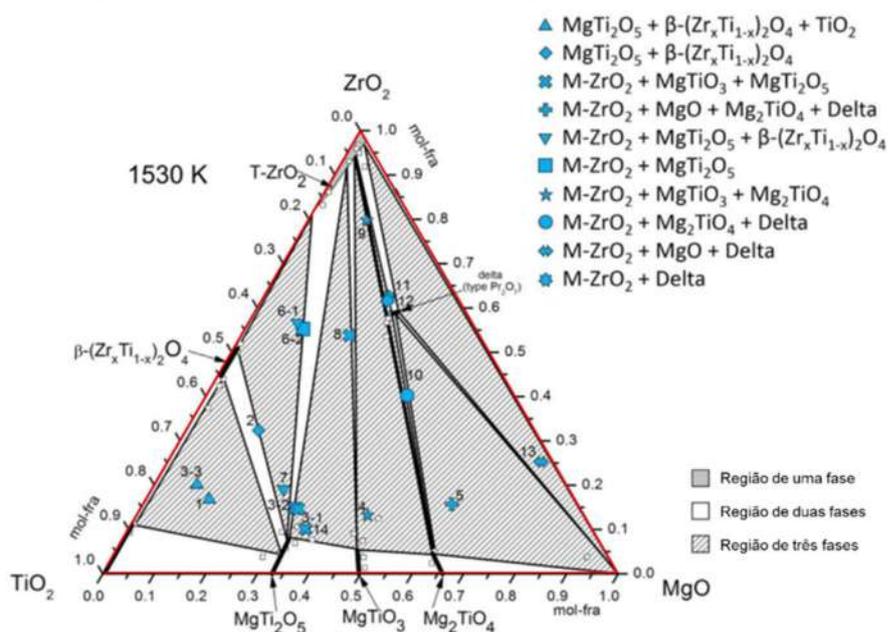
Os dados sobre estruturas cristalinas de fases sólidas do sistema ZTM estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Características desejáveis a pós para cerâmicas avançadas

Fase	Sistema cristalino	Estrutura do tipo	Amostra
c-ZrO ₂	Cúbico	Fluorita – CaF ₂	3-2, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
t-ZrO ₂	Tetragonal	ZrO ₂	2, 3-1, 3-2, 4, 5, 6-1,
m-ZrO ₂	Monoclínico	Badeleíta	6-2, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13
TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	1, 3-3
β-(Zr _x Ti _{1-x}) ₂ O ₄	Ortorrômico	α-PbO ₂	1, 2, 3-3, 6-1, 6-2, 7
α-TiZrO ₄	Ortorrômico	-	-
α'-TiZrO ₄	Ortorrômico	-	-
MgO	Cúbico	NaCl	5, 10, 11, 13
MgTiO ₃	Tetragonal	Ilmenita – FeTiO ₃	3-1, 3-2, 4, 8, 9, 10, 14
Mg ₂ TiO ₄	Cúbico	Espinélio - Al ₂ MgO ₄	4, 5, 9, 10
MgTi ₂ O ₅	Ortorrômico	Pseudobruquita – Fe ₂ TiO ₅	1, 2, 3-1, 3-2, 3-3, 6-1, 6-2, 7, 8, 14
δ-phase (Mg ₂ Zr _{4,2} TiO _{0,8} O ₁₂)	Trigonal	Pr ₇ O ₁₂	4, 5, 10, 11, 12, 13

Fonte: Adaptado de Saenko et al. (2020).

Saenko et al. (2019) investigaram o equilíbrio de fases no sistema ZTM. O sistema foi estudado experimentalmente usando difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura combinada com espectrometria de raios-X dispersiva e análise térmica diferencial. A isoterma desse sistema, construída a 1530 K (~1257 °C), é apresentada na Figura 11.

Figura 11 – Isoterma do $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ construída a 1530 K

Fonte: Adaptado de Saenko et al. (2019).

No diagrama mostrado acima, foram evidenciados campos de estabilidade de fases com uma, duas ou três fases coexistindo. Em que, as composições químicas estudadas pelo autor da publicação estão marcadas em vermelho. Note-se que, nesse estudo, a fase tetragonal não foi identificada por difração de raios-X e, portanto, não foi estabilizada por TiO_2 e MgO , transformando-se em monoclinica durante o resfriamento. Também foi verificada a existência de um composto ternário, fase δ .

2.6 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

A morfologia de partículas sólidas, isto é, seu tamanho e forma, determina muitas propriedades dos materiais (SUN et al., 2019). De modo geral, as características de pós cerâmicos, como grau de aglomeração, pureza e tamanho e distribuição de partículas devem ser controladas. Essas características, associadas à rota de fabricação, são fundamentais no desempenho dos materiais cerâmicos.

2.6.1 Pós cerâmicos

Algumas características desejáveis em pós para cerâmicas avançadas estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Características desejáveis a pós para cerâmicas avançadas

Característica	Propriedade desejada
Tamanho de partícula	Fina (< 1 µm)
Distribuição do Tamanho de partícula	Estreita
Morfologia	Esférica ou equiaxial
Estado de aglomeração	Não aglomerado ou levemente aglomerado
Composição química	Alta pureza
Composição de fase	Fase única

Fonte: Carter e Norton (2007).

Há vários métodos de preparação de pós cerâmicos, que podem ser divididos em três tipos: *vapor-phase*, químico e mecânico. Os métodos *vapor-phase* (ou fase de vapor) são ideais para a produção de pós nanométricos de elevada pureza. Os métodos químicos, a exemplo do processo sol-gel, ocorrem por meio reações em estado sólido ou pela síntese de soluções líquidas. Esses métodos permitem o controle da morfologia e pureza das partículas. Os métodos mecânicos, por sua vez, são frequentemente utilizados no processamento de materiais naturais provenientes de minerais, e consistem em uma série de processos de cominuição, em que a partícula é gradativamente diminuída. Sua etapa final é a moagem, na qual se produz o tamanho de partícula desejado (CARTER e NORTON, 2007).

As principais técnicas de moagem estão descritas na Tabela 6.

O moinho de bolas consiste em um cilindro, parcialmente cheio com mídias - esferas, cilindros ou hastes, que rotaciona em torno de seu próprio eixo.

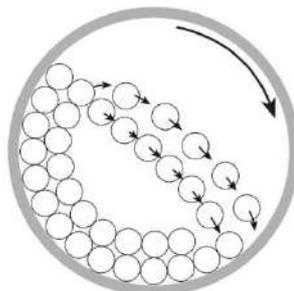
A rotação do moinho leva à queda das mídias em cascata, como mostrado na Figura 12, provocando a ruptura por impacto e a trituração do pó. Por sua simplicidade e baixo custo, é o método mecânico mais comum.

Tabela 6 – Diferentes técnicas de moagem e suas características

Técnica	Mecanismo	Tamanhos de partícula	Características
Moinho de bolas	Impacto, cisalhamento e compressão	0,5 – 10 μ m	-
Moagem de energia fluida (<i>Jet mil</i>)	Impacto	1 a ~50 μ m	Choque entre partículas em fluido (ar comprimido ou vapor superaquecido) a alta velocidade. Controle do tamanho de partículas. Livre de contaminação.
Atritor	Fricção e cisalhamento	0,1 – 5 μ m	A câmara de moagem é vigorosamente agitada (1-10 Hz) – sem girar. Utiliza-se pequenas bolas como mídia. Elevada eficiência.
Vibratório	Cisalhamento e compressão	1 a ~50 μ m	~90% de ocupação do volume do jarro. Agitação vigorosa (10-20 Hz). Mídia livre de contaminações. Curtos tempos de moagem.

Fonte: Adaptado de Carter e Norton (2007), Chartier (2007) e Rahaman (2003).

Figura 12 – Seção transversal de um moinho de bolas mostrando o movimento da mídia conforme o moinho gira em torno de seu eixo



Fonte: Carter e Norton (2007).

A moagem em moinho de bolas pode ser feita a seco ou a úmido. O processo a seco oferece vantagens, como menor custo energético, menor impacto ambiental e eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos (LOLLI et al., 2000). Enquanto a moagem a úmido costuma ser mais eficiente, uma vez que o meio líquido transporta o material através dos meios moedores (ARAÚJO, 2015). O moinho de bolas a úmido também é capaz de produzir tamanhos de partículas mais finas, além de ter maior aproveitamento da energia empregada – algo em torno de 10 a 20% (RAHAMAN, 2003).

2.6.1.1 Tamanho e distribuição de partículas

O tamanho de partículas esféricas é dado pelo diâmetro da esfera. Partículas de forma irregular têm seu tamanho determinado pelo diâmetro equivalente ao de uma esfera contendo o mesmo volume da partícula (RAHAMAN, 2003).

O tamanho final das partículas depende do material, tempo de moagem, uso de dispersantes e do ambiente – seco ou em solução (aquosa ou não). Partículas menores ajudam a moldar o produto e exigem, durante a sinterização, menores temperaturas para elevar a densificação. No entanto, pós muito finos, no entanto, tendem a aglomerar.

O diâmetro médio de partícula não deve ser a única informação referente ao particulado, uma vez que pós com diferentes distribuições de partículas e, conseqüentemente, diferentes comportamentos de processamento, podem ter o mesmo diâmetro médio. Desse modo, o conhecimento da distribuição da amostra é essencial. Bem como informações sobre a distribuição de frequência acumulada e incremental e os decis D_{10} , D_{50} e D_{90} , que correspondem, respectivamente, aos valores que 10, 50 e 90 % da distribuição das partículas está abaixo desse valor (PAPINI, 2003). O modelo mais usado para se calcular a distribuição do tamanho de partícula é a distribuição de volume/massa.

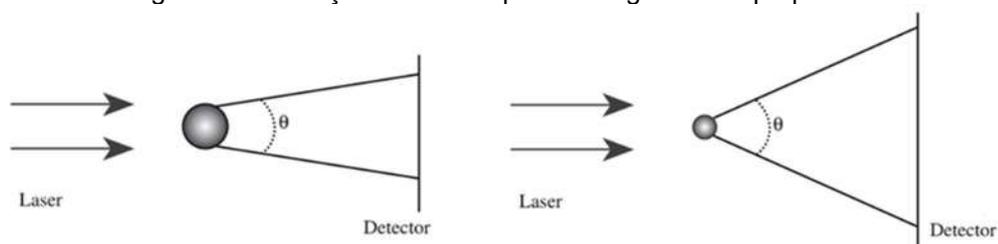
A caracterização de pós pode ser feita por meio de técnicas variadas, como:

- a) microscopia – para observação individual de partículas e análise morfológica;
- b) peneiramento – o método mais antigo de determinação do tamanho de partículas;

- c) sedimentação – que se baseia na equação de Stoke para calcular o diâmetro da esfera em um fluxo laminar;
- d) dispersão de luz; entre outras.

O equipamento utilizado neste trabalho, por sua vez, baseia-se no método de Difração de Laser. O método de análise por difração de luz é governado por um feixe de luz (um laser) disperso por um grupo de partículas. A Figura 13 mostra a Difração de luz em diferentes partículas.

Figura 13 – Difração de luz em partículas grandes e pequenas



Fonte: Carter e Norton (2007).

Quando o feixe é espalhado, o ângulo de espalhamento da luz é inversamente proporcional ao tamanho de partícula e seu resultado primário é uma distribuição de volume (PAPINI, 2003; RAHAMAN, 2003).

A Equação 1 apresenta a relação entre o ângulo difratado e o tamanho de partículas.

$$\sin \theta = 1,22\lambda \cdot d^{-1} \quad (1)$$

Em que, λ é o comprimento de onda do laser, θ é o ângulo difratado e d , o tamanho de partículas (CARTER e NORTON, 2007).

2.6.2 Compactação dos pós

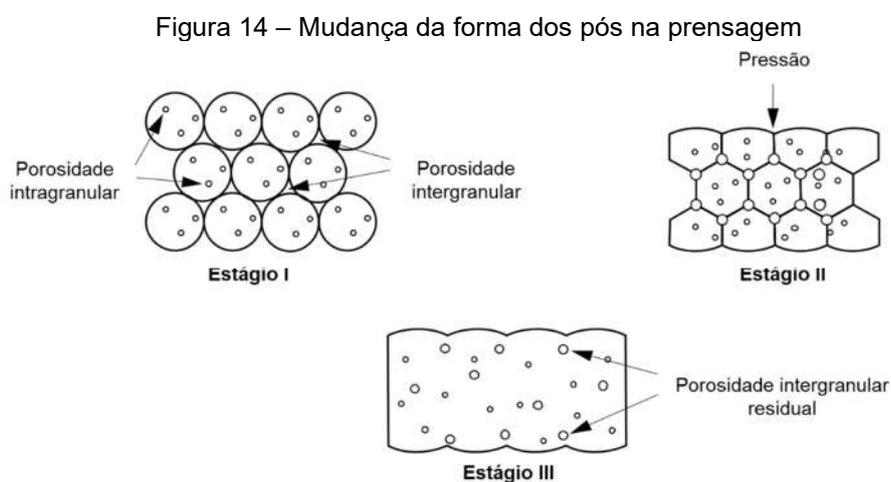
Dentre os processos cerâmicos usuais estão a fundição, a prensagem e os métodos de conformação plástica, como a extrusão e a injeção. A escolha do processo de consolidação de cerâmicas depende de vários requisitos, entre eles: tamanho e forma da peça, características microestruturais e considerações econômicas.

A prensagem consiste na compressão de um pó (ou grânulos) em uma matriz rígida (prensagem uniaxial) ou em um molde flexível (prensagem isostática). A

prensagem é o método mais utilizado para moldagem de peças cerâmicas e que permite a fabricação de peças relativamente complexas com tolerâncias dimensionais estreitas e alta produtividade. Estágios posteriores de secagem e remoção, necessários em processos como extrusão, são eliminados ou simplificados aqui (CHARTIER, 2007).

Na prensagem, ou compactação, uma tensão axial é aplicada em uma matriz carregada com os pós cerâmicos. A carga aplicada deve ser capaz de formar uma ligação frouxa entre os pós, permitindo ao compacto ter alguma resistência mecânica para ser manuseado. Quando a prensagem é feita apenas por um lado, por exemplo, pela parte superior da matriz, ela é chamada de prensagem uniaxial. A prensagem uniaxial em matriz metálica é utilizada para a produção de peças com espessura superior a 0,5 mm e com elevada relação entre a superfície e a espessura (CHARTIER, 2007).

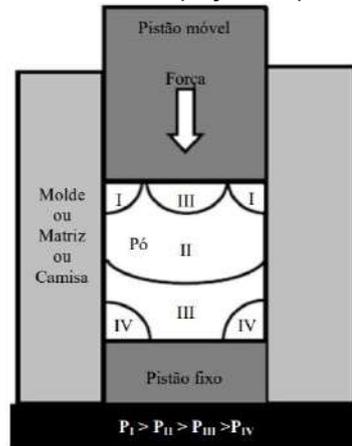
O processo de compactação compreende três estágios, como ilustrado na Figura 14. No estágio I, ocorre o empacotamento e rearranjo dos grânulos, reduzindo o volume de poros intergranulares. No estágio II, os grânulos sofrem deformação plástica e/ou fratura, permitindo a redução do tamanho e volume dos poros intergranulares. No estágio III, não há mais porosidade intergranular, havendo apenas um pequeno aumento da densificação. No final, ocorre a eliminação da porosidade intragranular, pelo deslizamento, rearranjo e possível fratura das partículas (SANTOS et al., 2011).



Fonte: Adaptado de Fiocchi (2014).

Durante a prensagem uniaxial, a fricção entre partículas do pó e entre as partículas e a superfície da matriz impede que a pressão aplicada seja transmitida de forma uniforme a todas as regiões da peça. Isso provoca a existência de gradientes de densidade nos corpos conformados (ALBERO, 2000). A Figura 15 mostra um perfil de pressão em uma peça comprimida.

Figura 15 – Perfis de pressão em uma peça compactada de pó não granulado



Fonte: Fiocchi (2014).

O efeito acima descrito pode ser minimizado pela aplicação de em ambas as direções, superior e inferior, na direção biaxial (YANG et al., 2003). São soluções alternativas para este problema: reduzir o atrito peça/matriz com lubrificante, por exemplo, etilenoglicol; e aumentar a resistência mecânica do compactado verde pelo uso de ligantes (FIOCCHI, 2014).

Finalmente, a prensagem também pode ser conduzida a altas temperaturas, processo conhecido como compactação a quente, em que o conjunto da matriz está contido em um forno de alta temperatura. Neste caso, é possível obter maior remoção de poros e densificação do compactado (CARTER e NORTON, 2007).

2.6.3 Sinterização

A sinterização é a densificação de um pó compacto com auxílio de tratamento térmico, produzindo microestruturas determinantes para as propriedades dos materiais. Comumente divide-se a sinterização em duas categorias: sinterização convencional e sinterização avançada. Sendo a sinterização convencional a sua forma mais simples, pois envolve apenas o aquecimento do pó compacto, preparado à

temperatura ambiente, sem aplicação de pressão externa durante o processo. A sinterização avançada inclui técnicas como sinterização por plasma (Spark Plasma Sintering - SPS), sinterização por prensagem a quente e sinterização por microondas (GHAZALI et al., 2018).

Realizada a temperaturas elevadas, geralmente a 0,6 – 0,8 da temperatura de fusão, a sinterização exclui a fusão completa do material. Na ausência de qualquer fase líquida, ocorre sinterização no estado sólido. Se existe uma fase líquida, de pequena porcentagem em volume, será classificada como sinterização com fase líquida. A presença desse líquido, capaz de preencher a porosidade entre partículas, favorece o movimento da matéria e as reações químicas entre o líquido e os grãos sólidos. Um terceiro tipo de sinterização é chamado de sinterização viscosa e ocorre em cerâmicas amorfas. Neste caso, um vidro (ou líquido viscoso) flui sob ação da capilaridade e preenche os poros do material.

Na sinterização, quatro fenômenos ocorrem simultaneamente e muitas vezes competem entre si (BOCH e LERICHE, 2007):

- a) a consolidação, na qual se desenvolvem de pescoços que unem as partículas umas às outras;
- b) a densificação, que promove redução da porosidade e contração da peça;
- c) o engrossamento de partículas e dos grãos; e
- d) as reações físico-químicas no pó, no material em consolidação.

2.6.3.1 Força motriz da sinterização

A sinterização é acompanhada por uma diminuição da energia livre do sistema. As fontes que dão origem a essa redução são chamadas de forças motrizes para a sinterização. Elas fornecem uma motivação para a sinterização, mas, para que realmente ocorra sinterização, é necessário o transporte de matéria. Em sólidos cristalinos, a sinterização ocorre por um processo de difusão que envolve átomos, íons ou moléculas (RAHAMAN, 2003).

Três possíveis forças motrizes são: a curvatura das superfícies das partículas, pressão aplicada externamente, e uma reação química. Na ausência das duas últimas, é a curvatura da superfície que fornece a força motriz para a sinterização

(RAHAMAN, 2003). Em um pó composto de partículas esféricas de raio a , a Equação 2 é válida.

$$E_s = \frac{3 \gamma_{SV} V_m}{a} \quad (2)$$

sendo, E_s (J.mol⁻¹) a energia livre superficial associada ao sistema de partículas, γ_{SV} (J.m⁻²) a energia específica de superfície (ou energia por unidade de área, onde S é para "sólido" e V é para "vapor") e V_m (m³) é o volume molar das partículas.

A superfície de um sólido é uma região de energia excedente. Em policristalinos, os grãos são separados por contornos de grãos (região de desordem estrutural) de energia excedente γ_{CG} . Em geral, $\gamma_{CG} < \gamma_{SV}$, então, um pó diminui sua energia quando é sinterizado para produzir um policristal, pela redução das energias interfaciais do sistema (BOCH e LERICHE, 2007).

Tendo a energia das interfaces a forma γA , em que A é a área de interface, sua redução pode ser alcançada pela redução da energia específica, da área ou pelo combinado desses efeitos. A redução da área pode ser obtida por coalescência e crescimento puro de grão. Nestas circunstâncias, as partículas preservam sua forma original, mas mudam de tamanho por coalescência, reduzindo, assim, a área superficial. A densificação pura, por sua vez, reduz γ , uma vez que interfaces γ_{SV} são substituídas por γ_{CG} . Na prática, a densificação pura nunca foi observada, havendo sempre crescimento de grãos (BOCH e LERICHE, 2007).

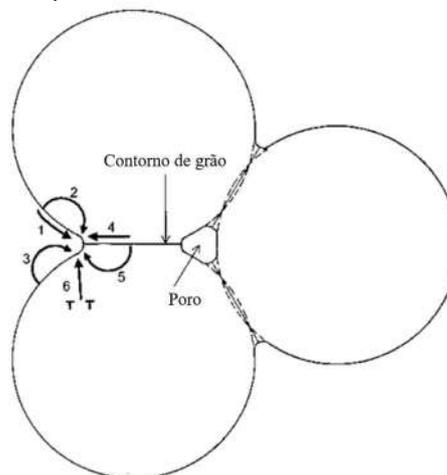
2.6.3.2 Mecanismos de sinterização

O transporte de matéria ocorre das áreas de maior energia em direção às áreas de menor energia, através de mecanismos que podem ser, ou não, densificantes. Mecanismos cuja fonte de matéria é a superfície são não-densificantes. Neste caso, as esferas assumem a forma elipsoidal, sem que seus centros se aproximem. A diminuição da energia interfacial vem principalmente do engrossamento do grão. Já os mecanismos densificantes usam como fonte a matéria que está dentro dos grãos, produzindo encolhimento e redução da porosidade (BOCH e LERICHE, 2007).

Os principais mecanismos que podem contribuir para a sinterização de uma massa consolidada de partículas cristalinas (RAHAMAN, 2003), Figura 16, são:

- (1) Difusão na superfície
- (2) Difusão na rede pela superfície
- (3) Transporte de vapor (evaporação-condensação)
- (4) Difusão no contorno de grão
- (5) Difusão na rede pelo contorno de grão
- (6) Fluxo viscoso.

Figura 16 – Mecanismos que podem contribuir para a sinterização de uma massa consolidada de partículas cristalinas



Fonte: Rahaman (2003).

A difusão na superfície, difusão na rede pela superfície e o transporte de vapor promovem o crescimento do pescoço (conexão entre duas partículas) sem densificação. Os mecanismos (4) e (5) são os mais importantes na densificação de cerâmicas policristalinas, enquanto o (6) é mais comum na sinterização de pós metálicos (RAHAMAN, 2003).

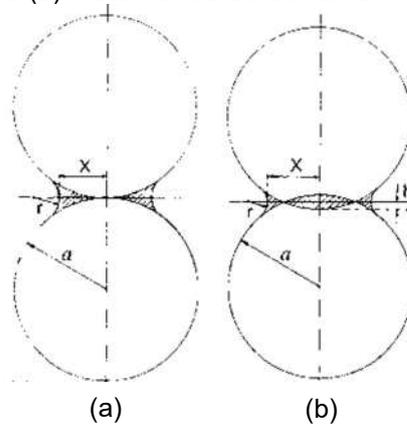
2.6.3.3 Estágios da sinterização

O processo de sinterização pode ser compreendido pelos três estágios sequenciais (RAHAMAN, 2003; BOCH e LERICHE, 2007):

- a) Estágio inicial – marcado pelo crescimento relativamente rápido do pescoço entre as partículas por meio de difusão, transporte de vapor e fluxo viscoso. Ocorre encolhimento (ou densificação) acompanhado pelo crescimento do pescoço, devido aos mecanismos densificantes.
- b) Estágio intermediário – inicia-se quando os poros atingem suas formas de equilíbrio ditadas pelas tensões superficiais e interfaciais, ainda com porosidade contínua. A densificação ocorre pelo encolhimento dos poros, reduzindo sua seção transversal. Ao final desse estágio, atinge-se 0,9 da densidade teórica.
- c) Estágio final – os poros encolhem rapidamente e é alcançada a remoção de quase toda a porosidade. A porosidade é fechada e os poros remanescentes se tornam isolados.

A Figura 17 exhibe um modelo de duas esferas os mecanismos densificantes e não densificantes, durante o estágio inicial.

Figura 17 – Modelo de duas esferas para estágio inicial de sinterização em (a) mecanismos não densificantes e (b) mecanismos densificantes no estágio inicial



Fonte: Rahaman (2003).

Os modelos acima relacionam o raio circular (X) e o raio da seção transversal circular (r) do pescoço formado entre as partículas. Em que, o modelo densificante é acompanhado pela interpenetração das esferas.

2.6.3.4 Lei de escala

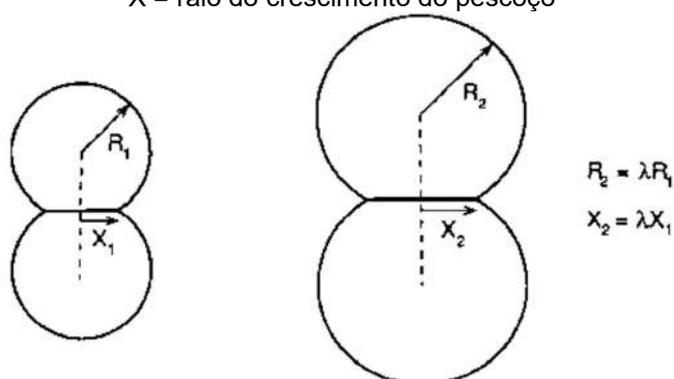
É possível analisar a sinterização por meio de diversas abordagens teóricas como: Leis de escala, Simulações numéricas, Modelos analíticos, Modelos topológicos, Modelos estatísticos e Equações fenomenológicas.

Na sinterização convencional, a lei de escala descreve como comportamento da densificação depende do tamanho das partículas (PALMEIRA, 2012). Esta é uma abordagem que não depende de uma geometria específica e encontra aplicação na fabricação de cerâmicas com microestrutura controlada.

Na lei de escala, assume-se que durante a sinterização o tamanho de partícula de qualquer sistema de pó permanece o mesmo e as mudanças geométricas permanecem semelhantes. Dois sistemas serão geometricamente semelhantes se a dimensão linear de todos os recursos (como grãos e poros) de um sistema (sistema 1, por exemplo) é igual a um fator numérico vezes a dimensão linear dos recursos correspondentes no outro sistema (sistema 2) (RAHAMAN, 2003).

Considerando o sistema simples de duas partículas mostrado na Figura 18, é possível determinar o tempo Δt_2 para se produzir mudanças similares no sistema 2, supondo um tempo necessário Δt_1 para produzir certa modificação microestrutural no sistema 1 (RAHAMAN, 2003).

Figura 18 – Modelos geometricamente semelhantes - duas esferas em contato. R = raio da partícula e X = raio do crescimento do pescoço



Fonte: Rahaman (2003).

A Equação 3 apresenta a lei de escala. Esta lei afirma que o tempo necessário para Sinterizar pós com um raio de partícula R_1 e R_2 é proporcional à razão entre os raios de partícula (PALMEIRA, 2012).

$$\Delta t_2 = \lambda^n \Delta t_1 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^n \Delta t_1 \quad (3)$$

onde, Δt é a variação do tempo em um dado intervalo, n é uma variável que depende dos mecanismos de difusão específicos da densificação e λ é a razão entre os raios, R_2 e R_1 , da partícula nos instantes 1 e 2. Admitindo-se, $n = 1$ para fluxo viscoso, igual a 2 para evaporação-condensação, 3 para difusão em volume e 4 para difusão pelo contorno de grão.

Apesar das limitações desta abordagem, a lei de escala auxilia na compreensão de como o tamanho de partículas influencia o processo de sinterização.

2.6.3.5 Influência dos parâmetros de sinterização

Segundo Boch e Leriche (2007), as principais variáveis que exercem influência na sinterização estão relacionadas com:

- a) a composição do sistema - como a composição química dos pós de partida, o tamanho e forma das partículas e a taxa de compactação do corpo verde; e
- b) as condições de sinterização - em que podemos citar a atmosfera, a temperatura e o tempo do tratamento térmico, além da pressão durante o tratamento.

Pequenas quantidades de aditivos aprimoram a sinterização em estado sólido, ao segregarem nos contornos dos grãos, formando uma segunda fase de alta difusividade (JOHNSON et al., 2019). Esses aditivos de solução sólida podem atuar termodinamicamente para reduzir a energia de contorno de grão e a energia de superfície, alterando a mobilidade dos contornos. Desse modo, o uso de dopantes é capaz de trazer benefícios microestruturais para a cerâmica, como o refinamento microestrutural, beneficiando suas propriedades mecânicas (GONG et al., 2018).

O tamanho de partícula tem um profundo efeito na sinterização de cerâmicas, fato que será mais bem discutido na lei de escala. De modo geral, a taxa de densidade do corpo aumenta fortemente com a diminuição do tamanho das partículas. E, estreitas distribuições de pós permitem maior controle da microestrutura (RAHAMAN, 2003).

Pós altamente compactados resultam em um pacote de partículas mais bem coordenado, aumentando da densidade do sinterizado, em resposta ao aumento do contato e das tensões que podem auxiliar na direção do fluxo mássico (CARNEIRO, 2014).

No que diz respeito às condições de sinterização, ela pode ser realizada a vácuo, o que confere uma atmosfera menos reativa. A aplicação de maiores temperaturas de sinterização leva a um aumento da taxa de sinterização, promovendo mobilidade atômica através das lacunas e a competição entre o crescimento de grão e a densificação. Em casos específicos, a sinterização pode ser assistida por uma pressão externa, o que beneficia a densificação e a cinética do processo (CARNEIRO, 2014).

2.6.3.6 Avanços tecnológicos

Cerâmicas baseadas em zircônia-titânia com adição de óxidos de terras raras também são o foco de recentes estudos. Sousa (2018) produziu o sistema $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$ para estudos de revestimentos protetivos para equipamentos metálicos usados na indústria petrolífera. As composições continham entre 5-20% (em massa) de titânia, reforçadas com 1-8% (em massa) de ítria e sinterizados à temperatura de 1350°C durante 24 horas. Entre os compósitos produzidos, o ZTY com adição de 1%Y, apresentou a máxima densificação de 91,97%; enquanto o de 5%Ti, apresentou a maior dureza - na ordem de 671,51 HV.

Gomes (2016) também produziu compósitos cerâmicos zircônia-titânia, agora com adição de La_2O_3 , sinterizados a 1385°C. O teor de titânia nas composições variou entre 5-20% e o de lantânia entre 5-10%. A microdureza média dos compósitos foi aumentada com o aumento dos teores de lantânia e titânia, atingindo o valor máximo de 436,78 HV para o compósito $70ZrO_2-20TiO_2-10La_2O_3$.

Propriedades de cerâmica zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (6,4-11%mol de MgO) foram estudadas por Yoshimura et al. (2007). As cerâmicas foram sinterizadas ao ar em forno elétrico utilizando patamares intermediários: 300 °C por 1 h e 1150 °C por 5 h. Em seguida, sinterizadas em patamar 1500-1700 °C por 5 h. Nesse estudo, a amostra contendo 3,2%p MgO, sinterizada a 1700 °C, apresentou elevada dureza Vickers (8,94 GPa), baixíssima porosidade (0,23%) e densidade aparente igual a 5,50 g/cm³.

A sinterização convencional, sem pressão e em uma atmosfera oxidante é amplamente adotado para consolidação de cerâmicas a base de zircônia. No entanto, esse processo pode requerer alto consumo de energia, além de longos tempos (em horas), resultando, muitas vezes, em um crescimento descontrolado de grãos (LI et al., 2019).

Salem (2017) ressalta o papel de métodos não convencionais de sinterização com resultados satisfatórios na densificação e nos valores de dureza de cerâmicas do tipo $t\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ sinterizadas por Spark Plasma Sintering (SPS). Dentre os quais, destacam-se os processos assistidos por campo elétrico, usando corrente elétrica pulsada, alternada ou contínua. A SPS é uma técnica de sinterização assistida eletricamente largamente utilizada e que consiste em submeter o compacto a verde a descargas de arco geradas por uma corrente elétrica pulsada. O processo de descarga elétrica, que ocorre em nível microscópico, acelera a difusão do material.

Li et al. (2019) produziram cerâmicas de ZrO_2 densas (99,6% de densidade relativa) por meio de sinterização por radiação térmica intensa (SITR) a 1600-1700 °C, 3-5 min.

2.7 RESISTÊNCIA A FALHAS EM CERÂMICAS

Devido à sua fragilidade à temperatura ambiente, as curvas tensão-deformação dos materiais cerâmicos são, em geral, obtidas a partir de corpos de provas retangulares em testes de flexão. Seu comportamento frágil confere-lhe, também, baixa tenacidade à fratura (CARTER e NORTON, 2007).

Através de ensaios de flexão (em 3 ou 4 pontos) determinam-se propriedades de resistência do material: módulo de ruptura e módulo de Young. Os métodos experimentais mais comumente utilizados para determinar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos são os ensaios de dureza.

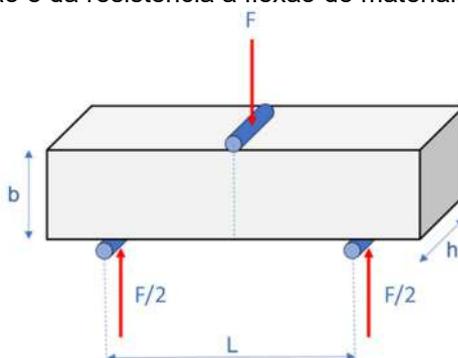
2.7.1 Ensaios de flexão

Nos ensaios de flexão, a flexão é provocada pela aplicação de um carregamento crescente - uma tensão trativa que surge no ponto central e inferior da amostra, onde inicia-se a fratura (ASKELAND e WRIGHT, 2019).

A resistência de cerâmicas é afetada por muitos fatores, entre eles, a composição e a microestrutura. Poros, por exemplo, atuam concentrando tensões, diminuindo a resistência de uma cerâmica policristalina. A resistência das cerâmicas também diminui com o aumento do tamanho do grão (CARTER e NORTON, 2007).

A Figura 19 mostra um esquema de carregamento de corpo de provas em ensaio de flexão em três pontos.

Figura 19 – Configuração de carregamento em três pontos para a medição do comportamento tensão-deformação e da resistência à flexão de materiais cerâmicos frágeis



Fonte: Autora (2021).

Como se sabe, a tensão normal ocorrerá na superfície tracionada (inferior), numa região de momento fletor máximo (BICALHO, 2009). A tensão crítica (σ) e o módulo de elasticidade do material (E) são dados pelas equações mostradas abaixo.

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (4)$$

$$E = \frac{L^3 F}{4bh^3\delta} \quad (5)$$

Em que, F é a carga de fratura; L é a medida do vão entre os apoios; δ a deflexão medida; h , a largura; e b , a espessura do corpo de prova retangular.

O teste de flexão em 4 pontos destaca-se, uma vez que o momento de flexão é constante entre os apoios internos, resultando em uma distribuição de tensões constante entre estes pontos (FERNANDES, 2007).

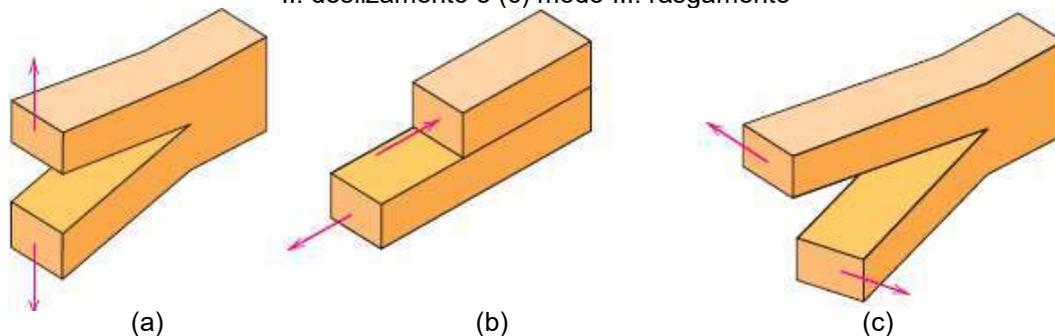
2.7.2 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura pode ser entendida como sendo a habilidade do material em resistir à propagação instável de uma trinca, quando submetido a um carregamento estático, e é quantificada por um fator intensificador de tensão crítico, K_{Ic} (PADILHA, 2000).

2.7.2.1 Modos de falha

O modo característico de fratura nos materiais é classificado, segundo a forma como a fratura se propaga durante o processo de fratura, em modo I, II ou III. No modo I, característico de fratura nos materiais frágeis, como as cerâmicas, ocorre a separação normal em relação ao plano de fratura, resultante de esforço de tração nesse plano, como mostrado na Figura 20. Nos modos II e III, a separação se dá por cisalhamento (BICALHO, 2009).

Figura 20 – Modos de deslocamento da superfície da trinca: (a) modo I: abertura ou tração, (b) modo II: deslizamento e (c) modo III: rasgamento



Fonte: Callister e Rethwisch (2016).

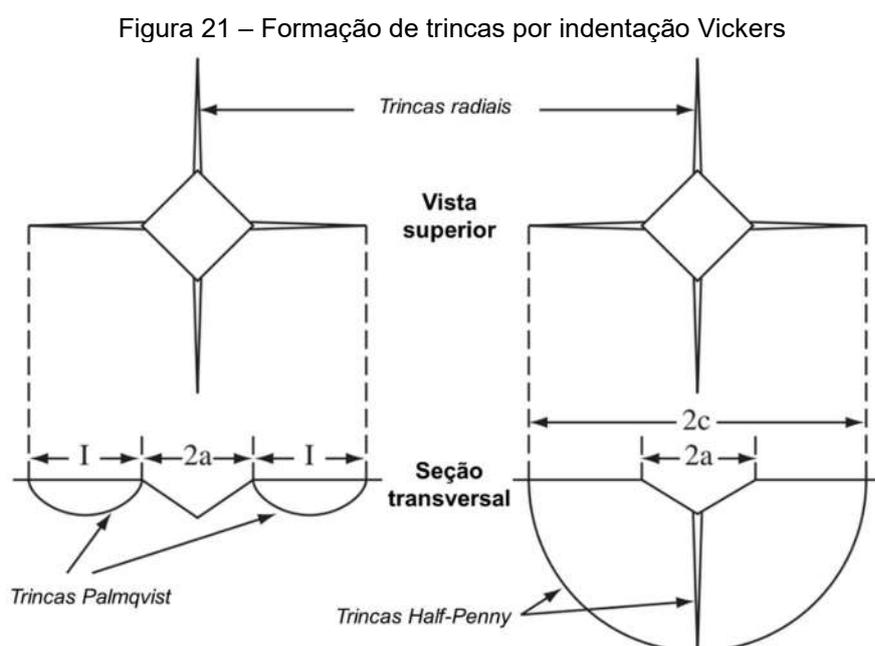
As tensões na vizinhança da ponta da trinca podem ser mensuradas pelo fator de intensidade de tensão (K). No modo I, este fator é chamado de K_I . Quando se atinge um valor suficiente para propagação da trinca, a tensão é chamada de crítica e o fator de intensidade de tensão assume o valor denominado tenacidade à fratura, K_{Ic} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) (BICALHO, 2009).

2.7.2.2 Método da indentação

O método da indentação é frequentemente utilizado no cálculo do K_{Ic} em materiais cerâmicos. Neste método, a indentação pode ser realizada através de ensaios de dureza Vickers, utilizando microdurômetro com valores de carga de ensaio entre 9,8-19,6N e amostras de superfície polida e paralela à base (FERNANDES, 2007).

Durante a indentação, as tensões geradas pelo penetrador podem causar trincas em materiais frágeis. Essas trincas se formam a partir de uma relação de equilíbrio do contato elástico-plástico do penetrador com o material de estudo. Elas podem surgir durante a penetração, por conta da pressão elástica compressiva, ou no descarregamento, causadas por tensões residuais devido a deformações plásticas. Se a tensão residual for de tração, haverá a trinca. O comprimento dessas trincas é usado no cálculo da tenacidade à fratura (CARNEIRO, 2014).

As microtrincas geradas nas amostras indentadas desenvolvem-se abaixo do indentador, conhecidas como trincas Half-Penny, ou na superfície, chamadas de trincas Palmqvist. As trincas formadas no método Vickers são, em geral, superficiais e formadas durante o descarregamento. Em que, o comprimento da trinca final é maior que a diagonal da indentação (BICALHO, 2009). A Figura 21 apresenta os sistemas de trincas Half-Penny e Palmqvist.



Fonte: Adaptado de Strecker et al. (2005).

No sistema de trincas Half-Penny, ou mediano, as trincas aparecem na forma de duas trincas circulares perpendiculares entre si e na direção paralela às diagonais de indentação, na indentação Vickers. Quando da remoção do indentador, essas trincas de subsuperfície (radial-mediana) propagam-se na direção da superfície indentada, originando trincas radiais (LIMA, 2011).

No sistema Palmqvist (radial) as trincas de superfície radiais rasas podem se formar a cargas de indentação relativamente baixas, antes da trinca mediana de subsuperfície. Alguns materiais podem apresentar ambos os sistemas: trincas radiais a baixas cargas de indentação e trincas medianas em cargas elevadas (LIMA, 2011).

Na literatura estão propostos diversos modelos matemáticos utilizados no cálculo da tenacidade à fratura (K_{IC}). A Tabela 7 apresenta algumas das principais equações para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura K_{IC} dos sistemas de trincas por indentação Vickers.

Tabela 7 – Equações para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) dos sistemas de trincas por indentação Vickers

Eq. No.	Equação	Autor
Sistema Palmqvist		
6	$K_C = 0,079 \frac{P}{a^{3/2}} \log(4,5 \frac{a}{c})$	Evans e Wilshaw (1976)
7	$K_C = 0,035 (\frac{l}{a})^{-1/2} (\frac{H_V}{E\Phi})^{-2/5} (\frac{H_V a^{1/2}}{\Phi})$	Niihara et al. (1982)
Sistema Half-Penny		
8	$K_C = 0,129 (\frac{c}{a})^{-3/2} (\frac{H_V}{E\Phi})^{-2/5} (\frac{H_V a^{1/2}}{\Phi})$	Niihara et al. (1982)
9	$K_C = 0,0752 (\frac{P}{c^{3/2}})$	Evans e Charles (1976)
10	$K_C = 0,014 (\frac{E}{H_V})^{1/2} (\frac{P}{c^{3/2}})$	Lawns et al. (1980)
11	$K_C = 0,016 (\frac{E}{H_V})^{1/2} (\frac{P}{c^{3/2}})$	Antis et al. (1981)

Fonte: Adaptado de Sergejev e Antonov (2006).

Em que, K_{IC} corresponde à tenacidade à fratura ($\text{MPa m}^{1/2}$); H_V , à dureza Vickers do material (MPa); E , ao módulo de elasticidade (GPa); P , à carga de indentação; l , ao tamanho médio da trinca (m); a , ao comprimento médio das diagonais da indentação (m); sendo $c = l + a$; e a constante $\Phi \approx 3$.

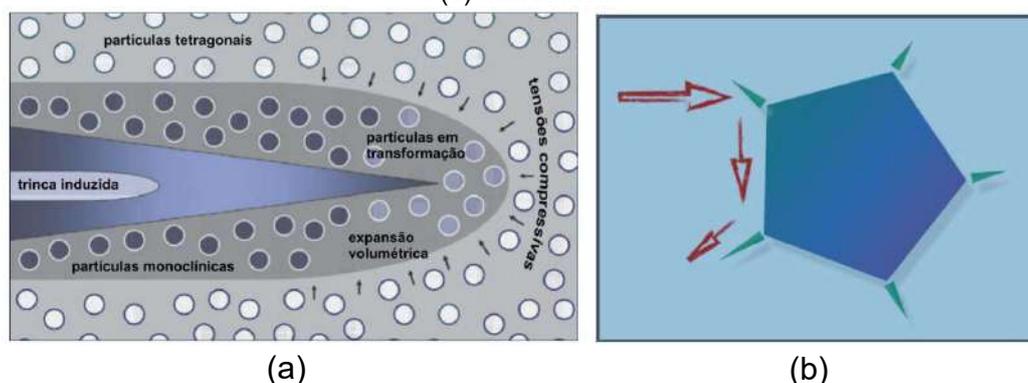
2.7.2.3 Mecanismos de tenacificação

Os mecanismos de tenacificação em materiais podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Mecanismos intrínsecos são inerentes ao próprio material. Eles ocorrem na frente da ponta da trinca (zona plástica), impedindo sua propagação. Nos extrínsecos, o sistema requer agentes de recuperação, que atuam atrás da ponta da trinca, limitando a abertura desta e, conseqüentemente, impedindo sua propagação (HAMMOOD, 2020; PELISSARI, 2019).

Materiais cerâmicos, por sua vez, apresentam poucos mecanismos intrínsecos de tenacificação em baixas temperaturas, sendo a introdução de mecanismos extrínsecos a principal estratégia adotada por diversos pesquisadores (PELISSARI, 2019).

Indução por tensão, microtrincamento e compressão superficial são mecanismos de tenacificação de cerâmicas zircônia originados da transformação martensítica de fase tetragonal-monoclínica. A Figura 22 mostra alguns desses mecanismos.

Figura 22 – Ilustração dos mecanismos de tenacificação por (a) transformação induzida por tensão e (b) microtrinca



Fonte: Santos (2012).

A transformação de fase $t \rightarrow m$ é acompanhada por um aumento de volume de cerca de 3-5%, o que provoca tensões compressivas próximas à extremidade da trinca, que tendem a fechá-la e dificultam seu crescimento. Quando uma trinca se propaga por tensão, é gerado um campo de tensões ao seu redor e, como resultado, ocorre transformação t-m, criando um estado de compressão na matriz, que exige energia extra para sua propagação no material (BICALHO, 2009; SANTOS, 2012).

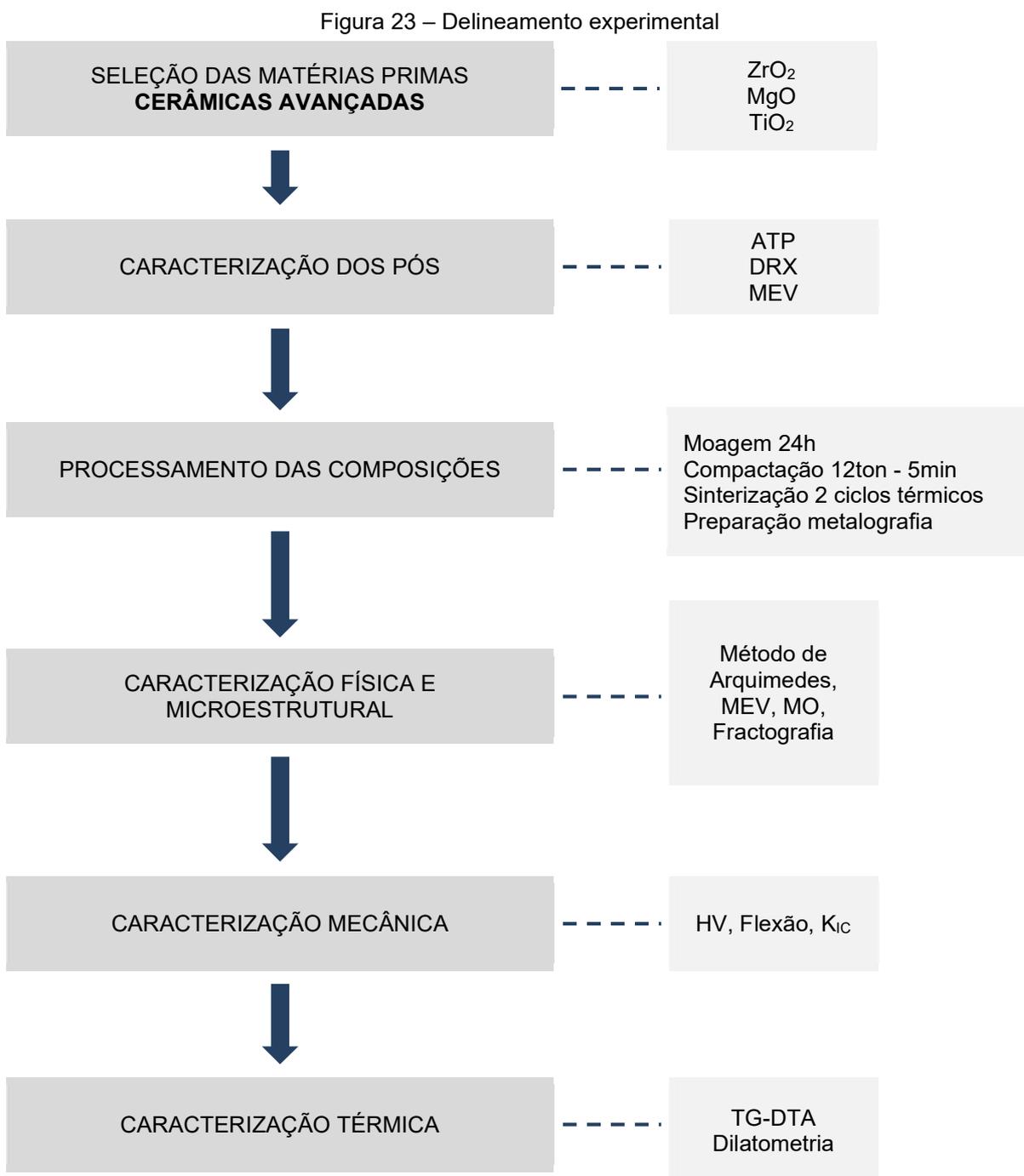
O aumento volumétrico também produz um campo de tensões tangenciais ao redor da partícula, que pode ser suficiente para exceder o limite de elasticidade do material, ocasionando na formação de microtrincas nos contornos dos grãos da fase monoclinica recém-transformada. Essas microtrincas funcionam como mecanismo de reforço capaz de absorver parte da energia, contribuindo assim com o aumento da tenacidade (BICALHO, 2009; SANTOS, 2012).

Por fim, outro mecanismo para aumento da tenacidade e resistência mecânica na superfície de cerâmicas zircônia envolve a transformação espontânea tetragonal-monoclinica por ausência de restrição na superfície livre, que é induzido através de tratamentos mecânicos, como retífica e polimento (BICALHO, 2009; SANTOS, 2012).

As cerâmicas com aplicações em altas temperaturas estão sujeitas a tensões térmicas e mecânicas durante o uso em serviço. Tensões residuais podem, eventualmente, causar microtrincas (fissuras internas e superficiais) e a falha do componente em uso, limitando o uso estrutural. Uma solução para este problema, é o desenvolvimento de materiais com capacidade de recuperação, como resistência a fratura e corrosão (HAMMOOD, 2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e processamento utilizados no desenvolvimento da cerâmica do tipo ZrO_2 - MgO - TiO_2 , assim como as técnicas de caracterização aplicadas. O procedimento experimental é apresentado de forma simplificada no fluxograma da Figura 23.



Fonte: Autora (2021).

3.1 SELEÇÃO DE MATERIAIS E PRODUÇÃO DE CERÂMICAS

Os seguintes óxidos comerciais de elevada pureza foram selecionados para produção das cerâmicas: óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de magnésio (MgO) e óxido de titânio (TiO_2). A Tabela 8 exibe algumas características principais destes produtos.

Tabela 8 – Características dos óxidos de partida

Reagente	Fabricante	Grau de Pureza (%)	Densidade a 25 °C ($g\ ml^{-1}$)
ZrO_2	Sigma-Aldrich	99	5,89
TiO_2	Sigma-Aldrich	99	4,26
MgO	Vetec	95	3,58

Fonte: Autora (2021).

A matéria prima inicial, na forma de pós, foi pesada em balança analítica de alta precisão Marconi, modelo MA-2104N. A Tabela 9 apresenta as composições obtidas a partir da mistura de diferentes frações (% em peso) dos pós de partida.

Tabela 9 – Composições das cerâmicas ZrO_2 - MgO - TiO_2 a serem processadas

	C00	C01	C02	C03
ZrO_2 .24MgO (% em peso)	100	92,5	85	77,5
TiO_2 (% em peso)	0	7,5	15	22,5

Fonte: Autora (2021).

Os diagramas de fases discutidos na seção 2 serviram como base na formulação das massas. A matriz cerâmica manteve-se com proporção fixa de MgO em 24% (em peso) na zircônia monoclinica. Buscou-se ainda verificar o efeito do teor de adição de TiO_2 , com proporções de 0-22,5%, na matriz de zircônia.

As composições foram preparadas por moagem mecânica em moinho de bolas, compactadas por prensagem uniaxial a frio e sinterizadas em forno mufla de altas temperaturas a diferentes ciclos de queima.

Na etapa de moagem, foi utilizado o equipamento da Marconi, modelo MA-500. Inicialmente, os pós foram colocados em jarro de aço inoxidável, utilizando 31 bolas de alumina como meio de moagem. Este processo foi realizado a seco em moinho de

bolas (200 rpm) por 24 horas. A Figura 24 mostra o conjunto moinho de bolas e jarro de aço inoxidável.

Figura 24 – Conjunto utilizado na moagem: (a) moinho de bolas com proteção de segurança e (b) jarro de aço inoxidável e bolas de alumina



Fonte: Autora (2021).

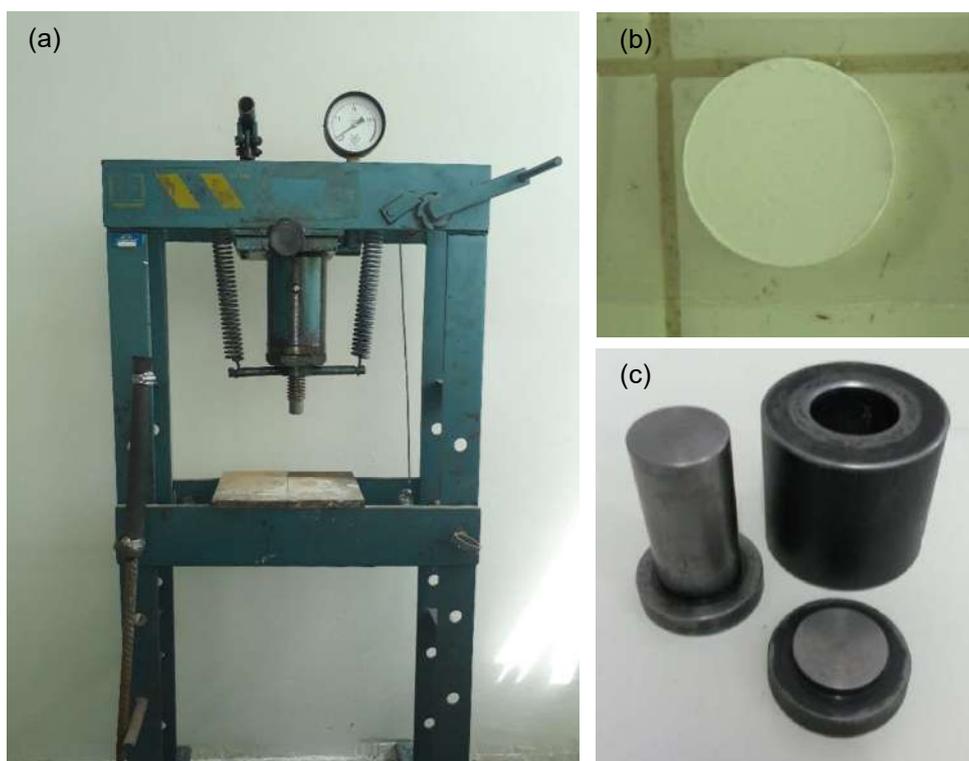
A composição C00, preparada sem titânia, foi misturada em almofariz e pistilo de ágata.

Após a moagem, os pós foram compactados a frio em prensa uniaxial hidráulica SCHWING SIWA, modelo ART6500089, em que foi aplicada uma carga gradual: 5 toneladas com 2 minutos de estabilização e 12 toneladas por mais 3 min.

A mistura foi prensada em uma matriz cilíndrica, termicamente tratada de classe AISI D6. Ambos, o pistão e a matriz foram lubrificados com etilenoglicol para minimizar o atrito gerado entre as paredes e os pós. Com isso, foram obtidos compactados verde (pastilhas) no formato de discos com 15 ou 30 mm de diâmetro, a depender do tipo de ensaio.

A Figura 25 mostra os elementos utilizados na etapa de compactação e o produto obtido.

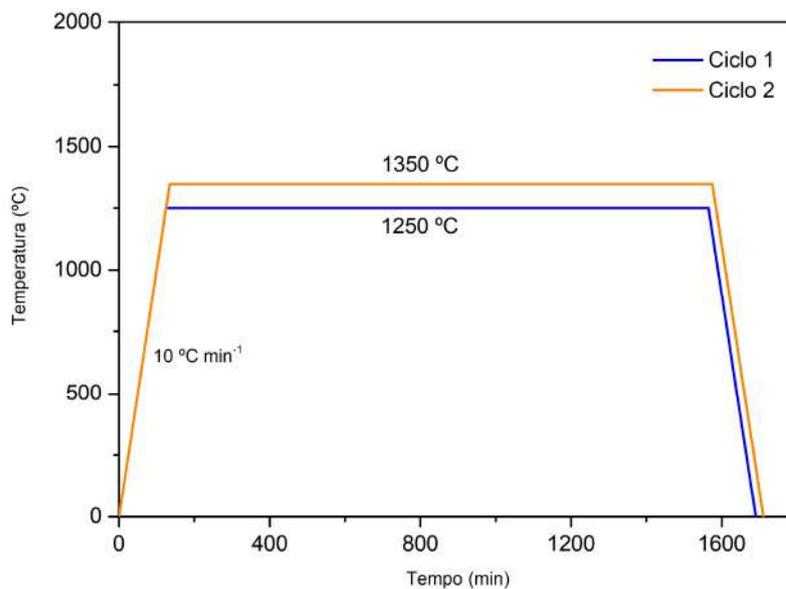
Figura 25 – Compactação uniaxial: (a) prensa hidráulica, (b) compactado verde e (c) matriz metálica



Fonte: Autora (2021).

Os compactados verdes foram, na sequência, sinterizados em forno mufla de altas temperaturas Jung, modelo 0614. Dois ciclos térmicos distintos foram utilizados no processo de queima (Fig. 26), permitindo avaliar a influência da temperatura de sinterização nas propriedades finais das cerâmicas.

Figura 26 – Ciclos térmicos da sinterização



Fonte: Autora (2021).

Em ambos os ciclos, as amostras foram sinterizadas ao ar com taxa de aquecimento direto de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras produzidas pelo ciclo térmico 01 foram sinterizadas na temperatura de $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantidas por 24 horas nesse patamar. No ciclo 02, as cerâmicas foram sinterizadas à temperatura de $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, também durante 24 horas. Todas as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sem ventilação forçada. Por isso, as rampas de descida mostradas nos gráficos abaixo configuram-se apenas estimativas.

As cerâmicas sinterizadas são identificadas com a nomenclatura descrita na Tabela 10.

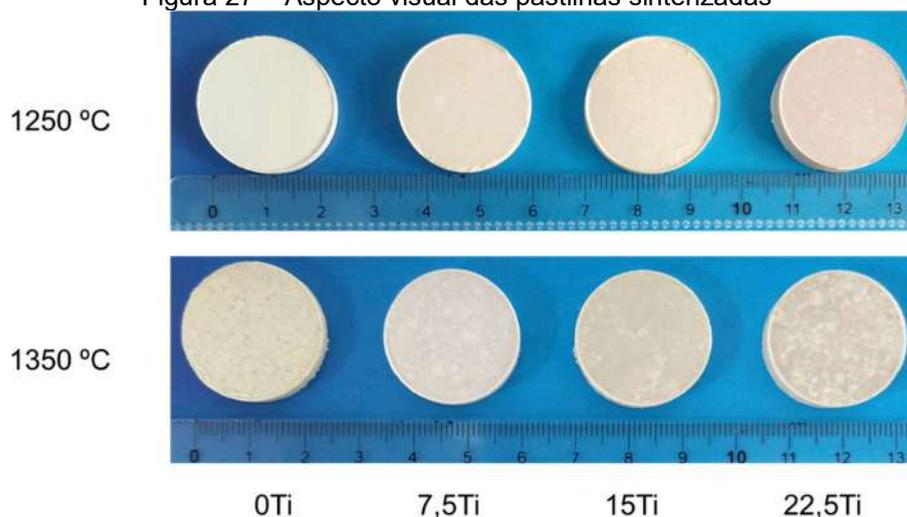
Tabela 10 – Amostras produzidas: teor de óxido de titânio e parâmetros usados no ciclo térmico

Amostra	%TiO ₂	Ciclo térmico
R01	0Ti	Ciclo 01
T1	7,5Ti	($10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ - $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 24h)
T2	15Ti	
T3	22,5Ti	
R02	0Ti	Ciclo 02
T4	7,5Ti	($10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ - $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 24h)
T5	15Ti	
T6	22,5Ti	

Fonte: Autora (2021).

Foram obtidas oito amostras com diferentes composições e/ou parâmetros de queima, incluindo os sistemas R01 e R02 usados como referência. A Figura 27 traz o aspecto visual das amostras sinterizadas.

Figura 27 – Aspecto visual das pastilhas sinterizadas



Fonte: Autora (2021).

As pastilhas sinterizadas foram utilizadas nos ensaios de microdureza Vickers e nas análises por MEV depois da preparação metalográfica para adquirirem acabamento superficial refletivo. O processo foi realizado a seco, com lixas de carbetto de silício (SiC) da marca Norton de decrescentes granulometrias – de 220 até 1200 *mesh* (grãos/ polegada quadrada). Cada pastilha foi lixada manualmente em lixadeira elétrica rotativa (Arotec, modelo Aropol 2V), no Laboratório de Metalografia da UFPE.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Os óxidos precursores utilizados na produção das cerâmicas foram analisados por Difração de Raios-X, Análise de Tamanho de Partículas e Microscopia Eletrônica de Varredura. Enquanto, as cerâmicas sinterizadas tiveram suas propriedades mecânicas e térmicas analisadas, bem como os índices físicos, microestrutura e composição de fases.

3.2.1 Caracterização dos pós

Nesta etapa, a composição de fases, morfologia e distribuição de partículas foram analisadas.

3.2.1.1 Difração de raios-X

Os pós dos óxidos de partida - ZrO_2 , MgO e TiO_2 foram testados por técnica de difração de raios-X (DRX) para o estudo de composição de fases. As composições C01, C02 e C03 também foram analisadas por DRX após a moagem.

Os ensaios foram realizados no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), utilizando difratômetro de raios-X Bruker - modelo D8 Advance Davinci. Os raios difratados foram detectados e transformados em sinais, que por sua vez foram identificados em um gráfico. Foi utilizado radiação “Cu-K α ”, operando a 40 mA e 40 kV, com passo de 2θ de 1° , na faixa de 10° a 80° e tempo por passo de 1s.

Os picos difratados foram identificados por análise qualitativa utilizando fichas catalográficas dos bancos de dados *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e *American Mineralogist Crystal Structure Database* (AMCSD).

3.2.1.2 Análise de tamanho de partículas

O tamanho médio e a distribuição de partículas dos óxidos de partida foram examinados por análise de tamanho de partículas (ATP), utilizando analisador Microtrac, modelo S3500, também do CETENE. Esse analisador se baseia na técnica de dispersão de luz, onde as partículas fluem aleatoriamente através de um raio de luz, produzindo uma distribuição de tamanhos de partículas. Os testes utilizaram água como meio fluido.

As composições 01, 02 e 03 foram também analisadas por ATP, agora como forma de verificar o efeito da moagem na distribuição de partículas e diminuição do tamanho médio de grão.

3.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos pós de partida foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Finas camadas de pó foram preparadas a vácuo e recobertas com metal condutor. As amostras foram analisadas utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE).

Os materiais foram observados em microscópio eletrônico de varredura Tescan - modelo Mira 3, no Laboratório de Microscopia Eletrônica – INTM – UFPE.

3.2.2 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

As amostras sinterizadas foram analisadas por Difração de Raios-X, observadas em microscópio eletrônico de varredura, tiveram os índices físicos mensurados com base do Princípio de Arquimedes, as propriedades mecânicas medidas por microdureza Vickers, ensaio de flexão em três pontos e, finalmente, tiveram sua tenacidade à fratura e índices físicos avaliados.

3.2.2.1 Difração de raios-X

A caracterização de fases presentes nas amostras sinterizadas também foi realizada por DRX. Para isso, as amostras foram trituradas até a condição de um pó fino e analisadas em difratômetro Shimadzu – XRD 7000, INTM - UFPE.

Os padrões foram indexados com base em fichas catalográficas ICDD, ICDS e AMCSD. E análises quantitativas feitas usando os dados da região angular 27-33°, com base no método de Garvie-Nicholson, modificado por Toraya (FAN et. al, 2018; FANCIO et. al, 2000; ARATA et. al, 2014).

A fração monoclinica (X_m) foi calculada utilizando a Equação 6, na qual foram considerados os planos ($\bar{1} 1 1$) e (1 1 1) da zircônia monoclinica e o plano (1 0 1) da zircônia tetragonal.

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1} 1 1) + I_m(1 1 1)}{I_m(\bar{1} 1 1) + I_m(1 1 1) + I_t(1 0 1)} \quad (6)$$

E a fração volumétrica da fase monoclinica (F_m) dada pela Equação 7.

$$F_m = \frac{1,311X_m}{1+0,311X_m} \quad (7)$$

Em que, I_t e I_m representam as intensidades dos picos de zircônia tetragonal e monoclinica, respectivamente.

3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Os sinterizados também foram observados no microscópio eletrônico de varredura Tescan, INTM, utilizando os seguintes parâmetros: modo BSE, tensão de 20kV e distância focal de 15mm.

Foram capturadas imagens de MEV com ampliações entre 5.000 e 20.000x. Para a obtenção dessas imagens, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (9 nm) em unidade de revestimento Cressington (modelo 108carbon/A). Para formação do vácuo foi utilizada uma atmosfera de Argônio.

Os resultados de MEV forneceram informações sobre o efeito da sinterização na distribuição dos grãos e em sua morfologia. Estes resultados ainda são correlacionados às características físicas de cada cerâmica estudada.

Informações adicionais quanto à identificação dos elementos químicos presentes nas amostras foram obtidas com as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Em que, foi utilizado o método semiquantitativo, capaz de fornecer uma estimativa das quantidades disponíveis. Com o EDS foi possível parar a varredura e analisar áreas específicas utilizando a análise 'por pontos', gerando um espectro e as porcentagens dos elementos encontrados em cada região. E também a análise por 'mapa', que identifica visualmente os elementos.

3.2.2.3 Densidade e Porosidade

Os índices físicos foram determinados de acordo com a norma ABNT NBR 16661:2017, a partir da medição das massas seca, imersa e úmida. A porosidade aparente, em que os poros abertos do material estão completamente impregnados com água, e a densidade aparente das amostras foram caracterizadas pelo método de Arquimedes.

As análises foram realizadas no Laboratório de Lavra Mineral, do Departamento de Engenharia de Minas, da UFPE.

Para remoção da umidade e medição do peso seco (P_a), as amostras foram secadas em estufa a 120 °C por 24 horas. As amostras foram parcialmente recobertas por água destilada em um béquer e, depois submersas durante 24 horas, para medição dos pesos submerso (P_i) e saturado (P_u). O peso submerso foi obtido por

pesagem gravimétrica, com auxílio de um fio fino para suspensão da amostra no fluido.

A densidade aparente (ρ) das amostras sinterizadas foi determinada através da Equação 8. Sendo, $\rho_{\text{água}}$ a densidade da água a temperatura ambiente, 1 g.cm^{-3} .

$$\rho = \frac{\rho_{\text{água}} \cdot P_a}{P_u - P_i} \quad (8)$$

A densidade teórica ($\rho_{\text{teór}}$), dada pela Equação 9, onde W_i é a fração em peso e ρ_i é a densidade de cada fase.

$$\rho_{\text{teór}} = \frac{1}{\sum \frac{W_i}{\rho_i}} \quad (9)$$

A densidade relativa (ρ_{rel}) foi obtida pela relação entre a massa específica e a massa teórica, calculada pela Equação 10. E a porosidade aparente (p), pela relação apresentada na Equação 11.

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{teór}}} \cdot 100\% \quad (10)$$

$$p = \frac{P_u - P_a}{P_u - P_i} \cdot 100\% \quad (11)$$

3.2.2.4 Microdureza Vickers

A dureza das amostras sinterizadas foi determinada por ensaios de microdureza Vickers, utilizando o microdurômetro fabricado pela empresa Importécnica (modelo HVS-5). Esse é um equipamento digital capaz de fornecer a medida de dureza a partir das diagonais identificadas pelo operador, pela relação descrita na Equação 12.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136}{2}}{d^2} = \frac{1,8544 F}{d^2} \quad (12)$$

Onde, HV é a dureza Vickers (kgf mm^{-2}), F é a carga aplicada sobre a peça, A é área de impressão deixada no corpo e d é média aritmética das diagonais (d_1 e d_2) impressas no material.

A fim de garantir maior confiabilidade aos resultados, o ensaio foi repetido com duplicata de amostras. Em que, cada exemplar teve dez indentações pela aplicação de uma carga de 1000 g, durante 10 s, usando um indentador piramidal de diamante. A carga de 10 kgf segue as recomendações dadas pela norma da Associação Japonesa de Padrões - JIS R1613-91.

A superfície das amostras, previamente preparadas por metalografia, foram observadas por lente de aumento de 10x no microscópio ótico acoplado ao equipamento. Apenas indentações perfeitas tiveram seus resultados considerados. A partir dessas medições, foram calculadas as médias de microdureza e o respectivo desvio-padrão.

3.2.2.5 Ensaio de flexão e análise fractográfica

Ensaio de flexão em três pontos foram usados na avaliação da resistência das cerâmicas. Ao todo, foram confeccionados 32 corpos de prova de seção retangular, isto é, 04 (quatro) para cada amostra.

A partir de pastilhas sinterizadas, de aproximadamente 30 mm de diâmetro, foram cortados corpos de prova na forma de barras de 25 mm de comprimento, 3 mm de altura e 4 mm de largura. As dimensões foram adaptadas do padrão indicado na norma ASTM C1161 (MENDES, 2015).

Os discos cerâmicos foram cortados em cortadora de precisão Struers - Accutom-100 (Fig. 28), no INTM-UFPE. Na confecção dos corpos de provas, foi utilizada uma velocidade de rotação de 3000 rpm, avanço de $0,03 \text{ mm.s}^{-1}$ e disco diamantado para corte de materiais extremamente duros Struers - CBN Cut-off B0C15, de 152 mm dia. x 0,8 mm x 12,7 mm dia. O acabamento final foi feito com lixas de carbetto de silício.

Figura 28 – Aparato para confecção das barras usadas no ensaio de flexão: cortadora de precisão



Fonte: Autora (2021).

O ensaio foi executado com distância entre apoios de 20 mm, taxa de carregamento de $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, sem pré-carga, em máquina para ensaios de flexão e dobramento MTS Exceed E42 (Fig. 29), no Laboratório de Ensaios Dinâmicos – INTM – UFPE.

Figura 29 – Máquina de ensaio de flexão e detalhe do corpo de prova posicionado sobre os apoios



Fonte: Autora (2021).

Cada espécime submetido a ensaio de flexão passou por inspeção visual prévia, em que foram selecionadas amostras representativas para caracterização da origem das fraturas, em acordo com a norma ASTM C1322–15. As metades

coincidentes de superfícies de fratura primária foram examinadas por MEV (10 a 5000 vezes), utilizando o modo SE, pela emissão de elétrons secundários. A resistência a flexão e o módulo de elasticidade (Young) foram determinados a partir das Equações 4 e 5, apresentadas anteriormente.

3.2.2.6 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura das cerâmicas foi avaliada através do método da indentação, através das equações propostas por Niihara.

O ensaio de tenacidade a fratura foi realizado por meio de indentador Vickers, utilizando cargas entre 1-5 kg, durante 10 s. As trincas foram medidas com auxílio de microscópio ótico, sob aumento de 100x. Estudos anteriores apontam que a medida do comprimento das trincas deve ser feita logo após o ensaio de dureza, a fim de evitar propagação lenta da trinca após a impressão.

3.2.2.7 Análises térmicas

Métodos térmicos de análise baseados no aquecimento controlado da amostra e que permitem observar os efeitos do calor no material foram utilizados no estudo de estabilidade térmica e transformações de fases das amostras.

Na Análise Térmica Diferencial (DTA) é medida a diferença entre as temperaturas da amostra e de uma referência, quando submetidas a um fluxo de calor constante. Enquanto, os resultados da Análise Termogravimétrica (TG) apresentam a variação de massa em função da temperatura (ou do tempo).

Nos ensaios, foi utilizado um analisador térmico Shimadzu, DTG-60, do laboratório BSTR – DQF – UFPE. Inicialmente, os cadinhos e as amostras foram pesados, cada amostra com massa inicial de aproximadamente 15 mg. Os experimentos foram conduzidos numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando um cadinho de alumina e atmosfera de nitrogênio.

Experimentos de dilatométrica para monitoramento da contração/expansão das amostras cerâmicas em ar foram conduzidos em um dilatômetro horizontal NETZSCH, DIL 402 PC, no Laboratório de Análises Térmicas – INTM – UFPE. O princípio funcional do equipamento consiste em aquecer a amostra, cuja variação linear é

medida por um sensor e a temperatura controlada por um termopar nas proximidades da amostra. Neste processo, foram realizadas três operações de calibração e, em seguida, as medições das amostras. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e faixa de temperatura de $30\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, com isoterma de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos. A partir das curvas obtidas nos testes, foi possível determinar o coeficiente de expansão térmica linear (α), segundo a equação 13.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right) \quad 13$$

Em que, L_0 é o comprimento inicial da amostra; Δl , a variação de comprimento e ΔT , a variação de temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização dos pós cerâmicos e das amostras sinterizadas.

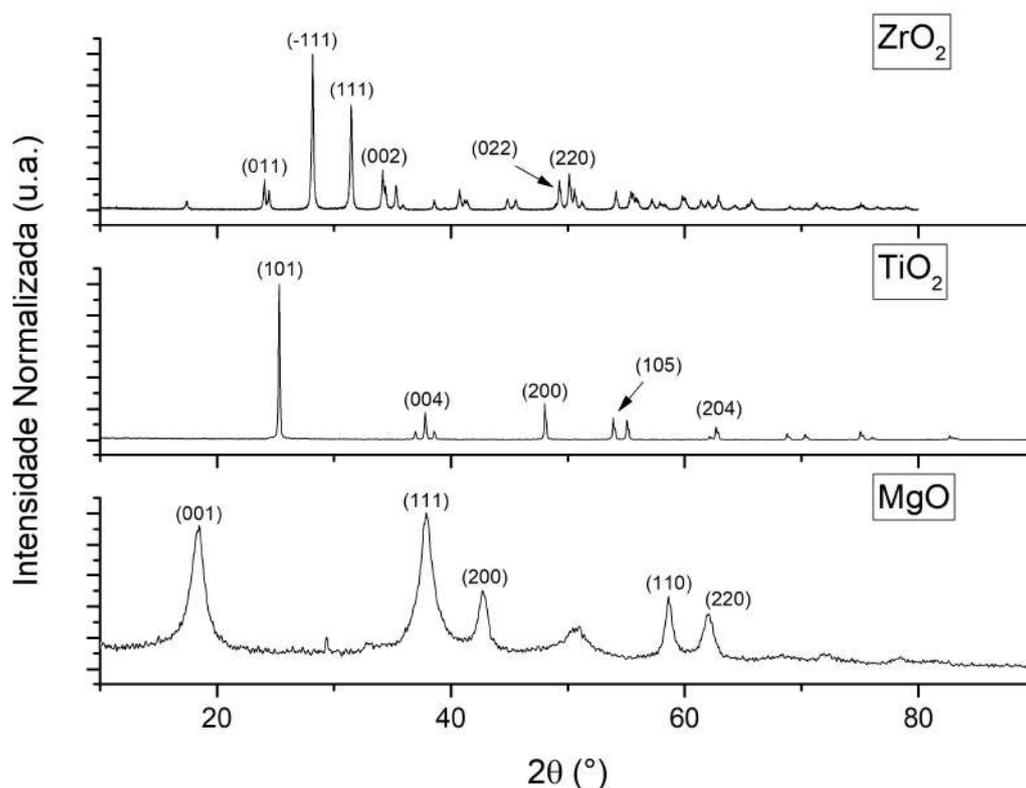
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

A composição de fases, morfologia dos pós e a distribuição de partículas são apresentadas a seguir.

4.1.1 Composição de fase

As fases presentes nos óxidos comerciais de MgO, ZrO₂ e TiO₂ foram identificadas por meio de ensaios de difração de raios-X. Os padrões normalizados dos pós de partida (Fig. 30) apresentaram apenas picos típicos referentes aos óxidos constituintes, indicando que a matéria prima está praticamente livre de contaminantes.

Figura 30 – Difratoograma de raios-X dos pós constituintes

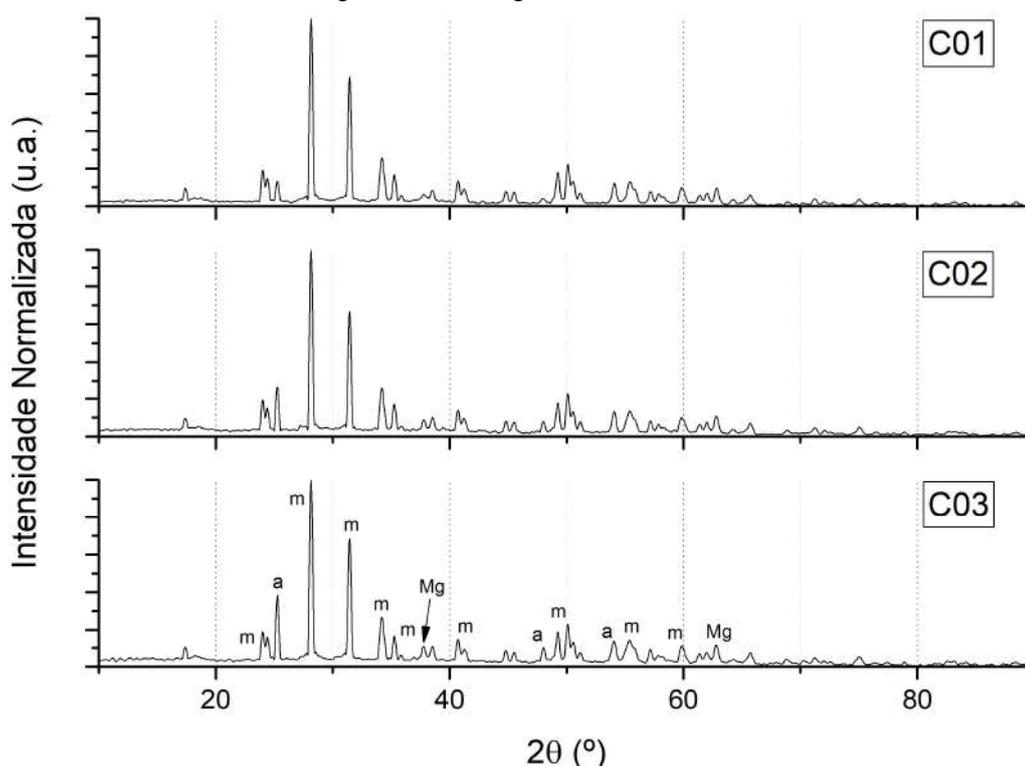


Fonte: Autora (2021).

Os principais picos observados nos espectros de ZrO_2 foram indexados com base nos dados da ICDD ID 65-1023 e correspondem apenas aos picos de reflexão da fase monoclinica (m). O que, de fato, já era esperado, uma vez que a $m-ZrO_2$ é estável em temperaturas de até $1170\text{ }^\circ\text{C}$. A fase original que está presente na amostra de TiO_2 é a fase anatase pura, AMCSD 19093. O difratograma atribuído ao pó de matéria-prima de MgO apresentou, principalmente, picos identificados a partir da periclase, AMCSD 501, sua forma mineral. Nele, também foram observados picos importantes da brucita ($Mg(OH)_2$ - AMCSD 1637), 2θ igual a $18,2^\circ$, $51,1^\circ$ e $58,7^\circ$, o que pode ser atribuído a um processo de hidratação com óxido de magnésio.

A Figura 31 apresenta os difratogramas normalizados das composições C01, C02 e C03, após processo de moagem.

Figura 31 – Padrão normalizado de raios-X das composições após moagem. m: zircônia monoclinica, Mg: óxido de magnésio e a: anatase



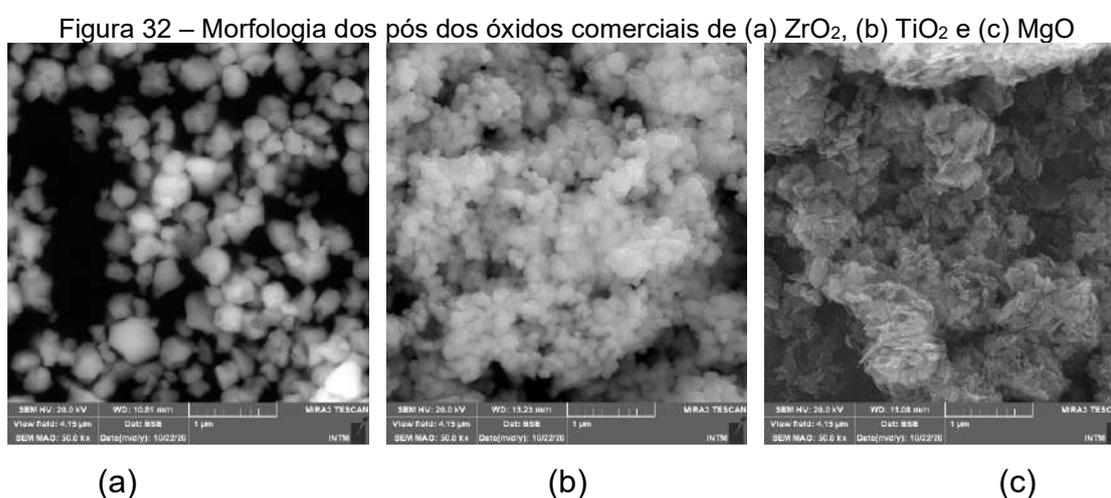
Fonte: Autora (2021).

A comparação das curvas mostradas acima, com o uso de linhas auxiliares, evidencia que as composições C01-03 apresentam semelhante perfil de difração. Após a moagem, essas composições são uma combinação das fases monoclinica da zircônia, além de picos observados na magnésia e na titânia de estrutura anatase. O aumento da concentração de titânio acarretou aumento na intensidade do pico de

anatase, 2θ igual a $25,3^\circ$ - plano (101). Em geral, os difratogramas das composições após a moagem (em cinza) consistem em picos característicos dos óxidos constituintes.

4.1.2 Morfologia dos pós

A Figura 32 exibe imagens de MEV com a morfologia dos pós da matéria-prima. A sinterização é influenciada tanto pelas condições aplicadas (temperatura, ciclo de queima) quanto pelas características do sistema (pós de partida, tamanho e forma das partículas).



Fonte: Autora (2021).

As partículas de ZrO_2 (Fig. 32a) são poligonais em forma, como observado anteriormente por Zygmuntowicz et al. (2018). As partículas de TiO_2 (Fig. 32b) apresentaram morfologia típica, bem distribuída e com contorno definido. Enquanto, o pó de MgO apresentou partículas na forma de lamelas (Fig. 32c). O pó de titânia mostrou uma tendência a aglomeração e o mesmo aconteceu com a magnésia.

4.1.3 Distribuição e tamanho médio de partículas

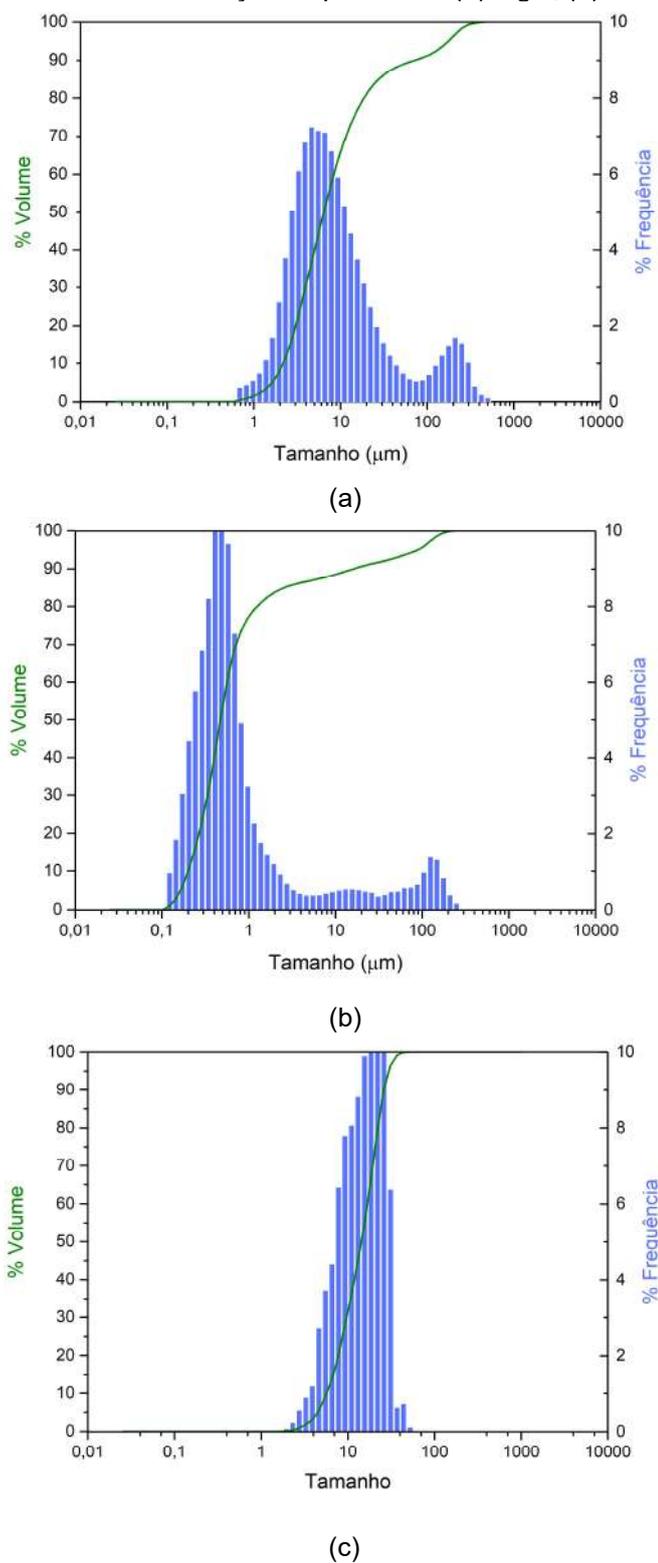
As curvas de distribuição de tamanhos de partículas dos reagentes óxidos são mostradas na Figura 33. Essas curvas de distribuição de partículas dos óxidos de magnésio e titânio demonstram distribuições assimétricas, com duas populações bem definidas. Como observado na morfologia dos pós, a tendência de aglomeração

desses materiais pode ter contribuído no comportamento bimodal das amostras. Além disso, o próprio processo de moagem também aumenta a reatividade dos pós, facilitando a reação entre as partículas moídas e seus arredores (RAHAMAN, 2003). De modo que, a formação de aglomerados é favorecida, à medida que o tamanho de partículas diminui.

A amostra de óxido de magnésio (Fig. 33a) apresentou uma primeira população, mais expressiva, de tamanho médio de partículas igual a $4,620 \mu\text{m}$ e uma segunda população, de menor frequência, com $209,3 \mu\text{m}$.

A distribuição de partículas do óxido de titânio (Fig. 33b) também apresentou duas populações (dois picos distintos) e partículas de tamanhos variados - desde $0,1220 \mu\text{m}$ a $248,9 \mu\text{m}$. Em que, 80% das partículas apresentaram diâmetro inferior a $1,255 \mu\text{m}$ (D_{80}).

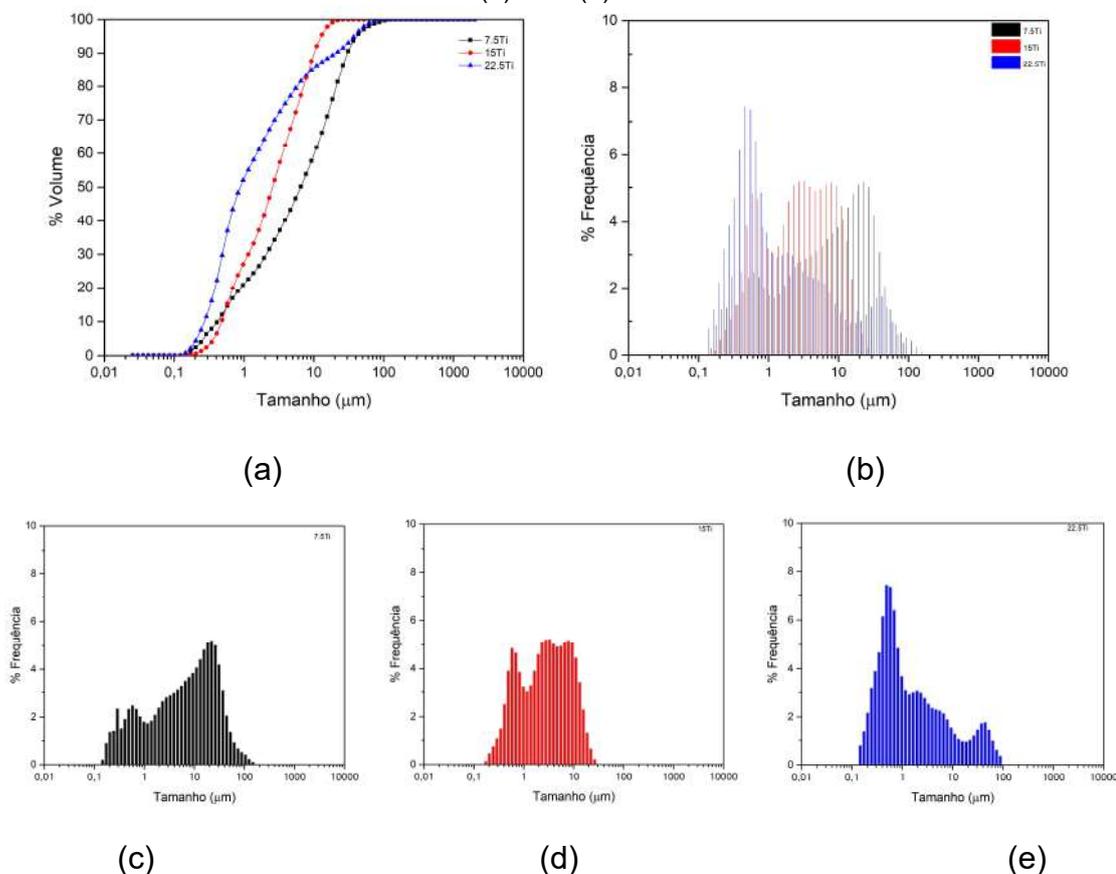
O óxido de zircônio comercialmente disponível usado na preparação das massas cerâmicas apresentou uma distribuição de frequência muito aproximada de uma gaussiana e com estreita amplitude.

Figura 33 – Curva de distribuição de partículas: (a) MgO, (b) TiO₂ e (c) ZrO₂

Fonte: Autora (2021).

O efeito da adição de TiO₂ no tamanho de grão final foi examinado após o processo de moagem. As distribuições de tamanho de pó são relatadas na Figura 34.

Figura 34 – Distribuição de tamanho de partícula das composições após moagem: (a) valores acumulados e (b) valores incrementais; e diagrama de distribuição associado a composição (c) 01, (d) 02 e (e) 03



Fonte: Autora (2021).

Todas as composições, após moagem mecânica, apresentaram distribuições não simétricas (Fig. 34b) com a presença de populações com diferentes tamanhos médios de grão. Isso pode ter sido causado devido à tendência de aglomeração dos óxidos de partida. A composição C02 apresentou o mais estreito espalhamento, dentre os demais, conforme visto na Fig. 34d. Além disso, a ampla distribuição presente na composição C03 pode ter contribuído para resultados de propriedades inferiores. Os principais resultados da análise de tamanho de partículas, baseados em uma distribuição de volume, estão resumidos na Tabela 11.

Tabela 11 – Especificações da distribuição de tamanhos de partícula

	MgO	TiO ₂	ZrO ₂	C01	C02	C03
D10 (µm)	2,186	0,2020	5,71	0,418	0,479	0,272
D50 (µm)	6,4	0,472	14,39	6,49	2,563	0,878
D90 (µm)	72,82	16,32	26,21	30,32	10,11	20,90
<i>Span</i>	11,03	34,14	1,42	4,61	3,76	23,49
Diâmetro médio (µm)	26,72	9,87	15,32	12,35	4,10	6,10

Fonte: Autora (2021).

O óxido de magnésio apresentou um diâmetro médio (da distribuição em volume) igual a 26,72 µm. A diferença entre o valor da mediana da curva (D₅₀) e o tamanho médio é associada à presença de uma pequena população com partículas de elevados diâmetros. O óxido de titânio comercial apresentou diâmetro médio igual a 9,87 µm e a zircônia, 15,32 µm.

Após a moagem dos pós, todas as composições alcançaram redução do tamanho de partículas, evidenciando a efetividade do processo mecânico. O aumento do teor de titânia contribuiu para a diminuição da mediana das curvas de distribuição, indicando que a adição de TiO₂ causa um efeito positivo no refinamento das composições. Isto é resultado, em parte, da adição de partículas menores de titânia em substituição às maiores de zircônia e magnésia.

Na composição C01 (7,5% em peso de TiO₂) são observados 03 diferentes picos: 6,27% das partículas com 0,289 µm; 2,49% a 0,578 µm; e 5,21% a 22 µm. Nela, configurou-se D₅₀ = 6,49 µm, tamanho mediano semelhante ao verificado na amostra de magnésia pura. Já a composição C02 (15%TiO₂) apresentou uma distribuição de partículas semelhante a um platô, com muitos picos com frequências quase iguais. Seu diâmetro médio, da distribuição em volume é igual a 4,10 µm e D₅₀ = 2,56 µm. Enquanto a composição C03 demonstra alta amplitude (*span*), influenciando no seu elevado diâmetro médio de grãos. Em geral, espera-se pós com partículas menores e que promovam melhor densificação do corpo sinterizado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

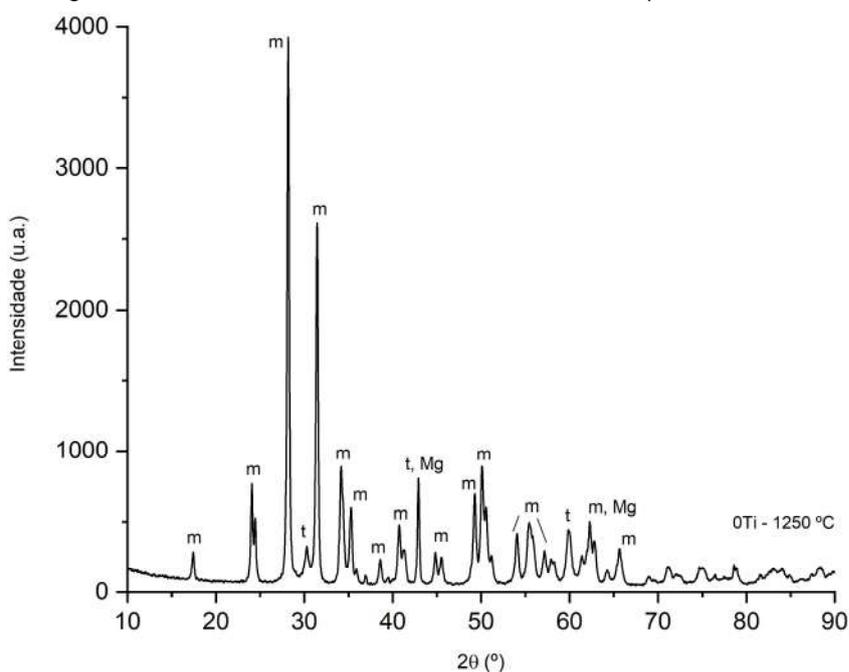
Nesta sessão, serão apresentados e discutidos os estudos de fases cristalinas e comportamentos físico, mecânico e térmico das cerâmicas produzidas, em função da adição de titânia e da temperatura de sinterização.

4.2.1 Estudo de fases cristalinas

A análise das fases presentes nas cerâmicas foi feita por meio de ensaios de difração de raios-X, cujos padrões estão apresentados nas Figuras 35 - 4.11. Para fins de comparação, os padrões das curvas dos pós de moagem (em cinza) e das cerâmicas ZTM termicamente tratadas foram sobrepostos, mostrando que têm perfis semelhantes.

Após o processo de sinterização, a fase monoclinica do óxido de zircônio (m-ZrO₂) foi detectada em todas as amostras. Também, foram detectados picos referentes à fase tetragonal da zircônia (t-ZrO₂). A estabilização da fase metaestável t, após o resfriamento, foi promovida pela adição de óxido de magnésio. Na amostra de referência mostrada na Figura 35, por exemplo, a fase t foi claramente observada nos picos $2\theta = 30,4^\circ$, $42,9^\circ$ e $60,2^\circ$.

Figura 35 – Difratograma de raios-X da amostra de referência R01 (0% TiO₂, sinterizada a 1250°C)



Fonte: Autora (2021).

Ainda que os diagramas binários ZrO_2 -MgO e ZrO_2 -TiO₂ prevejam a estabilização da fase tetragonal para as condições utilizadas nesse trabalho, sua presença não era totalmente esperada nas amostras dopadas com titânio. De acordo com o diagrama de fases ternário proposto por Saenko et al. (2020), a fase t-ZrO₂ não seria estabilizada no sistema ZrO_2 -MgO-TiO₂, transformando-se em m-ZrO₂ durante o resfriamento.

A Tabela 12 resume os resultados da análise de DRX das amostras sinterizadas.

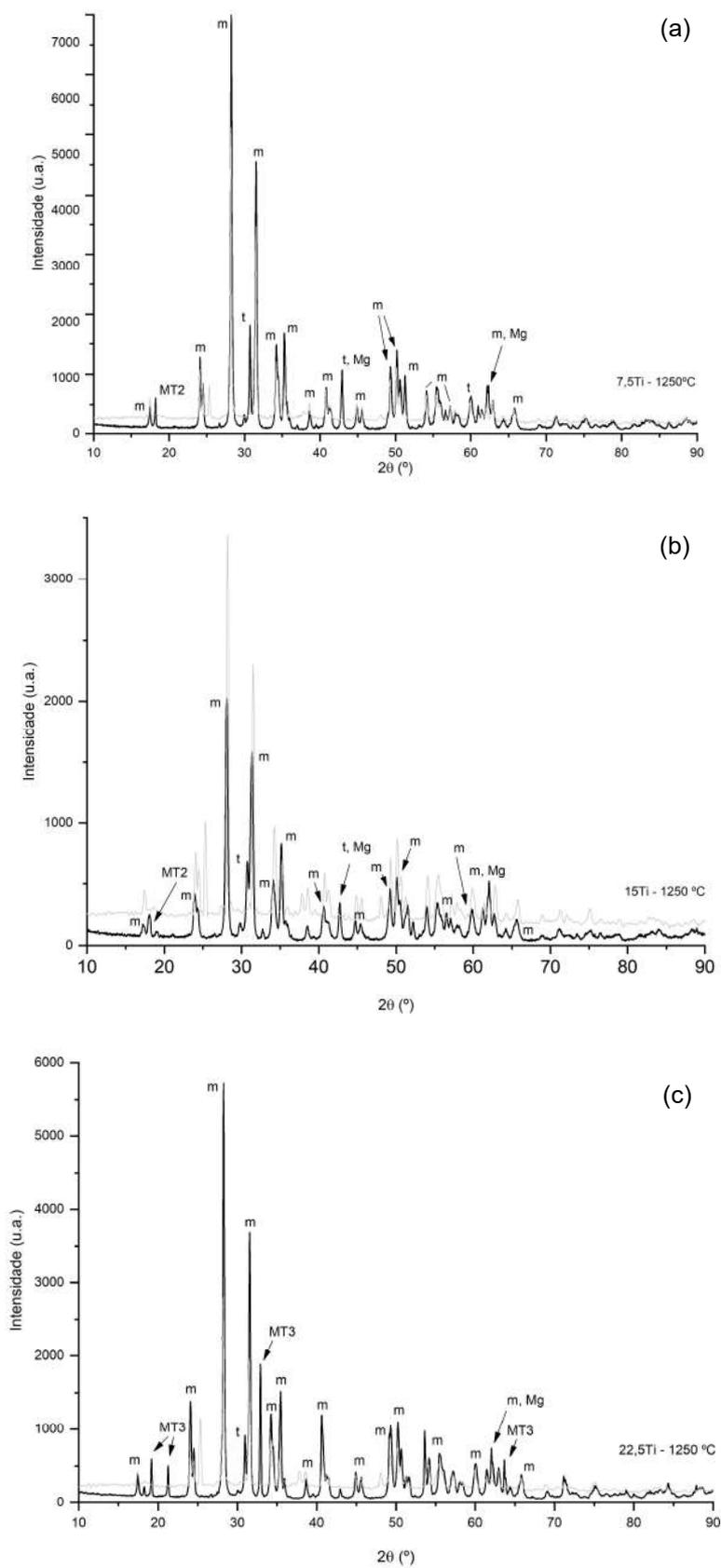
Tabela 12 – Composição de fases das amostras ZTM sinterizadas a 1250°C e 1350°C

Amostra	Fase identificada	Banco de dados do padrão de difração
		(continua)
R01	1. Zircônia monoclinica (m)	ICDD 65-1023
	2. Zircônia tetragonal (t)	ICDD 79-1769
	3. Óxido de magnésio (Mg)	AMCSD 501
T1	1. Zircônia monoclinica (m)	ICDD 65-1023
	2. Zircônia tetragonal (t)	ICDD 79-1769
	3. Óxido de magnésio (Mg)	AMCSD 501
	4. Dititanato de magnésio MgTi ₂ O ₅ (MT2)	ICDD 35-0792
T2	1. Zircônia monoclinica (m)	ICDD 65-1023
	2. Zircônia tetragonal (t)	ICDD 79-1769
	3. Óxido de magnésio (Mg)	AMCSD 501
	4. Dititanato de magnésio MgTi ₂ O ₅ (MT2)	ICDD 35-0792
T3	1. Zircônia monoclinica (m)	ICDD 65-1023
	2. Zircônia tetragonal (t)	ICDD 79-1769
	3. Óxido de magnésio (Mg)	AMCSD 501
	4. Titanato de magnésio MgTiO ₃ (MT3)	ICDD 79-0831
R02	1. Zircônia monoclinica (m)	ICDD 65-1023
	2. Zircônia tetragonal (t)	ICDD 79-1769
	3. Óxido de magnésio (Mg)	AMCSD 501
	4. Hidróxido de magnésio Mg(OH) ₂ (HM)	AMCSD 1637

Amostra	Fase identificada	Banco de dados do padrão de difração
		(conclusão)
T4	1. Zircônia monoclinica (m)	ICDD 65-1023
	2. Zircônia tetragonal (t)	ICDD 79-1769
	3. Óxido de magnésio (Mg)	AMCSD 501
	4. Dítitanato de magnésio $MgTi_2O_5$ (MT2)	ICDD 35-0792
T5	1. Zircônia monoclinica (m)	ICDD 65-1023
	2. Zircônia tetragonal (t)	ICDD 79-1769
	3. Óxido de magnésio (Mg)	AMCSD 501
	4. Dítitanato de magnésio $MgTi_2O_5$ (MT2)	ICDD 35-0792
	5. Titanato de magnésio $MgTiO_3$ (MT3)	ICDD 79-0831
T6	1. Zircônia monoclinica (m)	ICDD 65-1023
	2. Zircônia tetragonal (t)	ICDD 79-1769
	3. Óxido de magnésio (Mg)	AMCSD 501
	4. Dítitanato de magnésio $MgTi_2O_5$ (MT2)	ICDD 35-0792
	5. Titanato de magnésio $MgTiO_3$ (MT3)	ICDD 79-0831

A Figura 36 apresenta os difratogramas das amostras sinterizadas a 1250 °C. A adição de 7,5% em peso de TiO_2 causou um aumento na intensidade do plano cristalino (1 0 1) da fase t- ZrO_2 , encontrado em 30,7°. Nesta amostra, verificou-se ainda a formação de um composto intermediário de fase $MgTi_2O_5$, em 2θ igual a 18,22°. A amostra T2 (Figura 36b) demonstra um comportamento semelhante à anterior, mas com redução da intensidade do pico 101. Por sua vez, o padrão da amostra T3 apresentou o $MgTiO_3$ como uma nova fase. Acredita-se que a formação de novas fases se deva a reações entre MgO e TiO_2 , favorecidas mutuamente por suas quantidades.

Figura 36 – Difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas a 1250°C (a) T1, (b) T2 e (c) T3

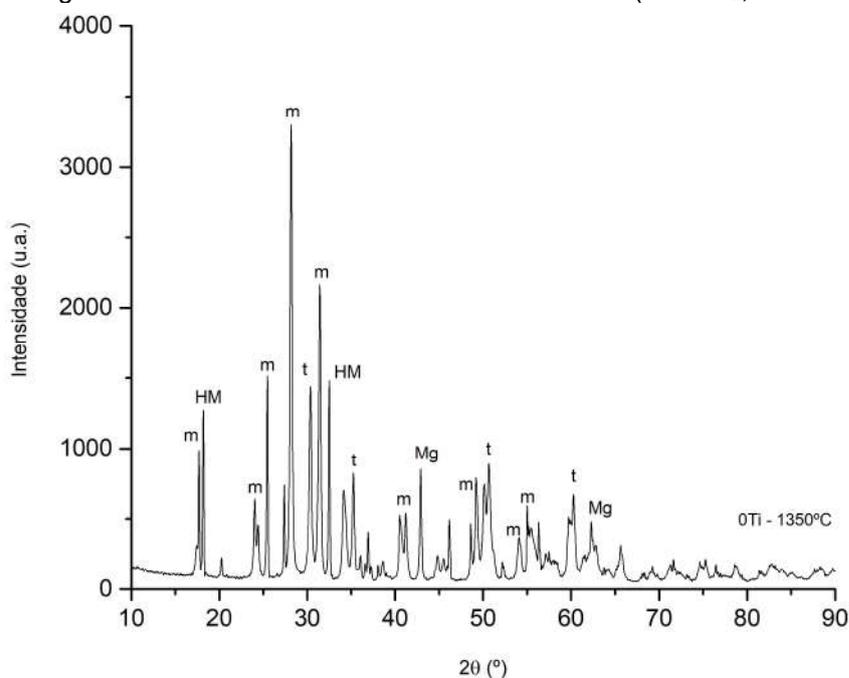


Fonte: Autora (2021).

A influência da temperatura de sinterização na composição de fases também foi investigada. Os difratogramas apresentados a seguir evidenciam que a estabilização da fase tetragonal foi favorecida com o incremento da temperatura.

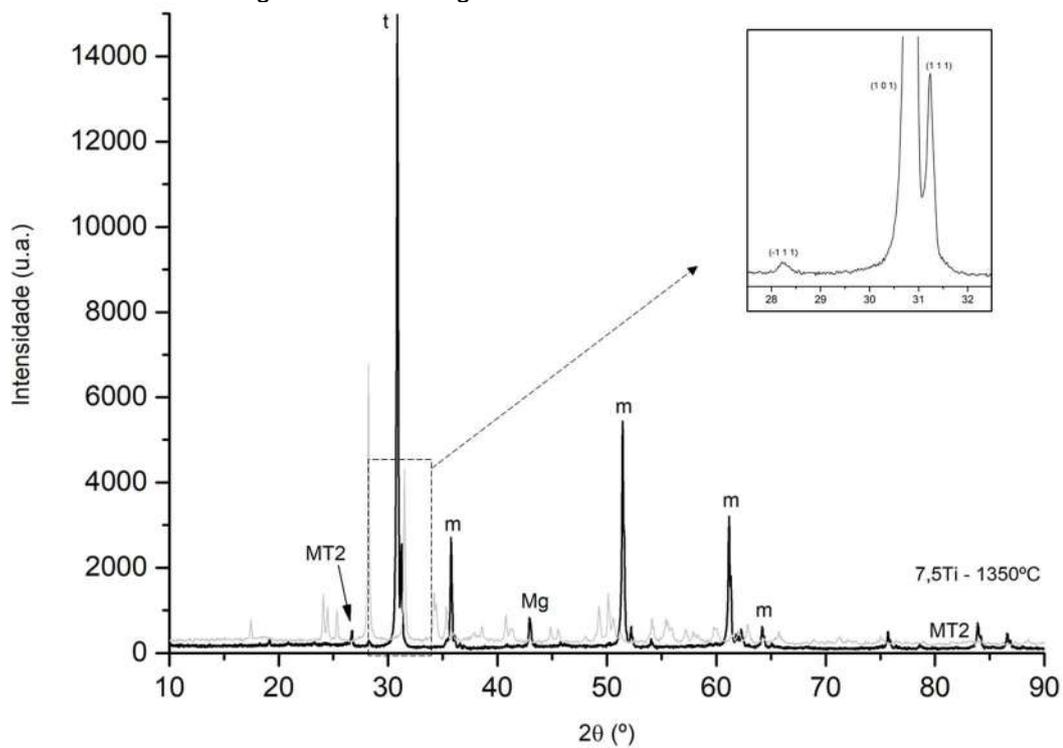
O padrão de DRX da amostra de referência R02 (Figura 37) demonstra um aumento na intensidade dos picos característicos da fase t, se comparado com o resultado obtido na queima a 1250 °C. A zircônia monoclinica é a fase principal da amostra não dopada. Picos típicos de óxido de magnésio (periclase), hidróxido de magnésio (brucita) também foram encontrados na análise. A presença de brucita pode ser atribuída a um processo de hidratação da periclase.

Figura 37 – Difratograma de raios-X da amostra de referência R02 (0% TiO₂, sinterizada a 1350°C)



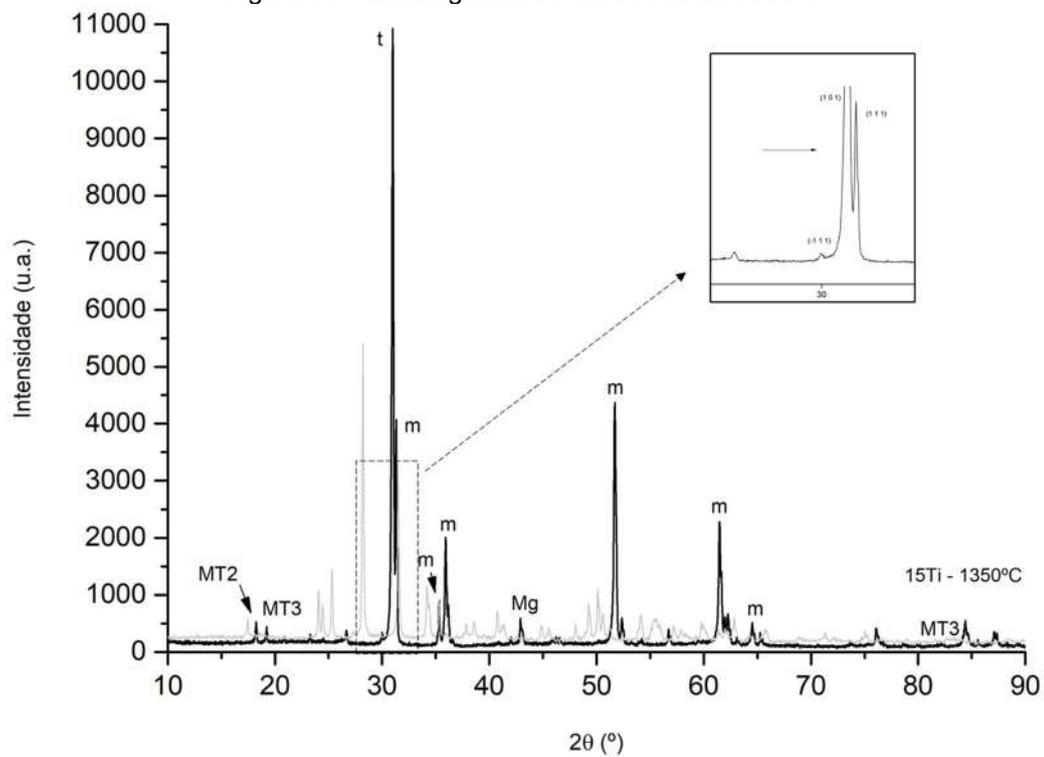
Fonte: Autora (2021).

Figura 38 – Difratoograma de raios-X da amostra T4



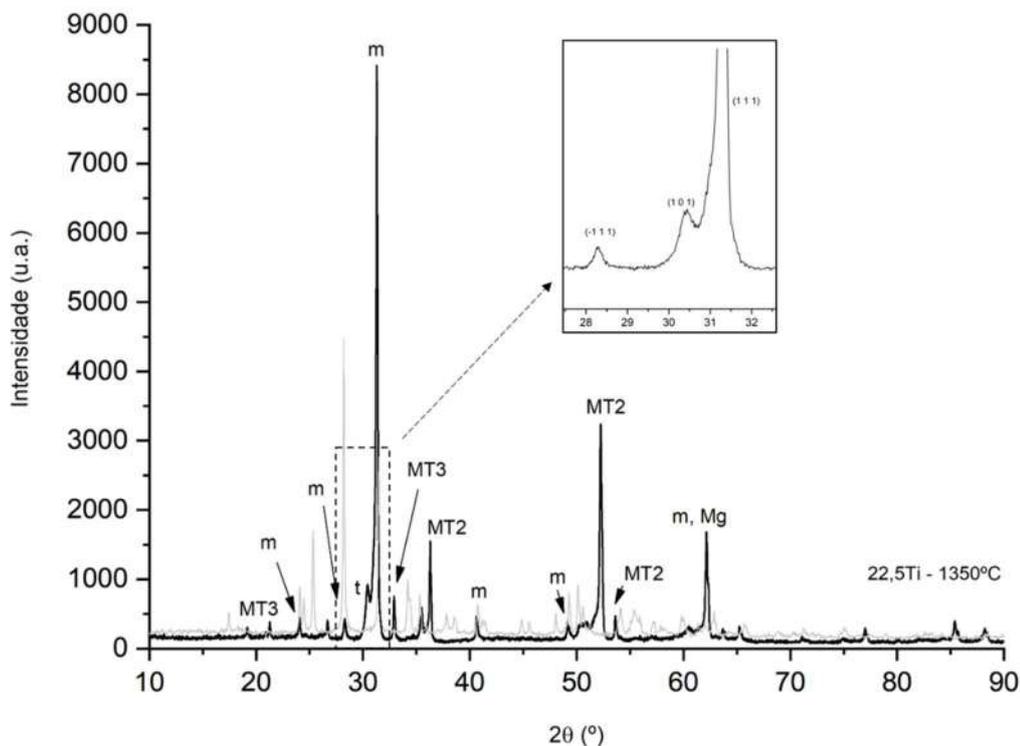
Fonte: Autora (2021).

Figura 39 – Difratoograma de raios-X da amostra T5



Fonte: Autora (2021).

Figura 40 – Difratoograma de raios-X da amostra T6



Fonte: Autora (2021).

A análise dos difratogramas também revela que a adição de TiO_2 promoveu aumento do pico principal da fase t- ZrO_2 , tendo seu valor máximo na concentração de 7,5Ti. Nesta amostra, além do óxido de magnésio, um composto intermediário MgTi_2O_5 foi observado em 2θ igual a $18,22^\circ$. As Figuras 49 e 40 ilustram os difratogramas das amostras T5 e T6 e indicam que a adição de titânia acima de 15% (em peso) causam redução na intensidade do pico relacionado ao plano 101, além da formação do composto intermediário MgTiO_3 , durante o processo de sinterização. Em ambas as condições de processamento e composição, a transição anatase-rutilo foi irrelevante.

Adicionalmente, as frações monoclinicas foram calculadas para cada amostra. A análise quantitativa foi realizada através do método polimórfico, por meio das Equações 6 e 7, com base nos picos extraído dos padrões de DRX. Foram considerados as intensidades dos picos correspondentes aos planos de zircônia monoclinica $I^M (\bar{1} 1 1)$ a aproximadamente $28,1^\circ$ e $I^M (1 1 1)$ a $31,4^\circ$, e ao plano $I^T (1 0 1)$ a $30,2^\circ$ da zircônia tetragonal. A Tabela 13 apresenta a quantificação de fases das cerâmicas ZTM.

Tabela 13 – Quantificação de fases

	R01	T1	T2	T3	R02	T4	T5	T6
I^M	28,1	3925,1		2877,2				
(-1 o 1 1)		8	7000	7	5874	3298	296	336
					428			
I^T	30,2							
(1 0 o 1)		327,45	1820,6	985,72	902	1438	14972	10922
								926
I^M	31,4		4556,5	2249,3	3689,0			
(1 1 o 1)		2662	4	7	3	2139	2558	4064
								8414
X						0,790	0,160	0,287
m		0,9526	0,8639	0,8387	0,9138	8	1	1
								2
F								
m		96,3%	89,3%	87,2%	93,3%	83,2%	20,0%	34,6%
								92,6%

Fonte: Autora (2021).

A quantificação de fases da zircônia aponta prevalência da fase monoclinica nas amostras sinterizadas a 1250 °C, visto que a fração volumétrica monoclinica (F_m) foi superior a 80% em todas as amostras. No entanto, foi possível reduzir F_m pela dopagem com até 15% em peso de TiO_2 . Excedendo-se esse valor na composição, a fração monoclinica torna a aumentar. Como não foram encontradas significativas reflexões da fase cúbica da zircônia, a mesma não foi quantificada.

Como esperado, a fração volumétrica monoclinica das cerâmicas Mg-PSZ foi reduzida com o aumento da temperatura de sinterização. A F_m calculada da amostra de referência foi de 83,2%. Este valor foi reduzido pela adição de teores de até 15% de titânia. Na amostra T4, por exemplo, a estabilização da fase tetragonal foi de cerca de 80%. Por outro lado, a fração monoclinica da amostra T6 foi igual a 92,6%, superior ao exibido pela amostra de referência.

Os resultados encontrados por Kanaki et al. (2016) sugere ainda a dependência da fase t com conteúdo de MgO. Em que, o aumento da quantidade de aditivo estabilizador leva ao crescimento do t- ZrO_2 . Seus estudos mostraram que em amostras processadas a 900 °C com 25 mol% de MgO, a concentração de t- ZrO_2 foi

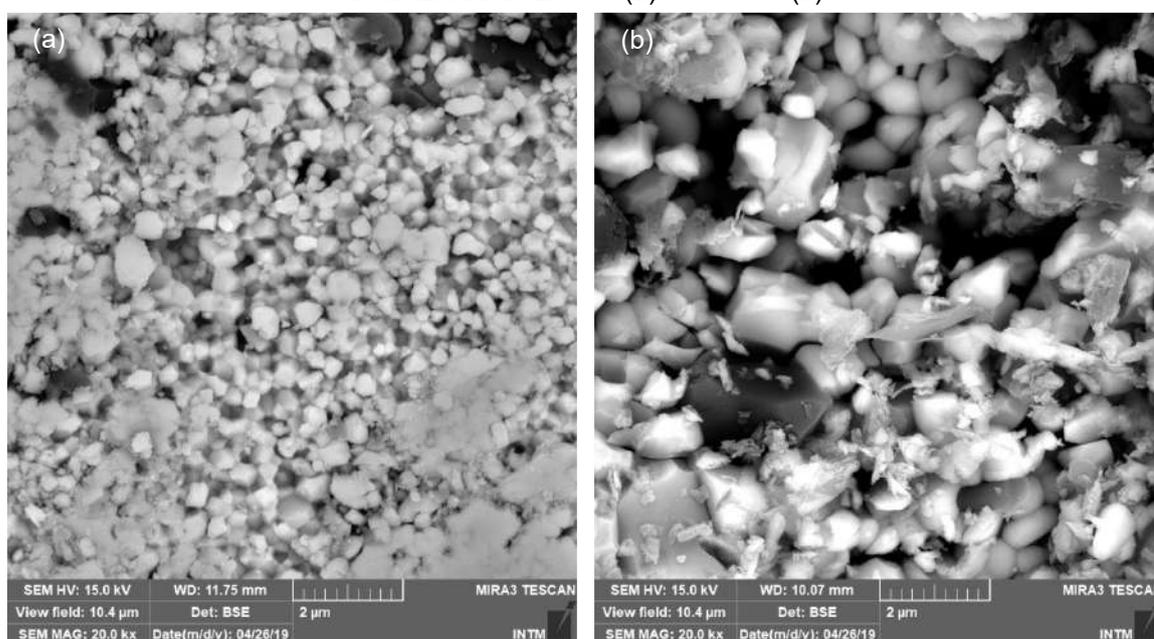
de cerca de 25%, enquanto a adição de 43% molar de MgO aumentou a fase t para 66%.

4.2.2 Microestrutura

Os pós de partida (seu tamanho, forma e pureza), processo de compactação, sinterabilidade do pó e tamanho final de grão são fatores para controle da microestrutura das cerâmicas (COUTO, 2018). A análise microestrutural, por sua vez, desempenha papel importante no controle da propagação de trincas e dos mecanismos de dissipação de energia. Microestruturas uniformes e com pouca porosidade são buscadas, embora pequena porcentagem de porosidade possa ser aceitável.

A Figura 41 apresenta as imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de referência R01 e R02, sinterizadas nas temperaturas de 1250°C e 1350°C, respectivamente.

Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV, magnificação de 20.000x, das amostras de referência sinterizadas a 1250 °C (a) e 1350 °C (b)



Fonte: Autora (2021).

As amostras sem adição de titânio mostraram diferenças significativas na morfologia. A amostra produzida a 1350°C apresentou grãos maiores e mais bem

densificados, indicando a forte influência da temperatura no desenvolvimento da microestrutura da zircônia dopada com magnésia.

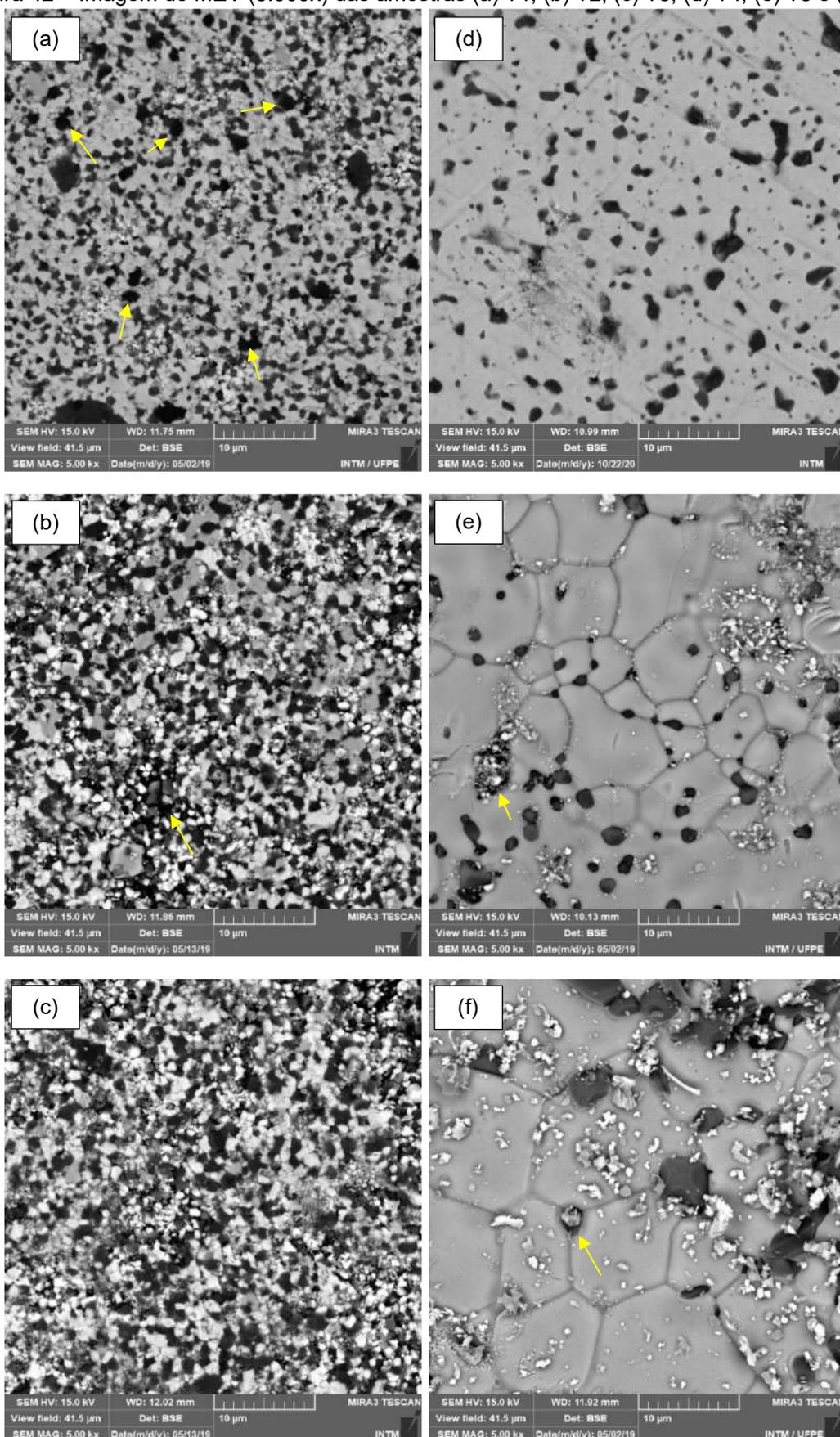
A Figura 42 apresenta as micrografias obtidas por MEV representativas das amostras dopadas com titânia sinterizadas em estado sólido, realizadas em superfície polida, com um aumento de 5.000 vezes.

As micrografias de superfície indicam que a adição de TiO_2 contribuiu para a redução de zonas de poros, causada pela coalescência dos grãos, iniciada por difusão em suas superfícies. A porosidade, que não pôde ser totalmente removida, está indicada por setas (Fig. 42a).

A configuração apresentada pelas amostras T1-T3 se assemelha à descrição dada por Carter e Norton (2007) para sistemas com duas ou três fases. Nesses sistemas, os grãos das fases presentes não podem crescer a menos que haja difusão ao longo da interface entre as fases. A microestrutura dessas amostras consiste em pequenos grãos cristalinos regulares e contornos de grãos (interfaces) entre eles, formando uma rede contínua de material sólido. Em todas as amostras, os grãos apresentam forma equiaxial e estão distribuídos homoganeamente ao longo da extensão analisada.

A sinterização a 1350°C resultou em uma microestrutura com grãos e contornos bem definidos e, em alguns casos, porosidade evidente. As amostras apresentaram aumento no tamanho de grão e, conseqüentemente, diminuição no número de grãos. A adição de titânia permitiu que as partículas menores se reunissem melhor, tendo a adição de 7,5% em peso de TiO_2 contribuído para a remoção da porosidade quase em sua totalidade. Entretanto, a amostra T6 mostrou grãos excessivamente maiores e poros isolados nos contornos dos grãos. O fenômeno do crescimento exagerado de grãos, em geral, leva à diminuição da dureza do material.

Figura 42 – Imagem de MEV (5.000x) das amostras (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5 e (f) T6



Fonte: Autora (2021).

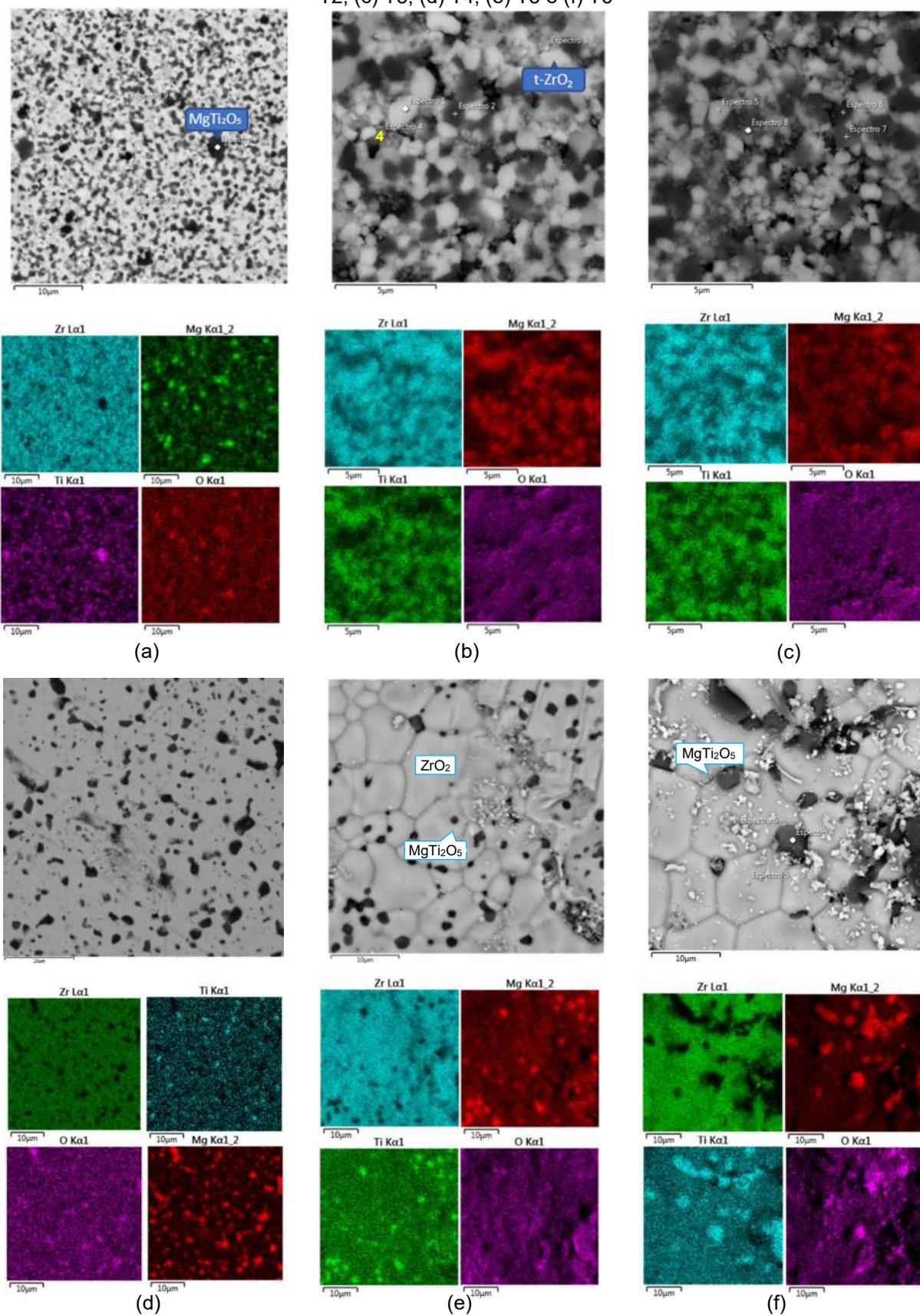
A identificação da microestrutura foi feita pela combinação dos resultados de DRX e MEV-EDS (por pontos e por mapa). A Figura 43 exibe a análise elementar das amostras dopadas com titânio. Em geral, as áreas claras representam a matriz de zircônia.

Na Figura 43a-c, das amostras sinterizadas a 1250°C, evidencia-se que as os campos de fases claros são ricos em zircônio, em que estão finamente dispersas as demais fases. Na amostra T2, os pequenos grãos avaliados no espectro 4 contém majoritariamente o elemento zircônio, com composição com 11,05% O, 3,14% Mg, 4,79% Ti e 64,08 Zr.

Na amostra T4 (Fig. 43d) observa-se uma fase clara, que se trata de zircônia, além de uma fase secundária escura, composta pelos óxidos de titânio e magnésio, uniformemente dispersa na matriz de zircônia.

Nas amostras T5 e T6, atribui-se à essa segunda fase como sendo partículas de $MgTi_2O_5$, a qual está presente ao longo dos contornos dos grãos. A formação do pescoço também é verificada com os grãos maiores consumindo os menores, sendo este um indicativo do estágio de densificação pelos mecanismos de difusão, e envolvendo as incrustações da fase secundária.

Figura 43 – Espectroscopia de energia dispersiva e identificação de fases das amostras: (a) T1, (b) T2, (c) T3, (d) T4, (e) T5 e (f) T6

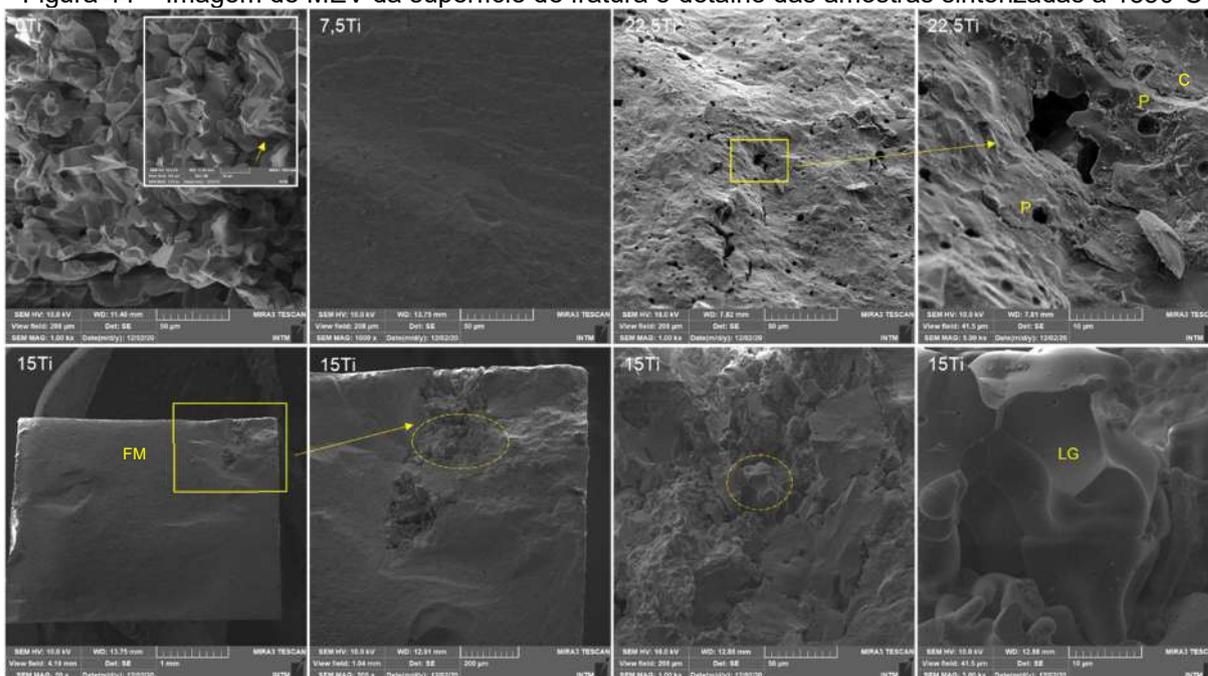


Fonte: Autora (2021).

4.2.3 Fractografia

As Figuras 44 e 45 apresentam as imagens de MEV das superfícies de fratura das cerâmicas fabricadas a 1350 °C e 1250 °C, respectivamente.

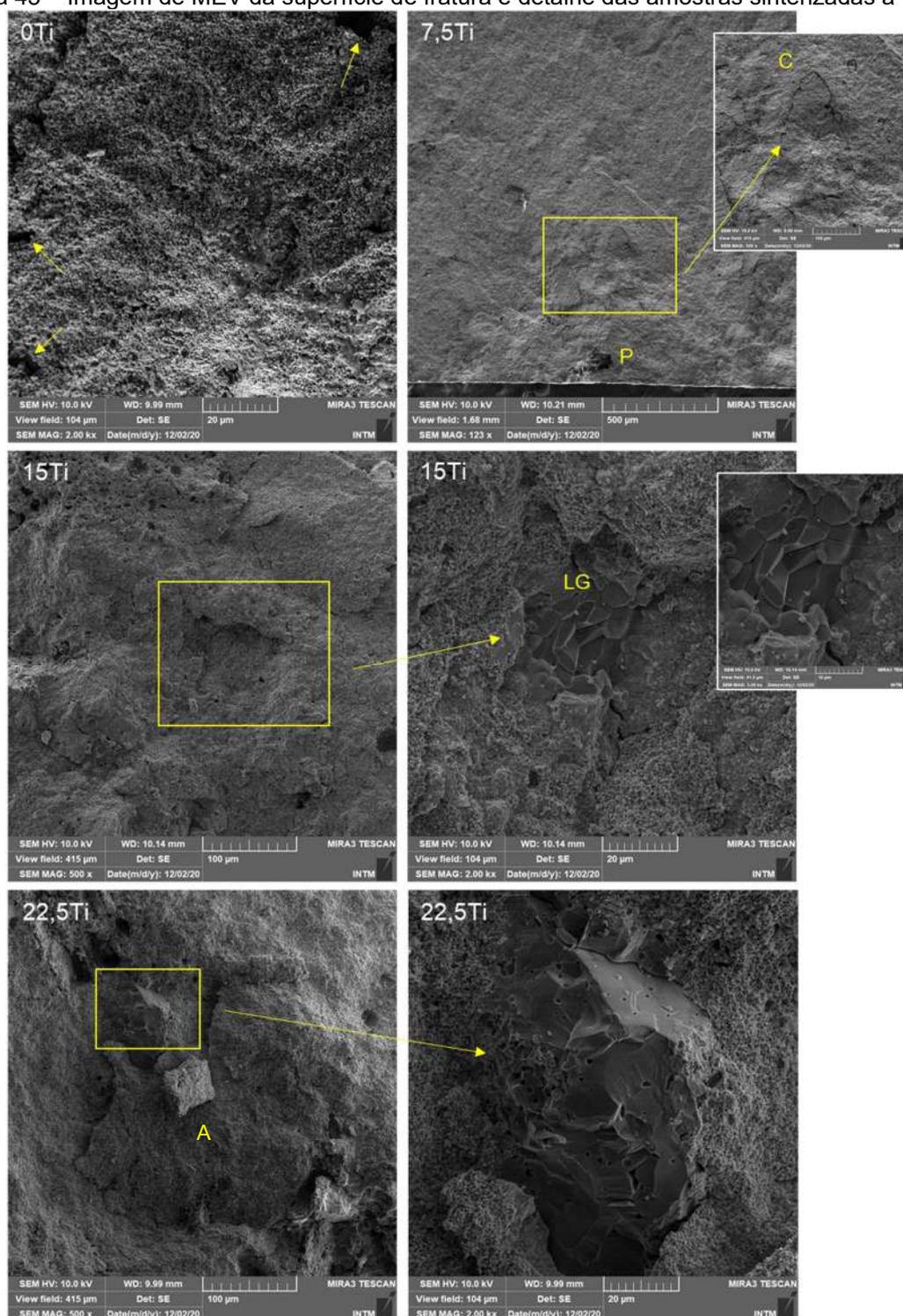
Figura 44 – Imagem de MEV da superfície de fratura e detalhe das amostras sinterizadas a 1350°C



Fonte: Autora (2021).

A origem das falhas foi difícil de se caracterizar, no entanto, as amostras apresentaram alguns elementos concentradores de tensão. A amostra de referência R02 (0Ti) exibe uma superfície de fratura complexa com uma mistura de fratura intergranular e transgranular, onde os grãos individuais facetados podem ser vistos na imagem de MEV. Por outro lado, as cerâmicas dopadas com titânia apresentaram fratura transgranular, em que a trinca passa através dos grãos. Na superfície da fratura da amostra T5 (15Ti) fica evidente uma região especular (*fracture mirror* - FM) onde ocorreu a de propagação da trinca e uma área rugosa onde ocorre o final da falha (destacada em amarelo). A partir da análise fractográfica realizada na amostra T6 (22.5Ti), percebe-se um grande número de poros espalhados na superfície. Como mencionado anteriormente, poros são considerados uma falha natural que pode tornar o material mais suscetível a danos por rachaduras.

Figura 45 – Imagem de MEV da superfície de fratura e detalhe das amostras sinterizadas a 1250°C



Fonte: Autora (2021).

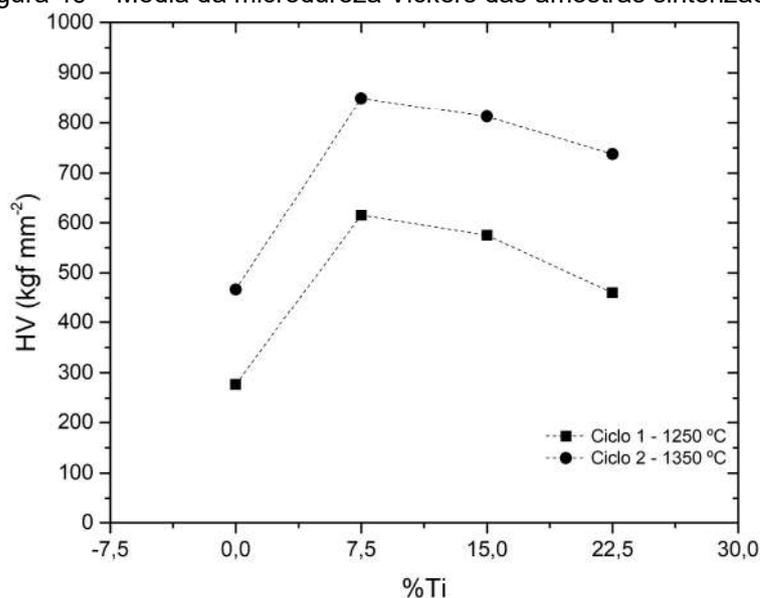
A micrografia de superfície de fratura da amostra de referência R01 (0Ti) evidencia a presença de poros distribuídos - indicados pelas setas, os quais tendem a reduzir a resistência dos materiais cerâmicos. A amostra T1 (7,5Ti) apresentou fratura de aspecto tipicamente frágil, onde foi possível identificar a presença de trincas

(C) e poros (P). A fratura da amostra T2 (15Ti) pode estar associada à presença de poros e de grãos maiores (LG). Por fim, a amostra T3 (22,5Ti) além de conter LG, apresenta uma região com atributos mistos de falhas: região porosa e aglomerado (A).

4.2.4 Propriedades mecânicas

A Figura 46 mostra os resultados de microdureza Vickers, evidenciando a forte dependência entre a temperatura de sinterização e a dureza das cerâmicas. O aumento da temperatura de sinterização, de 1250°C para 1350°C provocou o aumento dos valores de microdureza.

Figura 46 – Média da microdureza Vickers das amostras sinterizadas



Fonte: Autora (2021).

Além disso, se observarmos os resultados obtidos dentro do mesmo ciclo térmico, todas as amostras dopadas com TiO₂ obtiveram valores de dureza superiores aos da respectiva amostra de referência. Em quem o valor máximo de microdureza foi obtido ao se incorporar 7,5% de óxido de titânio, sendo gradativamente reduzido para maiores concentrações de dopante.

Os valores das principais propriedades mecânicas das cerâmicas do tipo ZrO₂-MgO-TiO₂ estão resumidas na Tabela 14.

Tabela 14 – Propriedades mecânicas das cerâmicas ZrO₂-MgO-TiO₂

Amostra	Microdureza Vickers HV ₁₀ (kgf mm ⁻²)	Tenacidade à fratura K _{IC} (MPa m ^{1/2})	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
R01	267,6 ± 73,8	-	93,9	13,2
T1	615,5 ± 71,1	4,6	55,8	4,05
T2	574,9 ± 153,3	5,5	66,2	9,36
T3	460,2 ± 69,4	4,4	49,0	5,02
R02	466,9 ± 71,9	-	7,2	0,49
T4	849,5 ± 267,4	4,8	9,6	4,58
T5	812,5 ± 111,9	4,9	41,1	16,52
T6	737,6 ± 147,7	3,2	30,1	30,16

Fonte: Autora (2021).

Os valores de dureza Vickers para uma força aplicada de 10 kgf (HV₁₀) apresentados pelas cerâmicas zircônia-magnésia-titânia são superiores aos de cerâmicas zircônia-titânia processadas sob condições semelhantes com outros óxidos estabilizadores, como lantânia e ítria. Gomes (2016) produziu cerâmicas de zircônia estabilizada com lantânia e adição de 5-20% de titânia, cujos valores de dureza que variavam entre 115,24 e 436,78 HV. Em que, a dureza aumentava gradativamente para maiores adições de La₂O₃ e TiO₂. Enquanto isso, as cerâmicas zircônia-ítria e 5-20% titânia produzidas por Sousa (2018) apresentaram dureza entre 387,49 e 671,51 HV, sendo o compósito com 20%Ti e 1%Y o de maior dureza. Yoshimura et al. pesquisaram cerâmicas Mg-PSZ, nas quais os valores de HV foram reduzidos pelo aumento do conteúdo de MgO - 8,94 GPa para cerâmica de 3,2%mol de MgO e 9,16 GPa para 3,9%mol.

Para avaliar a tenacidade à fratura, as cerâmicas foram ensaiadas pelo método da indentação, em que foram testadas sob diferentes cargas. As trincas perfeitas foram consideradas e suas médias utilizadas no cálculo do K_{IC}.

Neste trabalho, foram utilizadas as equações propostas por Niihara, cujo modelo considera como trincas do sistema Palmqvist aquelas cuja relação $c/a < 2,5$ e Half-Penny, se $c/a \geq 2,5$.

O comprimento médio das trincas foi medido e a relação c/a verificada. Como esta relação foi sempre inferior a 2,5, indicando um sistema de trincas do tipo Palmqvist, o K_{IC} foi calculado como descrito na equação 07.

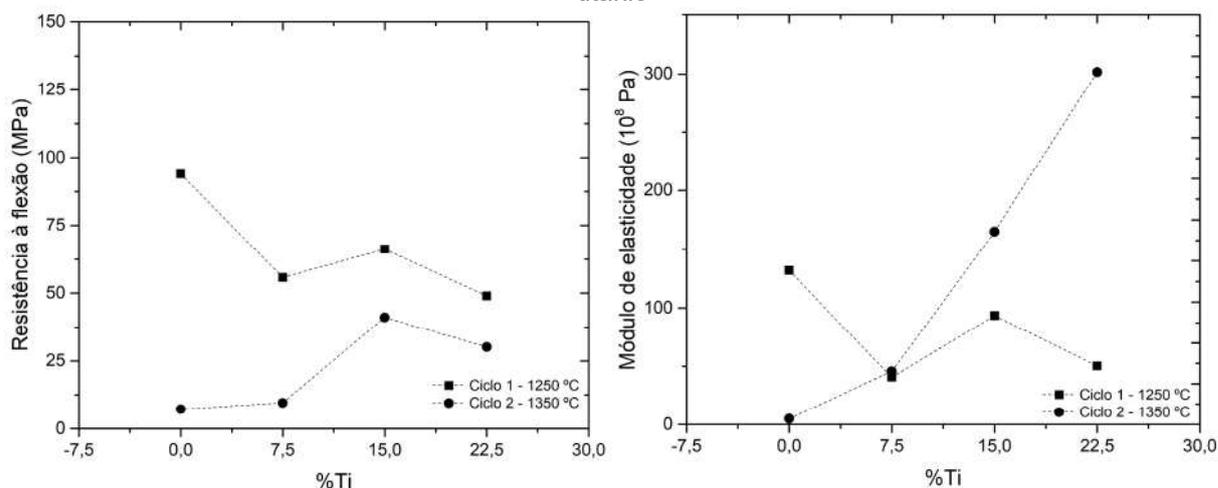
Em ambos os ciclos de sinterização, a adição de TiO_2 provocou o aumento do fator crítico em adições de até 15%Ti. Após esse teor, a dopagem com titânia teve um efeito deletério. A tenacidade à fratura das amostras também variou com o aumento da temperatura. No geral, houve uma redução no índice K_{IC} das amostras sinterizadas a 1350 °C.

Os valores medidos foram inferiores aos apresentados por amostras Mg-PSZ (8-10% em mol de MgO), sendo mais consistentes ao do óxido de titânio. Não foram observadas trincas visíveis nas amostras R01 e R02, nessas condições de ensaio.

Os resultados de resistência à flexão e módulo de elasticidade foram determinados a partir dos ensaios de flexão em três pontos. As cerâmicas sinterizadas a 1250 °C exibiram resistência à flexão superior às produzidas pelo ciclo 2. Não foram observadas correlações entre a resistência à flexão das cerâmicas e o teor de titânia, enquanto o módulo de elasticidade das amostras sinterizadas a 1350 °C aumentou com o incremento da concentração de TiO_2 .

A Figura 47 esquematiza os dados obtidos no ensaio.

Figura 47 – Resistência à flexão e Módulo de elasticidade em função do teor de adição de óxido de titânio



Fonte: Autora (2021).

Como esperado, os resultados dos ensaios de flexão apresentaram elevada dispersão. Além disso, resistência à flexão das cerâmicas desenvolvidas é inferior à encontrada na literatura. Alguns fatores que podem ter influenciado nesses resultados,

como o processo de confecção dos corpos de provas retangulares, que pode ter introduzido pequenas falhas no material, e as relações geométricas adotadas na confecção dos corpos de provas.

4.2.5 Propriedades físicas

A Tabela 15 reúne os principais índices físicos obtidos pelo método de Arquimedes, realizado nas amostras sinterizadas.

Tabela 15 – Propriedades físicas das cerâmicas ZrO_2 -MgO-TiO₂

Amostra	Densidade teórica (g.cm ⁻³)	Densidade aparente (g.cm ⁻³)	Densidade relativa (%)	Porosidade aparente (%)
R01	5,10	4,89	95,92	8,03
T1	5,03	5,01	99,63	3,05
T2	4,95	4,75	96,06	2,85
T3	4,88	4,73	96,95	4,92
R02	5,10	5,11	100,26	0,91
T4	5,03	4,62	91,76	0,18
T5	4,95	4,77	96,33	2,25
T6	4,88	4,71	96,53	2,66

Fonte: Autora (2021).

A densidade teórica das cerâmicas, influenciada pela densidade dos óxidos precursores, tende a diminuir com a introdução de titânia na massa cerâmica. Tendência que é confirmada pela densidade aparente calculada, embora os valores teóricos de densidade sejam superiores aos valores experimentais. Esses valores inferiores da densidade do bulk podem ser associados a poros abertos ainda presentes após o processo de sinterização. A densificação das cerâmicas não foi menor que 90%.

A porosidade das cerâmicas sinterizadas 1250 °C foi beneficiada pela dopagem com TiO₂. A amostra R01 apresentou alta porosidade, com presença de poros abertos (conectados à superfície). Enquanto a adição de titânio permitiu uma melhor

redistribuição superficial e conseqüente diminuição da porosidade, durante o processo de sinterização, das amostras T1-T3.

As cerâmicas sinterizadas a 1350 °C apresentaram resultados superiores de porosidade, permitindo sua remoção quase que em totalidade. O incremento da temperatura promoveu maior transporte de massa por difusão através dos contornos dos grãos, aumentando o tamanho dos grãos e tornando os poros isolados nos contornos de grão, como discutido na seção Microestrutura.

A geração de fases secundárias, aparentemente, contribuiu para retardar a densificação e as propriedades mecânicas, semelhante ao observado por Azhar et al. (2017). Observa-se também que redução dos níveis porosidade promove melhorias na dureza dos materiais.

A literatura demonstra que o comportamento das cerâmicas Mg-PSZ depende fortemente da microestrutura e dos tratamentos térmicos pelas quais são submetidas. Falvo et al. (2010) produziram cerâmicas MgO (3%) + ZrO₂, sinterizadas a diferentes ciclos térmicos (1500-1700 °C), cujos valores de densidade aparente estiveram entre 5,56 – 5,71 g/cm³. Yoshimura et al. (2007) estudaram cerâmicas de zircônia estabilizada com MgO (6,4 – 11%mol) nessa mesma faixa, obtendo densidades de 5,3 – 5,8 g/cm³. No geral, maiores temperaturas de sinterização causaram a diminuição da densidade e aumento da porosidade.

4.2.6 Propriedades térmicas

O efeito da temperatura na variação de massa das cerâmicas ZTM sinterizadas foi avaliada por análise termogravimétrica – TGA e por análise térmica diferencial – DTA.

A Tabela 16 apresenta os valores de coeficiente de expansão térmica linear, calculados pela medição nos ensaios de dilatométrica.

Tabela 16 – Coeficiente de expansão térmica linear das cerâmicas ZrO₂-MgO-TiO₂

	R01	T1	T2	T3	R02	T4	T5	T6
Coeficiente de expansão térmica – α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	8,41	9,45	9,71	9,19	9,85	11,11	10,89	10,66

Fonte: Autora (2021).

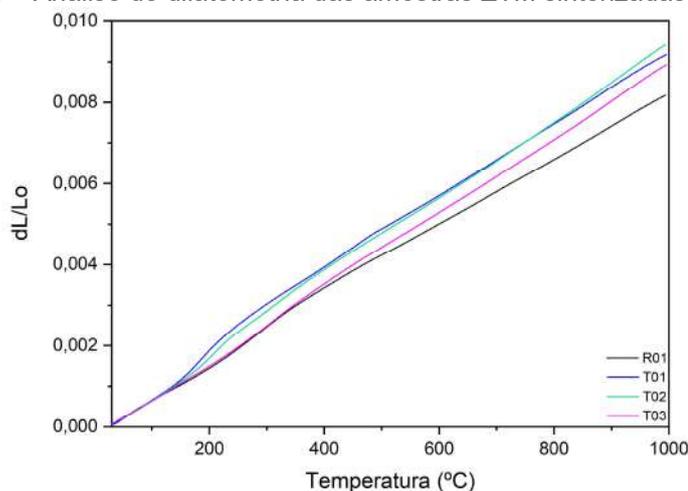
O coeficiente de expansão térmica das cerâmicas é compatível com o esperado para cerâmicas Mg-PSZ, embora os valores das amostras com adição de titânia apresentem valores superiores ao das respectivas amostras de referência.

Em geral, as cerâmicas sinterizadas a 1350°C apresentaram valores mais altos que aquelas de composição equivalente sinterizada a 1250 °C.

Dentre as amostras sinterizadas pelo ciclo 1, o maior valor é exibido pela amostra T2 (com 15%Ti) - $\alpha = 9,71 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. No ciclo 2, a amostra T4 exibiu $\alpha = 11,11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, evidenciando que a essa temperatura, a adição de 7,5%Ti foi suficiente para promover o mais alto coeficiente de expansão da série estudada.

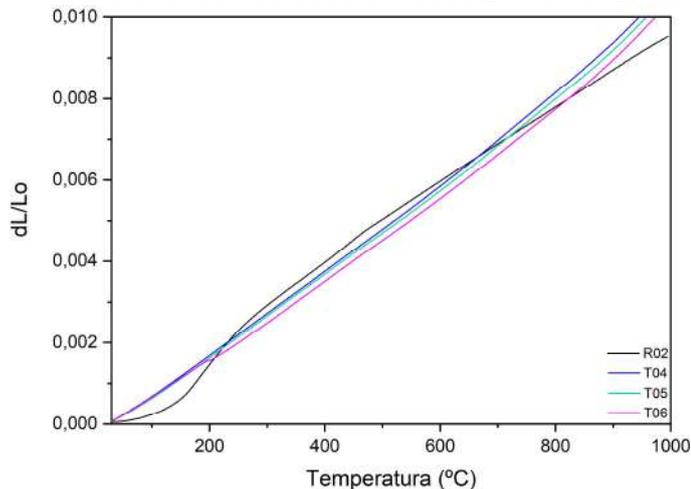
As Figuras 48 e 49 mostram as curvas dilatométricas das cerâmicas ZTM sinterizadas a 1250 °C e 1350 °C, respectivamente.

Figura 48 – Análise de dilatometria das amostras ZTM sinterizadas a 1250°C



Fonte: Autora (2021).

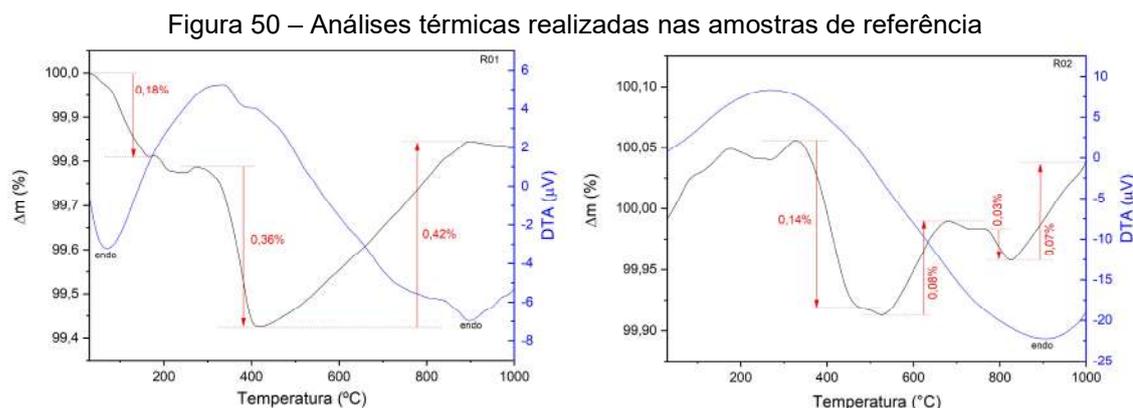
Figura 49 – Análise de dilatometria das amostras ZTM sinterizadas a 1350°C



Fonte: Autora (2021).

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram um comportamento muito semelhante, em que sofreram expansão com o aquecimento e sem ocorrência de transformação de fases.

As Figuras 50 e 51 apresentam as curvas de TGA (curvas em preto) e DTA (em azul) das amostras sinterizadas.



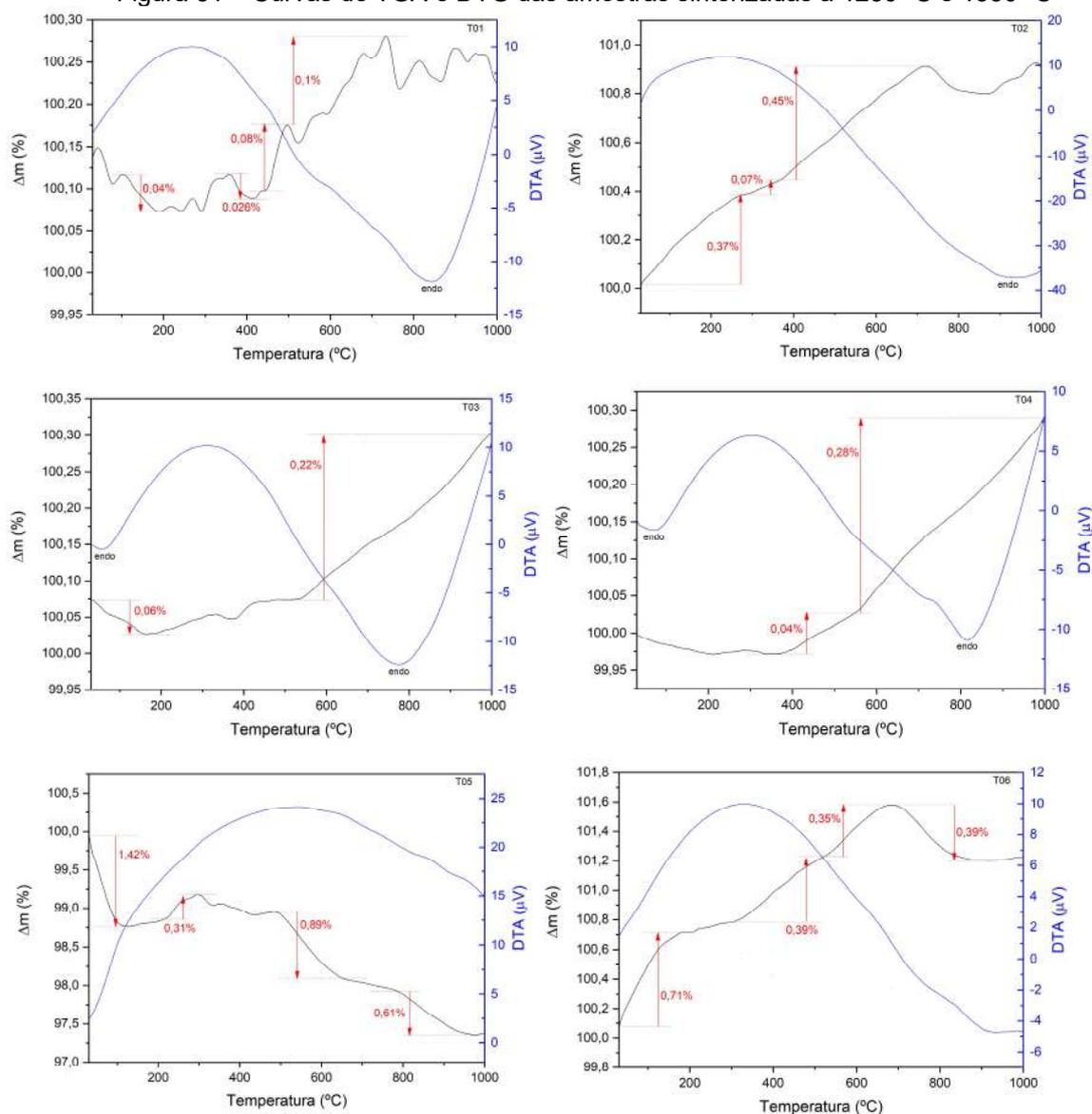
Fonte: Autora (2021).

As curvas de TG das amostras de referência, cerâmicas R01 e R02, demonstram comportamento semelhante. Em que, uma sutil perda de massa ocorre até a temperatura de 400 °C, seguido por um ganho de massa a temperaturas mais altas. Essa perda de massa, embora seja pequena, é maior na amostra que foi sinterizada a 1250 °C – apenas cerca de 0,5%.

Em geral, as amostras apresentaram pequena variação de massa, o que indica uma boa estabilidade térmica das cerâmicas.

Pela observação das curvas de DTA nas amostras com adição titânia, mostradas acima, não são verificados eventos térmicos relevantes. Quanto à variação total de massa, observou-se o maior ganho de massa na amostra T6 (+1,26%) e a maior perda de massa na amostra T5 (-2,62%).

Figura 51 – Curvas de TGA e DTG das amostras sinterizadas a 1250 °C e 1350 °C



Fonte: Autora (2021).

A perda de massa em temperaturas inferiores a 200 °C, observada nas amostras T1, T3, T4 e T5, pode ser relacionada com a eliminação de água fisicamente adsorvida.

Em temperaturas superiores a ~400°C, com exceção da amostra T5 (15%Ti), todas as amostras exibiram ganhos de massa. Acredita-se que o ganho de massa esteja associado a processos de adsorção de nitrogênio na superfície do substrato cerâmico.

5 CONCLUSÕES

- As imagens de MEV dos óxidos comerciais indicam que tanto os pós de titânia quanto de magnésia apresentaram tendência de aglomerar.
- Com o auxílio dos resultados obtidos nas análises por DRX e MEV-EDS, foi possível verificar partículas de MgTi_2O_5 uniformemente dispersas na matriz de zircônia nas amostras T1 e T4 (7,5%Ti). E que, com a adição de maiores porcentagens de titânia houve formação de MgTiO_3 .
- Todas as cerâmicas apresentaram uma superfície de fratura compatível com o esperado para o material. Sendo observada a presença de porosidade e grãos maiores, que podem ter contribuído com o processo de falha.
- A dureza das cerâmicas foi beneficiada pelo incremento da temperatura de sinterização. As amostras T4 e T5 apresentaram os maiores valores médios de dureza - $849,5 \pm 267,4$ e $812,5 \pm 111,9$, respectivamente.
- A adição de óxido de titânio promoveu aumento na dureza das cerâmicas, se comparadas à sua amostra de referência.
- As amostras dopadas com 15% de titânia demonstraram maior coeficiente de tenacidade à fratura, em ambos os ciclos de queima.
- Verificou-se ainda que o aumento de dureza das amostras sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ está relacionado com uma maior densificação das cerâmicas, observado também nas imagens de MEV.
- As amostras sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, entretanto, demonstraram leve prejuízo na densificação e aumento de porosidade, para maiores teores de titânia.
- Os resultados de DTA indicam ausência eventos térmicos relevantes nessas cerâmicas, quando aquecidas em uma atmosfera controlada de nitrogênio.
- A variação total de massa (ganhos e perdas) demonstrou-se irrelevante, sendo as maiores variações para as amostras T5 (-2,62%) e T6 (+1,26%), indicando estabilidade das cerâmicas nessas condições.
- Os valores de coeficiente de expansão térmica linear da cerâmica ZTM são compatíveis com o esperado para cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com magnésia. Sendo a temperatura e o teor de titânia relevantes na escolha de cerâmicas para uso como TBC, que devem apresentar baixa expansão térmica.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as causas dos ganhos e perdas de massas evidenciados nas cerâmicas ZTM aquecidas em atmosfera controlada de nitrogênio;
- Analisar a transformação de fases após solicitação mecânica (fratura) das cerâmicas por meio de DRX;
- Medir a condutividade térmica das cerâmicas por técnica de *laser flash*;
- Estudar a comportamento tribológico das cerâmicas produzidas;
- Aplicar a cerâmica como revestimento em substrato metálico de superliga Inconel 738 por meio da tecnologia *Air Plasma Spray - APS*;
- Estudar a viabilidade dos revestimentos em aplicações em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

- AHMED, K. F. Characterization of air plasma sprayed Al₂O₃ and laser sealed ZrO₂-MgO coatings on Ni-base super alloys of aero engine. **Int. J. Biotech & Bioeng.** v. 4, n. 3, p. 44-56, 2018.
- ALBERO, J. L. A. A Operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 23-28, 2000.
- ARATA, A.; CAMPOS, T. M. B.; MACHADO, J. P. B.; LAZAR, D. R. R.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; TANGO, R. N. Quantitative phase analysis from X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramics: A critical evaluation. **Journal of Dentistry**, v. 42, p. 1487-1494, 2014.
- ARAÚJO, J. C. S. **Produção e caracterização de revestimento cerâmico Al₂O₃ – ZrO₂ – Y₂O₃ inerte ao petróleo cru por processo de aspersão térmica para indústria petrolífera.** 2015. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia de Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco. Recife.
- ARRUDA, C. C. de. **Processos de hidroxilação do óxido de magnésio (MgO): Sínter e magnésia cáustica.** 2014. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais.** 3 ed. São Paulo: Cengage, 2019.
- AZHAR, A. Z. A.; MANSHOR, H.; ALI, A. M. XRD investigation of the effect of MgO additives on ZTA-TiO₂ ceramic composites. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Proc.** Kuala Lumpur: 2017.
- BACELLI, C. A. **Orações de Chico Xavier.** 7 ed. Uberaba: LEEPP, 2008.
- BACOS, M.-P.; DORVAUX, J.-M.; LAVIGNE, O.; MÉVREL, R.; POULAIN, M.; RIO, C.; VIDAL-SÉTIF, M.-H. Performance and degradation mechanisms of thermal barrier coatings for turbine blades: A review of Onera Activities. **Journal Space Lab**, v. 3, p. 3-11, 2011.
- BICALHO, L. A. **Cerâmicas dentárias à base de ZrO₂ aditivadas com biovidro: Processamento, caracterização estrutural e mecânica.** 2009. 309 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena.
- BOCH, P.; LERICHE, A. Sintering and microstructure of ceramics. In: **Ceramic materials: Processes, properties and applications.** Newport Beach: Iste Ltd, 2007. p. 55-92.

BUYAKOV, A. S.; BUYAKOVA, S. P.; TKACHEV, D. A.; KULKOV, S. N. Sintering and mechanical properties of oxide-oxide composite based on ZrO₂-MgO mixtures. In: AIP Conference. **Proc.** Tomsk: 2018, 2051.

CALLISTER, W. D. JR.; D. G. RETHWISCH. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CAMERINI, R. V. **Desenvolvimento de compósitos cerâmicos laminares à base de alumina e zircônia**. 2013. 95 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

CAO, X. **Development of new thermal barrier coating materials for gas turbines**. Relatórios de Forschungszentrum Jülich - Instituto 1: Síntese de Materiais e Método de Produção, 2004.

CAO, X. Q.; VASSEN, R.; STOEVEER, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p 1-10, 2004.

CARNEIRO, M. B. **Fabricação de ferramentas de corte em gradação funcional por spark plasma sintering (SPS)**. 2014. 168 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: Science and engineering**. Springer, 2007.

CHARTIER, T. Ceramic forming processes. In: **Ceramic materials: Processes, properties and applications**. Newport Beach: Iste Ltd, 2007. p. 123-194.

COUTO, C. A. O. **Desenvolvimento de nanocompósitos de aluminazircônia e de Peuamm/Pelbd reforçados com nanotubos de carbono para aplicação em blindagem híbrida de alto impacto**. 2018. 197 f. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo. São José dos Campos.

DOLEKER, K. M.; OZGURLUK, Y.; OZKAN, D.; MESEKIRAN, N.; KARAOGLANLI, A. C. Comparison of microstructures and oxidation behaviors of yttria and magnesia stabilized zirconia thermal barrier coatings (TBC). **Materials and technology**, v. 52, n. 3, p. 315-322, 2018.

FALVO, T.; TOMASI, R.; YOSHIMURA, H. N. Estudo da influência da composição química e do tratamento térmico aplicado na produção de componentes em zircônia parcialmente estabilizada com magnésia. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 54. **Anais**. Foz do Iguaçu: 2010.

FAN, W.; WANG, Z.Z.; BAI, Y.; CHE, J.W.; WANG, R.J.; MA, F.; TAO, W.Z.; LIANG, G.Y. Improved properties of scandia and yttria co-doped zirconia as a potential thermal barrier material for high temperature applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, p. 4502-4511, 2018.

FANCIO, E.; LAZAR, D. R. R.; LIMA, N. B. Comparação dos resultados obtidos para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios x com aplicação do método de Rietveld e métodos tradicionais. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 14. **Anais**. São Pedro: 2000.

FERNANDES, F. M. **Tenacidade à fratura no sistema NiCr/cerâmica feldspática utilizados em trabalhos protéticos odontológicos**. 2007. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

FIOCCHI, A. A. **Ciência e tecnologia da manufatura de ultraprecisão de cerâmicas avançadas: lapidoretificação U_d de superfícies planas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria**. 2014. 327 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.

GAUTAM, C. R.; GAUTAM, A.; JOYNER, J.; RAO, J. Zirconia based dental ceramics: Structure, mechanical properties, biocompatibility and applications. **The Royal Society of Chemistry**, nov. 2016.

GHAZALI, M. S. M.; SHAIKUDIN, M. S.; ABDULLAH, W. R. W.; KAMARUZZAMAN, W. M. I. W. M.; FEKERI, M. F. M.; ZULKIFLI, M. A. Conventional sintering effects on the microstructure and electrical characteristics of low-voltage ceramic varistor. In: **Sintering technology - Method and application**. Intech Open, 2018. Cap. 4.

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. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

GONG, M. M.; CASTRO, R. H. R.; LIU, F. Modeling the final sintering stage of doped ceramics: mutual interaction between grain growth and densification. **J Mater Sci**, v. 53, p. 1680–1698, 2018.

HAMMOOD, I.; BARBER, G.; WANG, B. A review of experimental and numerical studies of self-crack-healing in ceramics. **Ceramic Engineering & Science**, set. 2020.

HEIMANN, R. B. **Classic and advanced ceramics**: From fundamentals to applicatios. WILEY-VCH, 2010.

JOHNSON, J. L.; HEANEY, D. F.; MYERS, N. S. Metal injection molding (MIM) of heavy alloys, refractory metals, and hardmetals. In: **Handbook of Metal Injection Molding**. Elsevier, 2019. Cap. 26.

KANAKI, A. V.; BUYAKOVA, S. P.; KULKOV, S. N. Effect of annealing on the structure and phase transformation in ZrO₂–MgO ceramic powders. **Inorganic Materials: Applied Research**, v. 7, n. 5, p. 750–755, 2016.

KOMATSU, M.; OCHI, A. Tetragonal phase formed in liquid quenched ZrO₂-9 mol% MgO and its thermal stability. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 123, n. 6, p. 492-500, 2015.

KUSIOROWSKI, R. Effect of titanium oxide addition on magnesia refractories. **Journal of the Australian Ceramic Society**, jul. 2020.

LI, D.; YONGSHENG, L.; ZHONG, Y.; LIU, F.; ADOLFSSON, E.; ZHIJIAN, S. Dense and strong ZrO₂ ceramics fully densified in <15 min. **Advances In Applied Ceramics**, v. 118, p. 23-29, 2019.

LIMA, B. A. S. G. **Propriedades mecânicas da liga Al-Cu-Fe-B com estrutura icosaedral através da técnica de indentação instrumentada**. 2011. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa.

LOLLI, L; NASSETTI, G.; MARINO, L. F. B. A Preparação a Seco de Massas Cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 2, 2000.

MENDES, P. F. C. **Efeito da adição de Fe₂O₃ nas propriedades da zircônia estabilizada com ítria**. 2015. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar De Engenharia. Rio de Janeiro.

OERLIKON METCO. **Thermal Spray Materials Guide**. 2017.

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

PALMEIRA, A. A. **Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃**. 2012. 165 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 2003. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

PELLISSARI, P. I. B. G. B. **Desenvolvimento de cerâmicas refratárias engenheiradas densas e porosas**. 2019. 331 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.

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

PIVA, R. H. **Zircônia co-dopada por compensação de cargas nos sistemas (ZrO₂)_{1-(x+y)}(InO_{1,5})_x(MO₃)_y com MO₃ = TaO_{2,5}, NbO_{2,5}, MoO₃ ou WO₃, como revestimento para barreira térmica**. 2017. 215 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and pintering**. Marcel Dekker Inc., 2003.

RENDÓN, T. A.; LANDEROS, J. O.; FETTER, G. Structure, thermal stability and catalytic performance of MgO–ZrO₂ composites. **Journal of Structural Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 340-349, 2011.

REZENDE, C. E. E. **Influência da contração de sinterização na adaptação de copings de Y-TZP: Efeito na distribuição de tensões**. 2015. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo. Bauru.

SADOWSKI, T.; GOLEWSKI, P. Loadings in Thermal Barrier Coatings of Jet Engine Turbine Blades. In: **Computational Mechanics**. SpringerBriefs, 2016. Cap. 2.

SAENKO, I.; FABRICHNAYA, O. Heat capacity measurements of the δ -phase Mg₂Zr₄.₂Ti_{0.8}O₁₂ and thermodynamic modelling of the ZrO₂–TiO₂–MgO system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, p. 3304–3313, 2020.

SAENKO, I. TSUKRENKO, V.; ILATOVSKAIA, M.; PAVLYUCHKOV, D.; SAVINYKH, G.; FABRICHNAYA, O. Experimental investigation of phase equilibria in the ZrO₂–TiO₂–MgO system. **Advanced Engineering Materials**, v. 21, 2019.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SALEM, R. E. P. **Desenvolvimento de ZrO₂/Al₂O₃ e ZrO₂/Al₂O₃-NbC usando sinterização convencional e não convencional**. 2017. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo. Pirassununga.

SANTOS, A. A.; CHRISTIE, C. M.; MARUYAMA, N. H.; GENOVA, L. A. Relação entre variáveis de processo e as curvas de compactação e microestruturas obtidas. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 55. **Anais**. Porto de Galinhas: 2011.

SANTOS, H. E. S. **Propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria submetida à degradação hidrotérmica**. 2012. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar De Engenharia. Rio de Janeiro.

SERGEJEV, F.; ANTONOV, M. Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides. In: Estonian Acad. Sci. Eng. Proc. Tallinn: 2006.

SOMAVILLA, L. M. **Zircônia hidratada nanocristalina obtida a partir do tungstato de zircônio**. 2013. 90 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

SOUSA, A. G de. **Desenvolvimento e fabricação de revestimento inerte baseado em compósito cerâmico zircônia-titânia-ítria para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru**. 2018. 191 f. Tese (Doutorado em

Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

STRECKER, K.; RIBERIRO, S.; HOFFMANN, M-J. Fracture Toughness Measurements of LPS-SiC: A comparison of the indentation technique and the SEVNB method. **Materials Research**, v. 8, n. 2, p. 121-124, 2005.

SUN, Y; CAI, Z.; FU, J. Particle morphomics by highthroughput dynamic image analysis. **Scientific Reports**, v. 9:9591, 2019.

TAYLOR, R.; BRANDON, J. R.; MORRELL, P. Microstructure, composition and property relationships of plasmasprayed thermal barrier coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 50, p. 141-149, 1992.

TROITZSCH, U. TiO₂-doped zirconia: Crystal structure, monoclinic-tetragonal phase transition, and the new tetragonal compound Zr₃TiO₈. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, n. 10, p. 3201–3210, 2006.

TROITZSCH, U.; ELLIS, D. J. The ZrO₂-TiO₂ phase diagram. **J. Mat. Science**, mar. 2005.

VISWANATHAN, V.; DWIVEDI, G.; SAMPATH, S. Multilayer, multimaterial thermal barrier coating systems: Design, synthesis, and performance assessment. **J. Am. Ceram. Soc.**, p. 1–9, 2015.

WANG, H. **Reaction mechanism of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) on lanthanide zirconia thermal barrier coatings**. 2016. 151 f. Dissertação (Mestrado) – Auburn University. Auburn.

YANG, Y.; LAARZ, E.; KAUSHIK, S; MUELLER, E.; SIGMUND, W. Forming and drying. In: **Handbook of advanced ceramics**. Elsevier, 2003. Cap. 3.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; NARITA, N. E.; GONÇALVES, M. P.; CAMPOS, M. F. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y₂O₃-CaO. **Cerâmica**, v. 53, p. 116-132, 2007.

ZYGMUNTOWICZ, J.; FALKOWSKI, P.; MIAZGA, A.; KONOPKA, K. Fabrication and characterization of ZrO₂/Ni composites. **J. Australian Ceram. Soc.**, v. 54, p. 655–662, 2018.

APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO

Revista indexada

Constantino, B.S., Gonzalez, C.H., Gomes, N.L. et al. Effect of TiO₂ doping on the sintering behavior of Zr-based ceramic for use as TBC. **J Aust Ceram Soc** (2021). <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00645-7>

Trabalhos aceitos em congressos

Constantino, B.S., Ferreira, R. A. S., Yadava, Y. P. Physical, mechanical and microstructural characterization of ZTM ceramics as a TBC prospective material. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 26. **Anais**. 2021.

Trabalhos publicados em congressos

Constantino, B.S., Albuquerque, L. T., Ferreira, R. A. S., Yadava, Y. P. Estudo do efeito da temperatura de sinterização e da estabilidade em petróleo cru do compósito cerâmico alumina-zircônia-lantânia. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 61. **Anais**. Gramado: 2017.

Constantino, B.S., Albuquerque, L. T., Ferreira, R. A. S., Yadava, Y. P. Characterization and study of stability in crude oil of the ceramic composite alumina-zirconia-lantania produced by solid state sintering at different temperatures. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 24. **Anais**. Curitiba: 2017.

Constantino, B.S., Ferreira, R. A. S., Yadava, Y. P. Análise do efeito da temperatura de sinterização nas propriedades de cerâmicas do tipo Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ para uso como revestimento inerte na indústria do petróleo. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 23. **Anais**. Foz do Iguaçu: 2018.

Constantino, B.S., Gomes, N. L., Ferreira, R. A. S., Yadava, Y. P. Development and characterization of ZrO₂.24MgO ceramics with addition of TiO₂ for use as TBC. In: Brazilian Conference on Composite Materials, 5. **Anais**. 2021.