



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

NATASHA LOPES GOMES

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS ZIRCÔNIA-
ALUMINA REFORÇADO COM ÓXIDO DE TERRA-RARA PARA REVESTIMENTO
DO SISTEMA DE EXAUSTÃO DE TURBINA AEROESPACIAL**

Recife
2021

NATASHA LOPES GOMES

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS ZIRCÔNIA-
ALUMINA REFORÇADO COM ÓXIDO DE TERRA-RARA PARA REVESTIMENTO
DO SISTEMA DE EXAUSTÃO DE TURBINA AEROESPACIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para 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 Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

G633d Gomes, Natasha Lopes.

Desenvolvimento e produção de compósitos cerâmicos zircônia-alumina reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial / Natasha Lopes Gomes. - 2021.

116 f.; il., tab.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava .

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Compósitos cerâmicos. 3. Turbinas a gás. 4. Revestimento. 5. Al_2O_3 . 6. La_2O_3 . I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG / 2022-27

NATASHA LOPES GOMES

**DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS
ZIRCÔNIA-ALUMINA REFORÇADO COM ÓXIDO DE TERRA-RARA PARA
REVESTIMENTO DO SISTEMA DE EXAUSTÃO DE TURBINA AEROESPACIAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutora em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação

Aprovada em: 17/09/2021.

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

Profa. Dra. Nadège Sophie Bouchonneau da Silva (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que guiou meus caminhos para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus pais, Solange e Adalmir, pelo amor, cuidado e educação que me proporcionaram, sempre me incentivando aos estudos e a crescer no campo pessoal e profissional. Toda minha gratidão a vocês.

Ao meu marido, Hugo Victor, por ser meu companheiro e amigo nessa trajetória da vida, me dando todo o apoio e suporte para alcançar novos desafios. Amo você e sou grata por tudo que faz por mim.

Aos meus familiares, Sandra, Nathalia, Neuza e Barbosa por serem tão presentes, por me apoiar e torcer tanto pelas minhas conquistas.

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

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

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

Ao Laboratório de Materiais do IFCE – Campus Maracanaú, por me permitir fazer uso das instalações e dos equipamentos.

Aos Professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPE por contribuíram na minha formação.

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

“A única coisa que temos de decidir é o que faremos com o tempo que nos é dado.”
(TOLKIEN, p. 69, 2002).

RESUMO

Os compósitos cerâmicos têm despertado o interesse de fabricantes de turbinas a gás para revestimento de seções quentes, devido sua maior capacidade de suportar altas temperaturas e exigência de menor refrigeração do ar. No entanto, a fragilidade intrínseca das cerâmicas é ainda um fator limitante para o uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir fragilidade e aumentar resistência mecânica e tenacidade, normalmente as cerâmicas são reforçadas com incorporação de aditivos. Estudos vêm sendo realizados acerca da utilização da zircônia incorporada com outros óxidos, pois em comparação com outros cerâmicos, a zircônia tem propriedades mecânicas superiores, tais como alta resistência mecânica, estabilidade química e boa tenacidade à fratura. Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos zircônia-alumina reforçados com um óxido de terra rara, óxido de lantânio, variando o teor de alumina (5% a 20%) e o teor de óxido de lantânio (5% a 10%). Os compósitos foram produzidos por processo termomecânico e sinterizados à 1385°C. Posteriormente, foram caracterizados quanto à estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas através de análise de tamanho de partículas, difração de raios X, densidade relativa, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, ensaio de energia dispersiva e microdureza Vickers. A microestrutura do material sinterizado revelou uma superfície com boa homogeneidade em distribuição e tamanho de partícula. Os difratogramas obtidos pela difração de raios X evidenciaram a formação dos compósitos. A densidade das amostras ficou próxima à densidade de seus óxidos percussores. A análise microestrutural revelou que o óxido de lantânio agiu como um refinador de grãos, enquanto que a alumina induziu um crescimento de grão. O ensaio de microdureza Vickers revelou que o compósito C9 com 15% de alumina e 10% de óxido de lantânio apresentou um melhor resultado, indicando que este possui boas propriedades físicas que apontam para uma possível aplicabilidade.

Palavras-chave: compósitos cerâmicos; turbinas a gás; revestimento; alumina; óxido de lantânio.

ABSTRACT

Ceramic composites have attracted the interest of manufacturers of gas turbines for coating hot sections, due to their greater ability to withstand high temperatures and lower air-cooling requirements. However, the intrinsic fragility of ceramics is still a limiting factor for the use of these materials in mechanical structures and industrial applications. To reduce brittleness and increase mechanical strength and toughness, ceramics are usually reinforced with the addition of additives. Studies have been carried out on the use of zirconia incorporated with other oxides, because compared to other ceramics, zirconia has superior mechanical properties, such as high mechanical strength, chemical stability and good fracture toughness. In this work, zirconia-alumina ceramic composites reinforced with a rare earth oxide, lanthanum oxide, were produced, varying the alumina content (5% to 20%) and the lanthanum oxide content (5% to 10%). The composites were produced by thermomechanical process and sintered at 1385°C. Subsequently, they were characterized in terms of structure, microstructure and mechanical properties through particle size analysis, X-ray diffraction, relative density, optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive assay and Vickers microhardness. The microstructure of the sintered material revealed a surface with good homogeneity in particle size and distribution. The diffractograms obtained by X-ray diffraction showed the formation of composites. The density of the samples was close to the density of their precursor oxides. Microstructural analysis revealed that lanthanum oxide acted as a grain refiner, while alumina induced grain growth. The Vickers microhardness test revealed that the C9 composite with 15% alumina and 10% lanthanum oxide presented a better result, indicating that it has good physical properties that point to a possible applicability.

Keywords: ceramic composites; gas turbines; coating; alumina; lanthanum oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Sistema de turbina a gás ciclo Brayton.....	21
Figura 2 –	Câmara de empuxo do motor-foguete L5 a propelente líquido (IAE).....	22
Figura 3 –	Estrutura cristalina da zircônia. (a) cúbica. (b) tetragonal. (c) monoclínica.....	28
Figura 4 –	Apresentação do aumento da tenacidade por transformação. (a) Uma trinca antes da transformação de fases das partículas ZrO_2 . (b) Parada da trinca devido à transformação de fases induzidas pela tensão.....	29
Figura 5 –	Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) rutilo. (b) anatase. (c) broquita.....	30
Figura 6 –	Arranjo atômico de óxido de lantânio, La_2O_3 . As esferas azuis representam átomos de lantânio e as vermelhas átomos de oxigênio.....	33
Figura 7 –	Prensagem uniaxial de materiais cerâmicos.....	36
Figura 8 –	Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas.....	39
Figura 9 –	Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão. (b) Estágio inicial. (c) Estágio intermediário (d) Estágio final (adaptada).....	39
Figura 10 –	Características microestruturais de uma cerâmica policristalina.....	42
Figura 11 –	Diferentes diâmetros de esferas equivalentes gerados a partir de uma partícula irregular.....	44
Figura 12 –	Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').....	46
Figura 13 –	Esquema do penetrador Vickers e cálculo de dureza em HV.....	50
Figura 14 –	Moinho de bolas.....	53
Figura 15 –	Matriz metálica e Prensa Hidráulica (SCHWING SIWA, ART6500089 modelo).....	54
Figura 16 –	Ciclo térmico de sinterização.....	55

Figura 17 – Forno tipo mufla, Jung 0614, temperatura máxima de 1400°C.....	55
Figura 18 – Analisador de tamanho de partícula a laser, Microtac S3500.....	56
Figura 19 – Impressão realizada na amostra durante ensaio. Lente de aumento de 10x.....	59
Figura 20 – Difratoograma do ZrO_2	60
Figura 21 – Difratoograma do Al_2O_3	61
Figura 22 – Difratoograma do La_2O_3	62
Figura 23 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C1.....	64
Figura 24 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C2.....	65
Figura 25 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C4.....	66
Figura 26 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C5.....	67
Figura 27 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C6.....	68
Figura 28 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C8.....	69
Figura 29 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C9.....	70
Figura 30 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C10.....	71
Figura 31 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C11.....	72
Figura 32 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C12.....	73
Figura 33 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C3.....	74
Figura 34 – Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C7.....	75

Figura 35 – Difractogramas das composições sinterizadas. (a) C1. (b) C2. (c) C3. (d) C4. (e) C5. (f) C6. (g) C7. (h) C8. (i) C9. (j) C10. (k) C11. (l) C12.....	77
Figura 36 – Avaliação da densidade a partir da variação de Al_2O_3	85
Figura 37 – Micrografias obtidas por MO dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 200x. a) C1. b) C2. c) C3. d) C4. e) C5. f) C6. g) C7. h) C8. i) C9. j) C11. k) C12.....	86
Figura 38 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 15000x. a) C1: $90ZrO_2-5Al_2O_3-5La_2O_3$. b) C2: $88ZrO_2-5Al_2O_3-7La_2O_3$. c) C3: $85ZrO_2-5Al_2O_3-10La_2O_3$	88
Figura 39 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 15000x. a) C4: $85ZrO_2-10Al_2O_3-5La_2O_3$. b) C5: $83ZrO_2-10Al_2O_3-7La_2O_3$. c) C6: $80ZrO_2-10Al_2O_3-10La_2O_3$	89
Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 15000x. a) C7: $80ZrO_2-15Al_2O_3-5La_2O_3$. b) C8: $78ZrO_2-15Al_2O_3-7La_2O_3$. c) C9: $75ZrO_2-15Al_2O_3-10La_2O_3$	90
Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 15000x. a) C10: $75ZrO_2-20Al_2O_3-5La_2O_3$. b) C11: $73ZrO_2-20Al_2O_3-7La_2O_3$. c) C12: $70ZrO_2-20Al_2O_3-10La_2O_3$	91
Figura 42 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 5000x. a) C1: $90ZrO_2-5Al_2O_3-5La_2O_3$. b) C4: $85ZrO_2-10Al_2O_3-5La_2O_3$. c) C7: $80ZrO_2-15Al_2O_3-5La_2O_3$. d) C10: $75ZrO_2-20Al_2O_3-5La_2O_3$	93
Figura 43 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 5000x. a) C2: $88ZrO_2-5Al_2O_3-7La_2O_3$. b) C5: $83ZrO_2-10Al_2O_3-7La_2O_3$. c) C8: $78ZrO_2-15Al_2O_3-7La_2O_3$. d) C11: $73ZrO_2-20Al_2O_3-7La_2O_3$	94
Figura 44 – Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 5000x. a) C3: $85ZrO_2-5Al_2O_3-10La_2O_3$.	

	b) C6: 80ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃ . c) C9: 75ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃ .	
	d) C11: 70ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	95
Figura 45 –	Espectrogramas obtidos por EDS. Compósito C2.....	97
Figura 46 –	Perfil de microdureza dos compósitos considerando a variação de La ₂ O ₃	100
Figura 47 –	Perfil de microdureza dos compósitos considerando a variação de Al ₂ O ₃	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Estágios da sinterização do estado sólido. (Tonello, 2009).....	40
Tabela 2 –	Composição química dos compósitos produzidos (% em massa).	52
Tabela 3 –	Distribuição granulométrica das composições cerâmicas após a moagem.....	63
Tabela 4 –	Densidade obtida com o emprego de um picnômetro.....	84
Tabela 5 –	Médias e desvios padrão de microdureza dos compósitos.....	99

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVOS.....	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1	TURBINAS A GÁS.....	21
2.1.1	Tubeira.....	22
2.1.2	Revestimentos.....	23
2.2	MATERIAIS CERÂMICOS.....	24
2.3	CERÂMICAS TRADICIONAIS.....	25
2.4	CERÂMICAS AVANÇADAS.....	26
2.5	MATERIAIS PARA TBC'S.....	27
2.5.1	Zircônia (ZrO₂).....	27
2.5.2	Titânia (TiO₂)	30
2.5.3	Alumina (Al₂O₃)	31
2.6	ADITIVOS CERÂMICOS.....	32
2.6.1	Óxido de Lantânio (La₂O₃)	33
2.7	COMPÓSITOS.....	33
2.8	PROCESSAMENTO DOS CERÂMICOS.....	34
2.8.1	Moagem.....	35
2.8.2	Prensagem.....	35
2.8.3	Sinterização.....	35
2.9	MICROESTRUTURA DAS CERÂMICAS.....	41
2.10	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E COMPACTADOS.....	43
2.10.1	Análise de Tamanho de Partículas (ATP).....	43
2.10.2	Difração de Raios X (DRX).....	45
2.10.3	Microscopia Óptica (MO).....	46
2.10.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
2.10.5	Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	48
2.10.6	Densidade.....	49
2.10.7	Microdureza Vickers.....	49

3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	51
3.2	SÍNTESE DOS REAGENTES.....	51
3.3	PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS.....	52
3.3.1	Moagem em moinho de bolas.....	52
3.3.2	Conformação dos pós.....	54
3.3.3	Sinterização.....	55
3.3.4	Difração de Raios X (DRX).....	56
3.3.5	Análise de Tamanho de Partículas (ATP).....	56
3.3.6	Densidade.....	57
3.3.7	Microscopia Óptica (MO).....	57
3.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
3.3.9	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	58
3.3.10	Microdureza Vickers.....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	60
4.1.1	Difração de Raios X (DRX).....	60
4.1.2	Análise de Tamanho de Partículas (ATP).....	62
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTADOS.....	75
4.2.1	Difração de Raios X (DRX).....	76
4.2.2	Densidade.....	84
4.2.3	Microscopia Óptica (MO).....	85
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	88
4.2.4.1	Análise da Influência do aumento do teor de La_2O_3 na microestrutura.....	88
4.2.4.2	Análise da influência do aumento do teor de Al_2O_3 na microestrutura.....	92
4.2.5	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	95
4.2.6	Microdureza Vickers.....	98
5	CONCLUSÕES.....	101
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103

REFERÊNCIAS.....	104
-------------------------	------------

1 INTRODUÇÃO

O setor aeroespacial brasileiro, compreendido pelas indústrias aeronáutica, espacial e de defesa, é responsável pela produção de bens, geração de empregos altamente qualificados, melhoria na qualidade de diversos outros produtos pela incorporação das tecnologias e procedimentos gerados com o consequente aumento da competitividade da indústria brasileira como um todo (Dieese CNM-CUT).

O desenvolvimento deste setor ocorreu devido ao emprego das turbinas a gás, as quais são responsáveis pela propulsão de aviões e outros tipos de aeronaves. Elas são capazes de gerar maiores potências do que máquinas de mesmo peso, acarretando uma maior eficiência e capacidade de carga (Pereira e Benegra, 2011).

As turbinas a gás utilizadas na indústria aeroespacial são constituídas por superligas à base de níquel, devido sua alta resistência e estabilidade em temperaturas elevadas de utilização. Particularmente, no caso de foguetes, durante a propulsão, uma reação de combustão entre os propelentes gera um gás com elevada temperatura e pressão numa câmara de combustão, sendo então acelerados através de um bocal convergente-divergente (Sutton e Biblarz, 2001; Polyayev e Burkaltsev, 2002).

Nas turbinas a gás são empregados sofisticados sistemas de refrigeração e revestimentos do tipo barreiras térmicas, chamados de TBC's (Thermal Barrier Coating), os quais permitem que as superligas utilizadas nos componentes da turbina possam responder adequadamente às solicitações mecânicas e térmicas durante a sua operação. A utilização dos revestimentos de barreiras térmicas em conjunto com sistemas de refrigeração permite que estes equipamentos operem acima da temperatura de fusão de alguns dos metais das superligas, que são da ordem de 1080°C. O emprego dos revestimentos de barreira térmica reduz a temperatura de trabalho do metal, e como resultado há um aumento da vida útil dos componentes da turbina (Schloesser *et al.*, 2010; Gleeson, 2006).

Nas últimas décadas, tem havido um interesse maior quanto à utilização de compósitos de matriz cerâmica como TBC's para revestimento de seções quentes, devido a sua maior capacidade de suportar altas temperaturas e exigência de menor

refrigeração de ar, de modo a reduzir o consumo de combustíveis e melhorar a eficiência (Mechan, 2012; Christian *et al.*, 2011 e Zawada *et al.*, 2003).

Os materiais compósitos desempenham um papel fundamental na produção de componentes aeroespaciais, principalmente nas questões relacionadas a gargantas de tubeira do sistema propulsor de um veículo lançador a propelente sólido. Nesse subsistema do propulsor, os gases que resultam desse processo apresentam altas temperaturas (acima de 2000 °C) e são expandidos na garganta da tubeira, que tem por função propiciar o aumento da velocidade de ejeção (≥ 2500 m/s), que é fator preponderante no empuxo. Esses componentes são manufaturados em materiais refratários, resistentes ao choque térmico e desgaste erosivo que ocorre durante a operação do veículo lançador (Reis *et al.*, 2016)

Em razão dessas características, os compósitos cerâmicos de alta temperatura tornam-se uma classe promissora para aplicações aeroespaciais (Opeka *et al.*, 2004 e Fahrenholtz *et al.*, 2007). A natureza refratária desta classe de carbonetos, boretos, nitretos e óxidos os tornam candidatos atraentes para o maior fluxo de calor em seções quentes. No entanto, a relativa alta densidade destes materiais assim como os desafios no processamento de componentes de grande porte são difíceis de superar. Reforços usando partículas, *whiskers* e fibras estão ajudando a melhorar o desempenho mecânico, como choque térmico e baixa tenacidade a fratura (Dichiara *et al.*, 2005).

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

mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir essa fragilidade, aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura, normalmente as cerâmicas são reforçadas com incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos (Rêgo *et al.*, 2012). Estudos vem sendo realizados acerca da estabilização do polimorfismo da zircônia com adições de outros óxidos. Vários sistemas binários e ternários de óxidos tais como ZrO₂-ítria (Y₂O₃), ZrO₂-céria (CeO₂), ZrO₂-cálcia (CaO) e ZrO₂-magnésia (MgO) foram utilizados para ser potenciais fontes de policristais de zircônia de alta tenacidade (TZP), mostrando que esses sistemas são úteis para a preparação desses tipos de materiais (Ferreira, 2010; Martins, 2013; Santos, 2011; Rêgo *et al.*, 2012).

A principal limitação das cerâmicas deve-se ao fato de serem quebradiças, ou seja, tendem a falhar subitamente pela pouca deformação plástica. Isto é de particular relevância quando o material é usado em aplicações estruturais. Nos metais, a característica das ligações metálicas em que os elétrons não localizados permitem aos átomos mudarem a vizinhança, sem romper totalmente a estrutura da ligação, permite que estes deformem quando sob tensão. O trabalho é realizado à medida que as ligações deslizam durante a deformação. Nas cerâmicas, devido ao mecanismo combinado de ligações iônicas e covalentes, as partículas não podem deslizar facilmente. A cerâmica quebra quando muita força é aplicada e o trabalho gasto na quebra das ligações cria novas superfícies de quebra. A fratura frágil ocorre pela formação e rápida propagação de trincas. Em sólidos cristalinos as trincas crescem através dos grãos (transgranulares) e ao longo de planos de clivagem no cristal. Para a fabricação dos produtos cerâmicos é muito importante partir de cerâmicas de alta pureza e qualidade com morfologia de partícula uniforme e homogênea. No processamento de cerâmicas as características microestruturais desempenham um papel vital na qualidade do produto final. O desenvolvimento da microestrutura também é fortemente dependente do comportamento de sinterização destas cerâmicas.

Atualmente, as pesquisas aeroespaciais têm como um de seus desafios a redução dos custos das missões. A necessidade de redução de custos no lançamento dos foguetes é primordial para aumentar a frequência de acesso ao espaço. Considerando que aproximadamente 90% do peso de um veículo lançador é

composto por tanques de armazenamento de propelentes, pequenas melhorias no sistema de propulsão podem trazer resultados significativos em relação a custos. Com isto, o aprimoramento do desempenho de seções quentes, como os bocais de exaustão (tubeiras), pode auxiliar na superação das atuais necessidades do setor (Germer, 2014).

Bertoldo (2011) estudou a aplicação da zircônia (ZrO_2) parcialmente estabilizada com 8% de ítria (Y_2O_3) na liga UNS18200 na fabricação de câmara de empuxo de motor foguete a propelente líquido. Schloesser *et al.* (2010) aplicou revestimento na forma de barreira térmica em ligas de CuCrZr (com 1% de Cr e 0,3% de Zr) pelo processo de pulverização térmica para aplicação em câmara de combustão de motor de foguete (Oliveira, 2013). O principal objetivo na construção de um bocal de foguete com materiais multicamadas é atenuar a vigorosa penetração de calor no substrato metálico, pois a temperatura máxima que o substrato metálico suporta deve ser mantida abaixo do seu ponto de fusão (Alhama & Campo 2003). Gomes (2016) estudou o comportamento de compósitos cerâmicos à base de ZrO_2 - TiO_2 - La_2O_3 e verificou uma aplicabilidade potencial desse material como revestimento térmico em bocais de exaustão.

Com base nestes trabalhos e em estudos anteriores, procurou-se estender a ideia de aplicar revestimento no sistema de exaustão de motor aeroespacial, a partir do desenvolvimento de compósitos de matriz cerâmica zircônia-alumina (ZrO_2 - Al_2O_3) reforçados com um óxido de terra rara (La_2O_3), para aplicação no bocal de exaustão de turbinas a gás do setor aeroespacial, com a finalidade de diminuir o peso sobre os sistemas à base de níquel e de operar em temperaturas cada vez mais elevadas.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral viabilizar o desenvolvimento e a produção de compósitos cerâmicos zircônia-alumina reforçados com óxido de terra rara (La_2O_3) para aplicação como TBC's em bocais de exaustão de turbinas aeroespaciais, em que os parâmetros de tenacidade, alta resistência mecânica e resistência à ambiente de alta temperatura são exigências.

Como objetivos específicos pretendeu-se:

- Caracterizar a estrutura e transformação de fase dos compósitos cerâmicos por meio de difração de raios X.
- Sinterizar os compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ na faixa de temperatura de 1300 a 1400°C através de processos de sinterização em fase sólida.
- Estudar o comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.
- Realizar ensaio de densidade, análise de tamanho de partículas, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e microdureza nos compósitos $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$.
- Avaliar a influência da adição de Al_2O_3 e La_2O_3 nas propriedades dos materiais sinterizados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta os embasamentos fundamentais acerca das cerâmicas avançadas e sua utilização no setor aeroespacial como revestimentos de barreira térmica.

2.1 TURBINAS A GÁS

A invenção da turbina a gás e o desenvolvimento do seu projeto original foram feitos para acionamento de aviões e pesquisas de propulsão a jato, mas também são largamente encontradas em equipamentos mecânicos como bombas, compressores e geradores de energia elétrica (Ramos, 2007).

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

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



Fonte: JORDÃO (2012).

1. Compressão – O ar é admitido e comprimido enquanto a pressão e temperatura do fluido (ar) aumentam.
2. Combustão – O ar comprimido flui para as câmaras de combustão, onde o combustível, a alta pressão, é injetado e queimado a uma pressão aproximadamente

constante. A ignição da mistura ar/combustível ocorre durante a partida, através de ignitores. Posteriormente a combustão se auto sustenta.

3. Expansão – Gases em alta temperatura e pressão são expandidos a uma alta velocidade através dos estágios da turbina geradora de gás, que converte parte da energia dos gases em potência no eixo para acionar o compressor de ar.

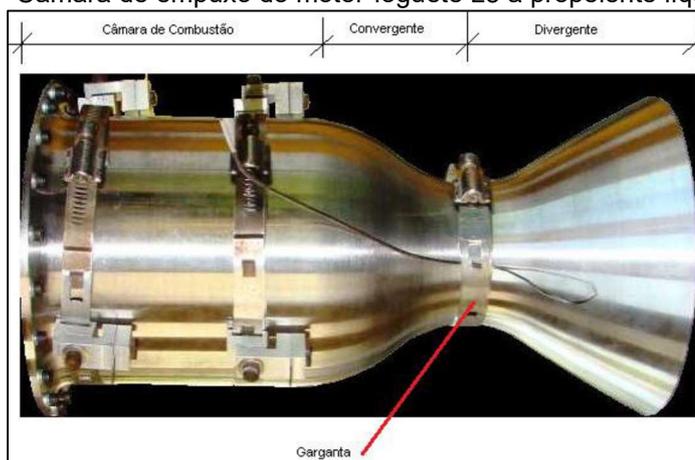
4. Exaustão – Os gases remanescentes da expansão na turbina passam através de um bocal (tubeira) para aumentar sua velocidade e, conseqüentemente, o impulso (propulsão).

2.1.1 Tubeira

O bocal de Laval, ou tubeira, como é mais conhecido, é um dos componentes principais das turbinas a gás, composto por um bocal convergente-divergente (bocal C-D) responsável por converter a energia térmica dos gases produzidos na câmara de combustão em energia cinética, usada para gerar a propulsão do foguete (Germer, 2014).

A tubeira é dividida em três partes, o convergente, a garganta ou seção de estrangulamento e o divergente (Figura 2).

Figura 2 - Câmara de empuxo do motor-foguete L5 a propelente líquido (IAE).



Fonte: Revista Espaço Brasileiro (2012) apud (GERMER, 2014).

O bocal convergente liga a câmara de combustão e a garganta (região de menor seção de área). Nesta região os gases são acelerados, mas as velocidades ainda são

subsônicas. Na garganta os gases atingem a velocidade sônica. É a seção de menor área na tubeira. O bocal divergente é a região da expansão, onde os gases atingem velocidades supersônicas (Germer, 2014).

Os gases quentes provenientes da queima do propelente na câmara de combustão são acelerados através do bocal convergente/divergente, atingindo alta velocidade (Haidn, 2008). A pressão e temperatura do gás caem drasticamente e sua velocidade aumenta e atinge valores elevados (Sutton e Biblarz, 2001).

2.1.2 Revestimentos

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

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

O revestimento cerâmico mais utilizado é o de óxido de zircônio-ítrio. Sua principal desvantagem é a fragilidade, propriedade inerente aos materiais cerâmicos. Se suas propriedades mecânicas puderem ser melhoradas, os revestimentos

cerâmicos apresentam boas perspectivas futuras, por que a redução da temperatura de operação e dos gradientes térmicos transitórios dos componentes quentes das turbinas possibilitarão um aumento substancial de sua resistência à fluência e à fadiga (Lopes, 2001).

A ideia é que o revestimento cerâmico crie uma barreira térmica artificial que retarda o fluxo de calor a partir dos gases da combustão turbulenta ao substrato metálico. Por esta razão, o conceito de revestimentos como barreira térmica (TBC's – Thermal Barrier Coatings) pode ser transferido para aplicações em foguetes fornecendo blindagens, térmica, contra oxidação, corrosão e resistência à erosão (Schloesser *et al.* 2010). Além disso, destaca-se a simplicidade da tecnologia utilizada na aplicação de TBC's (Oliveira, 2013).

Sistemas TBC's devem possuir uma combinação de propriedades para serem eficazes, incluindo uma baixa condutividade térmica, elevada resistência à fragmentação, boa resistência à erosão, a estabilidade de fase e estabilidade morfológica dos poros. Para aplicações de turbinas de aviões a resistência de fragmentação e a condutividade térmica do sistema de revestimento é o ponto mais crítico para o desempenho (Maricocchi *et al.* 1995 e Oliveira, 2013).

2.2 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos são definidos, de acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica, como materiais constituídos por produtos químicos inorgânicos, exceto os metais e suas ligas, que são obtidos após tratamento térmico em temperaturas elevadas (ABCERAM, 2015). A esse tratamento damos o nome de queima ou cozimento.

Numa visão mais ampla os cerâmicos podem ser definidos como a arte e ciência da produção e utilização de artigos sólidos compostos essencialmente de materiais inorgânicos e não metálicos, onde as ligações interatômicas são totalmente ou predominantemente iônicas tendo, porém, alguma natureza covalente (Callister, 2002).

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

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

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

2.3 CERÂMICAS TRADICIONAIS

As cerâmicas tradicionais são caracterizadas por envolver processos de transformação que exigem pouco controle dos seus parâmetros operacionais, sem o comprometimento da qualidade do produto final, utilizando-se quase sempre de matéria-prima natural.

São exemplos de cerâmicas tradicionais a cerâmica vermelha (materiais com coloração avermelhada, tais como tijolos, telhas, utensílios domésticos e adornos), cerâmica ou materiais de revestimento (azulejos, placas ou ladrilhos para piso e pastilhas), cerâmica branca (materiais constituídos por um corpo branco, em geral, recobertos por uma camada vítrea, tais como louça sanitária, louça de mesa, adornos), materiais refratários, abrasivos, vidro, cimento e cal. As principais matérias-primas empregadas são argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxita, grafita e zirconita.

2.4 CERÂMICAS AVANÇADAS

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

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

Esses materiais tem a capacidade de suportar temperaturas que facilmente fundiriam o aço, além de serem resistentes à maioria dos corrosivos químicos. No entanto uma de suas características é o principal desafio na intenção de ampliar seu uso: cerâmicas são naturalmente quebradiças.

A grande maioria das cerâmicas avançadas possui como uma de suas bases de composição, elementos de uma família de compostos conhecida como óxidos de terras raras. Esses óxidos são adicionados às cerâmicas para lhes conferir maior dureza.

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

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

por exemplo, cadinhos de alta temperatura, encapsuladores de chips, isoladores térmicos de ônibus espaciais, capacitores, motores cerâmicos, umidificadores e materiais para laser (German, 1996).

2.5 MATERIAIS PARA TBC'S

Os materiais usados para TBCs precisam ter as seguintes características: (1) elevado ponto de fusão, (2) sem transformação de fase entre a temperatura ambiente e a de operação, (3) baixa condutividade térmica, (4) quimicamente inerte, (5) expansão térmica próxima a do substrato metálico, (6) boa aderência ao substrato e (7) baixa taxa de sinterização da microestrutura porosa (Cao *et al.*, 2004).

Existem poucos materiais que satisfazem estas condições. Alguns revestimentos cerâmicos como Al_2O_3 , TiO_2 , mullite, CaO/MgO+ZrO_2 , Zircônia estabilizada com ítria (YSZ – Yttria Stabilized zirconia), $\text{CeO}_2\text{+YSZ}$, zircão e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, etc., foram classificados como materiais para TBCs (Cao *et al.*, 2004).

Existem poucas, se algumas, limitações para o material do substrato. Tipicamente, TBCs são aplicados em substratos metálicos, entretanto, estruturas compósitas podem também ser revestidas, onde a aplicação envolve elevadas temperaturas, revestimentos em camadas são aplicados para atenuar a diferença de expansão entre o substrato e a TBC (TST, 2011).

2.5.1 Zircônia (ZrO_2)

Zircônia é o típico nome do dióxido de zircônio (ZrO_2), que consiste em um pó branco e cristalino com dureza Mohs 6.5, e índice de refração 2.2. Quando puro, seu ponto de fusão é em torno de 2760°C , e é uma das cerâmicas mais refratárias (Brady *et al.*, 2004). Esses óxidos são encontrados principalmente como minerais, na forma de zirquita e badeleita (ZrO_2) ou como zircão (ZrSiO_4).

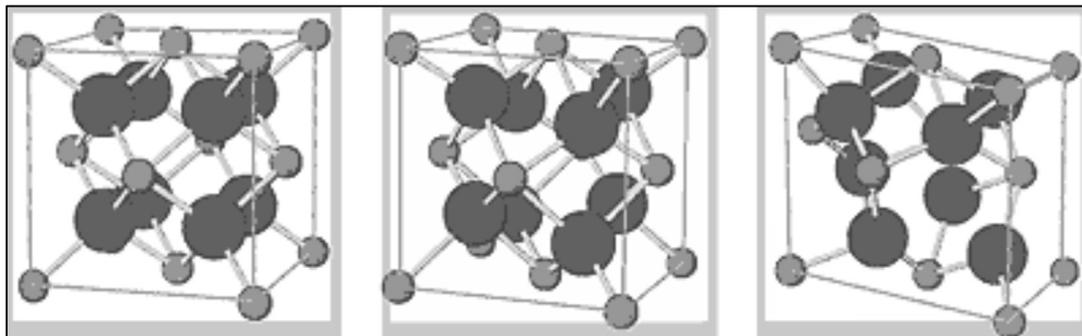
Na Engenharia, a zircônia é um material selecionado tanto para estruturas, como para recobrimentos térmicos (Schacht *et al.*, 1998), por causa das seguintes características:

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

As aplicações mais promissoras são como cerâmicas estruturais (partes de motores de combustão, palhetas de turbinas, ferramentas de corte e partes de implantes ortopédicos) e como eletrólitos sólidos (sensores de oxigênio, células de combustível e bombas de oxigênio). As principais desvantagens são o elevado custo e a baixa resistência ao choque térmico (Kuranaga *et al.*, 2005; Gomes, 2016; Lucindo, 2019).

A zircônia pura é polimórfica. Ela apresenta três estruturas cristalinas: monoclínica (estável até 1173°C), tetragonal (estável de 1173°até 2370°C) e cúbica, conforme mostrado na Figura 3, com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2680°C.

Figura 3 - Estrutura cristalina da zircônia. (a) cúbica. (b) tetragonal. (c) monoclínica.



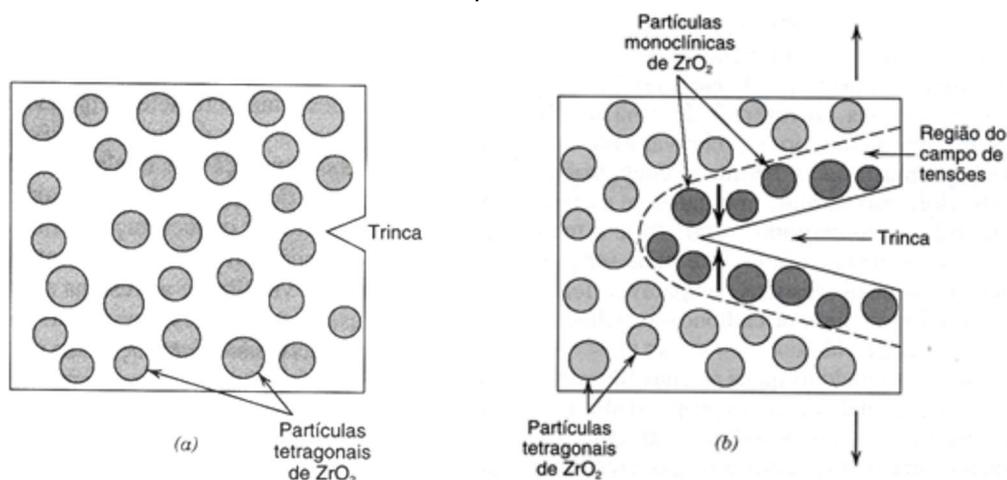
Fonte: Moraes (2004).

Depois de submetida a temperaturas elevadas de sinterização e resfriada à temperatura ambiente, a zircônia pura sofre uma transformação de fase reversível na transição tetragonal para monoclínica. Essa mudança, denominada de martensítica, está associada a um aumento volumétrico de cerca de 3-5%, que pode causar trincas na extensão do material, provocando a fratura do mesmo (Mineiro e Marques, 2016 apud Lucindo, 2019). Ainda no resfriamento, a zircônia não consegue manter sua

forma cúbica ou tetragonal, tornando-se frágil e quebradiça. Portanto, para que a zircônia apresente aplicabilidade estrutural, é necessário que sejam adicionados determinados óxidos estabilizantes (dopantes). A adição de dopantes à zircônia pura é feita para estabilizar as fases polimórficas de temperaturas elevadas em temperatura ambiente e para inibir a transformação martensítica (Kuranaga *et al.*, 2005; Lucindo, 2019).

Quando estabilizadas, as cerâmicas à base de zircônia apresentam um mecanismo de aumento da tenacidade por transformação de fase induzida por tensão. Isto significa que quando uma trinca começa a se propagar na estrutura da cerâmica, os cristais tetragonais metaestáveis próximos à ponta da trinca se transformam na fase monoclinica estável, provocando uma expansão volumétrica entre 3 e 5%, a qual induz tensões de compressão que irão se opor ao crescimento e propagação da trinca (Figura 4) (Piconi e Macauro, 1999; Chevalier, 2006). A adição de óxidos como CeO_2 , Y_2O_3 , CaO e MgO à zircônia pura permitem a estabilização da fase tetragonal ou cúbica à temperatura ambiente, dando origem a um material multifásico conhecido como zircônia parcialmente estabilizada.

Figura 4 - Apresentação do aumento da tenacidade por transformação. (a) Uma trinca antes da transformação de fases das partículas ZrO_2 . (b) Parada da trinca devido à transformação de fases induzidas pela tensão.



Fonte: Callister (2007).

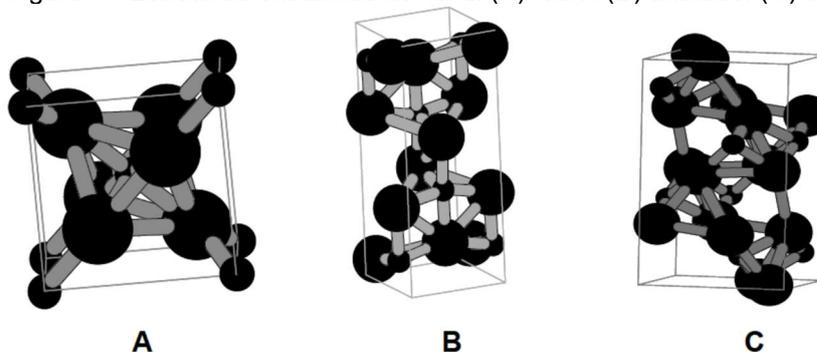
2.5.2 Titânia (TiO₂)

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante da Terra, podendo ser encontrado em diversos minerais, como a ilmenita (FeTiO₃) e o rutilo (TiO₂). É bastante utilizado na indústria aeroespacial, onde formam ligas com outros metais para originar diversos tipos de estruturas. É recomendado por ser conjuntamente forte, resistente e leve, além da capacidade de suportar altas temperaturas. Devido a essas características também é explorado pelo setor automobilístico (fabricação de conexões) e marinho (turbinas e hélices).

O óxido de titânio (TiO₂), pode ser encontrado em três diferentes estruturas cristalográficas: rutilo, anatase e bruquita, tendo estruturas cristalinas tetragonal, tetragonal e ortorrômbica, respectivamente (Hewer, 2006).

A Figura 5 ilustra a célula unitária dos cristais de TiO₂ nas estruturas rutilo, anatase e bruquita. As estruturas dos cristais diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos (Hewer, 2006).

Figura 5 - Estruturas cristalinas do TiO₂: (A) rutilo. (B) anatase. (C) bruquita.



Fonte: Hewer (2006).

Somente as fases anatase e rutilo são produzidas comercialmente. A anatase e bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável) (Rao *et al.*, 1961; Há *et al.*, 2000). Em particular a transformação de fase anatase-rutilo não ocorre numa temperatura de transição definida. Isto é decorrente do fato de não existir um equilíbrio de fase envolvido. Dessa forma a transformação de fase anatase-rutilo ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175°C. Em geral a

transformação de fase anatase-rutilo é influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (Saleiro *et al.*, 2010).

2.5.3 Alumina (Al_2O_3)

A alumina, ou óxido de alumínio, ocorre de forma abundante na natureza, principalmente na forma de hidróxidos, principais constituintes das bauxitas e lateritas. Ela representa 25% do peso das rochas sólidas encontradas na superfície terrestre, perdendo apenas para a sílica que representa 50% em peso. Este material oferece uma boa combinação de propriedades mecânicas e elétricas, o que favorece a sua utilização em uma grande gama de aplicações como em isolamentos térmicos e elétricos, abrasivos, ferramentas de corte, cimentos, refratários, vidros, entre outros (Kirk, 1978).

A alumina pode ser produzida em diferentes percentuais de pureza e/ou formar outros compósitos cerâmicos, aprimorando suas propriedades. Algumas características tornam a alumina um dos materiais cerâmicos mais utilizados, entre elas estão seu excelente comportamento mecânico, resistência ao ataque químico, resistência em altas e baixas temperaturas, alta dureza, boa estabilidade térmica, excelentes propriedades dielétricas e a grande disponibilidade de jazidas (Kahnna e Bhat, 2006).

Na escala de Mohs, a alumina possui dureza 9, densidade $3,96 \text{ g/cm}^3$, ponto de ebulição $2980 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de fusão $2054 \text{ }^\circ\text{C}$. É produzida sinteticamente a partir da bauxita, e pode alcançar teores de 99,5% ou mais de pureza (Sousa, 2013).

Alumina (Al_2O_3) existe em duas formas cristalina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém sua fase mais estável é a α -alumina, e geralmente é obtida por volta de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentando maior aplicação comercial e estrutural. A alumina pode passar por diferentes fases durante o aquecimento até atingir a fase α . As fases intermediárias que antecedem à alumina alfa são chamadas aluminas de transição. A α -alumina é um mineral raro, descrito por uma célula unitária hexagonal (Sousa, 2013).

De acordo com Cao *et al.* (2004), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a única fase estável entre todos os óxidos de alumínio. Ela tem uma dureza muito elevada e inércia química. A adição de certa quantidade de alumina em revestimentos YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) pode aumentar a dureza e resistência da ligação sem modificações substanciais no módulo de Young e tenacidade (Oliveira, 2013).

Apesar da alumina por si só não ser um bom candidato para TBC, por apresentar grande fragilidade, tenacidade à fratura baixa e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico, sua adição na zircônia estabilizada por ítria pode aumentar a dureza do revestimento e melhorar a resistência à oxidação do substrato (Cao *et al.*, 2004). Para que a tenacidade à fratura e a tensão de ruptura da alumina aumentem é preciso que a sua estrutura contenha grãos com tamanhos pequenos (Kingery, 1960).

2.6 ADITIVOS CERÂMICOS

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

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

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

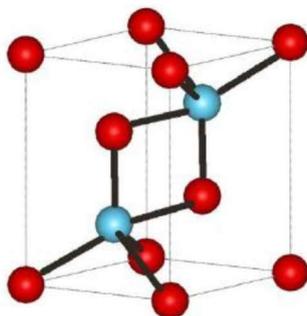
2.6.1 Óxido de Lantânio (La_2O_3)

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

a monazite, a bastnasite, a alanite e a cerite.

O óxido de lantânio (La_2O_3), Figura 6, é um composto inorgânico contendo o lantânio (terra rara) e o oxigênio, com ponto de fusão de $2315\text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de $4200\text{ }^\circ\text{C}$, apresentando uma estrutura hexagonal.

Figura 6 - Arranjo atômico de óxido de lantânio, La_2O_3 . As esferas azuis representam átomos de lantânio e as vermelhas átomos de oxigênio.



Fonte: Zhao (2010).

Entre as suas várias aplicações industriais podemos citar a fabricação de vidros óticos, para o qual este óxido confere aumento da densidade, índice de refração, e dureza, e como são materiais refratários, são utilizados em materiais cerâmicos e supercondutores. O La_2O_3 é um componente para a fabricação de materiais piezoelétricos e termoelétricos, também utilizado em telas de raios X de imagem que se intensificam, bem como, cerâmicas dielétricas e condutores (Cao *et al.* 2004; Lima, 2007).

2.7 COMPÓSITOS

Os compósitos são materiais que consistem de duas ou mais fases distintas numa escala macroscópica, em que o desempenho mecânico e as propriedades são projetadas de modo que se obtenha um rendimento superior quando comparado às propriedades individuais de cada componente. Uma das fases, descontínua, é o reforço e tem como função principal suportar os esforços aplicados. A fase responsável pela união ou aglutinação dos reforços bem como pela transferência e distribuição de esforços é a matriz. Do ponto de vista microscópico, as interações

físico-químicas entre a matriz e o reforço, denominadas interface/interfase, também são consideradas uma fase adicional (Daniel; Ishai, 1994 apud Reis, 2016)

As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da matriz (Callister, 2002).

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

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

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

2.8 PROCESSAMENTO DOS CERÂMICOS

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

2.8.1 Moagem

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

Esses equipamentos atuam aplicando forças trativas, compressivas, cisalhantes e forças de impacto (Ribeiro, 2001; Sousa, 2013).

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

2.8.2 Prensagem

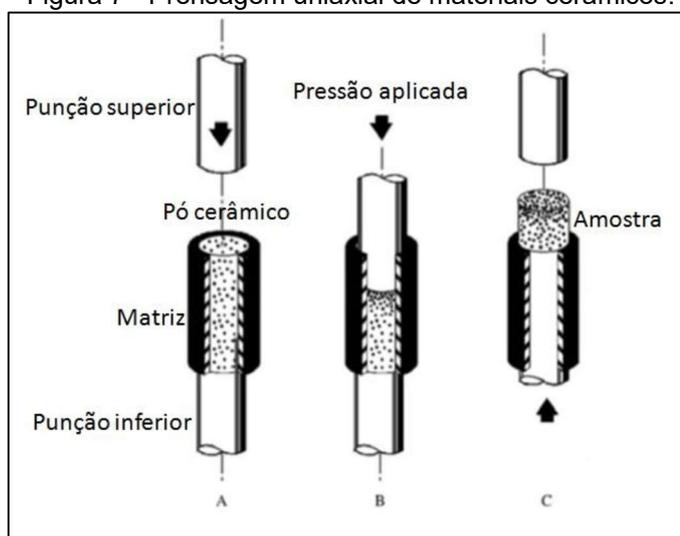
A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3)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

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

Na prensagem uniaxial de ação simples (Figura 7), a pressão é aplicada pelo punção superior, e este é introduzido na cavidade que contém a massa de pó. Após

a compactação, o punção superior é removido, e a extração da peça dá-se pela subida do punção inferior. É um sistema utilizado quando se pretende obter peças de geometria simples e espessura reduzida. Para conseguir peças de grande espessura e geometria complexa, com uniformidade de compactação, a prensagem deve ser feita nos dois sentidos (dupla ação), ou então deve-se utilizar um molde complexo com múltiplos punções (Albero, 2001).

Figura 7 - Prensagem uniaxial de materiais cerâmicos.



Fonte: Albero (2001)

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

A prensagem a quente consiste na sinterização do material cerâmico utilizando-se simultaneamente compressão e tratamento térmico, ou seja, o pó é compactado em uma temperatura elevada. É utilizada para produzir refratários e cerâmicas ligadas covalentemente, que não apresentam boas propriedades apenas com a sinterização. Esta técnica permite peças com forma próxima da final, podendo ser descartado o acabamento. É uma técnica cara, apresenta algumas limitações, além disso, requer

mais tempo, já que tanto o molde quanto a matriz devem ser aquecidos e resfriados durante cada ciclo (Askeland, 2013; Sousa, 2013).

2.8.3 Sinterização

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

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

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

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

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

substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece (Silva, 1998).

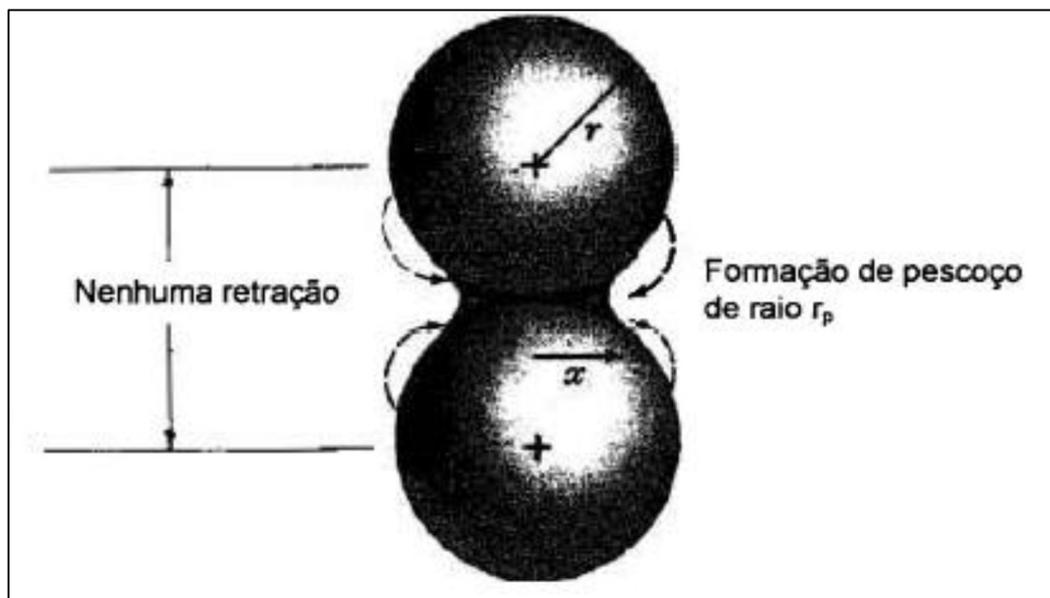
A sinterização em fase líquida acontece na presença de um líquido que é resultante da fusão de um dos componentes do sistema ou do resultado de uma reação entre pelo menos dois componentes desse sistema. A ocorrência deste líquido tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do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

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

O processo de densificação de um material monofásico, sem formação de fase líquida, se dá pela diminuição da sua energia, através da redução de sua área superficial, com a criação do contato entre as partículas, chamado de pescoço (Figura 8). Uma vez que o transporte ocorre por difusão, átomos que compõem as partículas migram para a região de contato e o pescoço se forma crescendo com o tempo, dependendo da temperatura. A criação destes pescoços entre as partículas torna a estrutura interconectada e mais rígida. A tendência é que toda a superfície interna da peça desapareça e ela se torne completamente densa. Isto de fato ocorre, se as

temperaturas forem elevadas e se o tempo de permanência nesta temperatura for suficientemente longo (Randall, 1991).

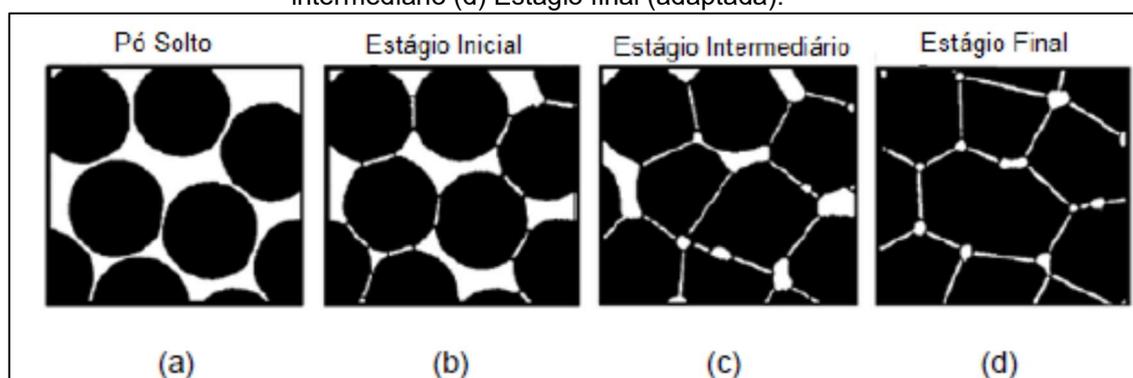
Figura 8 - Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas.



Fonte: Silva (2000).

O processo de sinterização pode ser dividido em três estágios: inicial, intermediário e final, como mostra a Figura 9. Estes estágios representam a evolução geométrica envolvida na transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente. A Tabela 1 mostra resumidamente as principais implicações e fenômenos de cada estágio.

Figura 9 - Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão. (b) Estágio inicial. (c) Estágio intermediário (d) Estágio final (adaptada).



Fonte: Seeber (2008).

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

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

Fonte: A autora (2021), adaptado de (Tonello, 2009).

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

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

O estágio final de sinterização é um processo lento e caracterizado pelo isolamento dos poros, que tornam-se fechados e esféricos, perdendo a sua forma irregular. Nesta etapa os poros apresentam uma pequena densificação e o crescimento de grão é evidente. A porosidade total é inferior a 10%. Para uma fração volumétrica de poros equivalentes, compactos com menores tamanhos de poros terão

uma maior curvatura e uma menor distância média para a difusão entre os poros e o contorno de grão, tendendo assim, a se densificar mais rápido (Seeber, 2008).

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

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

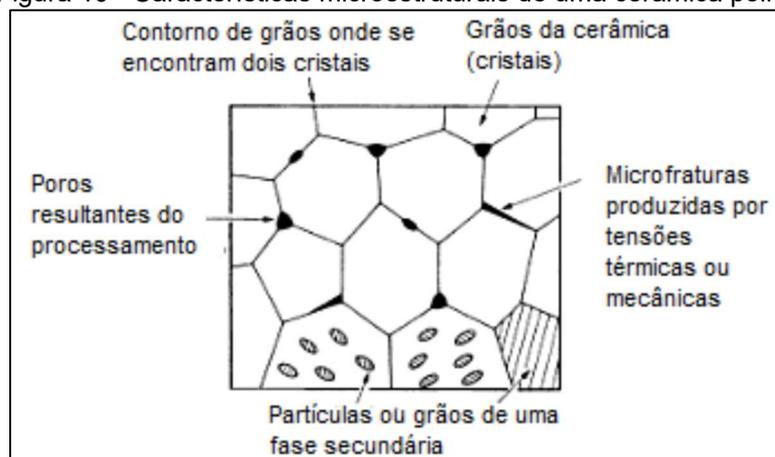
2.9 MICROESTRUTURA DAS CERÂMICAS

A microestrutura de um material é constituída pelas fases presentes e pelos defeitos cristalinos existentes no mesmo (Padilha, 1998). Ela influencia diretamente no comportamento e nas propriedades mecânicas dos materiais, e se desenvolve em função da técnica de produção, das características da matéria-prima, da cinética das mudanças de fases, do crescimento dos grãos, das condições de sinterização, dentre outros fatores, podendo ser observada com o auxílio de microscópios ópticos, microscópios eletrônicos de varredura ou microscópios eletrônicos de transmissão (Kingery, 1960).

A maioria das cerâmicas de engenharia é uma mistura de microestruturas policristalinas. Nas cerâmicas policristalinas, obtidas por sinterização em estado

sólido, são formadas microestruturas compostas por grãos, poros, contornos de grãos, microfissuras, partículas e fases secundárias. As características microestruturais de uma cerâmica policristalina estão ilustradas na Figura 10.

Figura 10 - Características microestruturais de uma cerâmica policristalina



Fonte: Ashby e Jones (2007).

Segundo Ashby e Jones (2007), as microestruturas das cerâmicas policristalinas são muito parecidas com a dos metais. Cada grão é um cristal mais ou menos perfeito e que se encontra com os seus vizinhos. A estrutura dos contornos dos grãos cerâmicos é, obviamente, mais complicada que a dos metais. Os íons com o mesmo sinal devem ser evitados e suas valências devem ser compatíveis, da mesma forma o que ocorre no interior dos grãos.

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

A falha dos materiais cerâmicos ocorre fundamentalmente a partir de defeitos na estrutura, sendo que as principais fontes de fratura em cerâmicas policristalinas são fendas superficiais (originadas durante o acabamento superficial), poros, inclusões e grãos grandes gerados no processamento. Esses elementos funcionam como concentradores de tensão e são responsáveis pela redução da resistência em relação ao valor teoricamente previsto (Smith, 1998).

Os poros, ou espaços vazios entre as partículas, provocam influência negativa tanto sobre o comportamento elástico como sobre a resistência mecânica, pois além de funcionarem como fontes de trincas, agem como concentradores de tensão,

reduzindo a área de seção reta ocupada pela fase sólida na qual a carga é aplicada, influenciando diretamente no módulo de elasticidade e na resistência e tenacidade à fratura das amostras sinterizadas (Callister, 2002).

Além dos poros, outro fator prejudicial à resistência dos cerâmicos são as fissuras. Apesar de quase sempre estarem presentes nas cerâmicas, elas são mais difíceis de serem vistas. Os processamentos cerâmicos desenvolvidos recentemente buscam reduzir a quantidade de poros e fissuras com o objetivo de obter peças com resistências à tração tão elevadas quanto a dos aços (Ashby e Jones, 2007).

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

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

2.10 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E COMPACTADOS

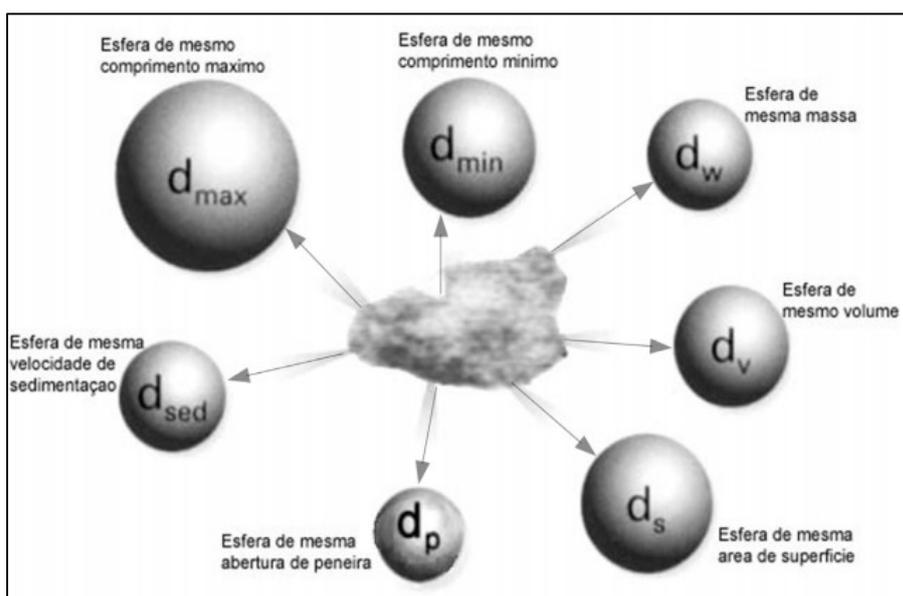
Neste tópico serão abordadas as principais técnicas de caracterização estrutural e microestrutural utilizadas nos compósitos cerâmicos desenvolvidos neste trabalho.

2.10.1 Análise de Tamanho de Partículas (ATP)

A distribuição do tamanho de partícula influi de maneira significativa em várias etapas de produção (transporte, compactação, sinterização, etc.) e na microestrutura do material, afetando a resistência mecânica, a densidade e as propriedades térmicas e elétricas dos produtos acabados. Portanto, a sua determinação é uma etapa crítica em todos os processos que de alguma maneira envolvam materiais na forma de pós. Caso realizada incorretamente podem ser geradas perdas econômicas decorrentes de produtos de baixa qualidade e de altas taxas de rejeição (Jillavenkatesa *et al*, 2001).

Um fator de grande importância a ser considerado na determinação da distribuição do tamanho de partícula é qual dimensão da partícula está sendo medida. Uma esfera pode ter o seu tamanho definido por um único valor: o diâmetro. Porém partículas com formatos irregulares necessitam de mais de uma medida para a quantificação do seu tamanho. Para expressar este valor em um único número, normalmente adota-se o valor de uma esfera equivalente. Dependendo do que é medido (maior ou menor comprimento, volume, massa, área projetada, velocidade de sedimentação, etc.) o diâmetro desta esfera equivalente apresenta valores diferentes. A Figura 11 ilustra alguns dos diferentes diâmetros médios equivalentes que podem ser gerados a partir de um grão de areia com forma irregular (Rawle, 2002).

Figura 11 - Diferentes diâmetros de esferas equivalentes gerados a partir de uma partícula irregular.



Fonte: Rawle (2002).

O diâmetro médio, porém, não pode ser apresentado como única informação referente ao tamanho do material particulado. É necessário obter informações com respeito à distribuição granulométrica do pó, pois materiais com diâmetros médios idênticos podem apresentar diferentes distribuições. Um pó, por exemplo, com distribuição de tamanho de partícula entre 0,1 e 200 μm e outro com partículas entre 10 e 100 μm podem ter o mesmo diâmetro médio, mas o comportamento destes pós

durante o processamento, e as propriedades finais dos produtos gerados a partir de cada pó serão completamente diferentes (Hausner, 1981). Os dados mais comumente usados são os gráficos de 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 apresentam diâmetros menores (Papini, 2003).

Uma das técnicas de análise de tamanho de partículas mais utilizadas e popular nos dias atuais é a difração a laser, devido à sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura. Essa técnica consiste num método pelo qual as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho de partícula. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) (Hildebrand, 1999) formando um invólucro tridimensional de luz. O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz e pelo tamanho e formato da partícula. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos (Allen, 1997).

2.10.2 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das técnicas mais empregadas na caracterização estrutural de materiais cristalinos. Ela consiste em direcionar um feixe de raios X sobre um material cristalino, de modo que uma fração desse feixe é dispersada em todas as direções pelos átomos que se encontram na trajetória. O feixe sofre difração como resultado de sua interação com uma série de planos atômicos paralelos, de acordo com a lei de Bragg (Silva, 2014).

A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda dos raios X (λ) e o espaçamento interatômico (d) ao ângulo do feixe (θ) a ser difratado (Figura 12), através da Equação 1 (Callister, 2002):

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

Equação 1

onde,

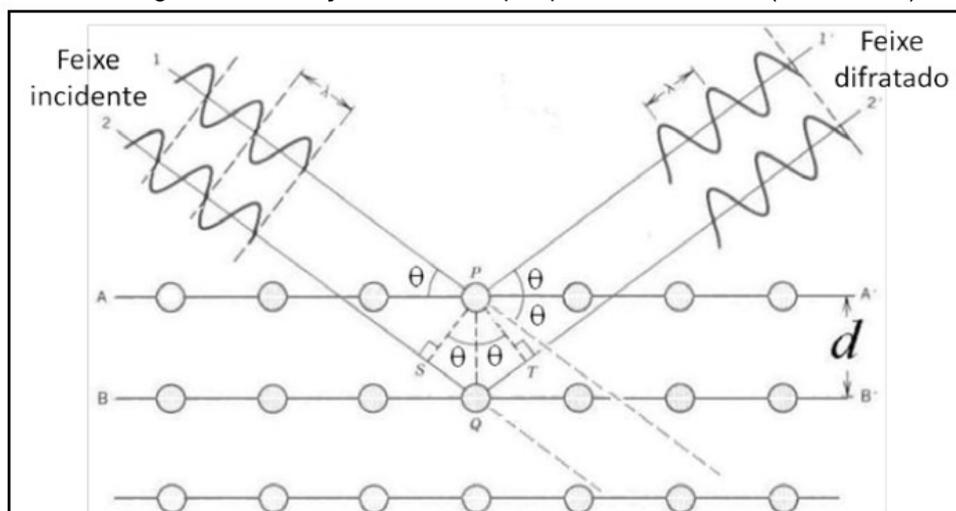
λ = comprimento de onda da radiação incidente

n = número inteiro (ordem de difração)

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

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

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



Fonte: Callister (2002).

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

2.10.3 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica é uma técnica de caracterização microestrutural de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa, permitindo a análise de grandes áreas da superfície em curto espaço de tempo. O equipamento utilizado é o microscópio

óptico, um instrumento de ampliação que permite a observação de imagens com aproximação que pode variar de dezenas de vezes até o máximo de 2000 vezes. Ele é composto basicamente de um conjunto de duas lentes, a ocular, que fica próximo ao olho do observador, e a objetiva, que fica perto do objeto que será examinado (Khan, 2001).

2.10.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite obter imagens da superfície de uma amostra com alta resolução e elevada profundidade de foco. Por utilizar um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos, o microscópio eletrônico de varredura (MEV), possibilita a combinação da análise estrutural com a análise química, fatores estes que tem contribuído para o amplo uso desta técnica. A elevada profundidade de foco dá uma aparência tridimensional às imagens obtidas que é muito útil para a compreensão da estrutura superficial das amostras (Jeol, 2009). Ao contrário do microscópio ótico, que utiliza fótons, o MEV utiliza um feixe de elétrons, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (Dedavid *et al.*, 2007).

Em um MEV, os elétrons são “gerados” a partir do aquecimento de um filamento de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB6), por efeito termiônico. O feixe de elétrons é acelerado, aplicando-se alta voltagem, semelhante ao que ocorre num tubo de raios X convencional. Este feixe passa por lentes condensadoras reduzindo o seu diâmetro. Em seguida, ele passa por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Então, o feixe de elétrons interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1mm a 6mm e depende da natureza da mesma (Silva, 2015). À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra vai produzindo elétrons secundários e retroespalhados, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Os elétrons secundários fornecem uma imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem uma imagem

característica da variação de composição. A amplificação da imagem pode ser controlada variando a distância da qual o feixe está sendo varrido na amostra. Além disso, para examinar objetos muito pequenos localizados perto da superfície da amostra, tais como nanopartículas, pode-se aumentar a profundidade de penetração do feixe, aumentando a sua voltagem de aceleração (Jeol, 2009; Larrudé, 2011).

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

2.10.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva

Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma técnica não destrutiva e revela-se uma poderosa ferramenta para interpretação e caracterização microestrutural. As análises de EDS são utilizadas para microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na amostra, desde o carbono ao urânio com limite de detecção em torno de 0,5 % em massa, e mapeamento químico de superfícies de até sete elementos.

O equipamento utilizado consiste em um detector de raios X adaptado ao MEV, que identifica os raios X emitidos pelos elementos químicos da amostra devido à atuação do feixe de elétrons sobre a mesma, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente da amostra analisada (Dedavid, 2007).

Um feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra em um microscópio eletrônico de varredura ou de transmissão. Os elétrons do feixe primário penetram na amostra e interagem com os seus átomos. Dois tipos de raios X resultam dessas interações: raios X Bremsstrahlung, que significa "radiação de frenagem" e também são referidos como raios X contínuos e os raios X característicos (Maria, 2013).

Os raios X são detectadas por um detector de dispersão de energia que apresenta como sinal um espectro, ou histograma de intensidades (número de raios X ou taxa de contagens de raios X) em função da energia. As energias dos raios X característicos permitem que os elementos que constituem a amostra sejam

identificados, enquanto que as intensidades dos picos de raios X característicos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificadas (Maria, 2013).

2.10.6 Densidade

A densidade é uma propriedade física importante e pode ser utilizada para distinguir um material puro de um impuro, pois a densidade dos materiais que não são puros (misturas) é uma função da sua composição. Ela também pode ser utilizada na identificação e no controle de qualidade de um determinado produto industrial, bem como ser relacionada com a concentração de soluções (César *et al.*, 2004).

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

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

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

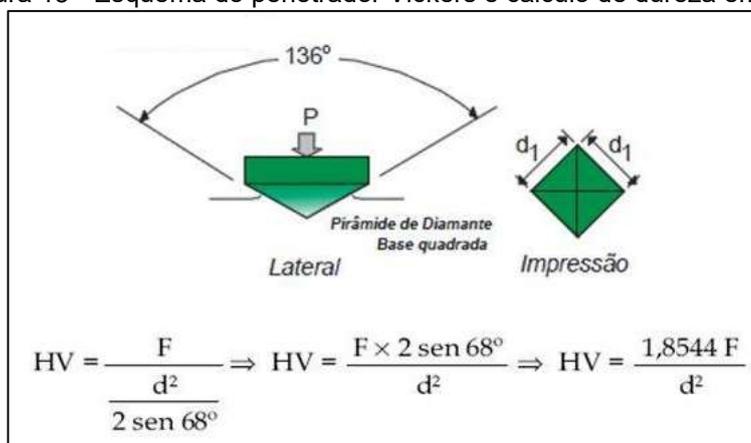
2.10.7 Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers é um método de classificação da dureza dos materiais baseada num ensaio laboratorial. Foi desenvolvido por Smith e Sandland

em 1925, e consiste em forçar a aplicação de um penetrador, de dimensões conhecidas, a partir de uma carga pré-estabelecida, sobre a superfície da peça a ensaiar.

A base de seus cálculos é a resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma carga de até 1kgf, conforme esquema da Figura 13. A carga é aplicada levemente na superfície plana da amostra, por meio de um pistão movido por uma alavanca e é mantida durante alguns segundos, depois é retirada e o microscópio é movido manualmente até que focalize a impressão. Esse valor é representado pelo quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado. Essa medida de área é obtida através das diagonais (d_1 e d_2) formada pelos vértices opostos da base da pirâmide por meio de um microscópio acoplado (Santos, 2011).

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



Fonte: <https://www.labteste.com.br/ensaio-dureza-vickers>. Acessado em 16/08/2021. Adaptada pela autora.

Considera-se microdureza Vickers quando são utilizadas cargas inferiores a 1kgf. Pode-se realizar ensaios com cargas inferiores a 5gf. Os valores de dureza obtidos são independentes da carga aplicada, quer dizer que ensaios realizados com cargas diferentes apresentam o mesmo valor de dureza.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e processamentos utilizados na produção dos compósitos cerâmicos do tipo $ZrO_2-Al_2O_3-La_2O_3$, assim como as técnicas de caracterização aplicadas.

3.1 SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O primeiro passo para a produção dos compósitos cerâmicos foi a seleção da matéria-prima.

A escolha dos óxidos baseou-se em estudos anteriores de Cao et al. (2004), Schulz et al. (1996) e Gomes (2016). Eles mostraram que materiais à base de zircônia podem apresentar grande aplicabilidade em sistemas de alta temperatura, caso esta seja incorporada a alguns óxidos capazes de estabilizá-la na fase tetragonal ou cúbica, a fim de promover o aumento da tenacidade. Além disso, segundo Cao et al. (2004) a adição de alumina na zircônia estabilizada pode aumentar a dureza do revestimento e melhorar a resistência à oxidação do substrato.

Nesse sentido, os óxidos selecionados foram: óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de lantânio (La_2O_3).

3.2 SÍNTESE DOS REAGENTES

A partir da obtenção dos produtos a ser utilizados, os pós cerâmicos à base de $ZrO_2-Al_2O_3-La_2O_3$ foram sintetizados pela técnica de reação em estado sólido, usando óxidos de elevado nível de pureza (pureza analítica). Foram feitos cálculos estequiométricos para determinar a quantidade dos óxidos constituintes utilizados na produção de cada compósito.

A massa dos reagentes foi medida em uma balança analítica com quatro casas decimais (MARCONI Modelo: FA2014N), de modo a obter 50g de cada composição. O Al_2O_3 e o La_2O_3 foram adicionados ao ZrO_2 , dando origem à doze composições, a

partir das variações dos teores de Al_2O_3 (5, 10, 15 e 20%) e La_2O_3 (5, 7 e 10%), conforme mostra a Tabela 2.

As composições foram determinadas de modo que os compósitos possuíssem uma matriz formada predominantemente por ZrO_2 , enquanto que as fases dispersas tivessem sua contribuição avaliada a partir do incremento gradativo de Al_2O_3 e La_2O_3 , a fim de estimar qual percentual em massa contribui significativamente na melhoria das propriedades do material.

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

Composição	ZrO₂	Al₂O₃	La₂O₃
C1	90	5	5
C2	88	5	7
C3	85	5	10
C4	85	10	5
C5	83	10	7
C6	80	10	10
C7	80	15	5
C8	78	15	7
C9	75	15	10
C10	75	20	5
C11	73	20	7
C12	70	20	10

3.3 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS

Neste tópico serão abordadas as técnicas utilizadas para a produção dos compósitos.

3.3.1 Moagem em moinho de bolas

As composições formadas a partir da mistura dos óxidos foram homogeneizadas

em um moinho de bolas de baixa energia, durante 24h, a fim de promover a diminuição do tamanho de partículas, melhorar a velocidade de reação dos pós utilizados e promover uma maior densificação do material.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o moinho de bolas do Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE (Figura 14) com volume útil de 1964,44 cm³, utilizando 31 bolas de alumina com densidade teórica de 3,96g/cm³.

Figura 14 - Moinho de bolas.



Fonte: A autora (2016).

A quantidade de bolas necessária para uma moagem em condições ótimas é de 50-55% da capacidade líquida do moinho (Ribeiro, 2001). No entanto, considerando os vazios existentes entre as bolas, temos cerca de aproximadamente 60% do volume real aplicado. Para esse cálculo podemos utilizar a Equação 2.

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

Equação 2

Onde:

P = quantidade de bolas (g);

V = volume útil do moinho (cm³);

d_b = peso específico das bolas (g/cm³)

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

Sabendo que uma taxa de ocupação ideal está na faixa de 50% a 55% do volume útil do moinho (Ribeiro, 2001), foi possível determinar a quantidade de bolas

necessárias para garantir um maior contato entre as partículas dos óxidos, no moinho utilizado.

3.3.2 Conformação dos pós

Após a moagem, as misturas dos óxidos de cada composição foram depositadas em uma matriz metálica cilíndrica classe AISI D6 (nome comercial, VC 131) (austenitizado, temperado e revenido) resistente à abrasão com 30 mm de diâmetro, conforme mostrado na Figura 15. Posteriormente, estes foram compactados uniaxialmente em uma prensa hidráulica (SCHIWING SIWA, ART6500089 modelo), sob pressão de 10ton/cm² durante 10 min a fim de promover a estabilização da carga.

Utilizou-se o etilenoglicol como desmoldante, para que não houvesse a adesão do pó às paredes do molde e conseqüentemente a quebra das pastilhas.

Para cada composição foram produzidas 4 pastilhas de aproximadamente 3mm de espessura.

Figura 15 - Matriz metálica e Prensa Hidráulica (SCHIWING SIWA, ART6500089 modelo).

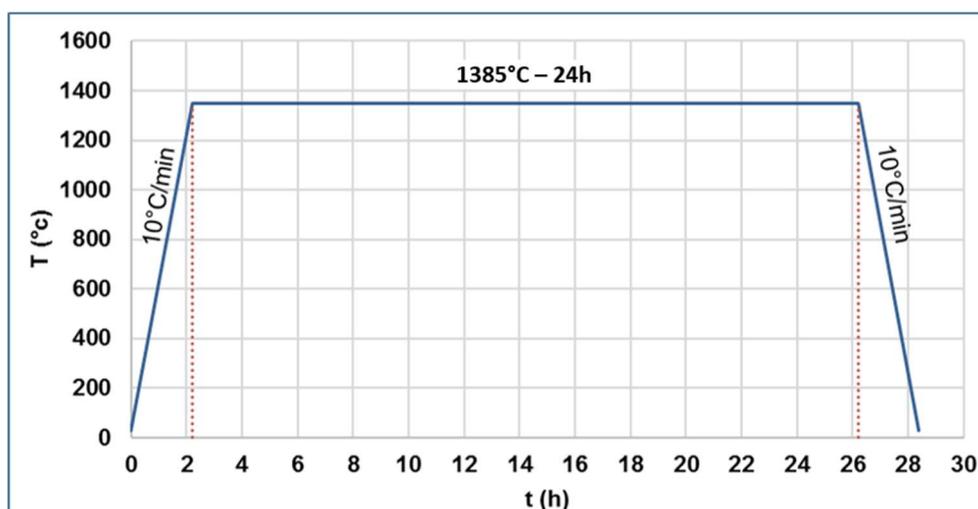


Fonte: A autora (2016).

3.3.3 Sinterização

Após a compactação, as pastilhas conformadas na matriz metálica foram submetidas ao processo de sinterização em fase sólida à temperatura de 1385°C durante 24h, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, conforme mostrado no ciclo térmico da Figura 16. A sinterização foi realizada em atmosfera ambiente em cadinhos de alumina de alta pureza, com o uso de um forno tipo mufla de alta temperatura (modelo Jung 0614) (Figura 17) e resfriamento dentro do forno, sem ventilação forçada, até atingir a temperatura ambiente.

Figura 16 - Ciclo térmico de sinterização.



Fonte: A autora (2018).

Figura 17 - Forno tipo mufla, Jung 0614, temperatura máxima de 1400°C.



Fonte: A autora (2018).

3.3.4 Difração de Raios X (DRX)

Utilizando a difratometria de raios X, foi determinada a estrutura e os parâmetros de rede dos óxidos precursores, antes de serem misturados. Por esta técnica, também foram analisadas as pastilhas cerâmicas sinterizadas. Para a realização dos ensaios, utilizou-se um difratômetro Siemens 5000 com radiação de Cu-K α e comprimento de onda $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, num ângulo de varredura de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com tempo de exposição de 1,0 s.

3.3.5 Análise de Tamanho de Partículas (ATP)

No desenvolvimento deste trabalho, avaliamos o efeito da moagem sobre o tamanho de partículas através da análise granulométrica das amostras após 24h de moagem. Para isso, foi utilizado um medidor de tamanho de partículas (granulômetro a laser) em equipamento da Microtrac, modelo S3500, ilustrado na Figura 18, e realizado no CETENE. A análise foi realizada com aproximadamente 1g de cada composição. A partir das curvas de distribuição granulométrica foi obtido o parâmetro D₅₀ que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio de partícula (D_m).

Figura 18 - Analisador de tamanho de partícula a laser, Microtrac S3500.



Fonte: CETENE (2017).

3.3.6 Densidade

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

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

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

$$D = \frac{(b-a)}{(b-a-c+d)} \quad \text{Equação 3}$$

$$D_{\text{corrigida}} = D * D_{\text{água}} \quad \text{Equação 4}$$

3.3.7 Microscopia Óptica (MO)

As pastilhas sinterizadas em formato de disco foram polidas com lixas de granulometria #220, #400, #600 e #1000 a fim de obter as condições necessárias para serem observadas no microscópio óptico. Posteriormente, a superfície das pastilhas foi analisada utilizando um microscópio óptico Olympus, modelo BX51M, a fim de verificar a existência de poros e trincas superficiais.

3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é de fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm - atualmente existem instrumentos com até 1 nm - enquanto que no ótico é de 0,5 μm .

A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica no estudo das características microestruturais, morfológicas e topográficas da superfície de uma amostra. Dessa forma, é possível determinar as mudanças ocorridas na superfície do material, como corrosão, desgaste mecânico, fratura mecânica, tamanho de grão, entre outras (Sousa, 2018; Domingues, 2015).

As amostras cerâmicas dos compósitos foram metalizadas com uma camada bem fina de ouro, a fim de formar uma superfície condutora para então terem sua microestrutura analisada.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste trabalho para análise da microestrutura das amostras após a sinterização. Foram observados fatores como a morfologia dos compósitos cerâmicos, distribuição dos grãos na matriz, tamanho e contornos de grãos, e o efeito do processo de sinterização nas diferentes composições dos óxidos utilizados. Para isso foi utilizado o microscópio eletrônico modelo HITACHI – TM300 e Tescan Mira 3.

3.3.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica não destrutiva e revela-se uma poderosa ferramenta para interpretação e caracterização

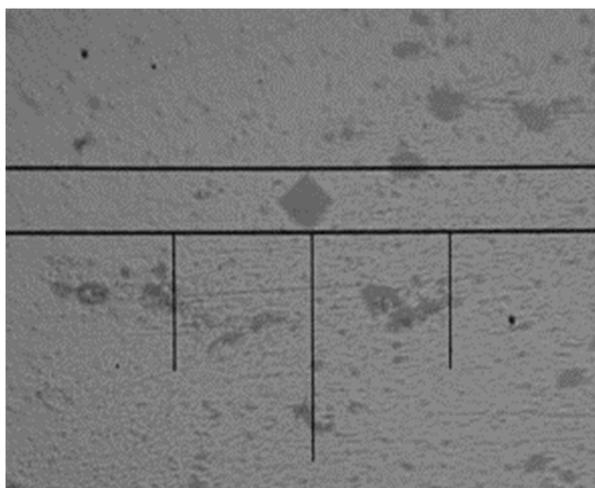
microestrutural. O equipamento utilizado consiste em um detector de raios X adaptado ao MEV, que identifica os raios X emitidos pelos elementos químicos da amostra devido à atuação do feixe de elétrons sobre a mesma, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente da amostra analisada (Dedavid, 2007; Gomes, 2016).

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

3.3.10 Microdureza Vickers

A microdureza Vickers das amostras sinterizadas foi realizada utilizando um microdurômetro modelo HVS-5 nº 0021, com carga de 1 kg, durante 10 segundos, com lente de 10x de aumento. A Figura 19 mostra a impressão provocada pelo penetrador na amostra durante a execução do ensaio.

Figura 19 - Impressão realizada na amostra durante ensaio. Lente de aumento de 10x.



Fonte: A autora (2018).

Foram feitas trinta e duas endentações para uma amostra de cada composição, descartando os dois valores de dureza mais discrepantes, a fim de obter um número estatisticamente considerável de medidas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização dos pós cerâmicos e das amostras após a sinterização.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

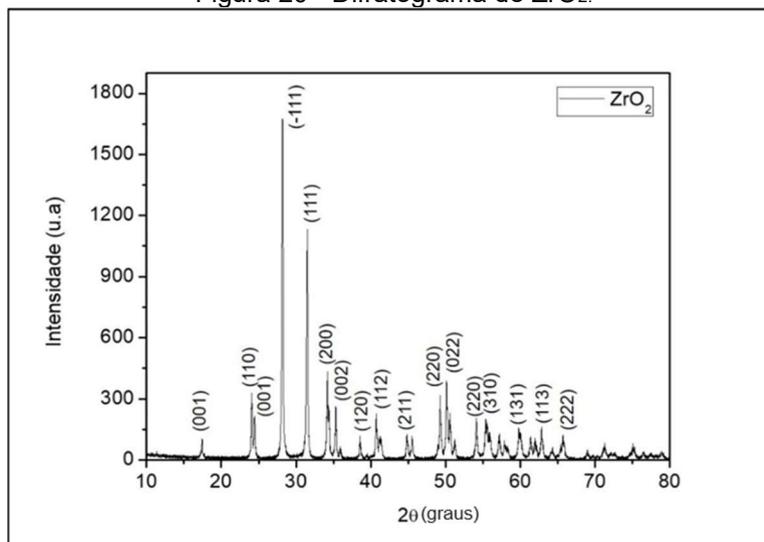
Os resultados da caracterização de fases e a distribuição de partículas dos pós são apresentados a seguir.

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Através da análise de difração de raios X obteve-se os difratogramas apresentados nas Figura 20, Figura 21, Figura 22, onde é possível visualizar os picos de difração característicos para cada uma das matérias-primas utilizadas na formação do compósito $ZrO_2-Al_2O_3-La_2O_3$.

O difratograma do ZrO_2 , ilustrado na Figura 20, revela a presença da estrutura monoclinica no dióxido de zircônio, de acordo com o JCPDS (2000), uma vez que esta é a fase estável do ZrO_2 à temperatura ambiente.

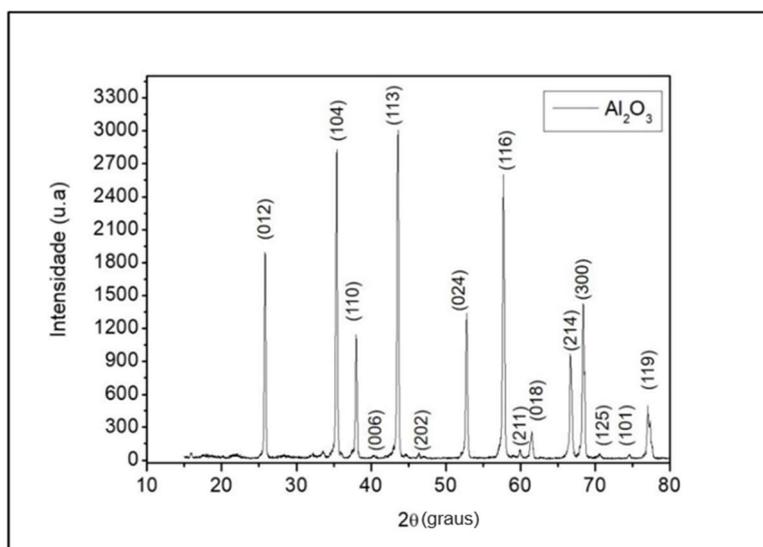
Figura 20 - Difratograma do ZrO_2 .



Fonte: A autora (2018).

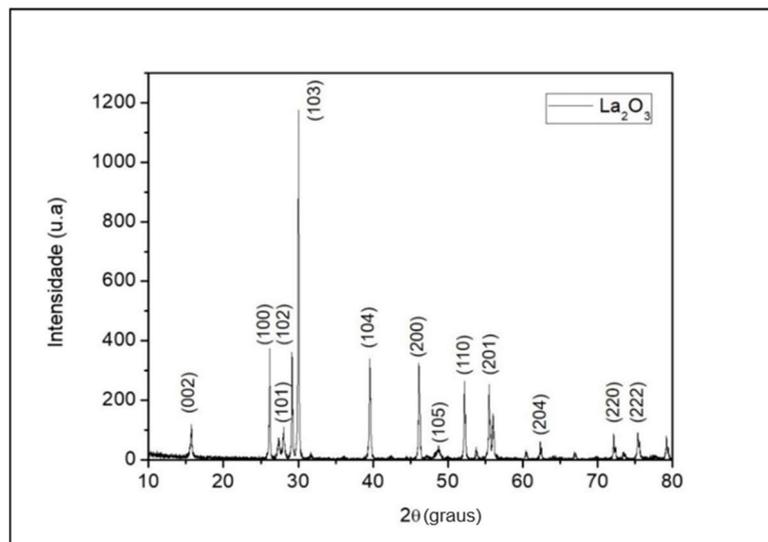
A Figura 21 exibe o difratograma referente à amostra de alumina utilizada, onde é possível observar as duas fases, α - Al_2O_3 e γ - Al_2O_3 , respectivamente em (012), (104), (110), (113), (024) (116), (211), (300), (119) e (202), (018), (214), de acordo com outras pesquisas (Moraes *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2009).

Figura 21 - Difratograma do Al_2O_3 .



Fonte: A autora (2018).

Na Figura 22 nota-se a presença dos picos bem definidos referentes à amostra de La_2O_3 em aproximadamente $2\theta = 16^\circ, 27^\circ, 28^\circ, 30^\circ, 39^\circ, 47^\circ, 49^\circ, 52^\circ, 55^\circ, 63^\circ, 72^\circ$ e 76° , de acordo com a literatura (Thyssen, 2012) e o JCPDS (2000).

Figura 22 - Difratoograma do La_2O_3 .

Fonte: A autora (2018).

4.1.2 Análise de Tamanho de Partículas (ATP)

A ATP foi feita a partir das curvas de distribuição granulométrica obtidas durante o ensaio, do qual foi possível extrair o parâmetro D_{50} , que corresponde à mediana da distribuição em micrometros (μm), conforme a Tabela 3, onde está disposto os valores do parâmetro D_{50} para as doze composições antes e após a realização do processo de moagem. Ao final da tabela está contida a redução percentual do tamanho de partícula que as amostras sofreram.

Os valores de D_{50} apresentados na Tabela 3 evidenciam uma redução no tamanho das partículas dos pós cerâmicos após o processo de moagem, com uma redução de até 80,1%, obtido para a amostra C1. Espera-se que essa redução possa proporcionar uma maior densificação durante a sinterização, resultando na melhoria das propriedades físicas e químicas dos compósitos.

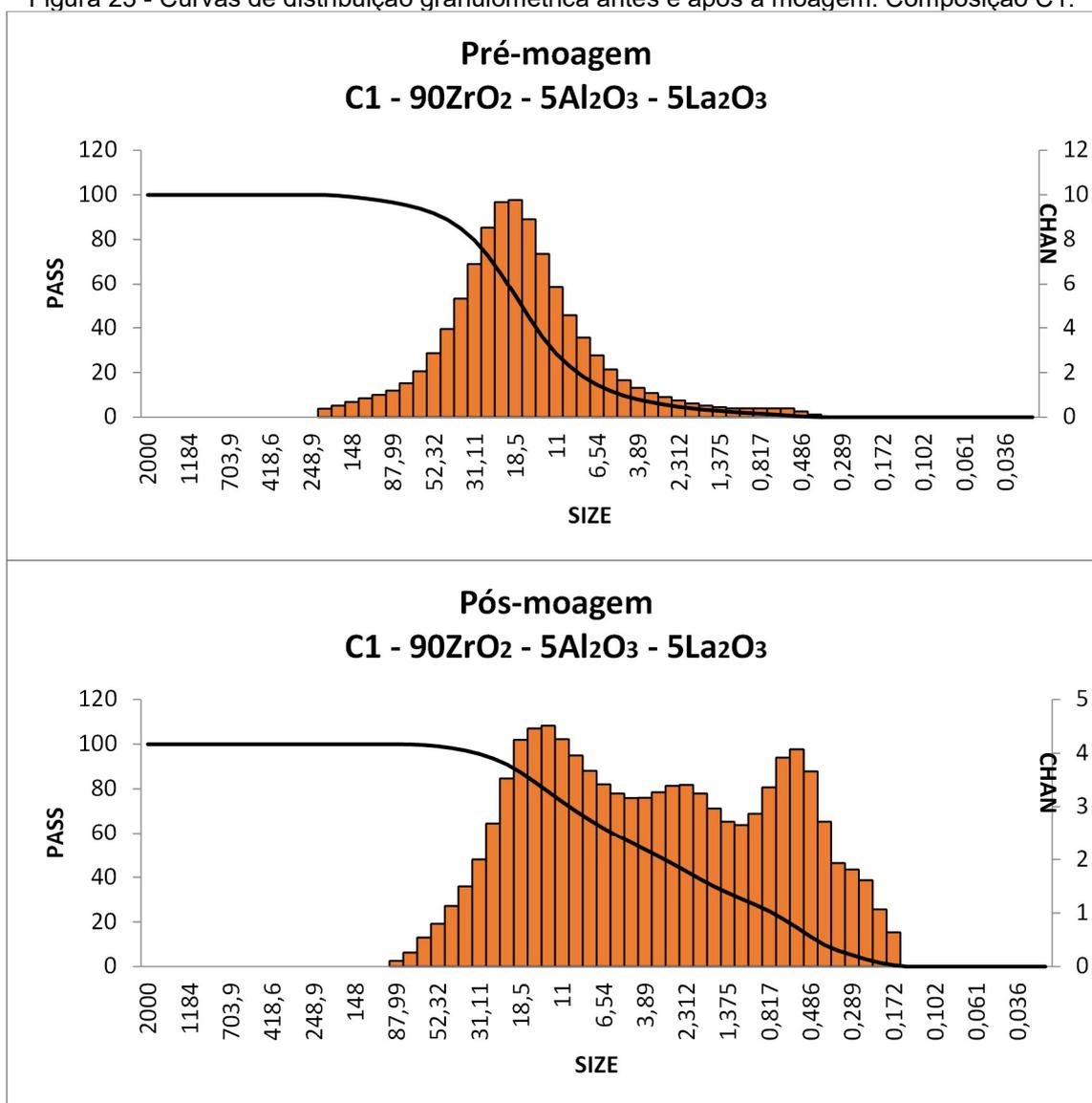
Tabela 3 - Distribuição granulométrica das composições cerâmicas após a moagem.

Amostra		Pré-moagem		Pós-moagem		Redução (%)
		D ₅₀ (um)	S _d (Desvio padrão)	D ₅₀ (um)	S _d (Desvio padrão)	
C1	90ZrO ₂ -5Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	17,07	14,32	3,39	7,76	80,1
C2	88ZrO ₂ -5Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	9,94	9,25	4,21	8,09	57,6
C3	85ZrO ₂ -5Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	19,73	15,08	12,78	10,11	35,2
C4	85ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	19,57	17,27	11,17	12,50	42,9
C5	83ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	9,45	9,19	8,35	12,82	11,6
C6	80ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	10,75	8,35	3,83	9,48	64,4
C7	80ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	15,44	15,03	14,05	12,21	9,0
C8	78ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	13,35	11,86	8,86	9,96	33,6
C9	75ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	10,51	9,68	3,44	6,61	67,3
C10	75ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	8,94	7,62	5,88	6,99	34,2
C11	73ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	16,34	14,58	10,35	11,49	36,7
C12	70ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	12,46	10,88	7,87	31,60	36,8

Fonte: A autora (2021).

A distribuição granulométrica antes e após a moagem da amostra C1 pode ser visualizada na Figura 23. Observa-se que as partículas antes da moagem estão distribuídas normalmente com sua média localizada em uma região com valores mais altos. Após a moagem essa distribuição tende a assumir uma característica bimodal, com as partículas alocadas em regiões de menor tamanho, indicando que o processo de moagem foi eficaz.

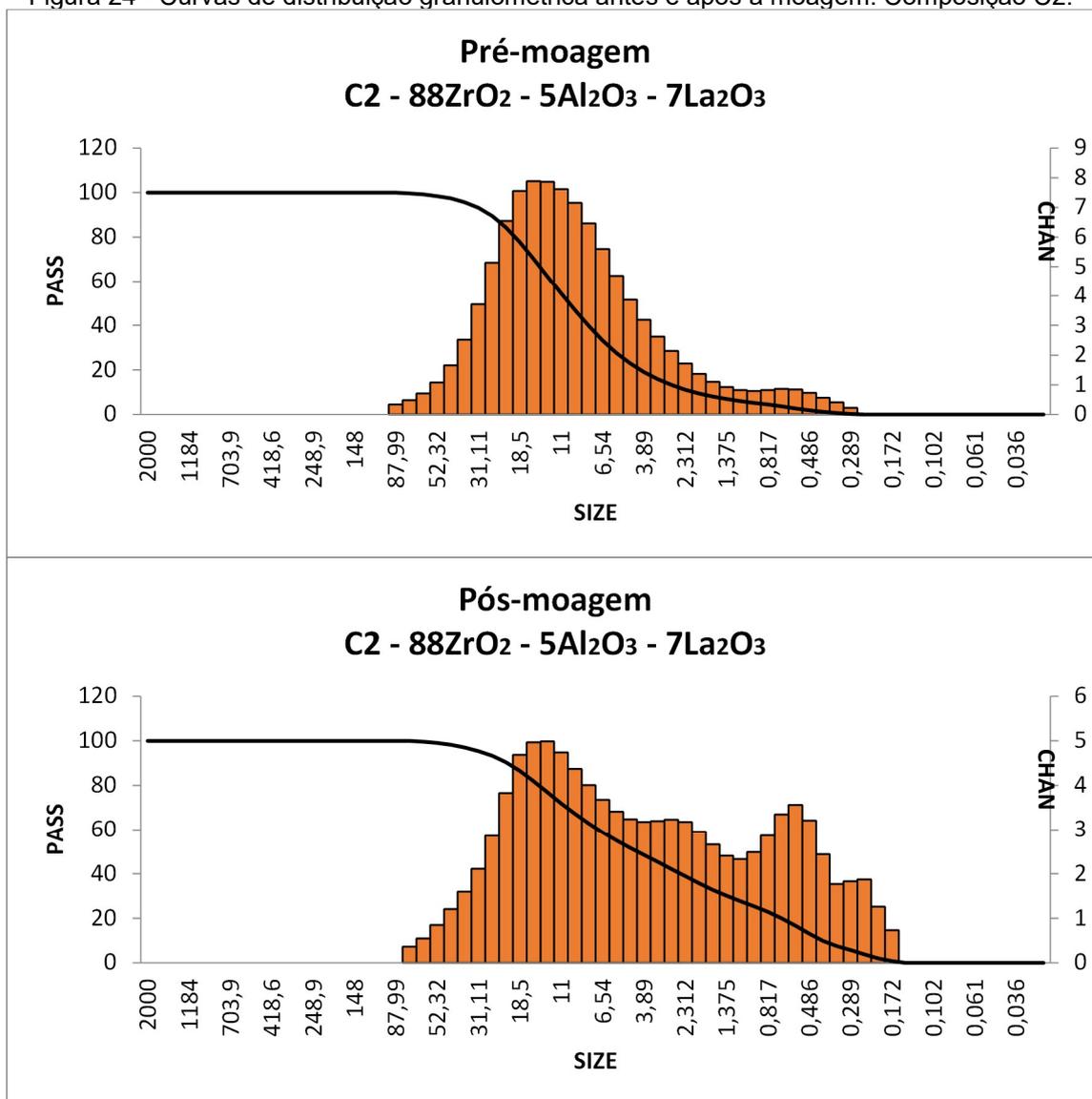
Figura 23 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C1.



Fonte: A autora (2021).

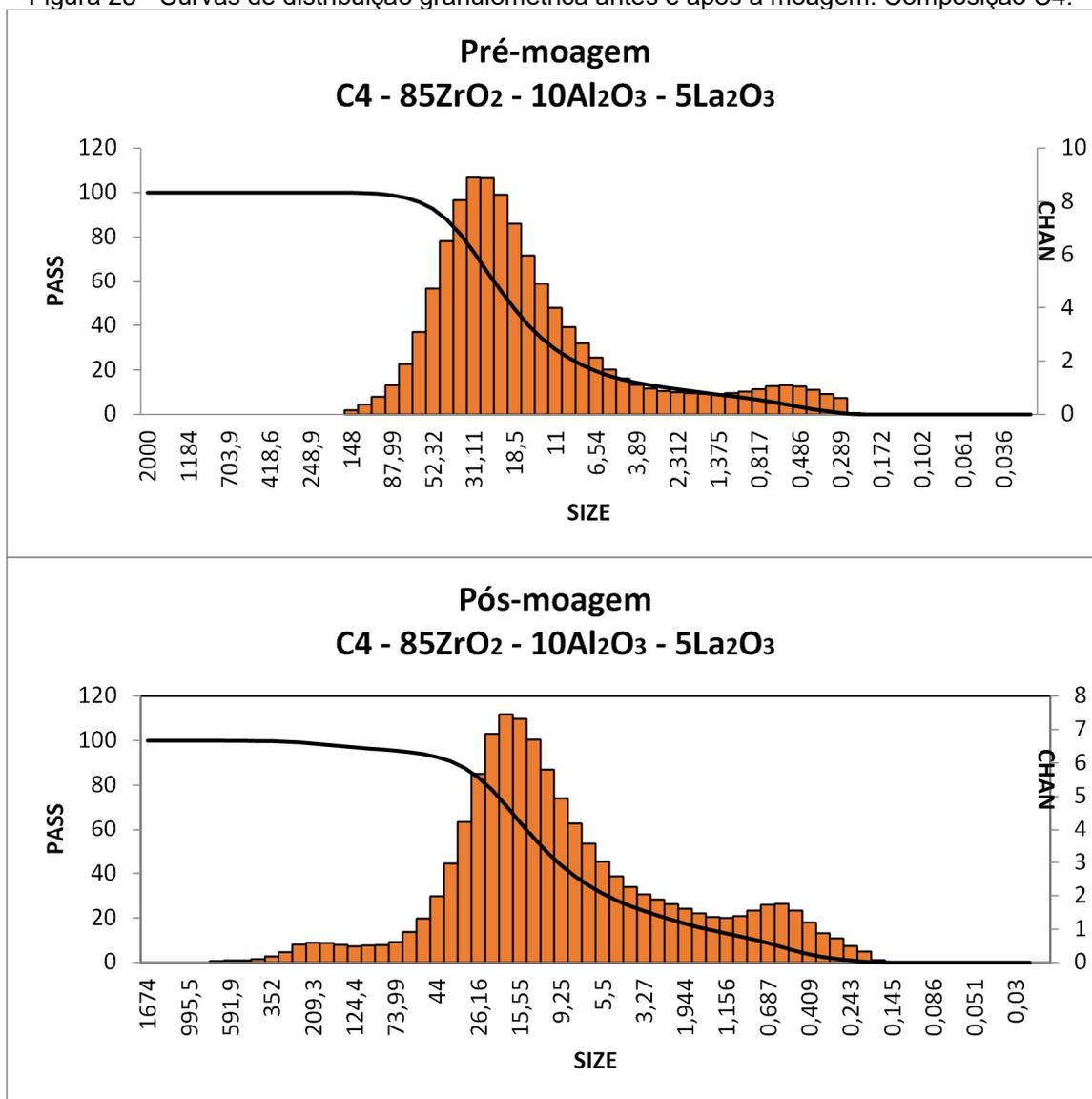
O mesmo resultado foi verificado para as composições C2, C4, C5, C6, C8, C9, C10, C11 e C12 as quais assumiram uma distribuição com característica bimodal mais acentuada após a moagem, com uma distribuição de frequência que se desloca para as regiões com valores de menor tamanho de partícula, conforme ilustrado da Figura 24 a Figura 34.

Figura 24 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C2.



Fonte: A autora (2021).

Figura 25 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C4.



Fonte: A autora (2021).

Figura 26 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C5.

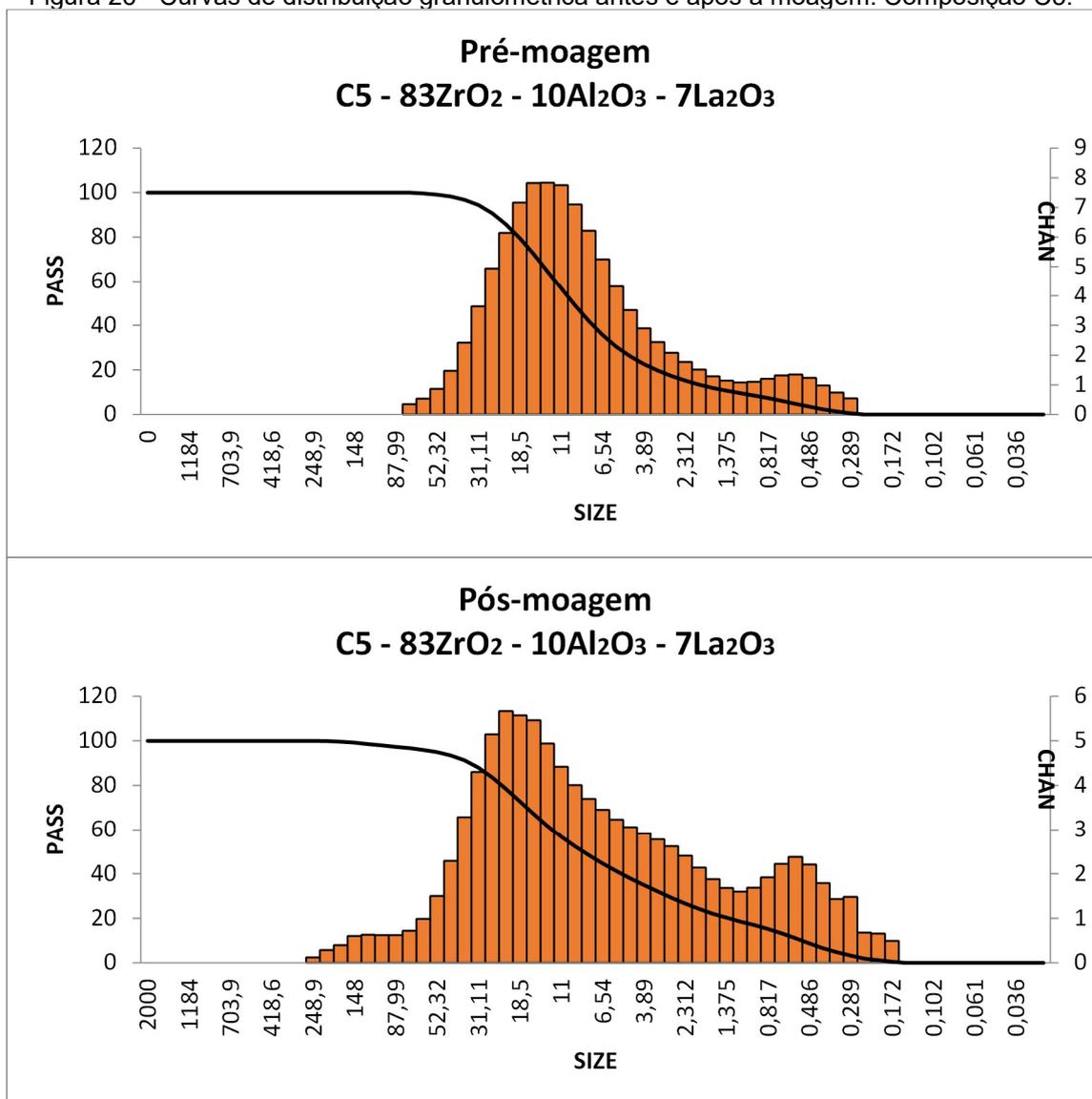
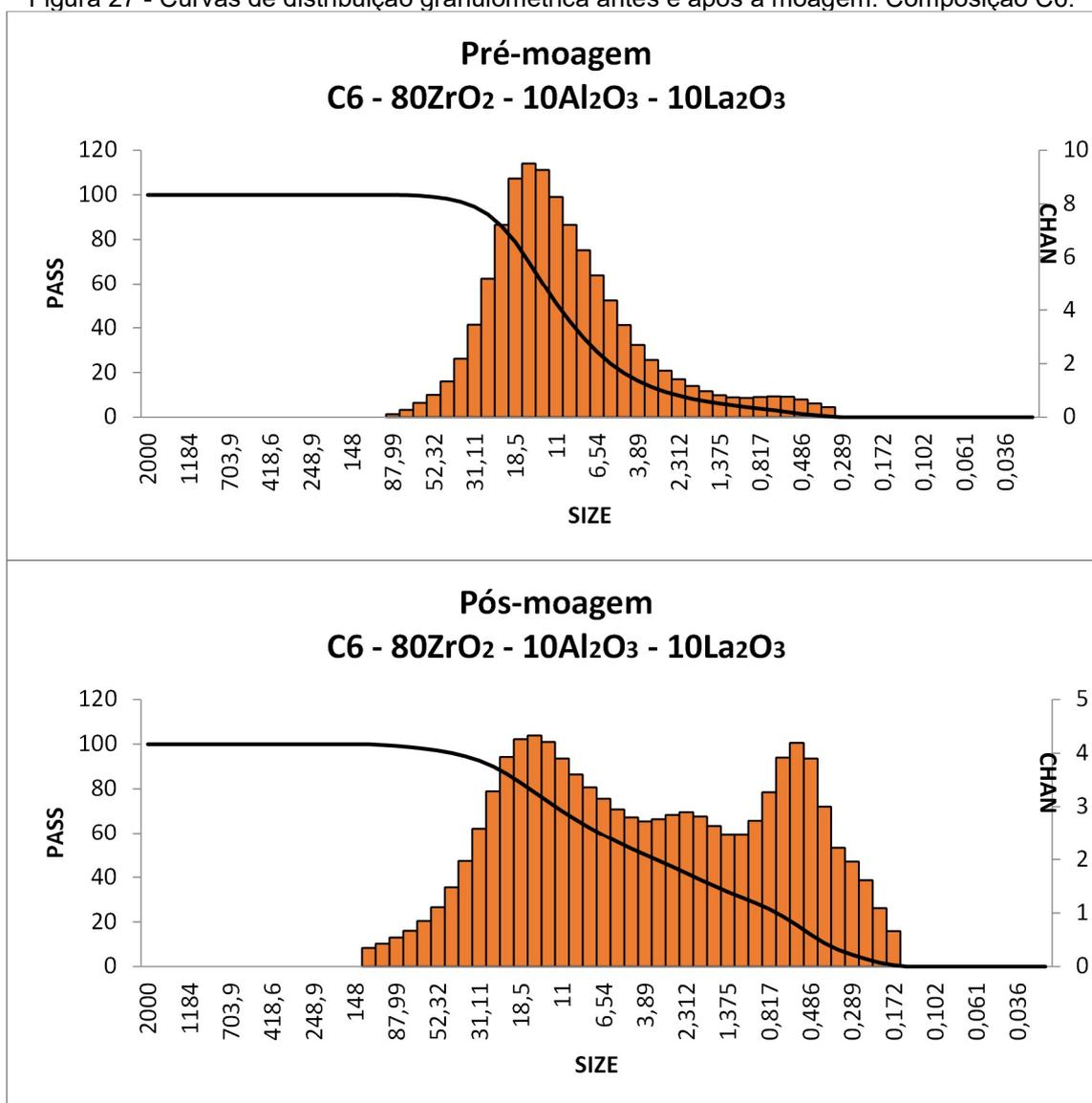
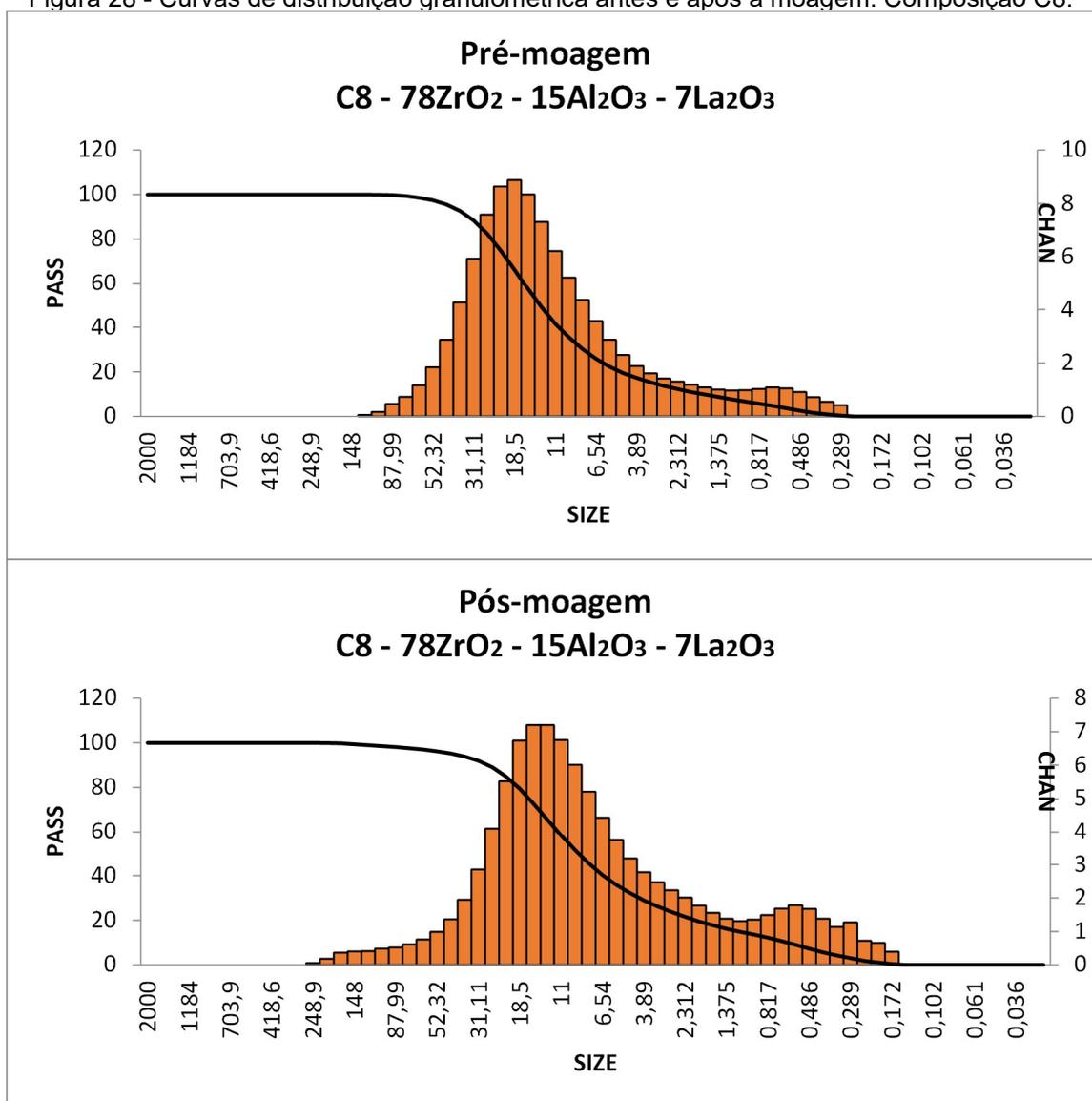


Figura 27 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C6.



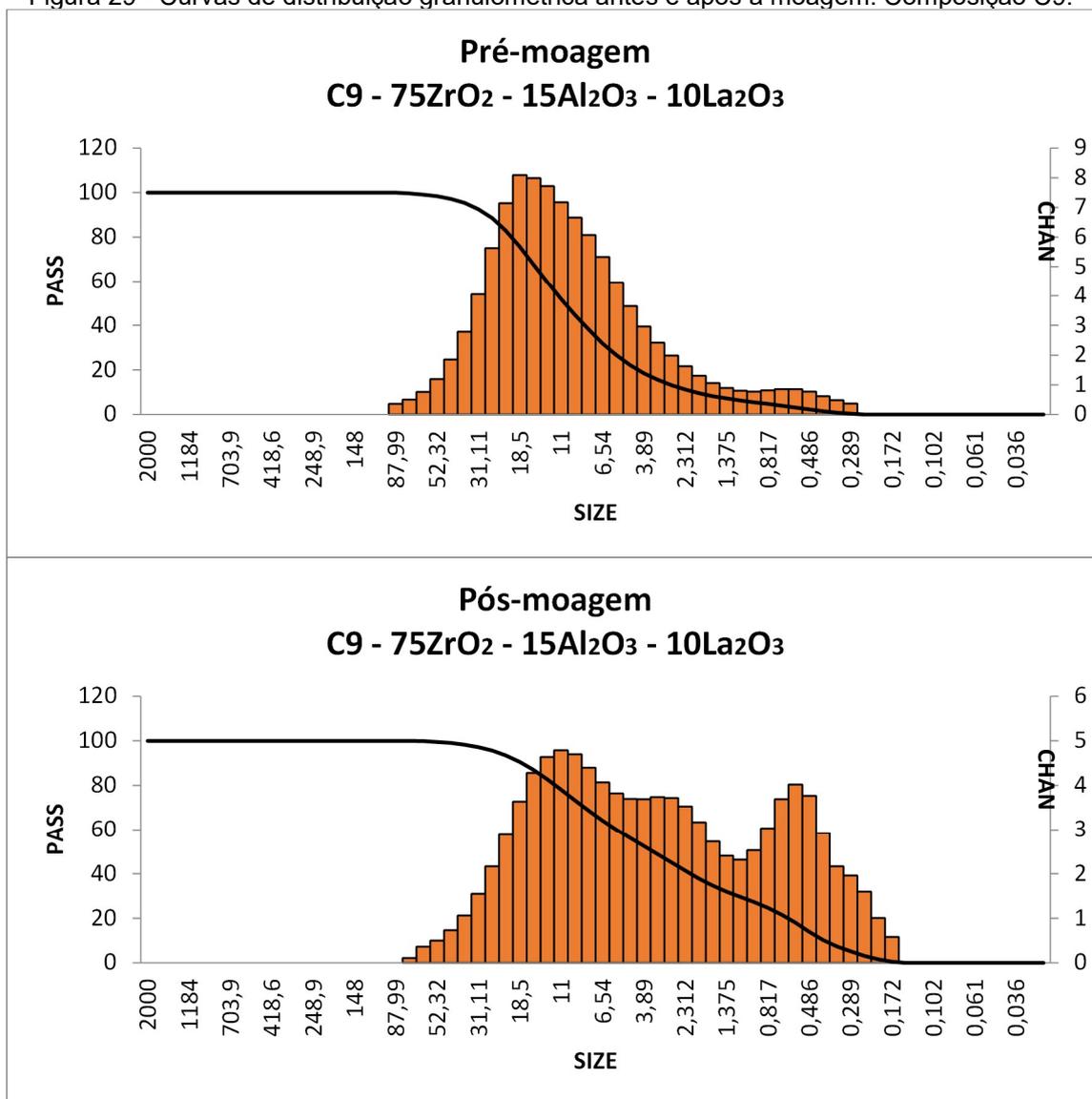
Fonte: A autora (2021).

Figura 28 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C8.



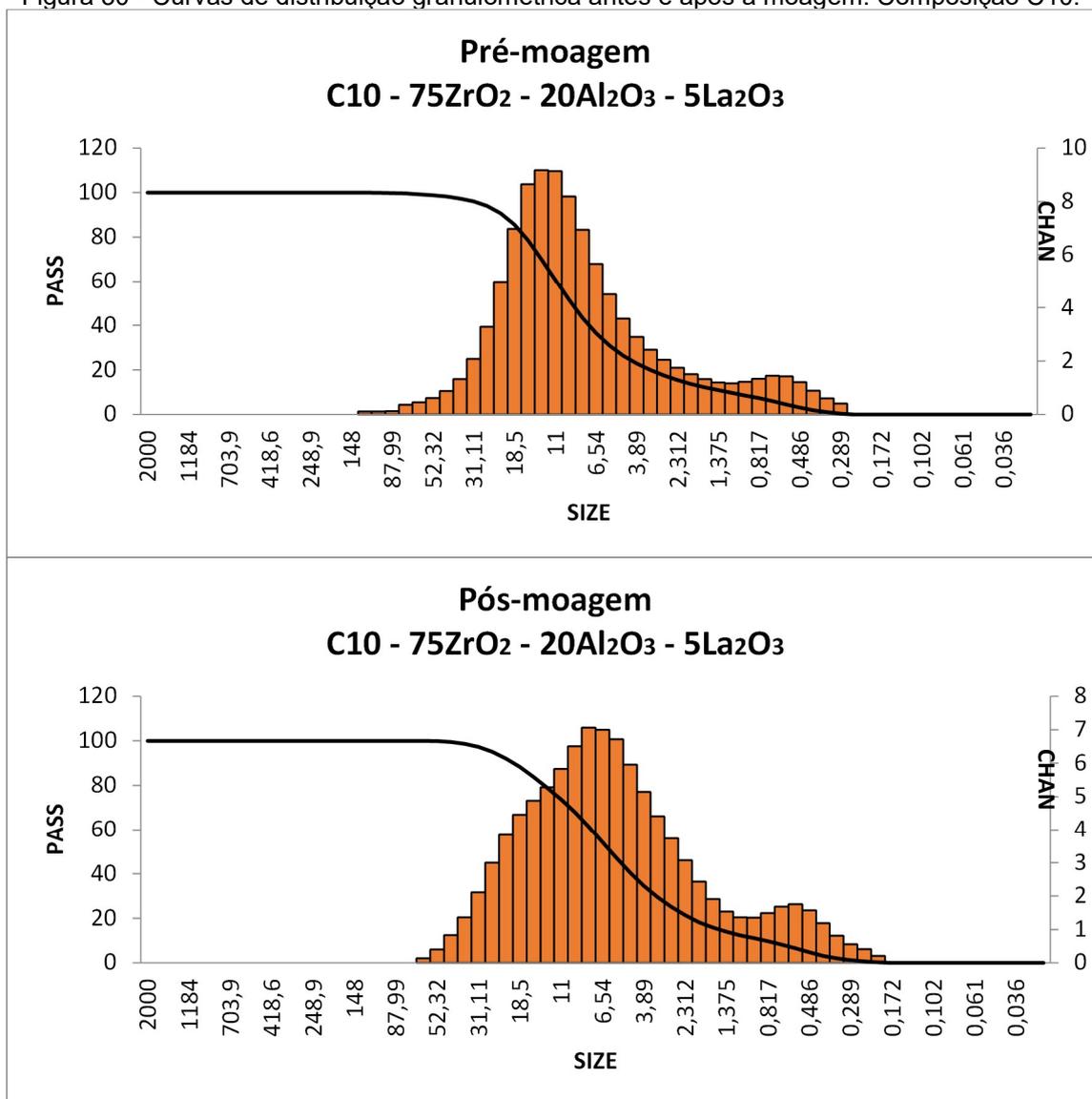
Fonte: A autora (2021).

Figura 29 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C9.



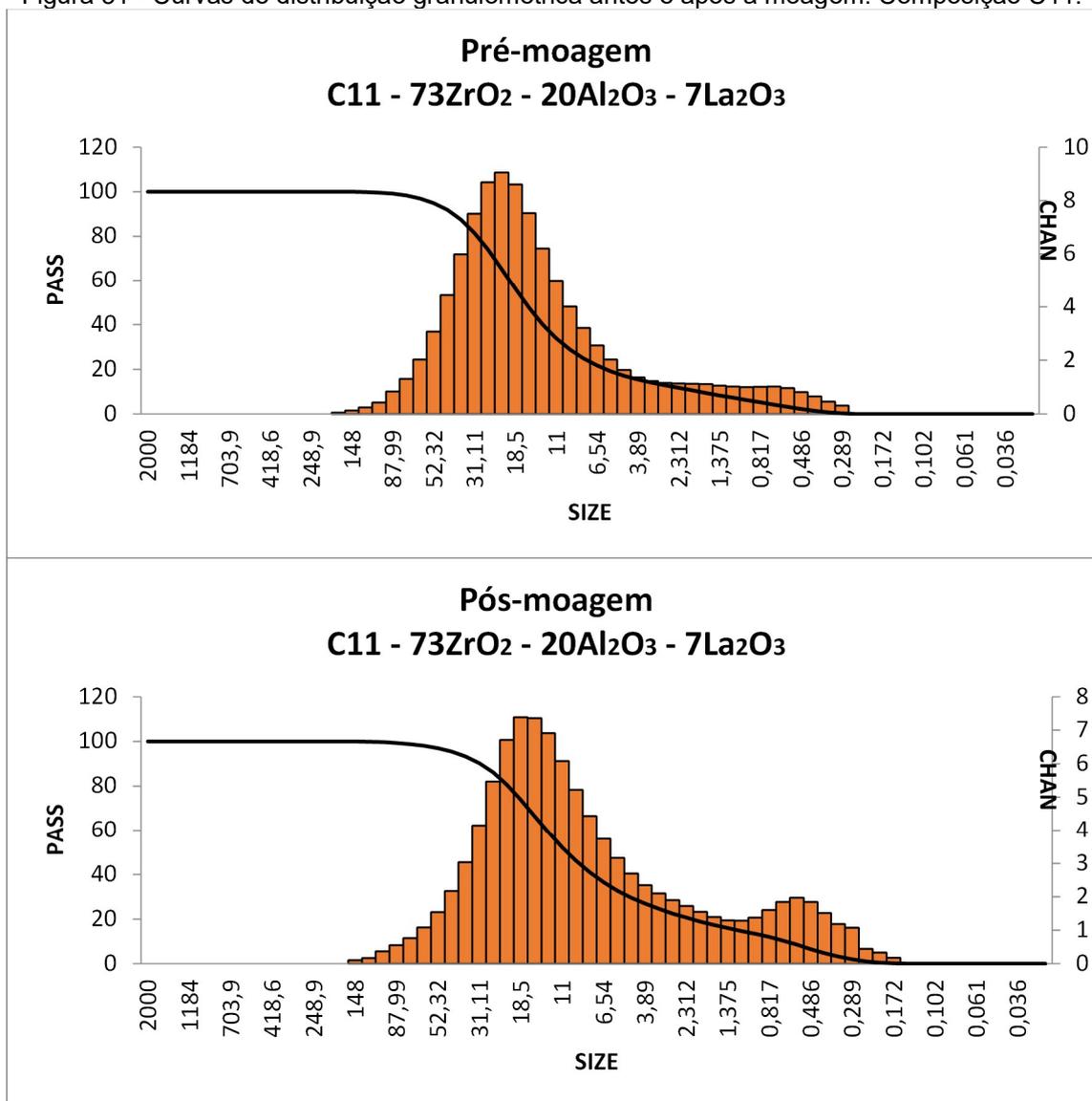
Fonte: A autora (2021).

Figura 30 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C10.



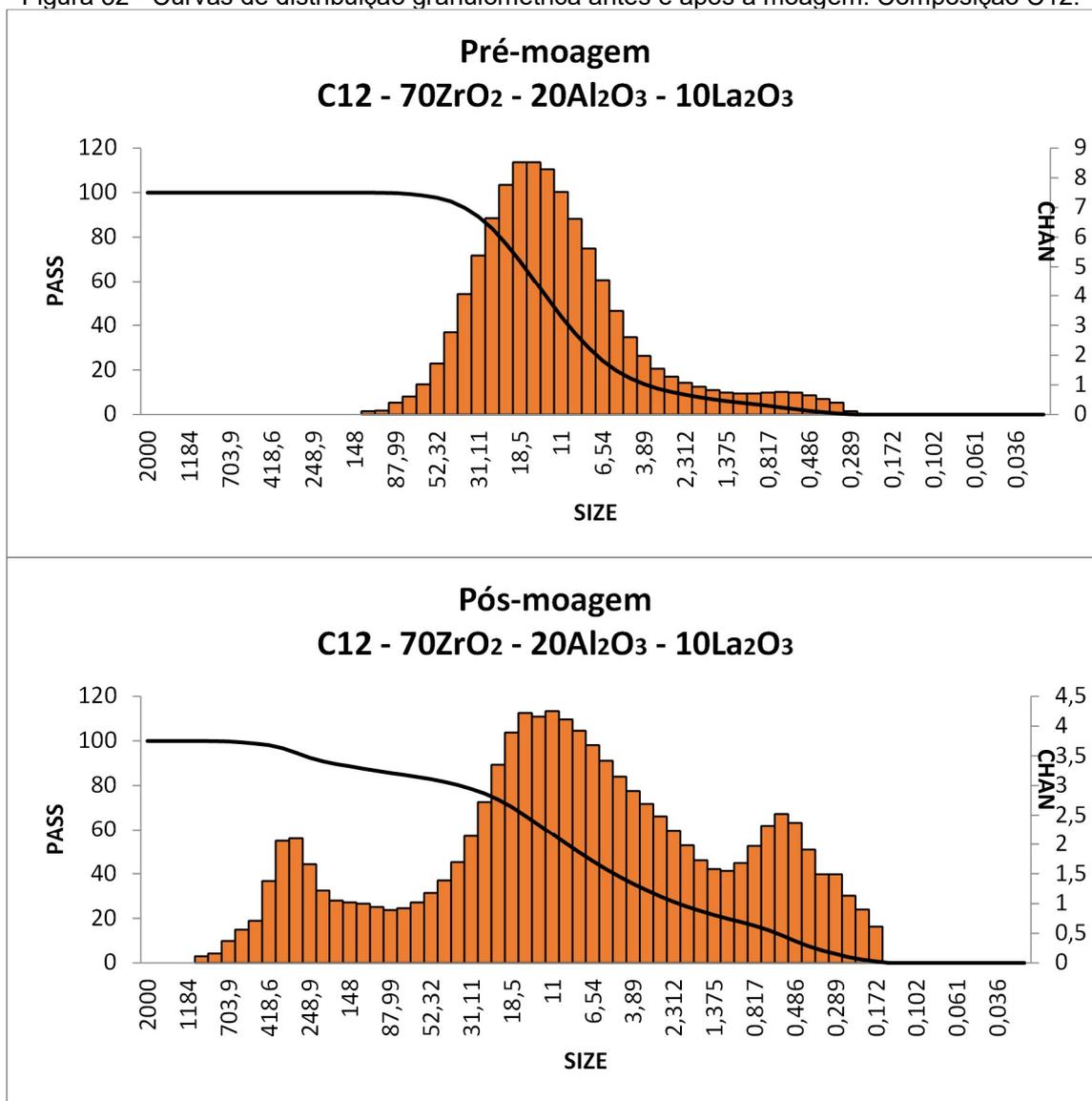
Fonte: A autora (2021).

Figura 31 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C11.



Fonte: A autora (2021).

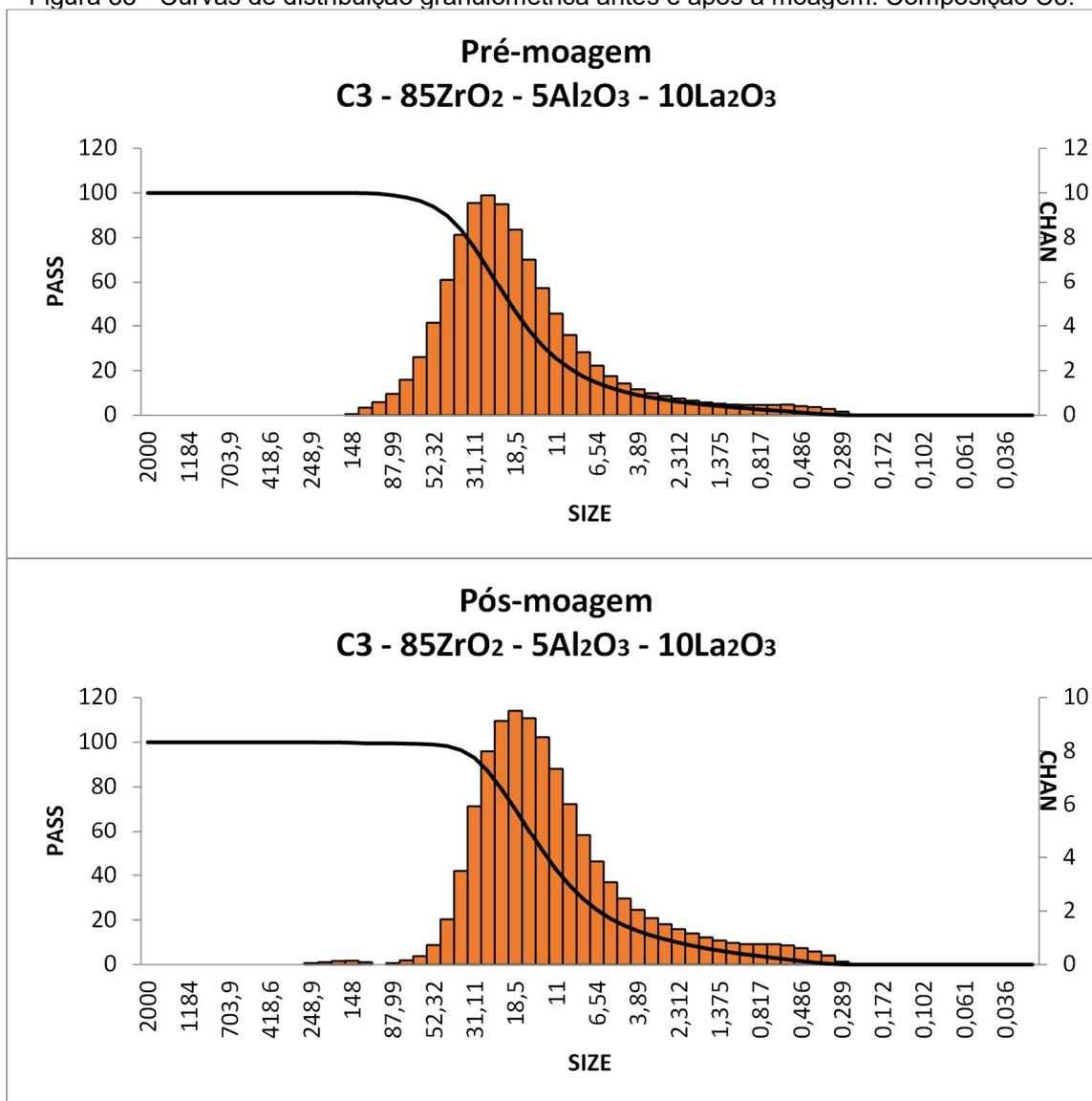
Figura 32 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C12.



Fonte: A autora (2021).

O gráfico de distribuição de tamanho de partícula para a composição C3 (Figura 33) não apresentou característica bimodal como as outras amostras, porém é possível verificar o aumento da concentração de partículas menores no pó moído.

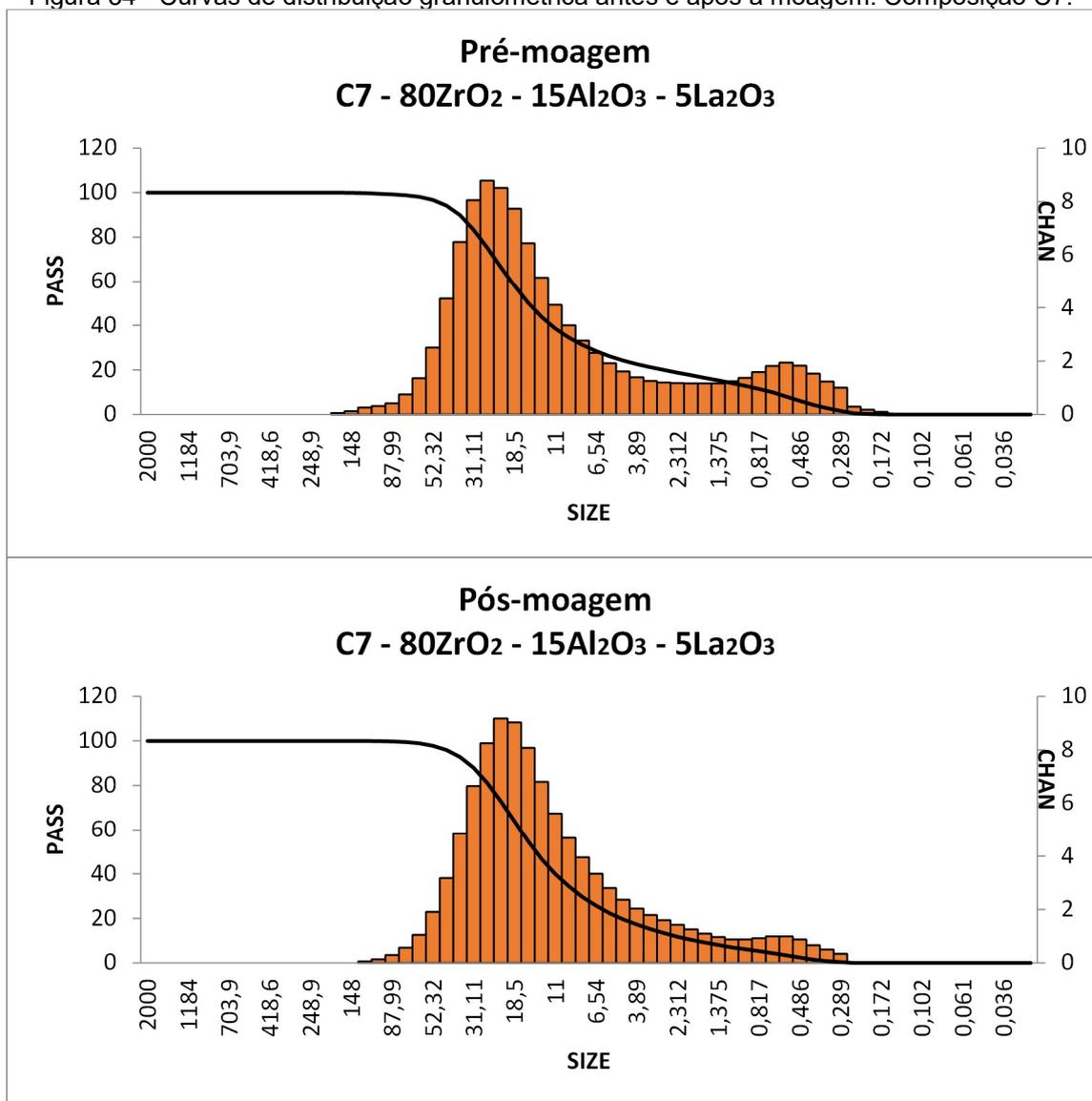
Figura 33 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C3.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 34 temos o gráfico de distribuição de partícula para a amostra C7, que teve a menor redução percentual de tamanho após o processamento em moinho, cuja mediana (D_{50}) apresentou o maior valor dentre as amostras moídas, conforme Tabela 3. Podemos observar no gráfico pós-moagem uma concentração maior de partículas na faixa de 6,54 um a 0,817 um, quando comparado com o gráfico pré-moagem, porém, de modo geral a redução de tamanho de partícula não foi tão significativa.

Figura 34 - Curvas de distribuição granulométrica antes e após a moagem. Composição C7.



Fonte: A autora (2021).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTADOS

Nesta sessão, serão apresentados e discutidos os estudos de fases cristalinas, assim como o comportamento físico e mecânico dos compósitos cerâmicos produzidos, em função da adição de alumina e de óxido de lantânio.

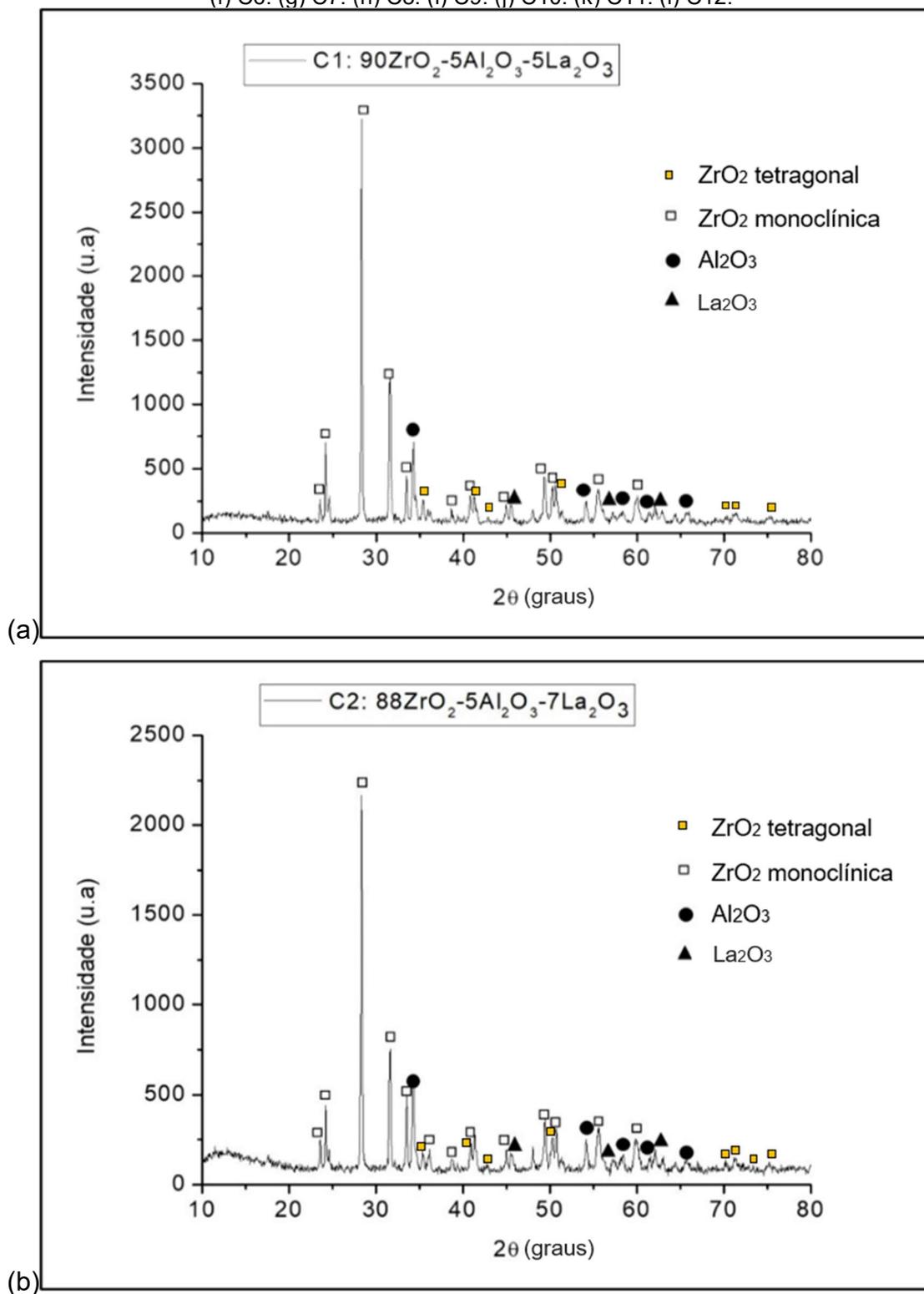
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

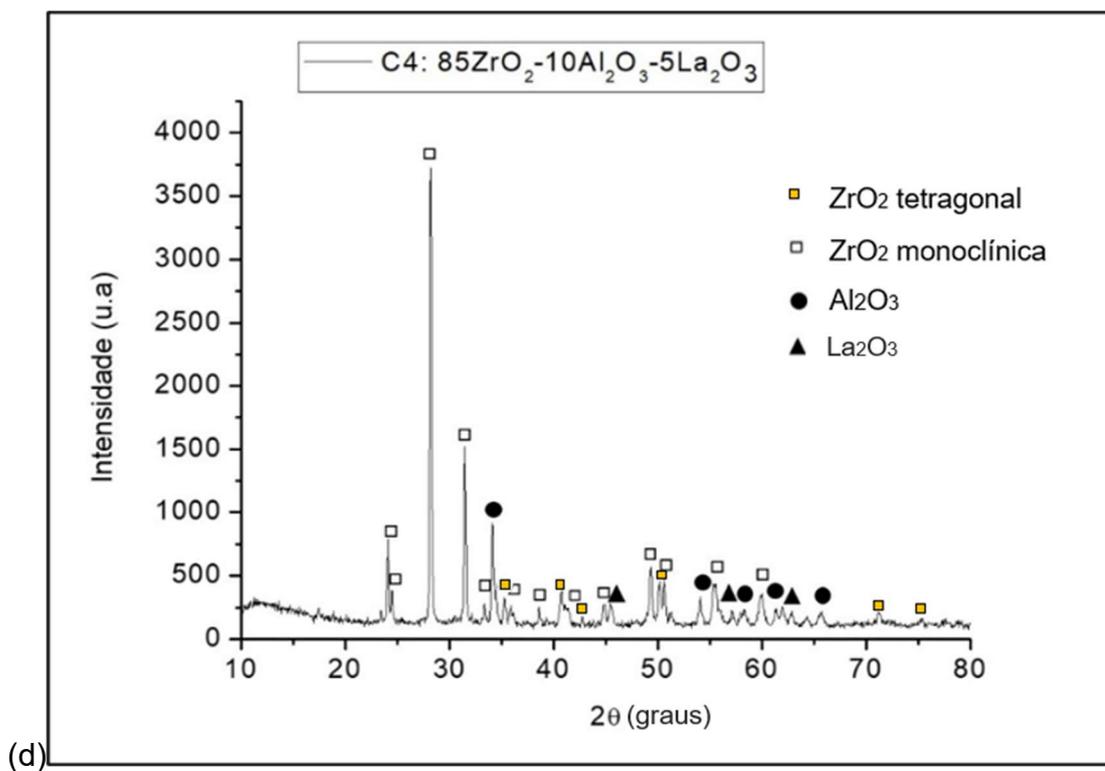
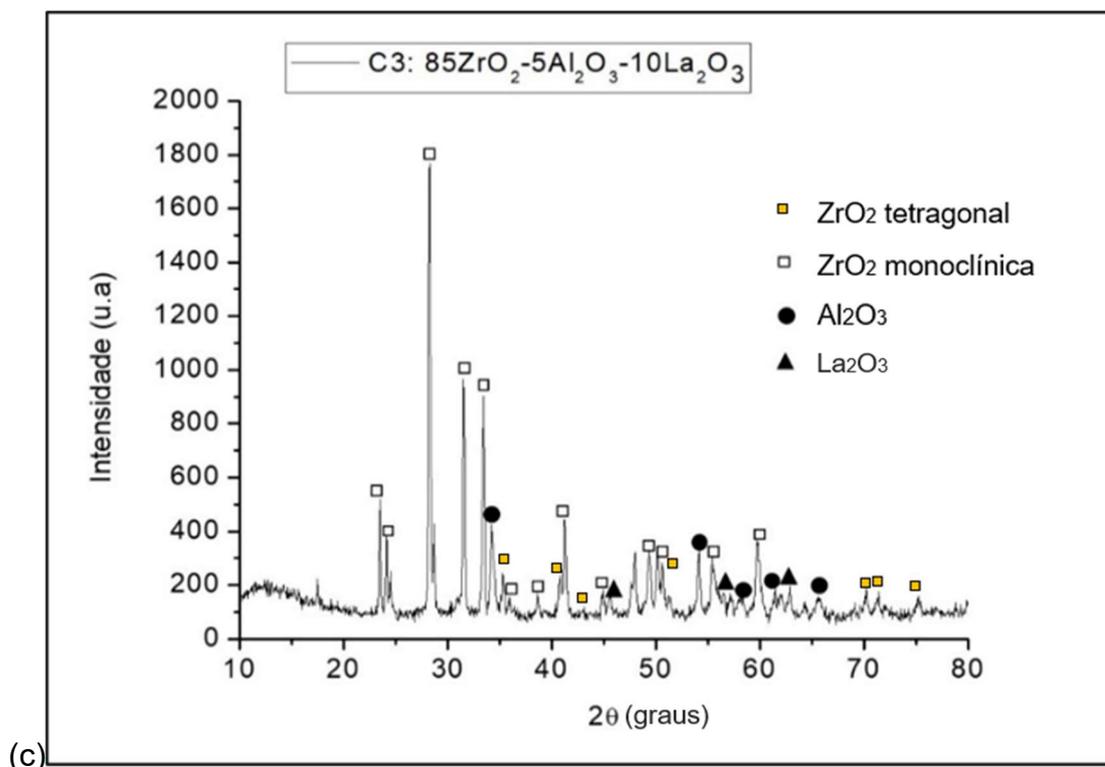
A partir dos difratogramas mostrados na Figura 35, referentes aos resultados de DRX dos compósitos após a sinterização a 1385°C, durante 24h, podemos observar os picos característicos das matérias-primas utilizadas. É possível perceber a semelhança entre cada composição, tendo em vista que todas são formadas com os mesmos óxidos, havendo apenas alguma variação no teor de cada um deles. Observa-se também uma pequena variação na intensidade dos picos, justificada devido à variação de percentual nos compósitos (JCPDS, 2000).

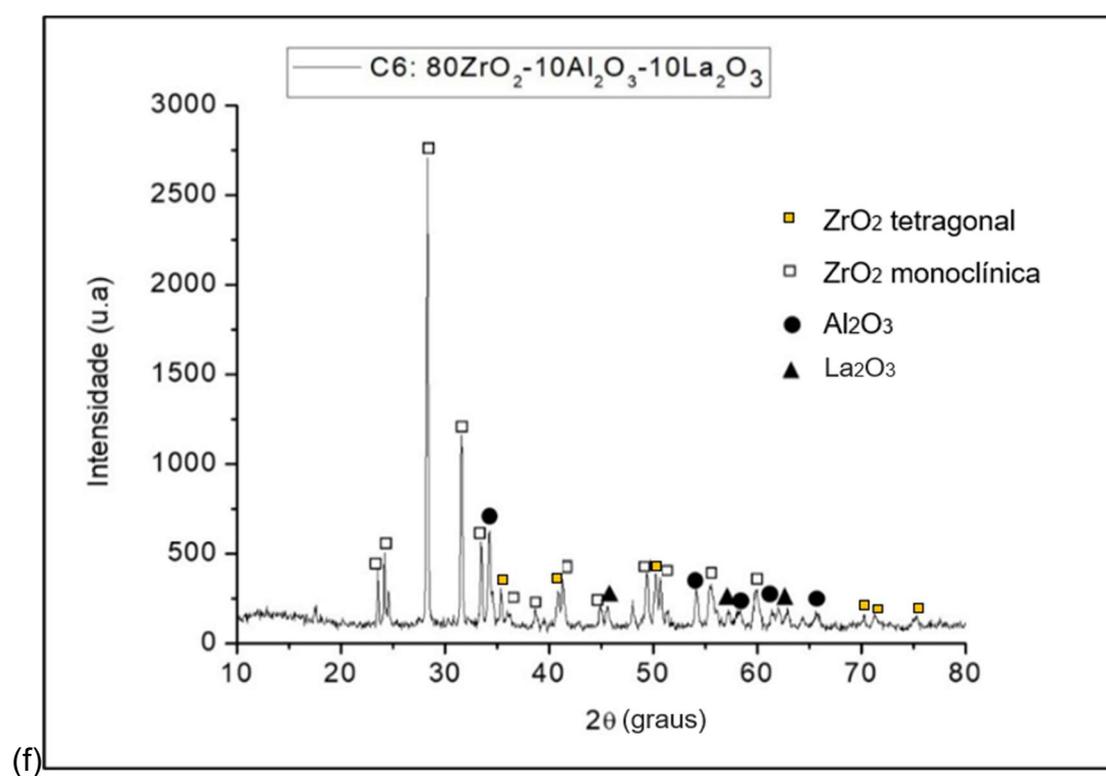
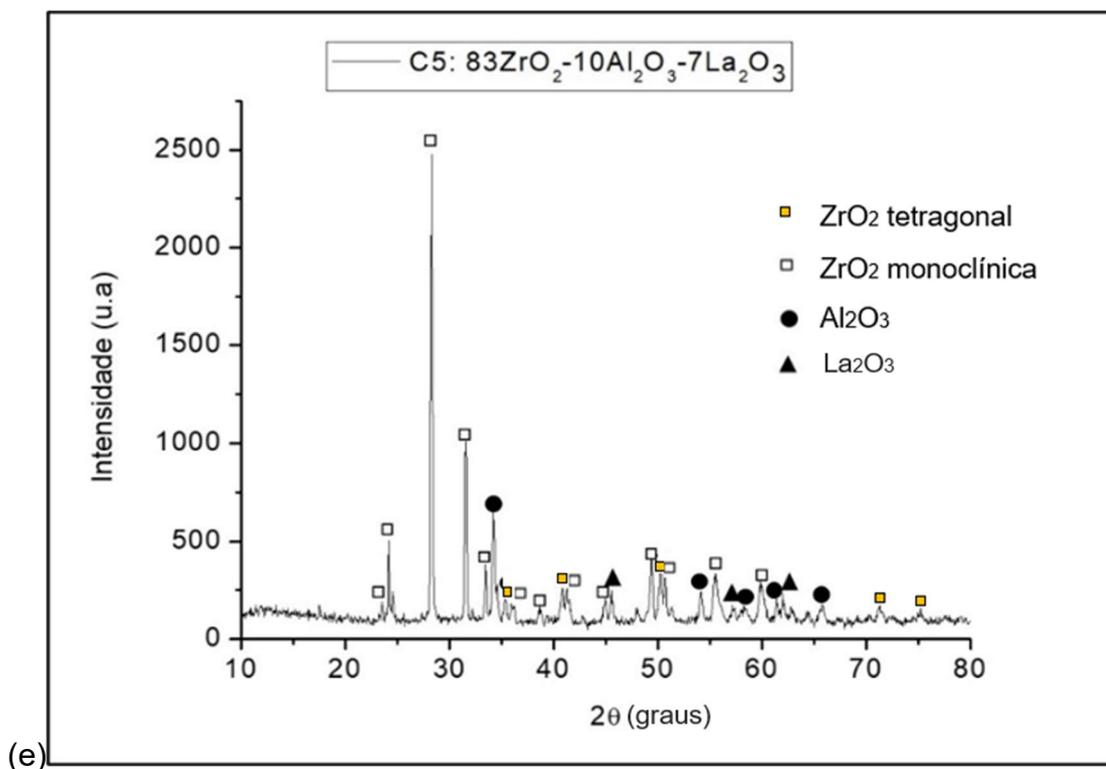
A análise a partir dos difratogramas obtidos pela técnica de DRX revela que a temperatura de 1385°C utilizada para a sinterização dos compósitos, promoveu a transformação de fase da zircônia, pois os picos indexados da zircônia para as doze composições estudadas são característicos da fase monoclinica, os mesmos encontrados no difratograma do ZrO₂ apresentados na Figura 20, e também característicos da zircônia tetragonal, como verificado em 2 θ (35,1°; 41,3°; 50,2°; 70,3°; 71,6° e 74,6° e 75,4°).

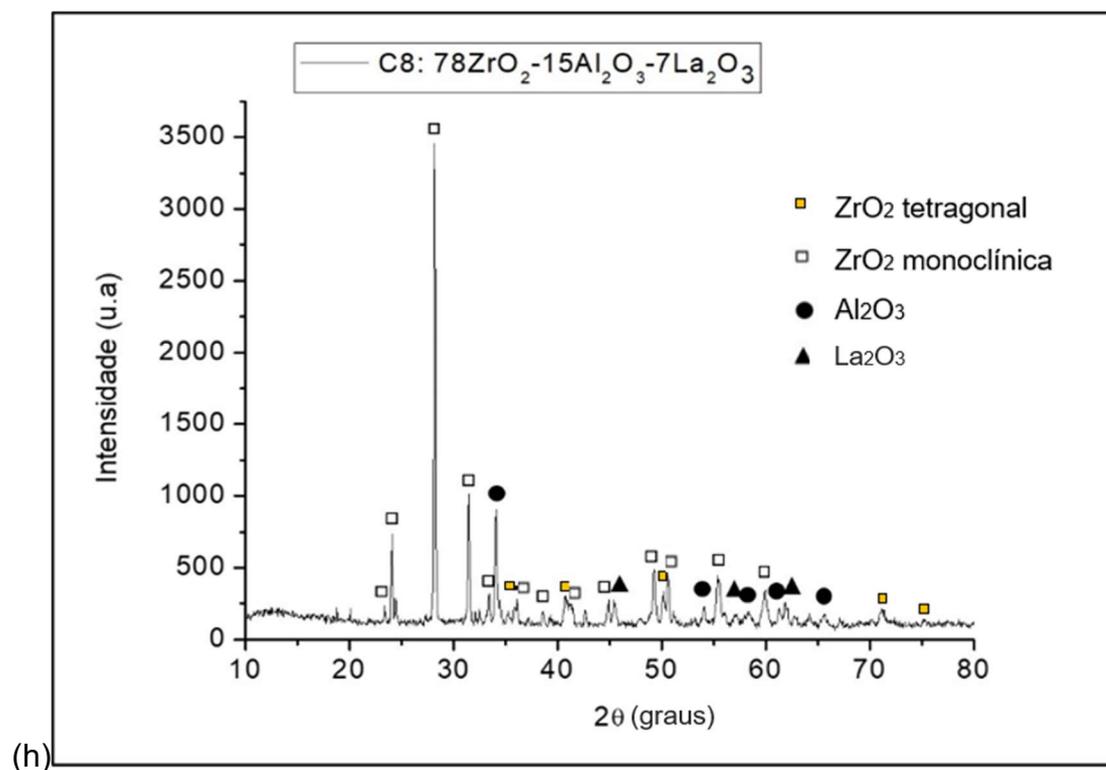
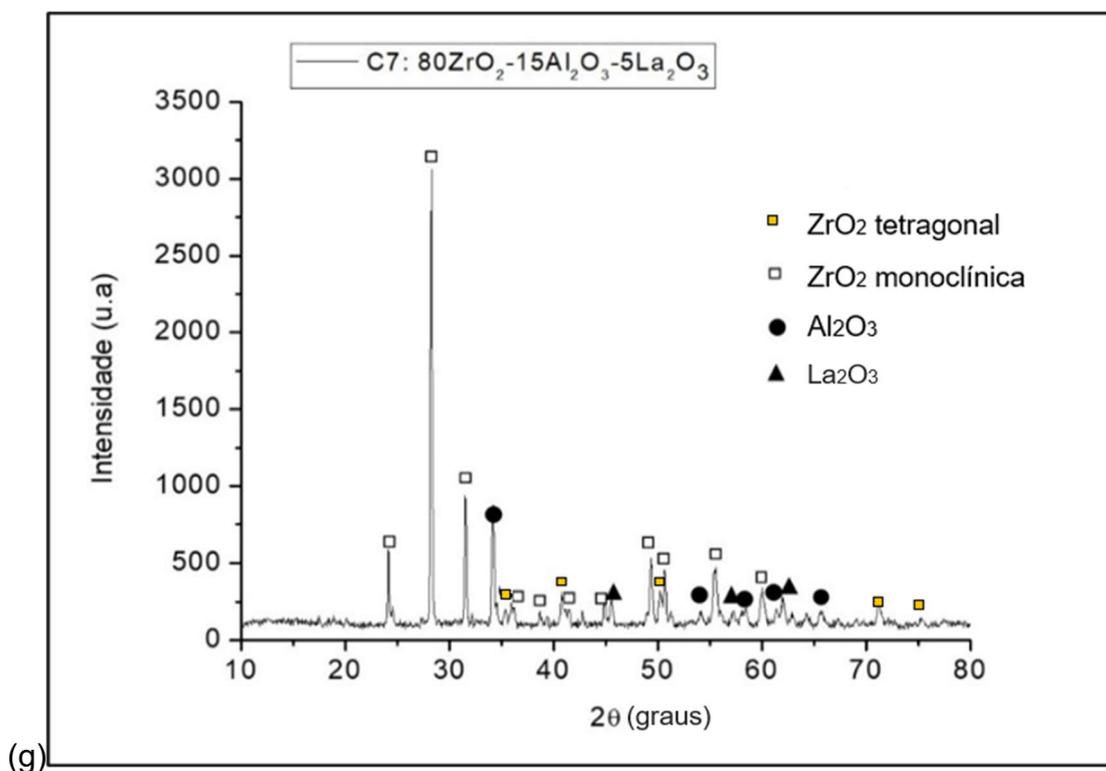
Não foi observada a formação de fases adicionais a partir dos difratogramas apresentados na Figura 35.

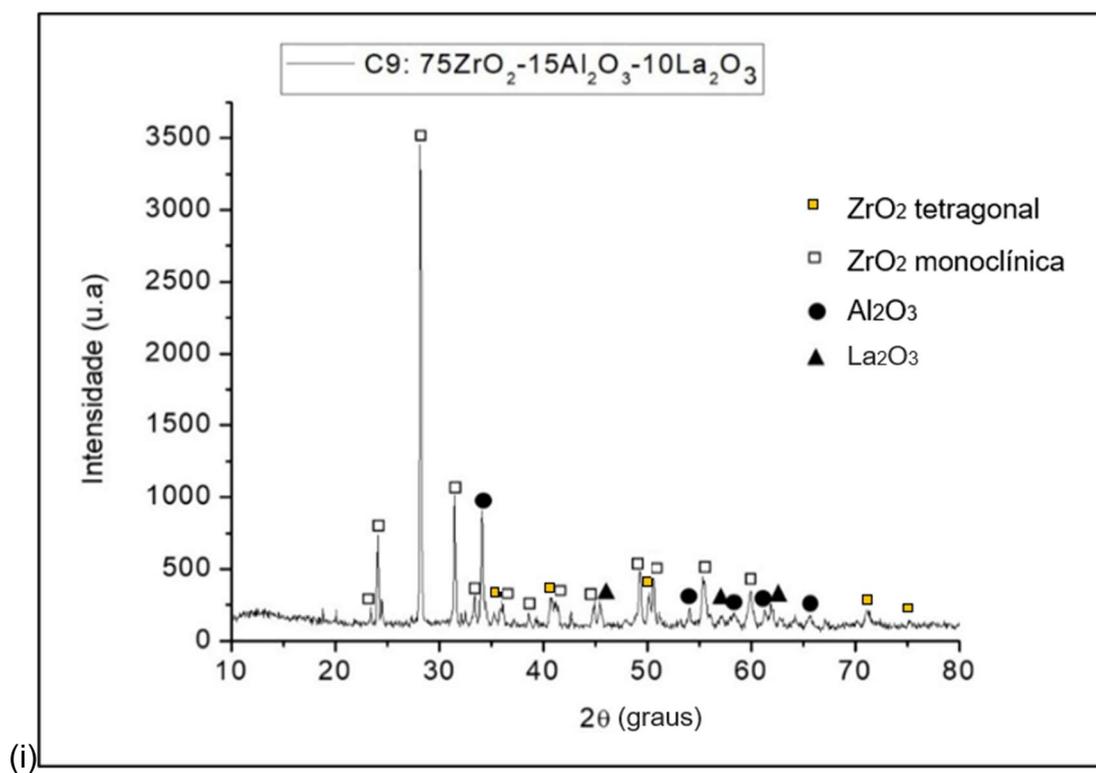
Figura 35 - Difratomogramas das composições sinterizadas. (a) C1. (b) C2. (c) C3. (d) C4. (e) C5. (f) C6. (g) C7. (h) C8. (i) C9. (j) C10. (k) C11. (l) C12.

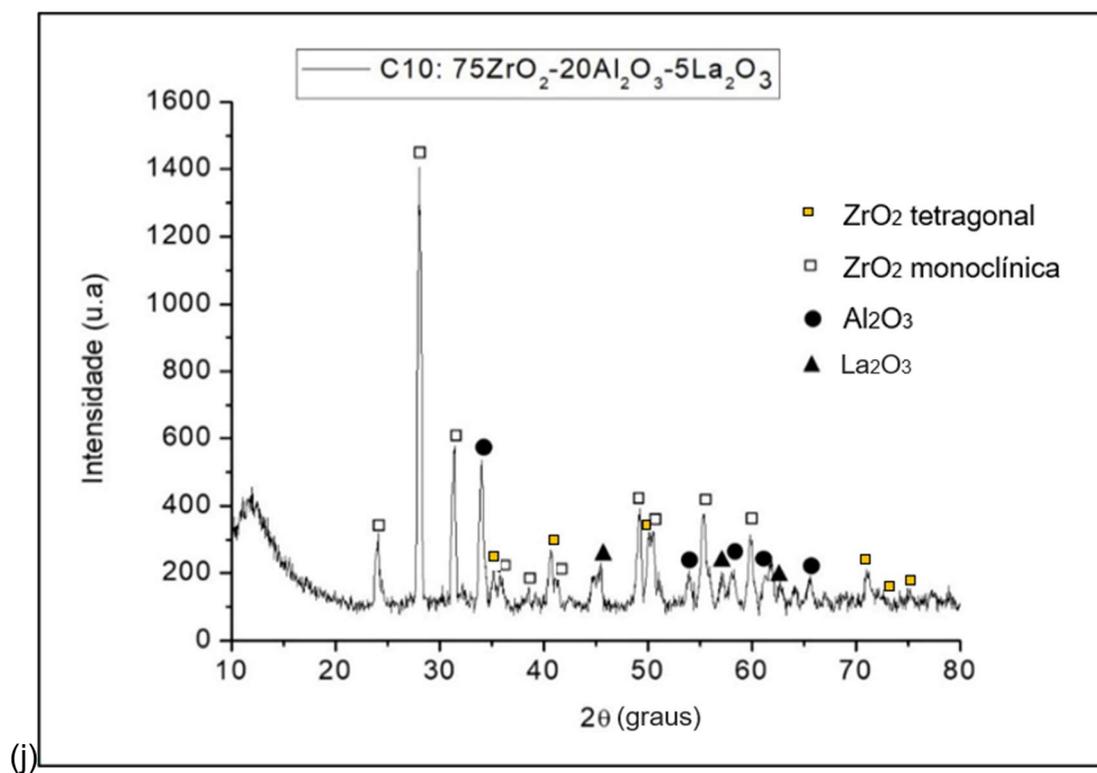


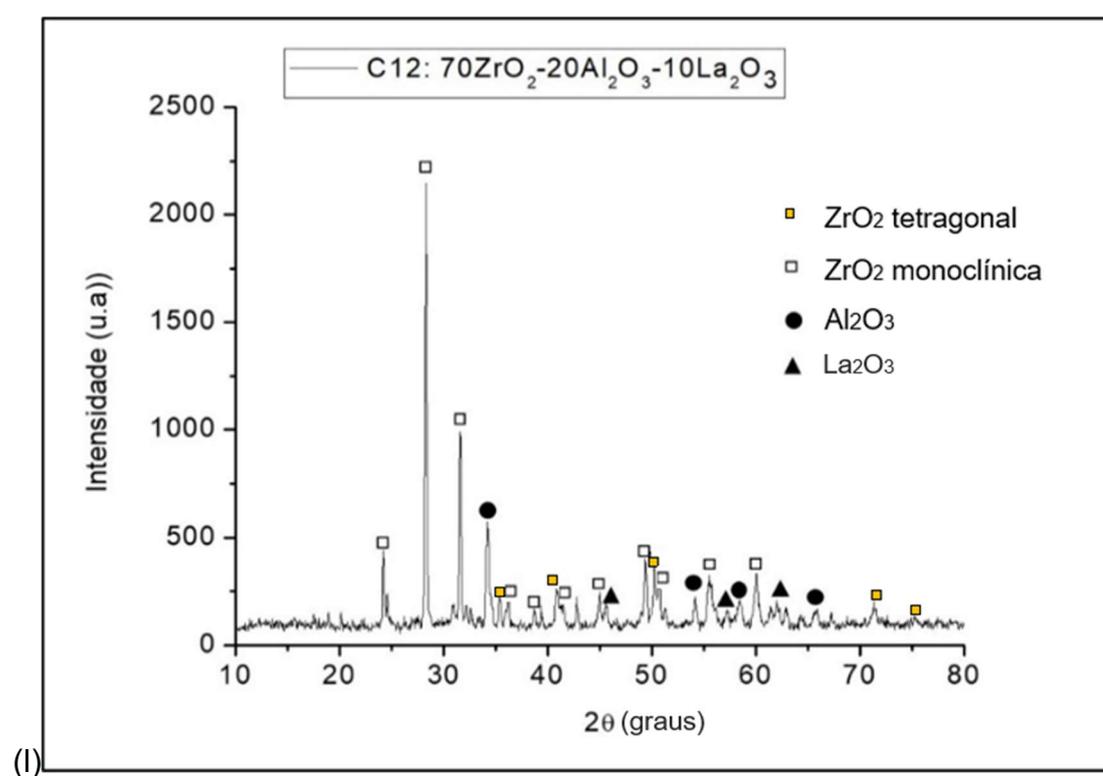
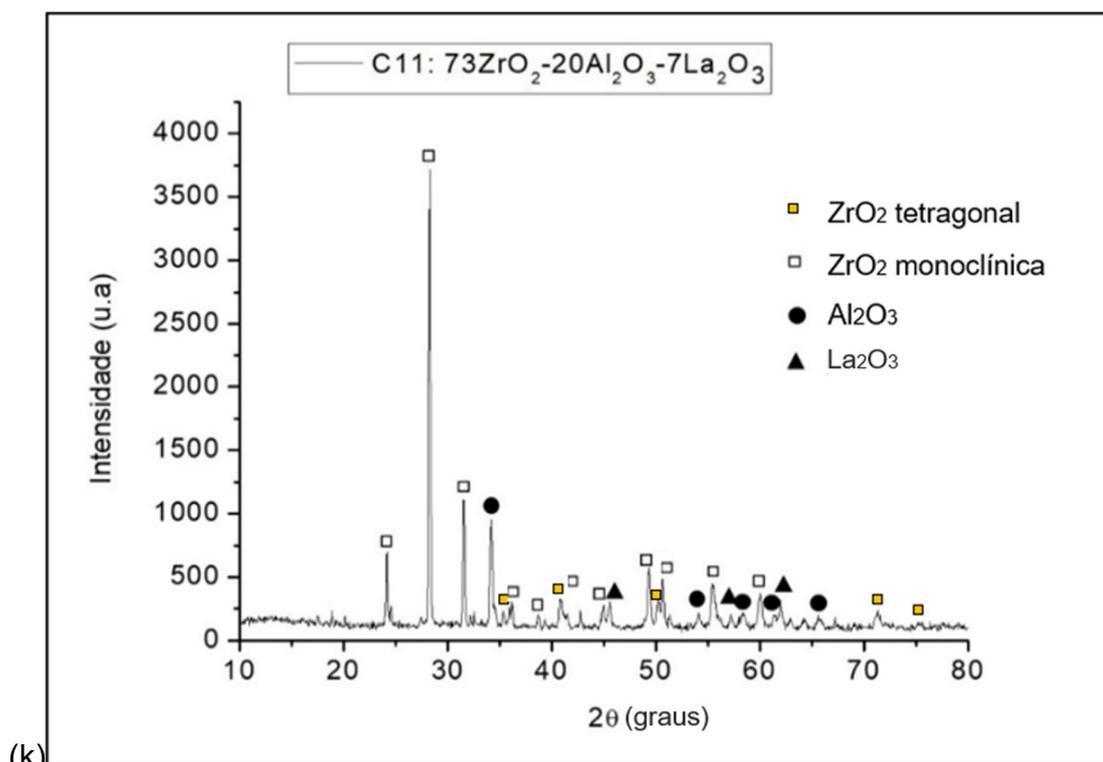












Fonte: A autora (2018).

4.2.2 Densidade

A densidade relativa das amostras, determinada após a sinterização, apresentou resultados entre 4 e 5 g/cm³, conforme mostrado na Tabela 4, sendo a composição C12 a mais densa, com densidade igual a 5,38 g/cm³. A porcentagem de densificação foi calculada em relação à densidade teórica da matriz dos compósitos, o óxido de zircônio, com 5,68 g/cm³.

Tabela 4 - Densidade obtida com o emprego de um picnômetro.

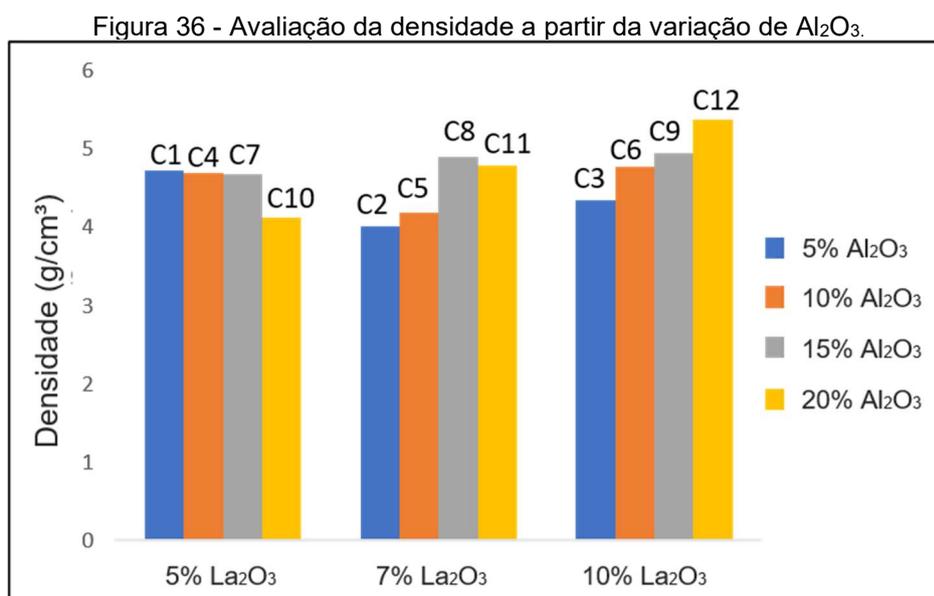
	Composição	Densidade (g/cm³)	Densificação (%)
C1	90ZrO ₂ -5Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	4,72	83,10
C2	88ZrO ₂ -5Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	4,02	70,77
C3	85ZrO ₂ -5Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	4,34	76,41
C4	85ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	4,70	82,75
C5	83ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	4,19	73,77
C6	80ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	4,77	83,98
C7	80ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	4,68	82,39
C8	78ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	4,90	86,27
C9	75ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	4,95	87,15
C10	75ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	4,12	72,54
C11	73ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	4,79	84,33
C12	70ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	5,38	94,72

Fonte: A autora (2021).

Os resultados indicam que os compósitos C3, C6, C9 e C12, do grupo com 10% de La₂O₃ tiveram sua densidade aumentada pelo incremento da adição de Al₂O₃, conforme pode ser conferido na Figura 36. No geral, as amostras sinterizadas apresentaram uma média de densificação em percentual de 81,51%.

Ao comparar a média de densificação dos compósitos ZrO₂-Al₂O₃-La₂O₃ aqui desenvolvidos com a média encontrada em literatura (Gomes, 2016) para compósitos ZrO₂-TiO₂-La₂O₃ sinterizados com tempos semelhantes por 24 horas, cuja densidade

ficou em torno de $2,5 \text{ g/cm}^3$, percebe-se que o resultado aqui obtido é maior. Diante disso, pode-se concluir que a alumina influenciou nos resultados da densificação, proporcionando o aumento da densidade.

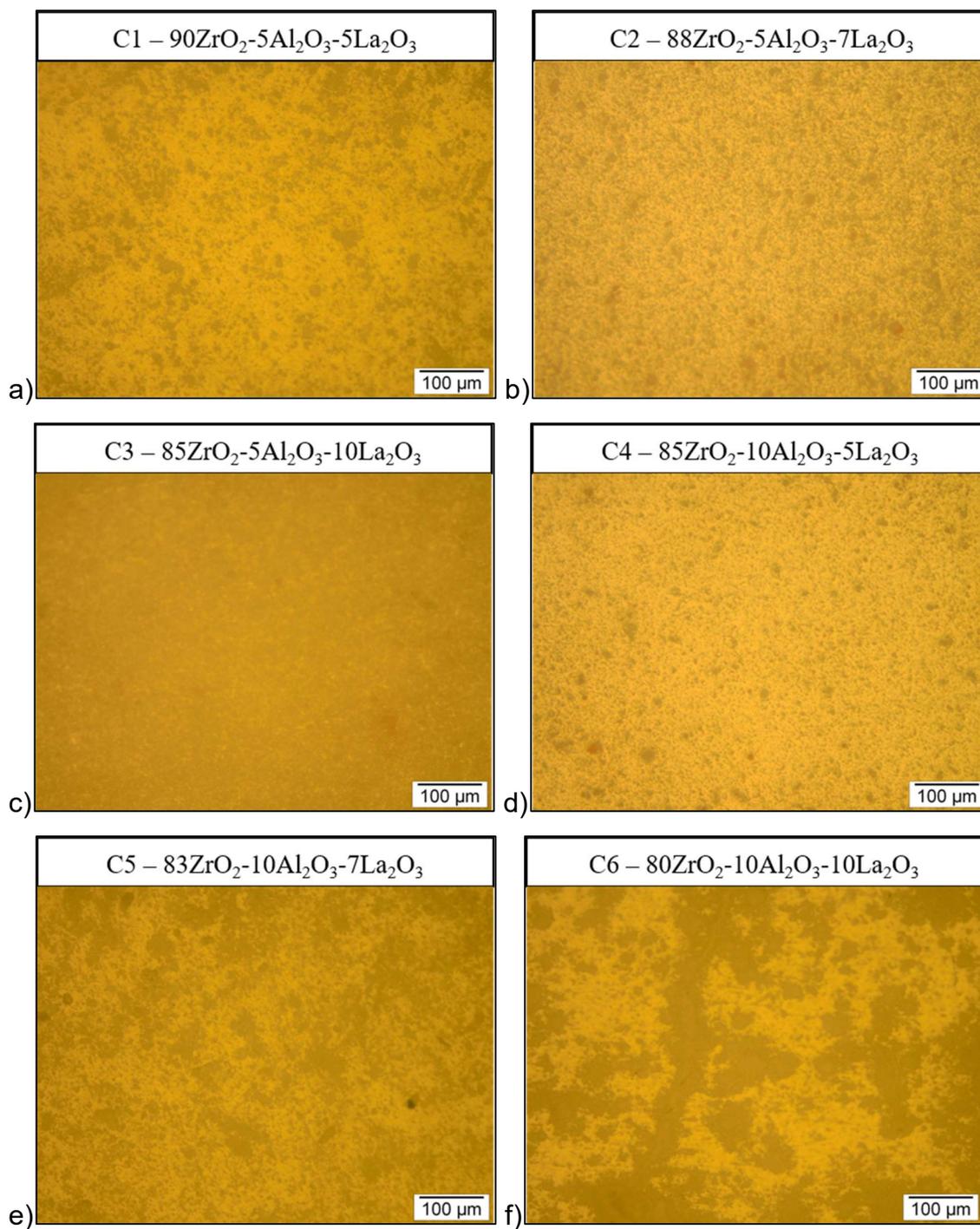


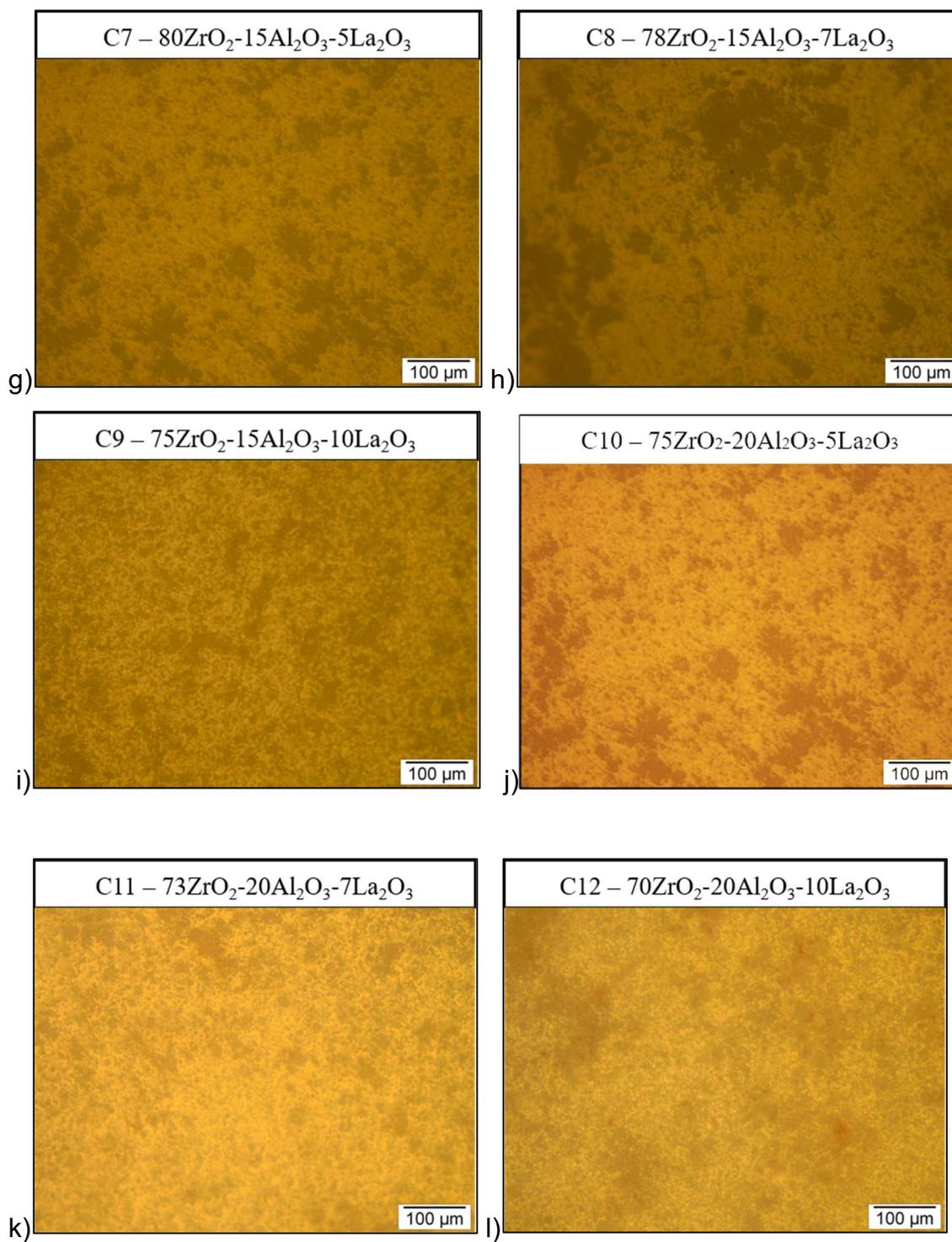
Fonte: A autora (2021).

4.2.3 Microscopia Óptica (MO)

A análise da superfície das amostras foi feita a partir das micrografias obtidas por MO com aumento de 200x, as quais podem ser observadas na Figura 37. As imagens referentes às composições produzidas indicam que ocorreu a densificação das amostras através da sinterização em fase sólida, apresentando superfícies com uma região mais clara e outra mais escura, característica das fases presentes nos compósitos, com boa homogeneidade e com a presença de alguns defeitos inerentes à classe dos materiais cerâmicos, como os poros.

Figura 37 - Micrografias obtidas por MO dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 200x. a) C1. b) C2. c) C3. d) C4. e) C5. f) C6. g) C7. h) C8. i) C9. j) C11. k) C12.





Fonte: A autora (2021).

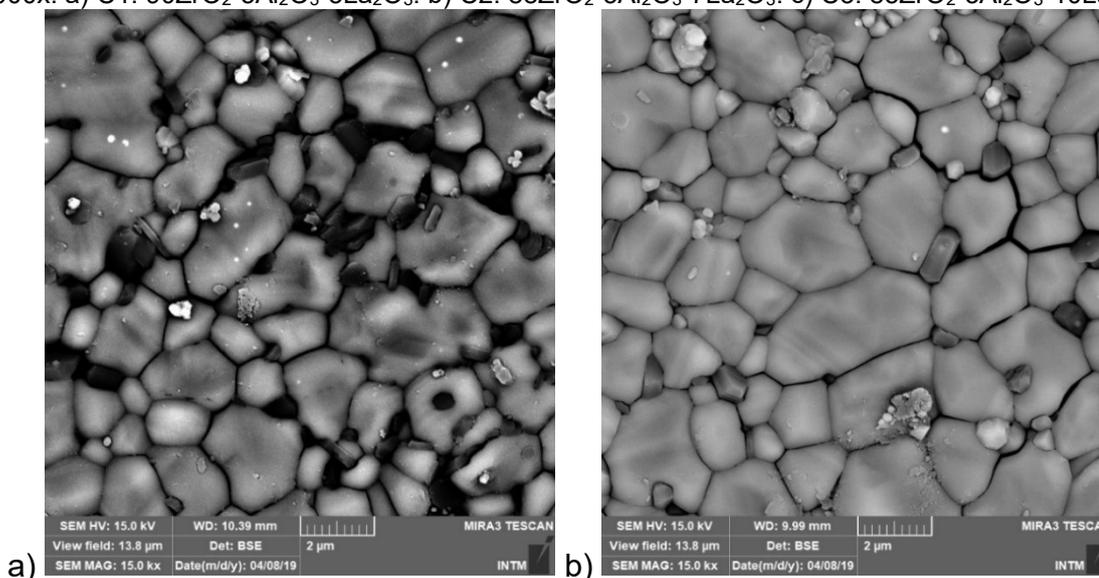
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

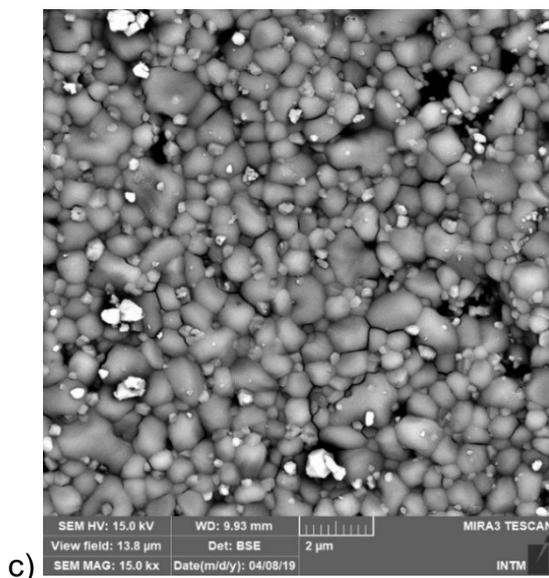
A análise da microestrutura dos compósitos sinterizados foi realizada a partir das micrografias obtidas por MEV, com aumento de 5000 a 20000 vezes. A análise consistiu em verificar a presença das fases mostradas através da técnica de DRX, assim como verificar a influência do teor de Al_2O_3 e La_2O_3 na microestrutura dos compósitos. As micrografias, aliadas à análise de DRX, confirmam a formação de compósito para todas as composições produzidas, com a presença de três fases distintas com colorações diferentes (cinza escuro, cinza claro e branca) características das fases presentes nos compósitos, conforme veremos nas análises a seguir.

4.2.4.1 Análise da Influência do aumento do teor de La_2O_3 na microestrutura

Analisando a influência do aumento no teor de La_2O_3 na microestrutura dos compósitos (Figura 38), observa-se que a composição C3, contendo 5% de Al_2O_3 e 10% de La_2O_3 , apresentou grãos mais refinados em relação à composição C1 e composição C2, para o mesmo percentual de Al_2O_3 . Esse resultado indica que o La_2O_3 atuou como um refinador de grão, o que está de acordo com a literatura (Gomes, 2016).

Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 15000x. a) C1: $90\text{ZrO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$. b) C2: $88\text{ZrO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{La}_2\text{O}_3$. c) C3: $85\text{ZrO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$.



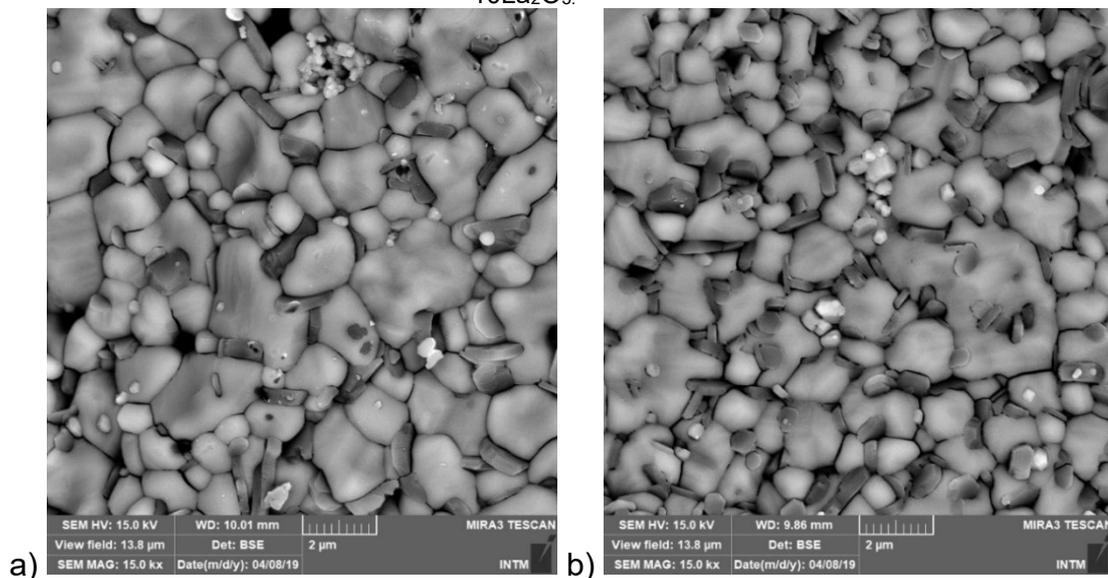


c)

Fonte: A autora (2021).

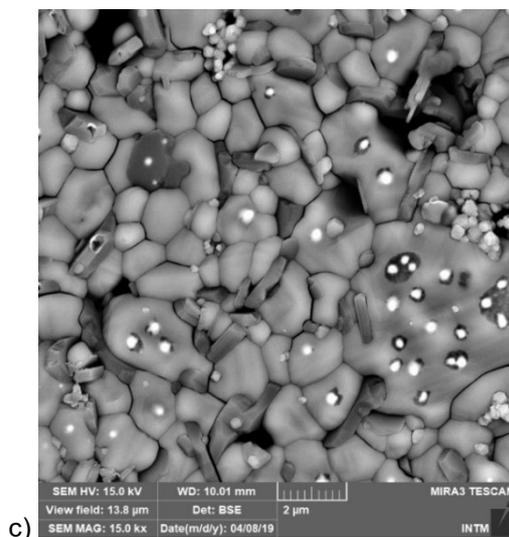
Na Figura 39 temos três micrografias das amostras correspondentes às amostras C4, C5 e C6, respectivamente, todas contendo 10% de Al_2O_3 . Para esse grupo de composições não conseguimos visualizar uma diminuição expressiva no tamanho de grão induzida pelo La_2O_3 . É possível verificar maiores regiões pontuais de coloração branca com o aumento do teor de La_2O_3 , evidenciando a presença do composto como fase dispersa, onde será confirmada posteriormente através de EDS.

Figura 39 - Micrografias obtidas por MEV dos compostos cerâmicos sinterizados. Aumento de 15000x. a) C4: $85\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$. b) C5: $83\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{La}_2\text{O}_3$. c) C6: $80\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$.



a)

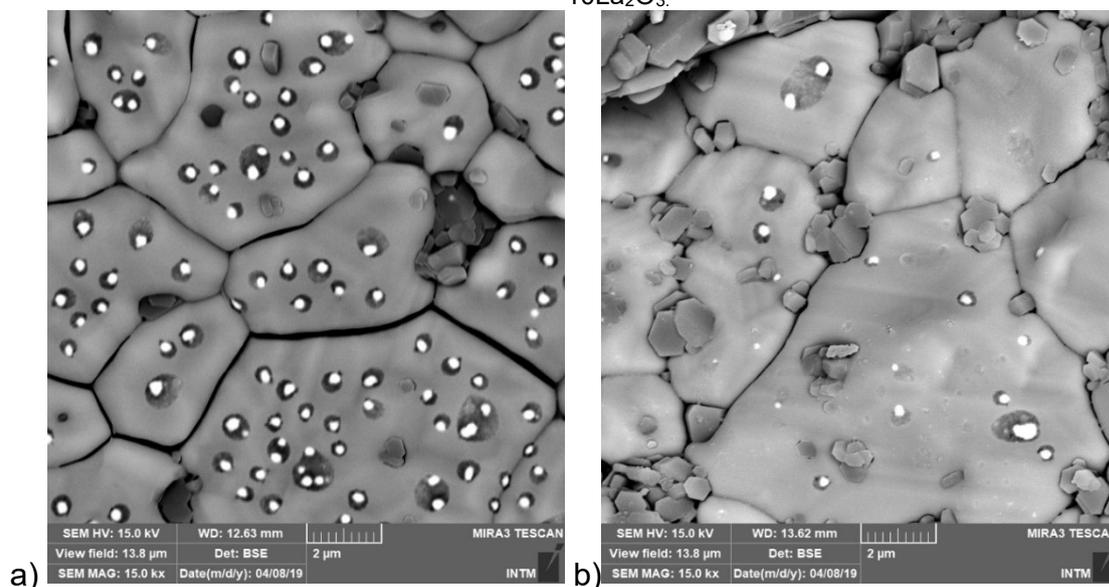
b)

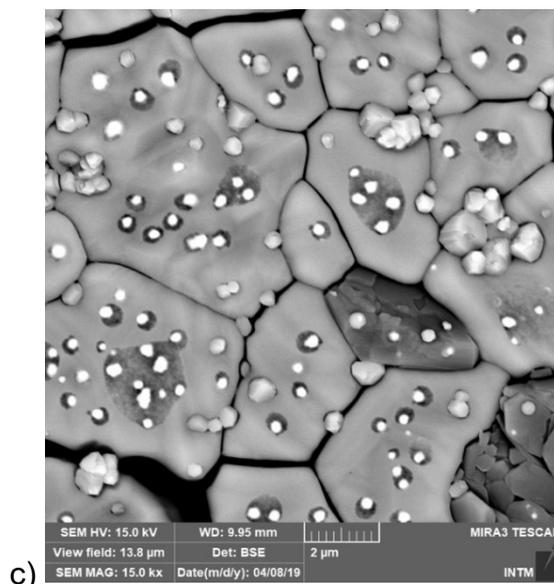


Fonte: A autora (2021).

As micrografias mostradas na Figura 40 correspondem às composições C7, C8 e C9, contendo 15% de Al_2O_3 . Todas as amostras analisadas nesse grupo apresentaram microestrutura com grãos grandes. O patamar mais elevado de La_2O_3 nas composições é evidenciado pela maior presença da fase dispersa de coloração branca. Na micrografia da composição C9 é nítida a presença de poros, que são defeitos esperados por serem intrínsecos ao processamento das cerâmicas, porém podem reduzir a tenacidade à fratura do material por serem concentradores de tensão.

Figura 40 - Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 15000x. a) C7: $80\text{ZrO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$. b) C8: $78\text{ZrO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{La}_2\text{O}_3$. c) C9: $75\text{ZrO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$.



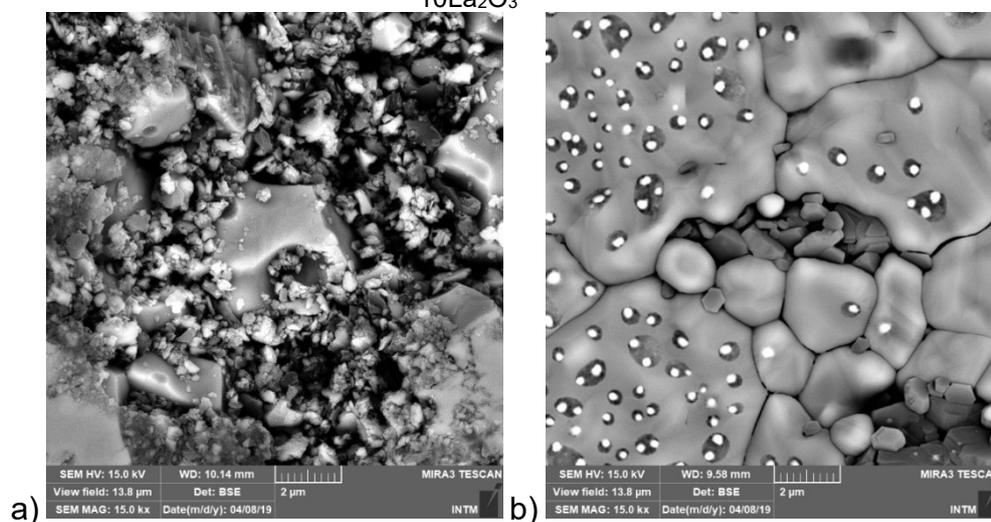


c)

Fonte: A autora (2021).

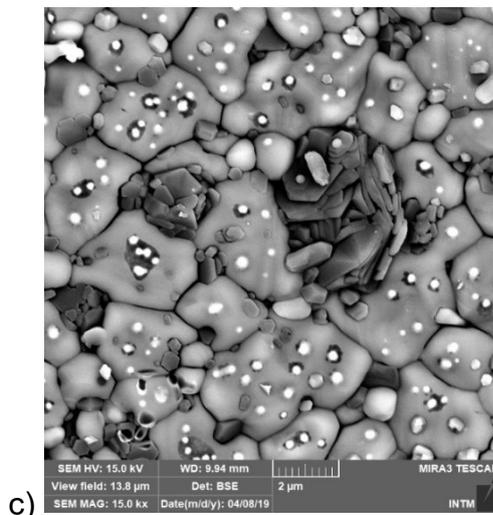
Analisando a microestrutura dos compósitos C10, C11 e C12, mostradas na Figura 41, contendo 20% de Al_2O_3 , verificamos que o compósito C10 não apresentou uma boa densificação por sinterização, com uma grande quantidade de material ainda particulado e quebradiço, com muita porosidade, cujos contornos de grão não puderam ser evidenciados pelo MEV. Comparando as micrografias dos compósitos C11 e C12, podemos conferir uma diminuição no tamanho de grão através do aumento de La_2O_3 , como constatado anteriormente para outro grupo em análise.

Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 15000x. a) C10: $75\text{ZrO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$. b) C11: $73\text{ZrO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{La}_2\text{O}_3$. c) C12: $70\text{ZrO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$



a)

b)



Fonte: A autora (2021).

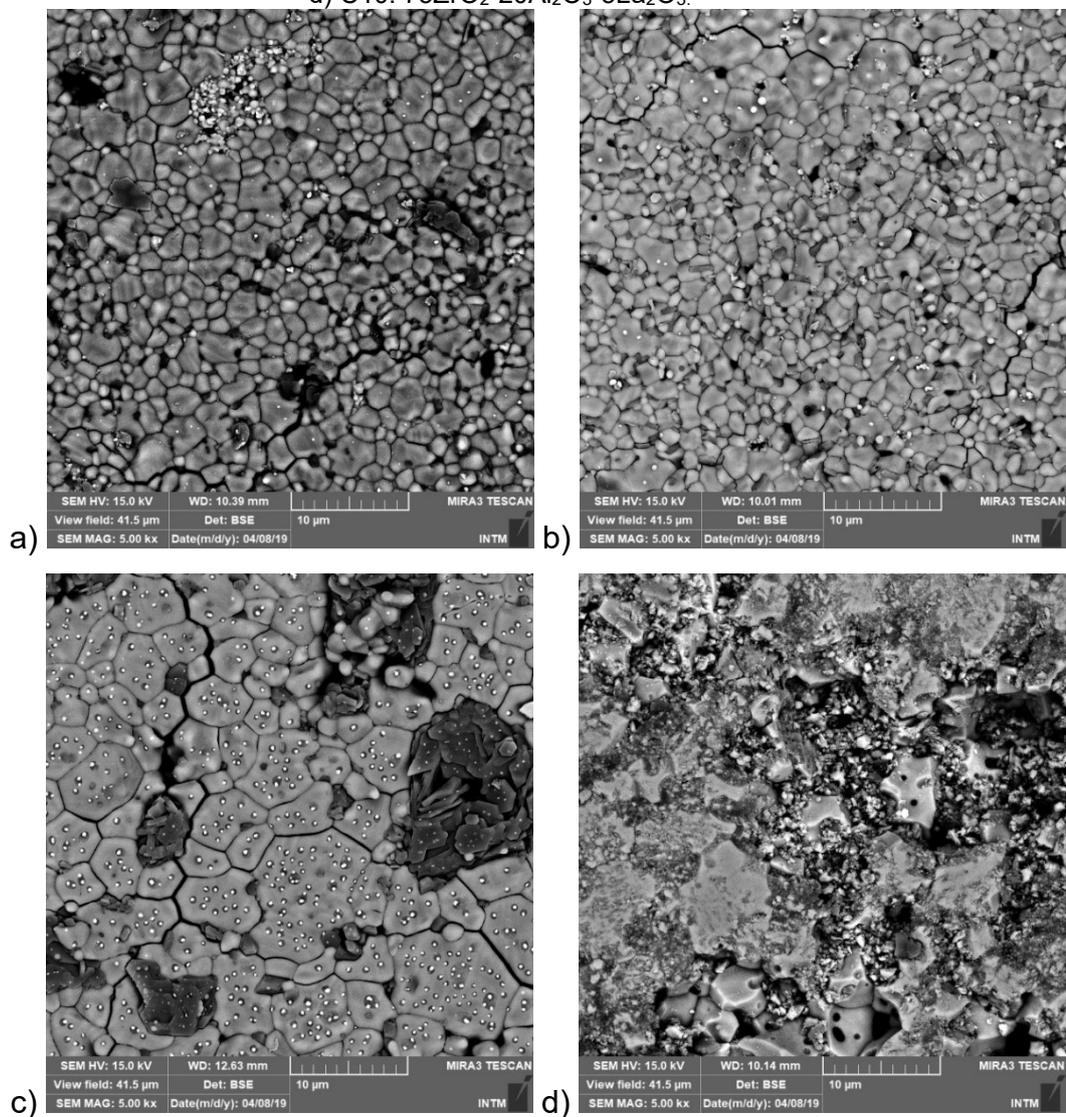
4.2.4.2 Análise da influência do aumento do teor de Al_2O_3 na microestrutura

A partir da Figura 42, Figura 43 e Figura 44 podemos avaliar se a adição de Al_2O_3 proporcionou mudanças na microestrutura dos compósitos caracterizados.

Na Figura 42 têm-se as micrografias para os compósitos C1, C4, C7 e C10, contendo 5% de La_2O_3 . Observamos que há uma tendência ao crescimento de grão à medida que aumentamos o teor de Al_2O_3 , e que este crescimento pode ser melhor evidenciado até um percentual de 15% em massa.

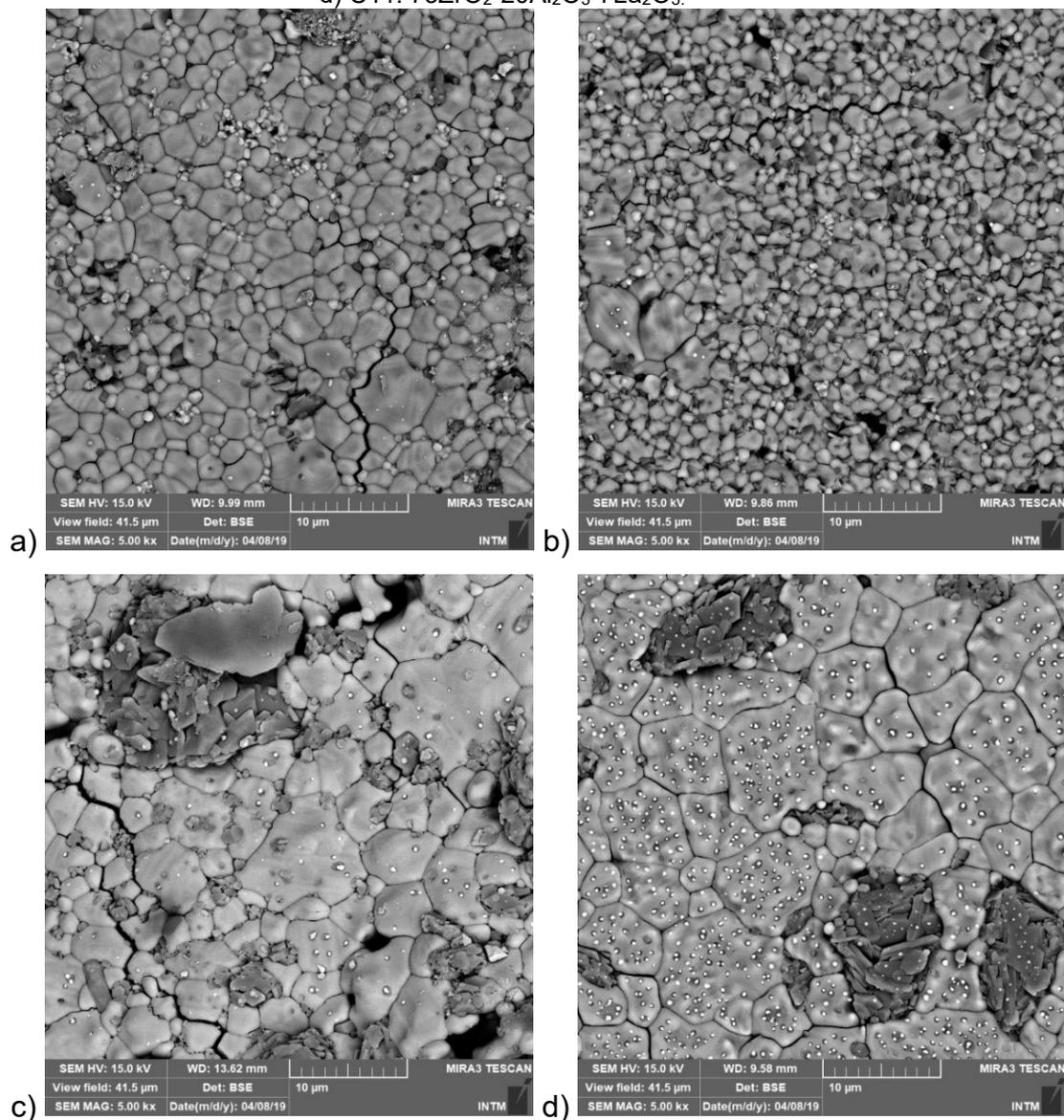
O mesmo resultado é observado para os grupos contendo 7% e 10% de La_2O_3 , respectivamente, que pode ser verificado nas Figura 43 e Figura 44.

Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV dos compostos cerâmicos sinterizados. Aumento de 5000x. a) C1: $90\text{ZrO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$. b) C4: $85\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$. c) C7: $80\text{ZrO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$. d) C10: $75\text{ZrO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$.



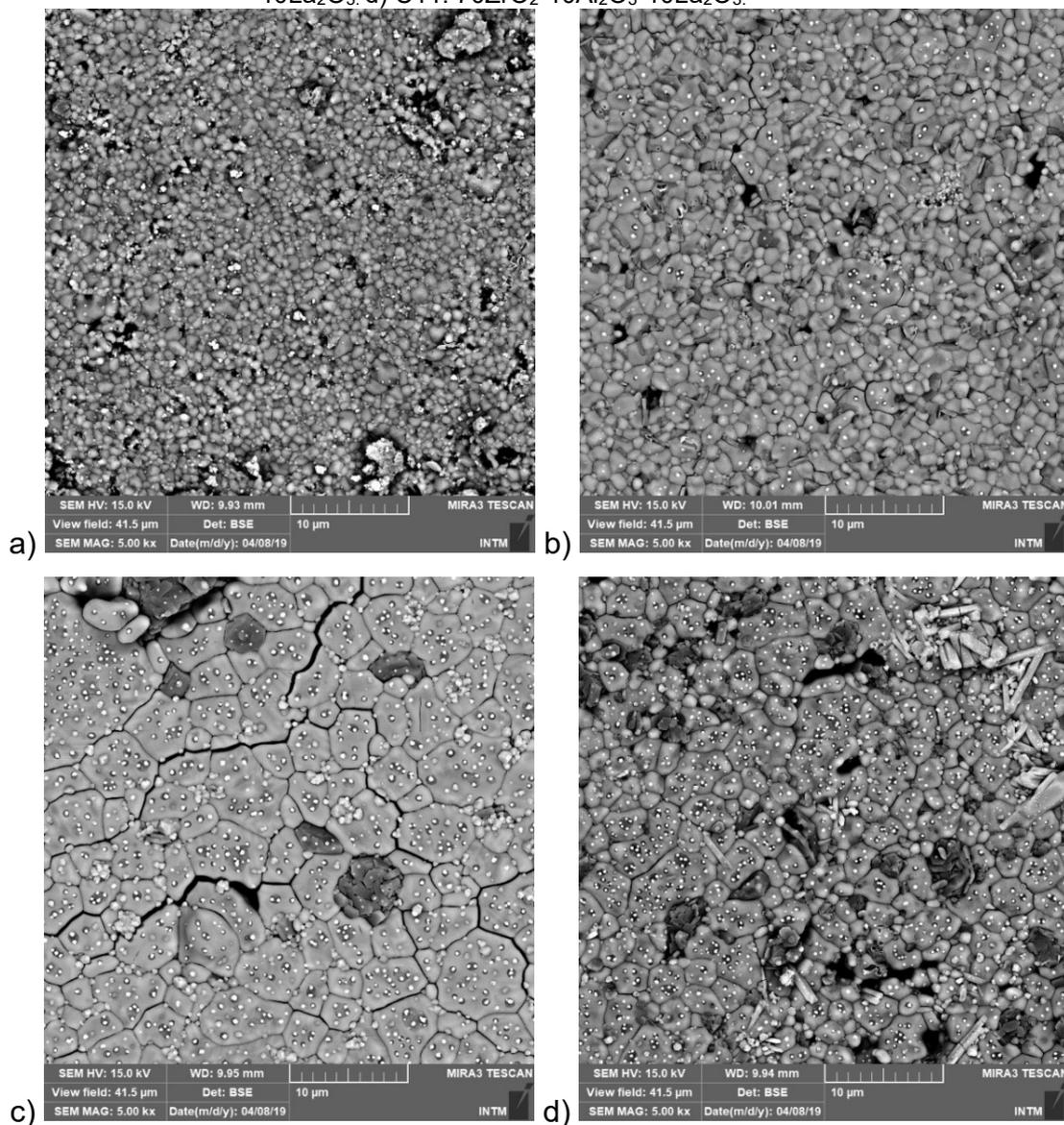
Fonte: A autora (2021).

Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV dos compostos cerâmicos sinterizados. Aumento de 5000x. a) C2: $88\text{ZrO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{La}_2\text{O}_3$. b) C5: $83\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{La}_2\text{O}_3$. c) C8: $78\text{ZrO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{La}_2\text{O}_3$. d) C11: $73\text{ZrO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{La}_2\text{O}_3$.



Fonte: A autora (2021).

Figura 44 - Micrografias obtidas por MEV dos compósitos cerâmicos sinterizados. Aumento de 5000x. a) C3: $85\text{ZrO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$. b) C6: $80\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$. c) C9: $75\text{ZrO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$. d) C11: $70\text{ZrO}_2\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$.



Fonte: A autora (2021).

4.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

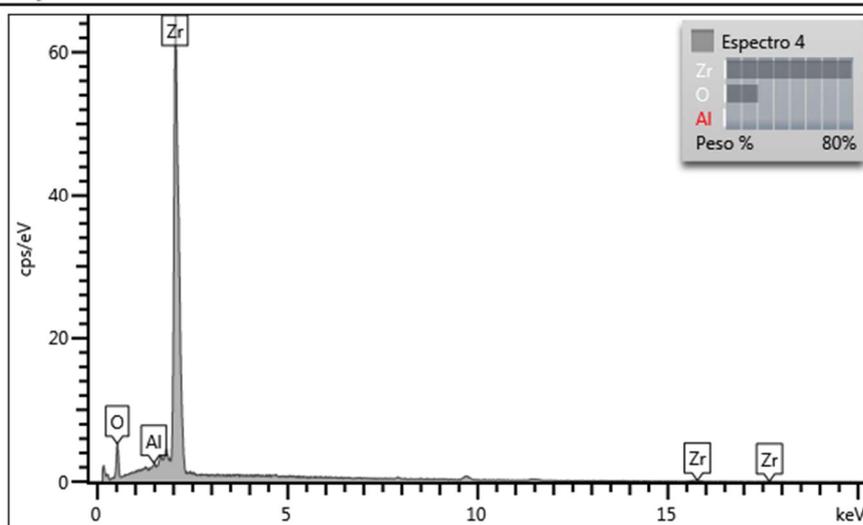
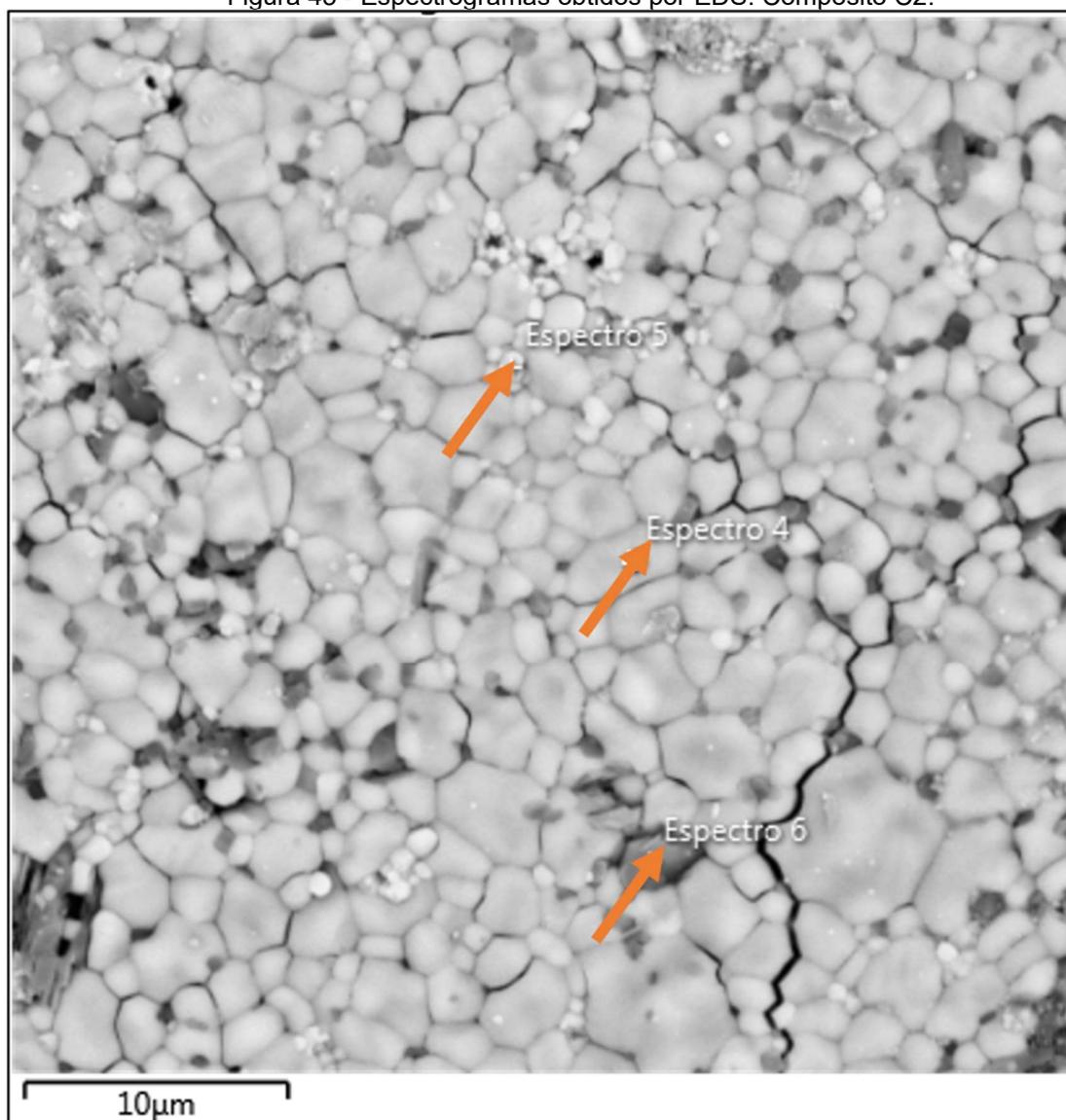
A microanálise química dos compósitos cerâmicos foi realizada por EDS. Como observado na MEV, todas as composições apresentam três fases distintas, comuns a todos os compósitos, compostas por cada óxido precursor. Dessa forma, as análises

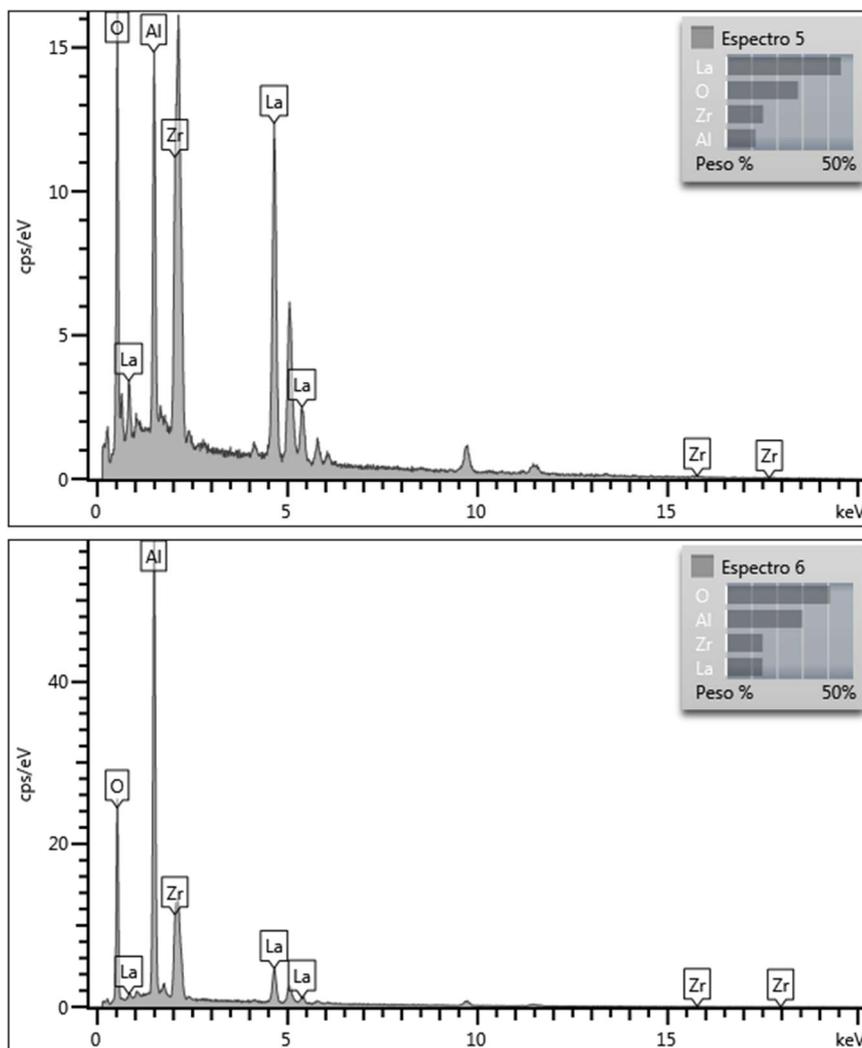
por EDS foram realizadas a fim de verificar os elementos químicos presentes em cada uma dessas fases.

Na Figura 45 temos os espectros de EDS referentes à composição C2, mostrando que os compósitos têm a mesma base elementar: zircônio (Zr), alumínio (Al), lantânio (La) e oxigênio (O), indicando que não houve a contaminação de outros elementos durante o processamento. Esta característica foi observada durante a análise de todas as composições.

Os espectros de EDS obtidos nas regiões observadas na Figura 45 indicam grande quantidade de Zr na região de coloração cinza claro (Espectro 4), seguido de uma quantidade razoável de Al na região de coloração cinza escuro (Espectro 6) e picos mais elevados de La na região de coloração branca (Espectro 5), confirmando a predominância desses elementos nessas fases. Os mesmos também confirmam: o ZrO_2 como fase matricial, o Al_2O_3 e o La_2O_3 como fase dispersa.

Figura 45 - Espectrogramas obtidos por EDS. Compósito C2.





Fonte: A autora (2021).

4.2.6 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers tiveram o objetivo de avaliar a influência da variação do teor de Al_2O_3 e La_2O_3 no perfil de microdureza das composições estudadas e relacioná-los com as microestruturas obtidas.

A microdureza média das amostras caracterizadas e seu respectivo desvio padrão pode ser vistos na Tabela 5. Os valores de dureza variaram em uma faixa de 300 a 423 HV, sendo a amostra C9, com 15% de Al_2O_3 e 10% de La_2O_3 a mais dura dentre elas, e a amostra C10, com 20% de Al_2O_3 e 5% de La_2O_3 a de menor dureza.

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

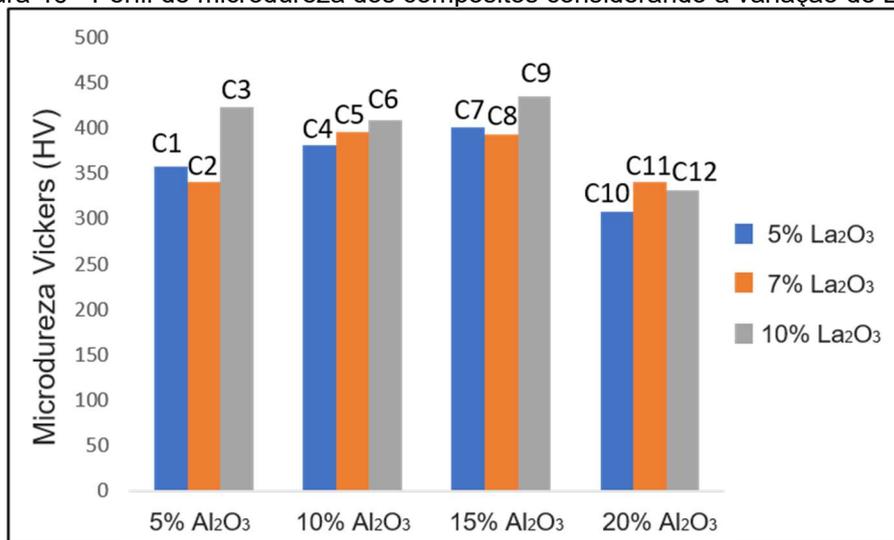
	Amostra	Microdureza Média (HV)	Desvio Padrão (S_d)
C1	90ZrO ₂ -5Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	357,66	33,47
C2	88ZrO ₂ -5Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	340,96	48,61
C3	85ZrO ₂ -5Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	423,02	72,41
C4	85ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	380,81	30,83
C5	83ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	395,57	44,09
C6	80ZrO ₂ -10Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	408,93	47,51
C7	80ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	400,66	34,67
C8	78ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	393,57	48,82
C9	75ZrO ₂ -15Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	435,06	29,97
C10	75ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -5La ₂ O ₃	307,82	42,99
C11	73ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -7La ₂ O ₃	340,72	36,30
C12	70ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -10La ₂ O ₃	331,63	53,63

O gráfico de barras da Figura 46 está baseado nos valores de microdureza média das amostras e demonstra o perfil de microdureza dos compósitos. Os mesmos foram divididos em quatro grupos de acordo com o teor de Al₂O₃ que cada um possui. Dessa forma é possível avaliar qual material apresentou maior dureza de acordo com a variação do percentual do aditivo (La₂O₃). A princípio podemos verificar que as amostras C3 e C9, ambas contendo maior teor de lantânio, possuem os maiores valores de dureza, acima de 400 HV. A dureza elevada da amostra C3 é acompanhada de uma microestrutura com grãos menores e mais refinados, enquanto que a alta dureza da amostra C9 é associada com uma alta densidade (4,95 g/cm³) e um menor tamanho médio de partícula (3,44 μm).

Se compararmos as amostras com mesmo teor de La₂O₃ para diferentes teores de alumina (Figura 47) notamos um pequeno aumento na dureza à medida que aumentamos o teor de alumina, porém esse aumento só vai até o percentual de 15% de Al₂O₃ em massa. No patamar de 20% de Al₂O₃ a microdureza sofreu uma queda

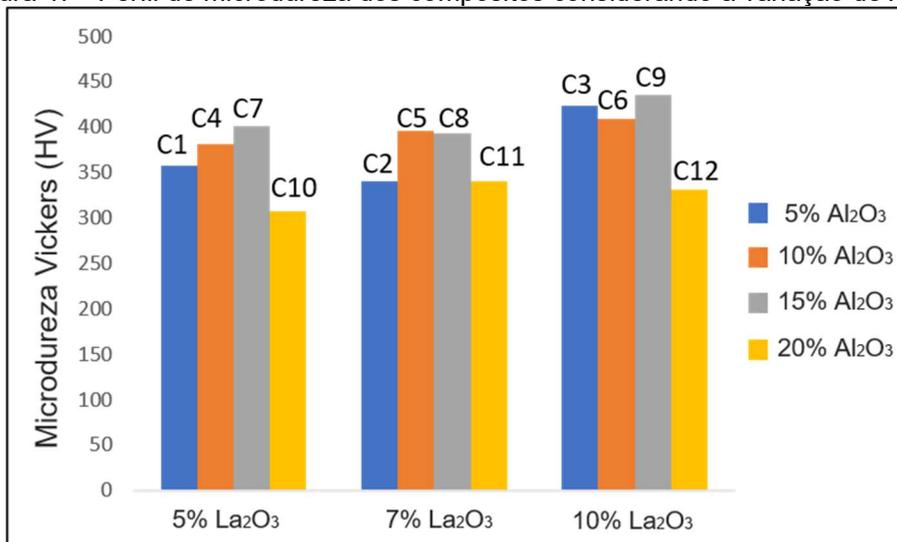
para todos os percentuais de La_2O_3 . Resultado semelhante foi obtido por Gomes (2016), ao trabalhar com compósitos à base de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$.

Figura 46 - Perfil de microdureza dos compósitos considerando a variação de La_2O_3 .



Fonte: A autora (2021).

Figura 47 - Perfil de microdureza dos compósitos considerando a variação de Al_2O_3 .



Fonte: A autora (2021).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos $ZrO_2-Al_2O_3-La_2O_3$ por processo termomecânico. Após a sinterização, a estrutura cristalina dos compósitos foi caracterizada por difração de raios X que mostrou a formação de três fases correspondentes aos óxidos precursores.

Os difratogramas das composições estudadas mostraram que a temperatura de sinterização utilizada ($1385^\circ C$) foi suficiente para promover a transformação de fase da zircônia de monoclinica para tetragonal, as duas fases coexistindo após o resfriamento à temperatura ambiente.

A análise de tamanho de partículas mostrou que houve a redução dos particulados através do processo de moagem em moinho de bolas.

O ensaio de densidade relativa experimental feito pelo método de Arquimedes mostrou que as composições apresentaram valores de densidade relativa em torno de 4 a 5 g/cm^3 , correspondentes aos valores médios dos óxidos precursores.

A microscopia óptica dos compósitos revelou uma microestrutura com uma superfície com boa homogeneidade, e alguns defeitos como a formação de poros, inerentes aos cerâmicos.

As micrografias obtidas por MEV, aliadas à análise de DRX confirmaram a formação de compósito para todas as composições produzidas, com a presença de três diferentes fases e colorações.

A composição C3, contendo 5% de Al_2O_3 e 10% de La_2O_3 , apresentou grãos mais refinados em relação às composições C1 e C2, para o mesmo percentual de Al_2O_3 , indicando que o La_2O_3 atuou como um refinador de grão.

O grupo de compósitos com 10% de Al_2O_3 não apresentou refinamento e diminuição de grão induzidos pelo La_2O_3 , uma vez que o Al_2O_3 atuou como agente facilitador de crescimento de grão em amostras com até 15% de alumina.

A amostra C10, com maior percentual de Al_2O_3 (20%) e menor percentual de La_2O_3 (5%) não apresentou resultado satisfatório em relação à sinterização, com características porosa e frágil.

O ensaio de EDS mostrou a presença apenas dos elementos Zr, Al, La e O, sem a presença de contaminantes e validou a formação de três fases, uma matricial composta pelo ZrO_2 e duas dispersas, compostas pelo Al_2O_3 e pelo La_2O_3 , com colorações cinza claro, cinza escuro e branca, respectivamente.

A microdureza média dos compósitos foi aumentada com o aumento do teor de La_2O_3 , seguido do aumento de Al_2O_3 até um teor de 15% na composição.

Com base nas técnicas de ensaio empregadas, a partir dos resultados foi possível concluir que o compósito C9, com 15% de Al_2O_3 e 10% de La_2O_3 , apresentou maior densidade, menor tamanho médio de partículas e dureza mais elevada que os outros compósitos, em torno de 435 HV. Esses aspectos o tornam um potencial candidato para aplicação como revestimento de barreira térmica nos bocais de exaustão de turbinas aeroespaciais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pretende-se dar seguimento a esse projeto aplicando os revestimentos em substrato metálico composto por superliga de níquel por meio de aspersão térmica, e posteriormente realizar ensaios termomecânicos nas amostras revestidas simulando condições reais de operação, a fim de avaliar o seu comportamento frente aos ensaios de flexão, resistência à compressão e tenacidade à fratura.

Considerando os resultados obtidos, sugere-se realizar a sinterização desses compósitos em temperaturas mais elevadas, a fim de promover a formação de outras fases da zircônia e verificar a ação do lantânio na estabilização das mesmas.

REFERÊNCIAS

ALBERO, J. L. A operação de prensagem: considerações técnicas e a sua aplicação industrial, Parte V: Descrição da etapa de prensagem. Cerâmica Industrial, v. 6, n. 3, Maio/Junho 2001.

Alhama, F., Campo, A., 2003, "Network simulation of the rapid temperature changes in the composite nozzle wall of an experimental rocket engine during a ground firing test", Applied Thermal Engineering 23, pp. 37-47.

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

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. Engenharia dos Materiais, volume II. Rio de Janeiro.:Elsevier, 2007.

ASKELAND & PHULE, P.P. Ciência e Engenharia dos Materiais. São Paulo: Cengage Learning, 2013. 594p.

BARSOUM, G. R. Active materials and adaptive structures. Smart Materials and Structures, v. 6, USA, 1997.

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

BERTOLDO Jr., J., 2011, "Estudo sobre corpos-de-prova da liga de cobre UNS18200 revestidos pelo processo de aspersão térmica a plasma", Dissertação de mestrado, ITA, São José dos Campos, SP-Brasil.

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

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

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

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7ed. São Paulo: LTC, 2002. 705 p.

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

CÉSAR, J; PAOLI, M. A. D.; ANDRADE, J. C. D. A. Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. 2004. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2004/07/17/a-determinacao-da-densidade-de-solidos-e-liquidos/>> Acesso em 10 de julho de 2018.

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

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

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

DANIEL, I. M.; ISHAI, O. Engineering mechanics of composite materials. New York: Oxford University Press, 1994.

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

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

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

DIEESE CNM/CUT. Setor aeroespacial. Disponível em <http://www.cnmcut.org.br/sgc_data/conteúdo/%7B7310E42F-3522-4045-B22C-0093ACABE947%7D_aeroespacial_final.pdf/>. Acesso em 27/06/18.

DOMINGUES, R. O. Estudo de estabilidade da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ em petróleo cru e produção de substrato para fabricação de sensores de temperatura para poços de petróleo. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

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

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

FERREIRA, Y. C. Caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de Nb₂O₅ para aplicações espaciais. São José dos Campos: INPE, 2010. 42 p. (Relatório científico).

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

GERMER, E. M. Avaliação do efeito da geometria da seção convergente em tubeiras de motor-foguete, 2014, 207 f. Dissertação (Doutorado em engenharia mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

GLEESON, B., Thermal Barrier Coatings for Aeroengine Applications, Journal of Propulsion and Power, v. 22, no. 2, pp. 376-382, 2006.

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

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. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

HÁ, P. S.; YOUN, H. J.; JUNG, H. C. J. Colloid Inter. Sci. 223 (2000) 16-20.

HAUSNER, H. H. Powder Characteristics and their Effect on Powder Processing, Powder Technol v. 30, p. 3-8, 1981.

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

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

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

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

JEOL Ltd., Scanning Electron Microscope A to Z – Basic Knowledge for Using the SEM, Copyright, JEOL Ltd. 2009.

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

JORDÃO, F. Como funciona um motor com turbina a gás de um avião [infográfico]. Tecmundo, 2012. Disponível em: <https://www.tecmundo.com.br/aviao/33110-como-funciona-um-motor-com-turbina-a-gas-de-um-aviao-infografico-.htm>. Acessado em: 16/08/2021.

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

KHANNA, A., BHAT, D. G., “Nanocrystalline gamma alumina coatings by inverted cylindrical magnetron sputtering”, Surface and Coatings Technology, v. 201, n. 1-2, pp.168-173, set. 2006.

KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.781 p.

KIRK, O., 2003, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Vol. 4, pp. 596–622.

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

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

LARRUDÉ, D. R G. Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Física – PUCRio, 2011. Tese de Doutorado, 111 p.

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

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

LUCINDO, V. M. Produção e caracterização de compósitos de matriz cerâmica (CMC) baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina do setor aeroespacial. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

MARIA, D. A. EMT014 – Microscopia e Microanálise, 30 de julho de 2013. Disponível em: <<https://sites.google.com/a/unifei.net/emt/eds-introdu#TOC-O-Espectro-de-EDS/>> Acesso em 11 de julho de 2018.

MARICOCCHI, A., BARTZ, A., WORTMAN, D., 1995, "Thermal Barrier Coating Workshop", NASA Conference Publication 3312, 79.

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

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

MECHAM, M. Out of the Lab, Aviation Week & Space Tech. Mechanical energy conversion: Engines and requirements – Vol.II, Department of rocket engines, Bauman Moscow State Technical university, Russia, 2002.

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

MORAES, F. A. et al. Pigmento inorgânico nanoestruturado a base de Al_2O_3 dopado com cromo. Paraná. XX Congresso de Iniciação Científica. III Mostra Científica, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2011.

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

OLIVEIRA, F. S. Estudo de materiais para fabricação de bocais de motor foguete a propelente híbrido. 2013-06. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

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

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

PAPINI, C. J. *Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partícula*. Dissertação de Mestrado. IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

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

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

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

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

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

RAMOS, E. F. Análise do desempenho de um sistema de cogeração com uma microturbina a gás natural. 2017. 174f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

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

RAO, C. N., YOGANARASIMHAN, S. R., FALTH, P. A., Trans. Farad. Soc. 57 (1961) 504.

RAWLE, A. Basic Principles of Particle Size Analysis. Disponível em <<http://www.malvem.co.uk>>. Acesso em 17 de maio de 2015.

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

REIS, R. I., SHIMOTE, W. K., PARDINI, L. C. (2016). Deterioração nos materiais da tubeira de motor-teste em ensaio de queima estática. Revista da UNIFA. 29. 10.22480/rev.unifa.v29n1.407.

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

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

SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. *Quim. Nova*, v. 28, n. 4, p. 587-590, 2005.

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

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

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

SCHULZ, U., FRITSCHER, K., PETERS, M., 1996, "EB-PVD Y₂O₃ and CeO₂/Y₂O₃ stabilized zirconia thermal barrier coating – crystal habit and phase composition", *Surface and Coatings Technology* 82, pp. 259-269.

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

SILVA, D. Microscopia Eletrônica de Varredura, Notas de Aula. Unicamp. Disponível em: <http://www.ige.unicamp.br/site/aulas/186/MevAula1.pdf>. Acesso em: 11 de março de 2015.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

THYSSEN, V. V. Catalisadores de Ni suportado em La_2O_3 e SiO_2 aplicados na reação de reforma a vapor de glicerol. [Dissertação] São Carlos: Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2012.

TOLKIEN, J. R. R. O Senhor dos Anéis: A Sociedade do Anel. Tradução de Lenita Maria Rimoli Esteves e Almiro Pisetta. 4º Tiragem . SP: Editora Martins Fontes, 2002.

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

TST, 2011, "Thermal Barrier Coatings (TBC)", Thermal Spray Technologies, INC. 17 Jul. 2011<<http://www.tstcoatings.com>>.

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

WANG, Y. et al. Laser surface remelting of plasma sprayed nanostructured Al_2O_3 -13wt% TiO_2 coatings on titanium alloy. Applied Surface Science, v. 255, p. 8603-8610, 2009.

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

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

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

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

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

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

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