



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Engenharia

# Projeto e Desenvolvimento de Compósitos de Matriz Cerâmica para Aplicações em Aeronáutica

**André Dias Araújo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Aeronáutica**  
(ciclo de estudos integrado)

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva  
Orientador: Prof. Doutor Francisco Miguel Ribeiro Proença Brójo

**Covilhã, junho de 2018**



# 1 Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de uma forma ou de outra me ajudaram na realização deste trabalho. Em especial agradeço:

À Universidade da Beira Interior, ao Departamento de Ciências Aeroespaciais e ao Departamento de Engenharia Eletromecânica, por terem disponibilizado as instalações, equipamentos e materiais.

Ao Centre of Mechanical and Aerospace Science and Technologies (C-MAST - UBI) pela disponibilização dos meios laboratoriais e pelo apoio a serviços externos (C-MAST - UID/EMS/00151).

À Universidade do Minho, nomeadamente ao Dr. Pedro Costa, por se terem disponibilizado para a realização da caracterização elétrica.

Ao Centro de Ótica, nomeadamente à Dra. Ana Paula Gomes, pelas imagens de micrografia e ao Sr. Óscar Rato pela ajuda na preparação das amostras.

Ao Prof. Dr. Abílio Silva, com quem foi uma honra trabalhar. Obrigado pela orientação e ajuda na execução deste trabalho, pela disponibilidade em esclarecer todas as minhas dúvidas e na sempre preocupação em transmitir os seus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Francisco Brójo, agradeço o apoio e dedicação na passagem de conhecimento ao longo destes 5 anos.

Aos meus colegas de laboratório, em especial ao Dr. João Nunes Pereira, que se mostrou sempre disponível para esclarecer as minhas dúvidas e para me guiar nos procedimentos laboratoriais.

Aos meus colegas de curso, que durante estes 5 anos estiveram sempre presentes e dispostos a ajudar no que quer que fosse.

E por último, mas não menos importante, aos meus familiares, namorada e amigos por me terem sempre apoiado e incentivado desde o momento em que entraram na minha vida.

A todos estes, o meu muito **OBRIGADO!**



## 2 Resumo

Este trabalho enquadra-se na necessidade dos fabricantes de aeronaves em produzirem novos componentes, capazes de contribuir para a diminuição da emissão de gases poluentes e do consumo de combustível, melhorando a *performance* da aeronave. Sendo os compósitos de matriz cerâmica o principal sucessor das superligas de níquel utilizadas atualmente.

Com este trabalho pretendeu-se propor, desenvolver e caracterizar CMC's contendo na sua matriz zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ ). Selecionaram-se dois materiais de reforço, o óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), e analisou-se a influência da sua adição à matriz de zirconato de cálcio. Obtiveram-se materiais de 3 composições diferentes ( $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  e  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ ) após homogeneização e moagem das composições, prensagem unidirecional a frio e sinterização otimizada em atmosfera oxidante.

Os materiais foram caracterizados fisicamente (porosidade e densidade), mecanicamente (flexão em 3 pontos, compressão, dureza e tenacidade à fratura), microestruturalmente (microestrutura e superfície de fratura) e eletricamente (resistividade). Concluiu-se que tanto a adição do  $\text{MgO}$  como do  $\text{TiO}_2$  melhoram as propriedades mecânicas do zirconato de cálcio, sendo que a adição do  $\text{TiO}_2$  foi a mais significativa. Para a composição  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  obteve-se uma densidade teórica de 99%, sendo também aquela onde se obteve melhores valores de resistência mecânica (126 MPa para a resistência à flexão e 220 MPa para a resistência à compressão). Da observação microestrutural observou-se diferentes modos preferenciais de fratura - grãos de  $\text{MgO}$  têm fratura preferencial transgranular e os de  $\text{TiO}_2$  intergranular. Para a caracterização elétrica não foi possível obter os valores desejados, uma vez que as 3 composições apresentaram elevados valores de resistividade superficial em área.

## 3 Palavras-chave

Compósitos de matriz cerâmica (CMC); Cerâmica estrutural; Zirconato de cálcio; Óxido de magnésio; Dióxido de titânio.



## 4 Abstract

This work is in line with the need for aircraft manufacturers to produce new components, which can contribute to the reduction of the emission of pollutant gases and the consumption of fuel, improving the performance of the aircraft. Being the ceramic matrix composites the main successor of the nickel super alloys currently used.

With this work is intended to propose, develop and characterize CMC's containing calcium zirconate ( $\text{CaZrO}_3$ ) in its matrix. Two reinforcing materials, magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ) and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), were selected, and the influence of their addition on the calcium zirconate matrix was analyzed. Materials of 3 different compositions ( $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  and  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ ) were obtained after homogenization and milling of the compositions, cold unidirectional pressing and optimized sintering in an oxidizing atmosphere.

The materials were physically characterized (porosity and density), mechanically (3-point bending, compression, hardness and fracture toughness), microstructurally (microstructure and fracture surface) and also an electrical characterization (resistivity). It was concluded that both the addition of  $\text{MgO}$  and  $\text{TiO}_2$  improved the mechanical properties of calcium zirconate, with the addition of  $\text{TiO}_2$  being the most significant. For the composition  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ , a theoretical density of 99% was obtained, also it is the one where the best values of mechanical strength were obtained (126 MPa for the flexural strength and 220 MPa for the compressive strength). From the microstructural observation, different preferred modes of fracture were observed -  $\text{MgO}$  grains had preferential transgranular fracture and  $\text{TiO}_2$  intergranular. For the electrical characterization it was not possible to obtain the desired values, since the 3 compositions showed high values of surface resistivity in the area.

## 5 Keywords

Ceramic Matrix Composites (CMC); Structural ceramics; Calcium zirconate; Magnesium oxide; Titanium dioxide.



# 6 Índice

1	Agradecimentos .....	iii
2	Resumo .....	v
3	Palavras-chave .....	v
4	Abstract .....	vii
5	Keywords .....	vii
6	Índice .....	ix
7	Lista de Figuras .....	xi
8	Lista de Tabelas .....	xiii
9	Lista de Abreviaturas .....	xv
10	Lista de Símbolos .....	xvii
1	Introdução .....	1
1.1	Motivação .....	1
1.2	Descrição do problema .....	4
1.3	Objetivos .....	4
1.4	Organização do documento .....	5
2	Estado da arte .....	7
2.1	Contextualização histórica .....	7
2.2	Enquadramento teórico .....	9
2.2.1	Processo de sinterização .....	12
3	Procedimento experimental .....	13
3.1	Composição das matérias-primas .....	13
3.1.1	Zirconato de cálcio .....	13
3.1.2	Óxido de magnésio .....	16
3.1.3	Dióxido de titânio .....	18
3.2	Processo de fabrico .....	20
3.2.1	Processo de mistura/moagem .....	20
3.2.2	Processo de conformação .....	24
3.2.3	Processo de sinterização .....	27
3.3	Caracterização física .....	29
3.3.1	Volume exterior .....	30
3.3.2	Volume de poros abertos .....	30
3.3.3	Volume impermeável .....	30
3.3.4	Porosidade aparente .....	30
3.3.5	Absorção de água .....	31
3.3.6	Gravidade específica aparente .....	31
3.3.7	Densidade de corpo .....	31
3.4	Ensaio de caracterização mecânica .....	31

3.4.1	Ensaio de flexão .....	31
3.4.2	Ensaio de compressão .....	33
3.4.3	Indentação de Vickers .....	34
3.5	Caracterização elétrica .....	38
4	Resultados experimentais .....	41
4.1	Distribuição de Partículas.....	41
4.2	Caracterização física .....	42
4.3	Ensaio de flexão .....	44
4.4	Ensaio de compressão .....	46
4.5	Indentação de Vickers .....	47
4.6	Microestrutura .....	49
4.7	Caracterização elétrica .....	50
5	Discussão de resultados .....	51
5.1	Processo de homogeneização e moagem.....	51
5.2	Caracterização física .....	52
5.3	Ensaio de flexão .....	53
5.4	Ensaio de compressão .....	54
5.5	Indentação de Vickers .....	55
5.6	Microestrutura .....	55
5.7	Caracterização elétrica .....	56
6	Considerações Finais .....	57
6.1	Conclusões.....	57
6.2	Propostas de trabalho futuro.....	58
	Referências .....	59

# 7 Lista de Figuras

Figura 1.1 - Previsão do número de passageiros para o ano 2036 dependendo da política. Adaptado de [1].	1
Figura 1.2 - Medidas a adotar de forma a cumprir com o estipulado pelo programa CORSIA. Adaptado de [3].	2
Figura 1.3 - Temperaturas máximas de serviço dos polímeros, metais e cerâmicas. Adaptado de [5].	3
Figura 2.1 - Misturador de caudais feito em CMC, pertencente ao motor Passport da General Eletrics [14].	8
Figura 2.2 - Tipos de compósitos baseados no reforço, adaptado de [5].	9
Figura 2.3 - Linha temporal das aplicações cerâmicas [17].	11
Figura 2.4 - Imagem ilustrativa do processo de coalescência de grãos [22].	12
Figura 3.1 - Diagrama de fases de $ZrO_2 - CaO$ [29].	14
Figura 3.2 - Distribuição de partículas do zirconato de cálcio comercial.	15
Figura 3.3 - Espectrograma por fluorescência do zirconato de cálcio.	15
Figura 3.4 - Distribuição de partículas do óxido de magnésio comercial.	17
Figura 3.5 - Espectrograma por fluorescência de raios-x do óxido de magnésio.	18
Figura 3.6 - Distribuição de partículas do dióxido de titânio comercial.	19
Figura 3.7 - Espectrograma por difração de raios-x do dióxido de titânio.	20
Figura 3.8 - Diagrama de fases $ZrO_2+CaO+MgO$ [29], com a respetiva indicação da composição utilizada.	21
Figura 3.9 - Distribuição de Partículas de $CaZrO_3+MgO$ e de $CaZrO_3$ após as 2 horas de mistura.	23
Figura 3.10 - Preparação do método sol-gel.	24
Figura 3.11 - Resultado final obtido através do método Sol-Gel.	26
Figura 3.12 - Processo de prensagem.	27
Figura 3.13 - Provetes obtidos após desmoldagem.	27
Figura 3.14 - Evolução da temperatura ao longo do processo de sinterização.	28
Figura 3.15 - Redução de massa percentual durante o processo de sinterização.	28
Figura 3.16 - Redução de volume percentual durante o processo de sinterização.	29
Figura 3.17 - Imagem figurativa do ensaio à flexão de 3 pontos, adaptado de [38].	32
Figura 3.18 - Gráfico Tensão versus Deformação para a obtenção do Módulo de Young [39].	33
Figura 3.19 - Imagem ilustrativa do ensaio à compressão[41].	34
Figura 3.20 - Exemplos de indentações válidas e inválidas, adaptado de [42].	35
Figura 3.21 - Exemplo da medição do comprimento das diagonais na Indentação de Vickers.	35
Figura 3.22 - Imagem obtida através de SEM e respetiva marcação das diagonais.	37
Figura 3.23 - Obtenção do comprimento das fendas através das imagens SEM.	38
Figura 3.24 - Preparação dos provetes para a caracterização elétrica, adaptado de [48].	39
Figura 4.1 - Distribuição de Partículas de $CaZrO_3+MgO$ antes e após as 2 horas de mistura.	41

Figura 4.2 - Distribuição de Partículas de $\text{CaZrO}_3$ antes e após as 2 horas de mistura. ....	42
Figura 4.3 - Distribuição de partículas de $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ antes e após as 2 horas de mistura. ....	42
Figura 4.4 - Curvas Tensão versus Taxa de deformação típicas dos ensaios à flexão. ....	44
Figura 4.5 - Exemplo do gráfico utilizado para cálculo do Módulo de Young. ....	45
Figura 4.6 - Curvas Tensão versus Deformação típicas, obtidas durante os ensaios à compressão. ....	46
Figura 4.7 - Valores de dureza obtidos em GPa. ....	47
Figura 4.8 - Valores da tenacidade à fratura em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . ....	48
Figura 4.9 - Imagem da microestrutura da composição $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ com ampliação de 50x (A) e de 1000x (B). ....	49
Figura 4.10 - Imagem da microestrutura da composição $\text{CaZrO}_3$ com ampliação de 50x (A) e de 1000x (B). ....	49
Figura 4.11 - Imagem da microestrutura da composição $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ com ampliação de 50x (A) e de 1000x (B). ....	49
Figura 5.1 - Imagem microscópica da composição de $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ com uma ampliação de 2500x. ....	51
Figura 5.2 - Imagem microscópica da composição de $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ com uma ampliação de 2500x. ....	52
Figura 5.3 - Imagem microscópica da composição de $\text{CaZrO}_3$ com uma ampliação de 2500x. .	53

# 8 Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Resumo da poupança de combustível estimada. ....	4
Tabela 2.1 - Propriedades dos diferentes tipos de matriz[13].....	9
Tabela 2.2 - Esforço máximo e localização do mesmo para alguns componentes de um motor a operar com um temperatura de entrada na turbina >1500°C [14]. ....	10
Tabela 2.3 - Propriedades de alguns materiais cerâmicos [5]. ....	11
Tabela 3.1 - Composição química do zirconato de cálcio, em percentagem mássica, fornecida pelo fabricante Alfa Aeser. ....	14
Tabela 3.2 - Composição química do óxido de magnésio, fornecida pelo fabricante Alfa Aeser. ....	16
Tabela 3.3 - Composição química do dióxido de titânio, fornecida pelo fabricante Fischer Chemical. ....	19
Tabela 3.4 - Tabela resumo da distribuição do tamanho das partículas para as matérias-primas utilizadas. ....	20
Tabela 3.5 - Massa molar de cada elemento da mistura de Zirconato de Cálcio com Óxido de Magnésio.....	21
Tabela 3.6 - Resumo da quantidade de cada componente presente em cada mistura. ....	22
Tabela 3.7 - Resumo do tamanho final das partículas para cada uma das misturas. ....	23
Tabela 3.8 - Tabela resumo da preparação. ....	25
Tabela 4.1 - Tabela resumo da média das propriedades das amostras. ....	43
Tabela 4.2 - Valores obtidos no ensaio de flexão. ....	45
Tabela 4.3 - Valores obtidos no ensaio de compressão. ....	46
Tabela 4.4 - Tabela resumo das propriedades mecânicas de cada composição. ....	48
Tabela 4.5 - Valores de resistividade superficial obtidos.....	50



## 9 Lista de Abreviaturas

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
BaO	Óxido de bário
Ca	Cálcio
$\text{CaCO}_3$	Calcite
CaO	Óxido de cálcio
$\text{CaZrO}_3$	Zirconato de cálcio
CORSIA	Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation
CZ	Zirconia cúbica
F2	Composição de 0.25 mol% de CaO no diagrama de fases $\text{ZrO}_2$ -CaO
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro
$\text{FeTiO}_3$	Ilmenite
IATA	International Air Transport Association
ICAO	International Civil Aviation Organization
LEAP	Leading Edge Aviation Propulsion
Mg	Magnésio
$\text{Mg(OH)}_2$	Brucite
MgO	Óxido de magnésio
NACA	National Advisory Committee for Aeronautics
NASA	National Aeronautics and Space Administration
SiC	Carboneto de silício
Zr	Zircônio
$\text{ZrO}_2$	Dióxido de zircônio (zirconia)



# 10 Lista de Símbolos

A	Absorção de água [%]
a, b, c	Arestas da estrutura cristalina [nm]
$A_{m\acute{e}dia}$	Média da área superior e inferior do provete [mm <sup>2</sup> ]
B	Densidade de corpo [g/cm <sup>3</sup> ]
D	Massa a seco [g]
d	Espessura do provete [mm]
$D_e$	Largura dos elétrodos [cm]
$d_{m\acute{e}dio}$	Média do comprimento das duas diagonais da indentação [mm]
$E$	Módulo de elasticidade (módulo de <i>Young</i> ) [GPa]
F	Força [N]
$K_I$	Tenacidade à fratura [MPa*m <sup>1/2</sup> ]
L	Distância entre apoios [mm]
l	Largura do provete [mm]
$L_e$	Distância entre elétrodos [cm]
M	Massa molar [g/mol]
m	Massa [g]
n	Número de moles
O	Oxigénio
P	Porosidade aparente [%]
P	Força [N]
$P_F$	Força aplicada na indentação [kgf]
S	Massa suspensa [g]
s	Deflexão no centro do provete [mm]
$S_C$	Tensão ou resistência à compressão [MPa]
$S_F$	Tensão ou resistência à flexão ( <i>Flexural Strength</i> ) [MPa]
T	Gravidade específica aparente
V	Volume exterior [cm <sup>3</sup> ]
W	Massa saturada [g]
wt	Percentagem em massa [%]
$\epsilon$	Taxa de deformação
$\rho$	Densidade aparente [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	Resistividade superficial [ $\Omega$ /sq]
$\sigma_{max}$	Tensão máxima [MPa]



# 1 Introdução

Neste capítulo é descrita a motivação do trabalho a realizar, o seu enquadramento no curso de Engenharia Aeronáutica, assim como uma visão geral da organização do documento.

## 1.1 Motivação

Sem a indústria aeronáutica não seria possível falar-se no conceito de globalização numa perspetiva real, uma vez que a sua aplicabilidade não seria prática. É esta indústria que permite o transporte de pessoas e mercadorias de um ponto para outro do globo, de uma forma célere e económica, quando comparado com outros meios de transporte. A cada dia que passa, o número de pessoas e empresas que recorrem a companhias aéreas para transporte de passageiros e mercadorias aumenta significativamente. Segundo a *IATA, International Air Transport Association*, no ano 2036 é previsto que o número de passageiros a utilizar este meio de transporte seja aproximadamente o dobro do número de passageiros de 2017 [1], isto caso as políticas de transporte aéreo se mantenham constantes. No caso de o mercado se tornar mais liberal, este número tornar-se-á muito superior, como se ilustra na Figura 1.1.

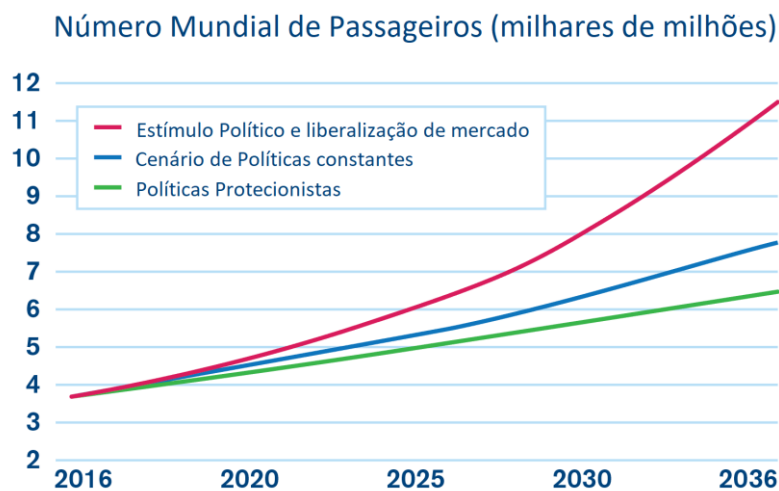


Figura 1.1 - Previsão do número de passageiros para o ano 2036 dependendo da política. Adaptado de [1].

Numa altura em que se fala constantemente de aquecimento global, e vendo a indústria aeronáutica e os seus movimentos aumentarem significativamente todos os anos, as entidades reguladoras têm vindo a impor maiores restrições quanto à emissão de gases poluentes emitidos para a atmosfera pelas aeronaves. A *ICAO, International Civil Aviation Organization*, está atualmente a desenvolver o programa *CORSIA [2], Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation*, que irá entrar em vigor no ano 2021, numa primeira fase em países voluntários, e que tem como objetivo limitar as emissões de CO<sub>2</sub> pelos níveis de emissão de 2020, Figura 1.2.

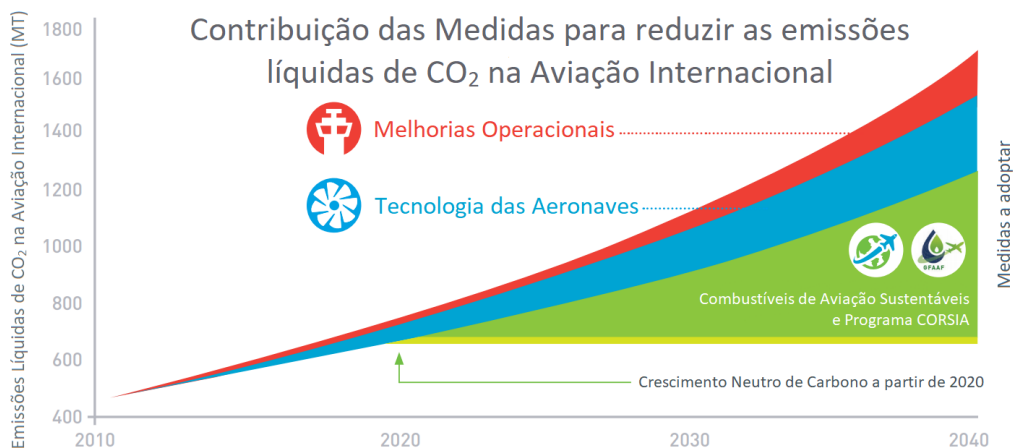


Figura 1.2 - Medidas a adotar de forma a cumprir com o estipulado pelo programa CORSIA. Adaptado de [3].

Assim, os fabricantes de aeronaves depararam-se com um novo desafio, diminuir as emissões de gases poluentes, o consumo de combustível e o peso, aumentando, no entanto, a eficiência da aeronave. Tal só será possível se a gama de temperaturas e pressões a que os motores operam aumentarem.

Sendo que a maior parte dos materiais utilizados na fabricação de aeronaves já se encontra no limite máximo de temperatura de operação[4], torna-se necessária uma aposta na exploração e desenvolvimento de novos materiais, capazes de operarem a temperaturas mais elevadas, tornando assim as novas aeronaves mais seguras e sobretudo mais eficientes. É neste campo de novos materiais que entram os *CMC's* - "*Ceramic Matrix Composite*".

Os materiais cerâmicos são conhecidos pela sua capacidade de suportar altas temperaturas, assim como de operar em ambientes quimicamente agressivos. Têm um elevado nível de dureza e boa resistência ao desgaste abrasivo. A sua principal desvantagem é a inexistência de um regime plástico, que faz com que este material se torne frágil e tenha uma baixa resistência ao dano. De modo a ultrapassar estas debilidades, foram introduzidos materiais de reforço, criando assim um compósito. Desta forma, promove-se um material com excelentes propriedades, mas que são incomuns para as cerâmicas, nomeadamente:

- Elevada tenacidade;
- Baixo módulo de *Young*;
- Elevada estabilidade térmica;
- Baixa densidade;

Estas características tornam os CMC's no material de eleição para os motores de última geração, substituindo nestes as superligas de níquel utilizadas atualmente. Desta forma, consegue-se operar a uma gama de temperaturas superiores, Figura 1.3, cumprindo assim com os requisitos impostos pelos fabricantes, entidades reguladores e operadores, obtendo-se um motor mais eficiente e menos poluidor. Por exemplo, encontram-se aplicações para cerâmicas baseadas em alumina ( $Al_2O_3$ ) a operar a  $1500^{\circ}C$ , sendo este valor cerca de  $500^{\circ}C$  superior ao limite metalúrgico de uma superliga metálica.

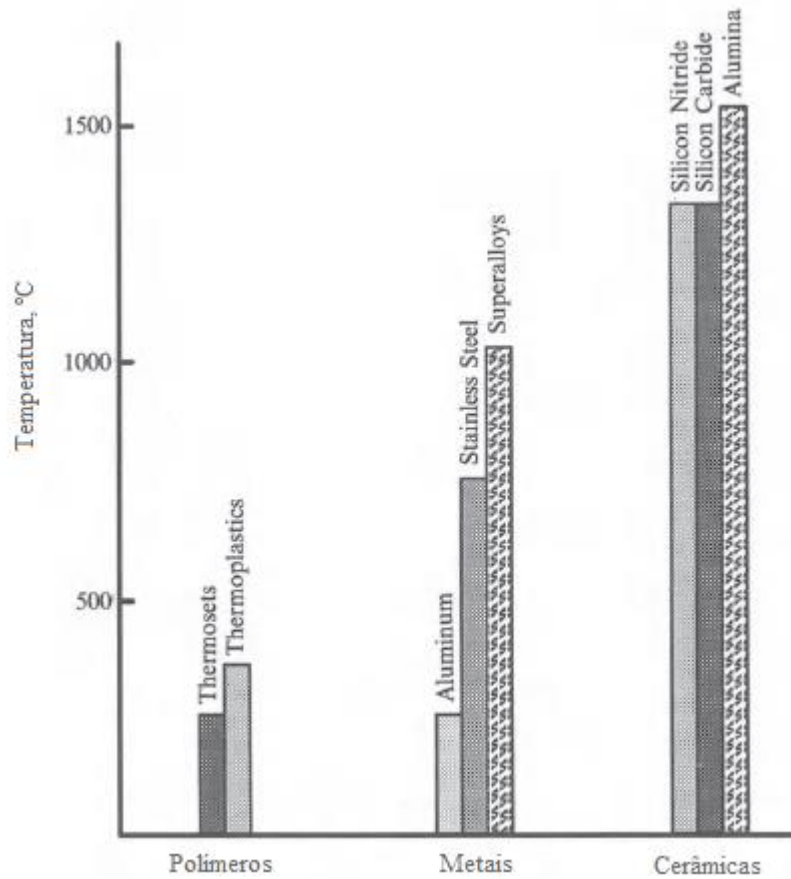


Figura 1.3 - Temperaturas máximas de serviço dos polímeros, metais e cerâmicas. Adaptado de [5].

Estudos realizados pela NASA, *National Aeronautics and Space Administration*, dão conta de uma estimativa de poupança de 6% de combustível quando utilizados componentes feitos em CMC, Tabela 1.1 [6].

Tabela 1.1 - Resumo da poupança de combustível estimada.

<i>Componente</i>	<i>Consumo Específico de Combustível [%]</i>	<i>Peso [%]</i>	<i>Consumo de Combustível [%]</i>
<i>HPT Vanes</i>	-0,5	-0,45	-0,95
<i>HPT Blades</i>	-1,8	-0,8	-3,1
<i>LPT Vanes/Blades</i>	0	-3,6	-0,7
Variação de Pressão do Combustor	-0,75	0	-1,25
Redução Total	-3,0	-4,85	-6,0

A utilização de Compósitos de Matriz Cerâmica também nos abre a porta à criação de materiais com novas propriedades. Sendo que os materiais compósitos são formados por dois ou mais materiais distintos, o compósito será caracterizado por uma conjugação das propriedades dos materiais que o formam. Logo, ao selecionarmos o material que iremos utilizar em conjugação com a matriz cerâmica, devemos ter em atenção às novas propriedades que esse material irá transmitir ao compósito. Estas novas propriedades podem tornar possível, dependendo das características que derem ao compósito, medir determinados parâmetros, como por exemplo a temperatura e a condutividade elétrica. Através da análise destes parâmetros é nos permitido, por exemplo, realizar a análise da saúde estrutural da peça, análise essa que pode ser realizada em tempo real, tornando-se assim possível verificar a evolução do nível de deterioração da peça, sem a necessidade de parar o seu funcionamento, até ao nível em que se justifique a sua reparação ou substituição.

## 1.2 Descrição do problema

Neste contexto, o intuito deste trabalho passa por estudar/analisar o estado da arte dos CMC's na indústria aeronáutica e aeroespacial, a sua importância para o desenvolvimento de novas soluções e desenvolver experimentalmente um CMC com potencial para aplicação em turbinas a gás, em zonas quimicamente agressivas.

## 1.3 Objetivos

Pretende-se com este trabalho:

1. Compreender as funcionalidades, constrangimentos e os requisitos essenciais de um material utilizado em condições severas de serviço nas aeronaves;
2. Reconhecer a importância da melhoria de propriedades em sistemas/componentes do setor aeronáutico e aeroespacial;
3. Compreender e desenvolver uma ou mais composições de matriz cerâmica;

4. Compreender as vantagens e limitações, propriedades e respectivos métodos de fabrico de compósitos de matriz cerâmica;
5. Compreender e caracterizar o comportamento mecânico de um compósito de matriz cerâmica;
6. Analisar a influência das propriedades do material compósito de forma a tornar possível a monitorização estrutural do mesmo.

## **1.4 Organização do documento**

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se o enquadramento, a motivação e os objetivos, assim como a organização do documento.

No segundo capítulo faz-se uma análise detalhada do estado da arte. Abordando de uma forma resumida a história das cerâmicas na indústria aeronáutica desde as suas primeiras aplicações até à atualidade. Assim como uma revisão dos conceitos teóricos essenciais para uma correta e total compreensão deste trabalho.

No terceiro capítulo é explanado o procedimento experimental utilizado para obter o provete, bem como uma pequena descrição dos materiais e equipamentos utilizados.

No quarto capítulo são apresentados, analisados e interpretados os resultados dos ensaios à flexão, à compressão, de dureza e de tenacidade à fratura, assim como uma caracterização elétrica, de forma a saber o valor da resistividade.

O quinto capítulo inclui a discussão de resultados, na qual os resultados obtidos são comparados com os reportados pela literatura. Também é comentado e justificado o aparecimento de características inesperadas apresentadas pelo material.

No sexto e último capítulo são feitas algumas considerações finais a ter em conta, bem como propostas para uma possível continuação deste trabalho.



## 2 Estado da arte

Neste capítulo é realizada uma revisão do Estado da Arte, contendo uma contextualização histórica do uso da cerâmica desde as primeiras utilizações na indústria aeronáutica até aos dias atuais.

### 2.1 Contextualização histórica

O primeiro estudo sobre a aplicação de material cerâmico como forma de isolamento térmico data de 1942, quando o *National Bureau of Standards* realizou um estudo de forma a desenvolver um revestimento cerâmico para ser aplicado em tubos de escape com temperaturas de operação de aproximadamente 680°C. Em agosto de 1943 apresentaram os seus resultados ao exército Americano, que após realizar testes a estes componentes, decidiu aplicá-los nos tubos de escape de certos veículos anfíbios e de alguns modelos de aeronaves. Esta foi a primeira vez que material cerâmico foi utilizado na indústria aeronáutica. Um ano depois, em 1944, e com a assistência da *NACA - National Advisory Committee for Aeronautics*, agência antecessora da *NASA*, o *National Bureau of Standards* começou a desenvolver um material cerâmico que fosse passível de ser aplicado nas pás de turbina ou em aplicações semelhantes [7].

Mais tarde, durante os anos 60, foi estudada a aplicação de um revestimento cerâmico no sistema de combustão da aeronave *X-15* de forma a resolver o problema da falha prematura das câmaras de combustão de que este veículo sofria, sendo que este já apresentava revestimento cerâmico no cone de exaustão [8]. Este revestimento no cone de exaustão foi a primeira aplicação aeroespacial de um revestimento cerâmico. Em 1963, a *Pratt & Whitney* introduziu pela primeira vez um revestimento cerâmico nas câmaras de combustão, permitindo, assim, um aumento de temperatura à saída do combustor [9].

Nos anos 70, a *Pratt & Whitney* em conjunto com a *NASA*, desenvolveu e testou revestimentos cerâmicos em algumas secções das turbinas de alta pressão [10]. Esta investigação contribuiu significativamente para o melhoramento dos motores comerciais, que a partir dos anos 80 passaram a contar com revestimento cerâmico em várias secções das turbinas dos motores como forma de proteção térmica [11].

Em 1992, o *U.S Department of Energy* iniciou um programa liderado pelo *DOE's Oak Ridge National Laboratory*, apoiado por várias empresas da indústria, de forma a se desenvolverem Compósitos de Matriz Cerâmica[12]. Em 2016, a *CFM International*, uma empresa composta pela *General Eletrics* e pela *Snecma*, apresenta o seu novo motor, o motor *LEAP - Leading Edge Aviation Propulsion* [13]. Este novo motor, já em utilização no *Airbus A320neo*, no *Boeing 737 Max* e no *Comac C919*, apresenta componentes estáticos da turbina,

como os *turbine shrouds* (“anel” protetor das pás de turbina), feitos em *CMC*'s. Estes compósitos são componentes estruturais que necessitam de menos ar para refrigeração quando comparados com as superligas de níquel tradicionais. Assim, este caudal de ar frio que era utilizado para arrefecer os componentes metálicos é agora utilizado para propulsão, contribuindo para uma poupança de 15% de combustível que este motor apresenta quando comparado com o seu antecessor, o motor *CFM 56*. A Boeing já realizou testes de voo com um motor que apresenta um cone de exaustão em *CMC*'s. Esta é a maior estrutura feita em *CMC* no mundo, e é estimado que com a sua utilização possa ser poupado 1% de combustível. Além disso, promove uma diminuição do ruído e uma redução de peso em mais de 20% quando comparado com o mesmo componente em titânio. A *General Eletrics*, que no seu motor *Passport* já utiliza o misturador de caudais, Figura 2.1, e o corpo central em *CMC*, também tem em fase de testes um novo motor, o *GE9X*. Este é o maior motor alguma vez construído, com uma das maiores razões de pressão (60:1), apresentando já elementos rotativos feitos em *CMC*. Desta forma, o peso é reduzido em cerca de 2/3, baixando a força centrífuga no motor, permitindo assim diminuir o tamanho do eixo do motor, reduzindo ainda mais o seu peso.

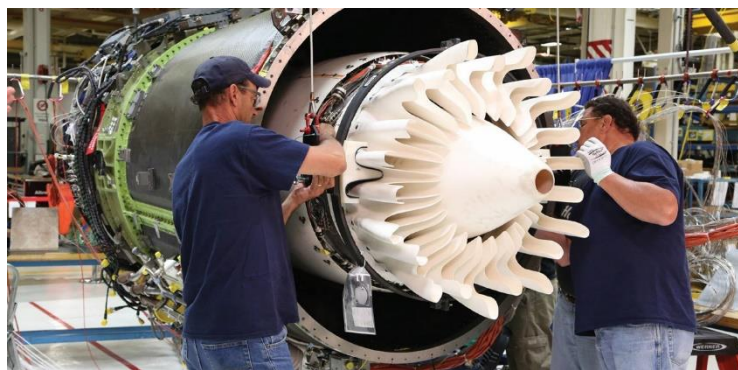


Figura 2.1 - Misturador de caudais feito em *CMC*, pertencente ao motor *Passport* da *General Eletrics* [14].

Mas não só na indústria aeronáutica os *CMC*'s apresentam cada vez uma maior importância, na indústria aeroespacial os materiais cerâmicos já são utilizados há bastante tempo como materiais isoladores do *Space Shuttle*, por exemplo. No início dos anos 60 a *Lockheed Missiles & Space Company* já se dedicava ao desenvolvimento de tijolos cerâmicos reutilizáveis para uso como escudo térmico de um veículo que reentre na atmosfera. Mais tarde, a *NASA*, utilizou esses “tijolos” cerâmicos como escudo térmico do *Space Shuttle*, devido ao seu baixo peso, a serem reutilizáveis e terem a possibilidade de serem colados diretamente à casca da estrutura do *Space Shuttle*. Neste, os tijolos de cerâmica são colados à sua superfície, de forma a isolar a casca de alumínio que se encontra por baixo, dos 1260°C que se atingem à superfície dos tijolos durante a reentrada na atmosfera.

## 2.2 Enquadramento teórico

Por definição, um compósito é um material que conjuga dois ou mais constituintes distintos e com uma interface que possui uma fase de reforço distribuída numa fase contínua, tendo o material final características superiores à dos materiais que o constituem. O material com a função de matriz apresenta-se numa fase contínua, enquanto que o material de reforço pode estar na forma de partículas, fibras curtas, fibras contínuas ou laminado, como representado na Figura 2.2.

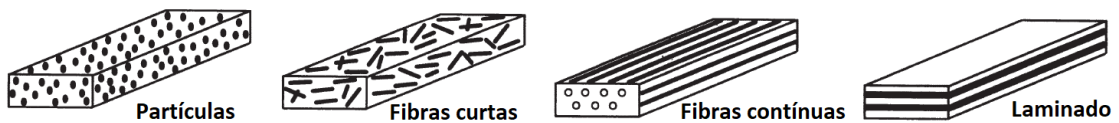


Figura 2.2 - Tipos de compósitos baseados no reforço, adaptado de [5].

O tipo de compósito é geralmente definido pelo tipo de matriz utilizada. Esta pode ser polimérica (*PMC's*), metálica (*MMC's*) ou cerâmica (*CMC's*), cada um com propriedades mecânicas diferentes, Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Propriedades dos diferentes tipos de matriz [15].

<i>Propriedades</i>	<i>Polímeros</i>	<i>Metais</i>	<i>Cerâmicas</i>
Dureza	Muito baixa	Baixa	Alta
Módulo Elástico	Baixo	Alto	Muito alto
Expansão Térmica	Alto	Baixo	Muito baixo
Condutividade Térmica	Baixa	Alta	Depende do material
Ductilidade	Alta	Alta	Baixa
Densidade	Muito baixa	Alta	Baixa
Resistência à Corrosão	Baixa	Baixa	Alto
Resistência ao Desgaste	Baixa	Baixa	Alto
Condutividade Elétrica	Baixa	Alto	Depende do material

Através da análise da tabela, observa-se por exemplo, que a resistência à corrosão nas cerâmicas é superior à resistência à corrosão dos metais e dos polímeros.

As cerâmicas podem ser divididas em dois grandes grupos: as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas. As cerâmicas tradicionais são normalmente componentes monolíticos baseados na mistura de materiais não metálicos inorgânicos, geralmente com matérias-primas de origem natural ou seminatural que são sujeitas a tratamento térmico (queima) a alta

temperatura, como por exemplo a cerâmica vermelha (vasos, tijolos, etc.) e a cerâmica branca, com menor grau de impurezas (faiança, grés e grés porcelânico). As cerâmicas avançadas, geralmente de origem sintética, dão origem a materiais mais sofisticados (SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, etc.), obtidos através de processos mais avançados, de forma a obter um material de maior qualidade, capaz de sustentar aplicações mais exigentes. É nesta última categoria que os compósitos de matriz cerâmica se inserem.

Como em qualquer material com vista a uma aplicação estrutural, o principal requisito para um compósito de matriz cerâmica aplicado numa secção de alta temperatura de um motor é a sua capacidade de resistir aos esforços a que é sujeito durante a sua operação. Assim, surgem três princípios que os compósitos de matriz cerâmica numa aplicação estrutural têm que cumprir [16]:

- Têm que ter capacidade estrutural para exceder as tensões máximas a que será sujeito durante a sua operação.

- Têm que conseguir manter a capacidade estrutural quando sujeitos à temperatura máxima de operação durante todo o tempo de vida definido para este componente.

- Têm que ser capazes de suportar esforços inesperados provenientes de fatores externos, como por exemplo, o impacto de um objeto.

Tabela 2.2 - Esforço máximo e localização do mesmo para alguns componentes de um motor a operar com um temperatura de entrada na turbina >1500°C [16].

<i>Componente</i>	<i>Tensão máxima, <math>\sigma_{max}</math> [MPa]</i>	<i>Localização do esforço máximo</i>
Linha do combustor	100	Ligações
Turbine Shroud	100	Parede
Pás do estator	100	Bordo de ataque e de fuga
Pás da turbina	300	Do lado quente junto à raiz

Na Tabela 2.2 podemos verificar as tensões a que os compósitos de matriz cerâmica serão sujeitos quando aplicados em certas secções de um motor a operar a uma temperatura de entrada na turbina superior a 1500°C. Estes esforços derivam das forças aerodinâmicas, esforços térmicos e cargas mecânicas [16]. Assim, de forma a se conseguir cumprir com todos estes requisitos, é essencial ter em atenção os materiais que se utilizam, tanto para a matriz cerâmica, Tabela 2.3, como para o reforço.

Tabela 2.3 - Propriedades de alguns materiais cerâmicos [5].

<i>Material</i>	<i>Módulo de Young, E[GPa]</i>	<i>Coefficiente de Poisson</i>	<i>Coefficiente de Expansão Térmica [<math>10^{-6} K^{-1}</math>]</i>
SiC	480	0,3	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	0,25	8
Cordierite	130	0,25	2
Mulite	215	0,25	5
Vidro comum	70	0,23	9

Um novo caminho também se abriu recentemente para os materiais cerâmicos. Atualmente, é possível verificar, pela literatura existente, que o interesse destes materiais para aplicações estruturais com a capacidade de monitorização estrutural ou de cerâmicas capazes de se autorregenerarem tem vindo a crescer, assim como, por exemplo, a sua aplicação em componentes eletrónicos e sensores devido às suas capacidades piezoelétricas [17]. O mundo das cerâmicas é um mundo em constante evolução, descobrindo-se novas características multifuncionais e respetivas aplicações todos os dias. A Figura 2.3 ilustra as aplicações atuais e futuras dos materiais cerâmicos.

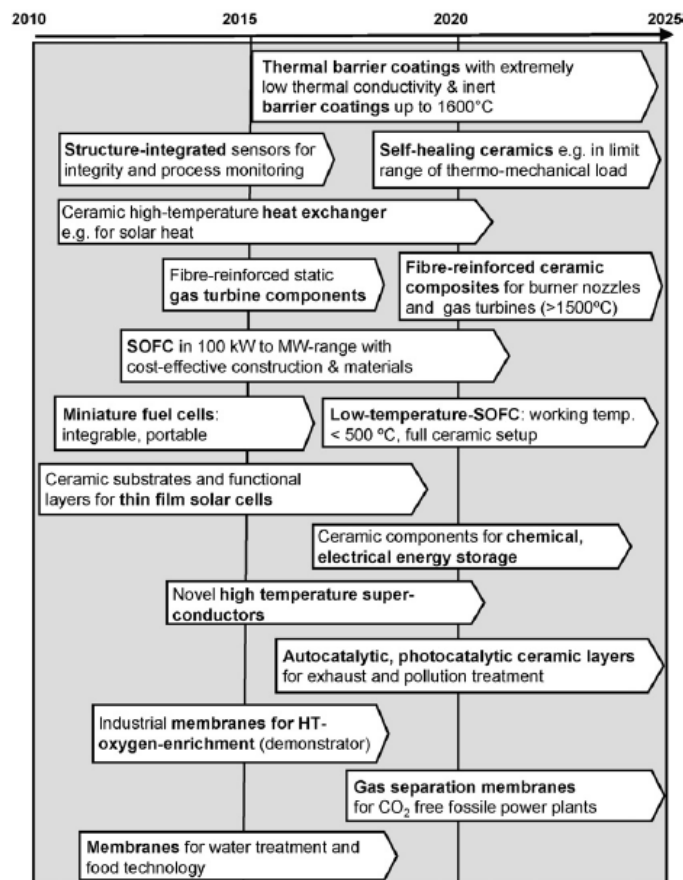


Figura 2.3 - Linha temporal das aplicações cerâmicas [17].

Têm vindo a ser introduzidos nos CMC's materiais de reforço com vista à exploração de novas propriedades. Por exemplo, devido às suas propriedades eletrónicas, baixo preço, não toxicidade e estabilidade estrutural, o dióxido de titânio tem sido introduzido em componentes como sensores de gás e de oxigénio de forma a melhorar a precisão destes [18]. O grafeno, devido às suas excelentes propriedades mecânicas tem sido introduzido nos CMC's, de forma a melhorar a dureza, tenacidade, condutividade elétrica e térmica dos compostos cerâmicos [19]. A adição de materiais antiferroelétricos, como o PSZST, nas cerâmicas também tem sido estudada, demonstrando obter um grande campo elétrico induzido por tensões, assim como uma grande capacidade de armazenamento de energia [20].

### 2.2.1 Processo de sinterização

O processo de sinterização consiste num processo termodinâmico em que se submete o material, previamente conformado, a altas temperaturas, diminuindo assim os espaços vazios entre partículas. Desta forma, ocorre uma densificação do material, assim como um aumento da sua resistência mecânica. As propriedades finais do material são altamente dependentes do tamanho, geometria e arranjo dos grãos, assim como da pressão, temperatura e duração da cozedura selecionadas para o processo de sinterização.

Este processo acontece devido a fenómenos de difusão atómica no estado sólido entre as superfícies de contacto das partículas, ficando estas quimicamente ligadas entre si. Isto acontece a altas temperaturas, mas abaixo do ponto de fusão, provocando assim coalescência de grãos. À medida que a coalescência vai acontecendo, vão-se formando partículas de dimensões superiores às iniciais, como representado na Figura 2.4, sendo que por esta razão a porosidade do provete vai diminuindo até se atingir um tamanho de grão de equilíbrio [21]. Assim, através deste processo há uma redução de volume, podendo isto resultar em tensões residuais. Estas tensões residuais podem levar ao aparecimento de fendas no interior dos provetes [5].

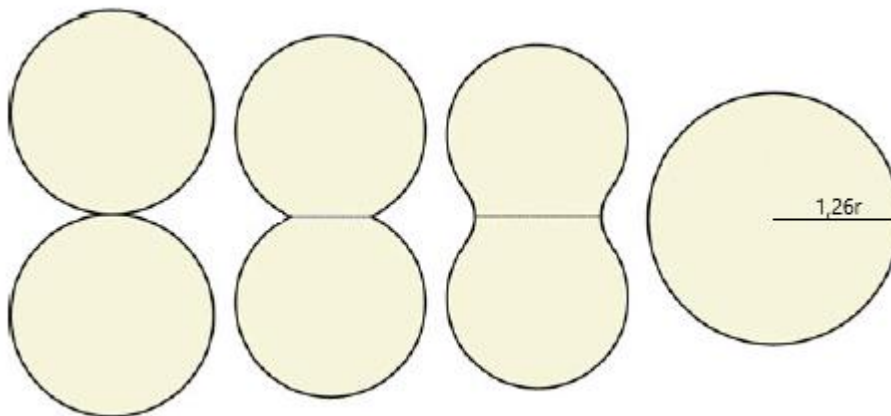


Figura 2.4 - Imagem ilustrativa do processo de coalescência de grãos [22].

## 3 Procedimento experimental

Neste capítulo é realizada uma descrição das matérias-primas utilizadas, assim como o procedimento experimental que se seguiu.

### 3.1 Composição das matérias-primas

De forma a cumprir com os requisitos propostos nesta dissertação, decidi fazer-se provetes constituídos por 3 composições diferentes. Uma primeira composição composta uni exclusivamente por zirconato de cálcio puro,  $\text{CaZrO}_3$ .

Uma outra constituída por uma mistura equimolar de zirconato de cálcio e de óxido de magnésio,  $\text{CaZrO}_3 + \text{MgO}$ . Devido às características do óxido de magnésio, é de esperar que a adição do Óxido de Magnésio ao Zirconato de Cálcio, melhore as características mecânicas consideradas essenciais para aplicações estruturais dos compósitos de matriz cerâmica: resistência mecânica, coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade.

Foram também desenvolvidos provetes constituídos por zirconato de cálcio, óxido de magnésio e dióxido de titânio,  $\text{CaZrO}_3 + \text{MgO} + \text{TiO}_2$ . Sendo o dióxido de titânio um material semiconductor a baixas temperaturas, a adição deste à mistura anterior tem em vista o estudo das propriedades condutoras dos provetes, de forma a verificar a viabilidade da realização da saúde estrutural em tempo real. De igual forma, também é analisada a influência do dióxido de titânio nas propriedades mecânicas dos provetes.

#### 3.1.1 Zirconato de cálcio

O Zirconato de Cálcio,  $\text{CaZrO}_3$ , é uma cerâmica pertencente à família das *Perovskitas*, com potencial de interesse recente, mas já bastante estudado [23], [24]. O Zirconato de Cálcio apresenta uma temperatura de fusão elevada ( $2345^\circ\text{C}$ ), um coeficiente de expansão relativamente baixo ( $6.5\text{-}8.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) e elevada estabilidade térmica e química, sendo por estas razões um bom material refratário [25], [26]. Devido à sua elevada estabilidade química e ser um excelente condutor de iónico, tem sido aplicado em sensores eletromecânicos de deteção de oxigénio, hidrogénio e água [27], [28].

Na composição utilizada, o dióxido de zirconia e o óxido de cálcio encontram-se em quantidades estequiométricas e equimolares ( $\text{CaO}:\text{ZrO}_2 = 1:1$ ) formando assim uma única fase, ortorrômbica (CZ). Esta fase mantém-se constante desde a temperatura ambiente até aproximadamente aos  $2300^\circ\text{C}$ , como se pode observar pela Figura 3.1. Assim, o Zirconato de cálcio, é passível de ser aplicado em condições severas de serviço, devido à sua excelente estabilidade química e às características termodinâmicas desejáveis que confere ao compósito.

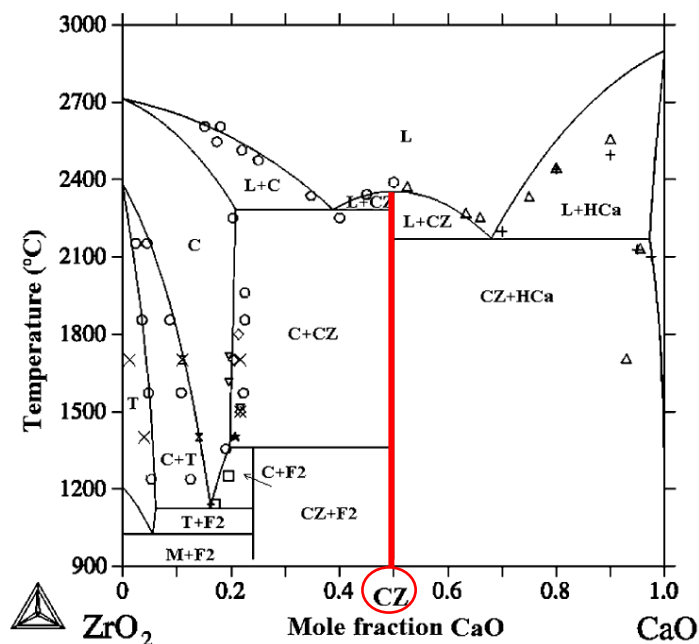


Figura 3.1 - Diagrama de fases de  $ZrO_2$  - CaO [29].

Na Tabela 3.1 encontra-se a composição química fornecida pelo fabricante, *Alfa Aeser*, do Zirconato de cálcio utilizado neste trabalho. Da análise da composição comercial, observa-se que as principais impurezas são o óxido de magnésio (0,29%) e o  $SiO_2$  (0,23%). Destas impurezas, a mais preocupante é o  $SiO_2$ , uma vez que pode vir a promover o aparecimento de fase vítrea a baixa temperatura devido à sua reação com o  $Na_2O$  (formando silicato de sódio, a  $\sim 1200^\circ C$ ) e com a alumina (formando mulita, a  $\sim 1700^\circ C$ ).

Tabela 3.1 - Composição química do zirconato de cálcio, em percentagem mássica, fornecida pelo fabricante *Alfa Aeser*.

Elemento	Percentagem (%)	Elemento	Percentagem (%)
$CaZrO_3$	99,2	$SiO_2$	0,23
$Al_2O_3$	0,17	$SO_3$	0,007
BaO	0,004	SrO	0,007
$Fe_2O_3$	0,061	$TiO_2$	0,019
MgO	0,29	$Na_2O$	0,048

Para se realizar uma análise ao tamanho das partículas do zirconato de cálcio comercial utilizado, utilizou-se o aparelho *Coulter LS200*, de forma a se obter a distribuição do volume de partículas em função do seu tamanho, tendo-se obtido a Figura 3.2. Observa-se que a distribuição é bimodal, com 2 tamanhos de partículas frequentes (0,7 e 3,9  $\mu m$ ), correspondendo a um tamanho de partícula médio de  $d_{50} = 2,301 \mu m$ .

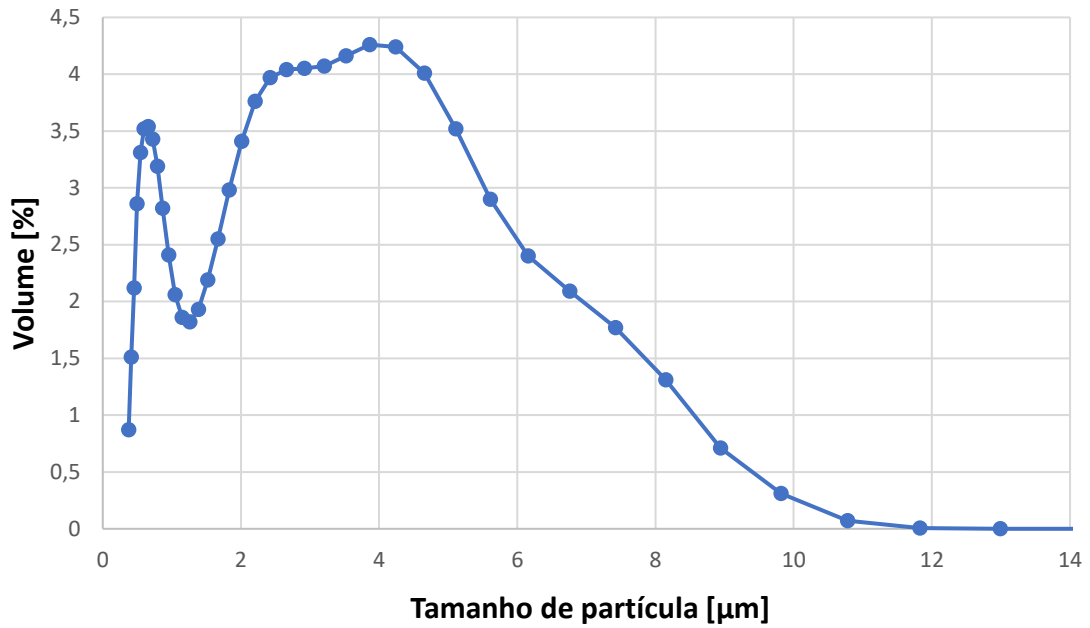


Figura 3.2 - Distribuição de partículas do zirconato de cálcio comercial.

Para se conhecer a composição mineralógica do zirconato de cálcio comercial, isto é, saber quais as fases que se encontram presentes, procedeu-se também a uma análise de fluorescência por raios-x, utilizando para esse efeito o equipamento *Philips MagiX PW 2424*, tendo-se obtido o resultado presente na Figura 3.3.

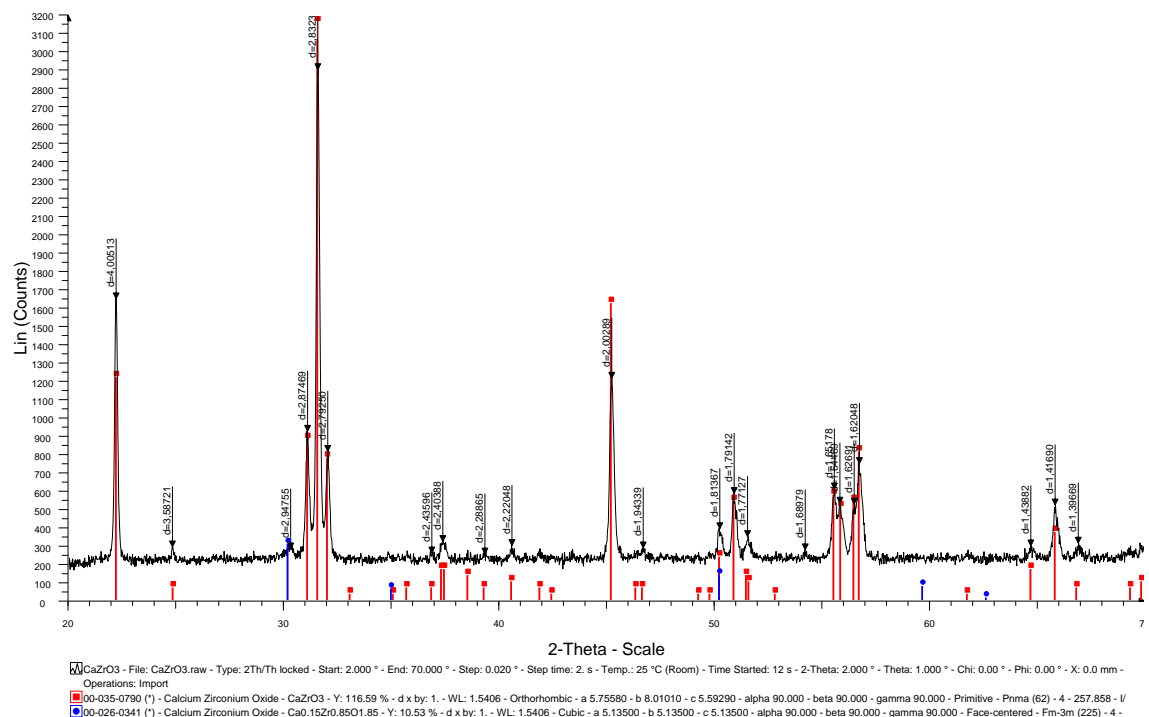


Figura 3.3 - Espectrograma por fluorescência do zirconato de cálcio.

A análise do gráfico anterior permite-nos verificar que os picos principais, representados a cor vermelha, do cartão nº 00-035-0790, correspondem à fase do zirconato de cálcio, com estrutura cristalina ortorrômbica de ângulos retos entre si, e com arestas  $a = 0,575580$  nm,  $b = 0,801010$  nm, e  $c = 0,559290$  nm. Também se encontra presente uma segunda fase de menor importância, representada a cor azul, com cartão nº 00-026-0341, que também é identificada como Zirconato de Cálcio na forma  $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$  sendo uma estrutura cristalina cúbica, de ângulos retos, e com o tamanho das arestas de  $a = b = c = 0,513500$  nm. O aparecimento desta fase secundária parece acontecer devido à presença de algumas partículas que não se encontram na composição estequiométrica CZ, mas que estarão numa região bifásica (CZ + F2). A região F2, corresponde à linha vertical presente na Figura 3.1 para uma composição de 0,25 mol.% de CaO. O cartão nº 00-035-0790 também nos indica a densidade teórica do zirconato de cálcio, sendo esta  $\rho_{\text{CaZrO}_3} = 4,619$  g/cm<sup>3</sup>, permitindo, assim, mais tarde, comparar a densidade obtida com a densidade teórica.

### 3.1.2 Óxido de magnésio

O óxido de magnésio, também conhecido por Magnésia, é um óxido de metal alcalinoterroso, sendo este obtido maioritariamente através da calcinação de minerais naturais como por exemplo a Magnesita,  $\text{MgCO}_3$  [30]. É um produto amplamente utilizado em materiais refratários e na produção de cerâmicas técnicas devido à excelente capacidade de resistência à corrosão, resistência à temperatura e às suas propriedades mecânicas [31].

Na Tabela 3.2, encontra-se descrita a composição química do óxido de magnésio utilizado, fornecida pelo fabricante *Alfa Aeser*. Tabela 3.2 - Composição química do óxido de magnésio, fornecida pelo fabricante *Alfa Aeser*.

Tabela 3.2 - Composição química do óxido de magnésio, fornecida pelo fabricante *Alfa Aeser*.

Elementos	Percentagem mássica (%)
MgO	96
Cl <sup>-</sup>	0,24
CaO	0,80
Perda por ignição	5,50

A principal impureza presente é o CaO (0,80%), que devido à forte perda por ignição durante o processo de calcinação pode originar a formação de fases de baixa resistência ( $\text{CaSiO}_3$ ), fases essas que são vítreas a baixa temperatura induzindo dessa forma porosidade no material. No entanto, como a composição do zirconato de cálcio apresenta  $\text{ZrO}_2$  em excesso e, inclui também, um pequeno teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (proveniente do zirconato de cálcio), é de esperar que o CaO livre se associe com o  $\text{ZrO}_2$ , ou mesmo com a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dando origem a fases de maior resistência mecânica e estabilidade.

Tal como para o zirconato de cálcio, também para o óxido de magnésio se realizou a análise ao tamanho das partículas, Figura 3.4. Assim, a distribuição de partículas do óxido de magnésio apresenta uma distribuição semi-gaussiana, com um tamanho de partícula mais frequente (4,655  $\mu\text{m}$ ), correspondendo a um tamanho de partícula médio de  $d_{50} = 3,585$ , apresentando desta forma um tamanho de partículas superior ao zirconato de cálcio.

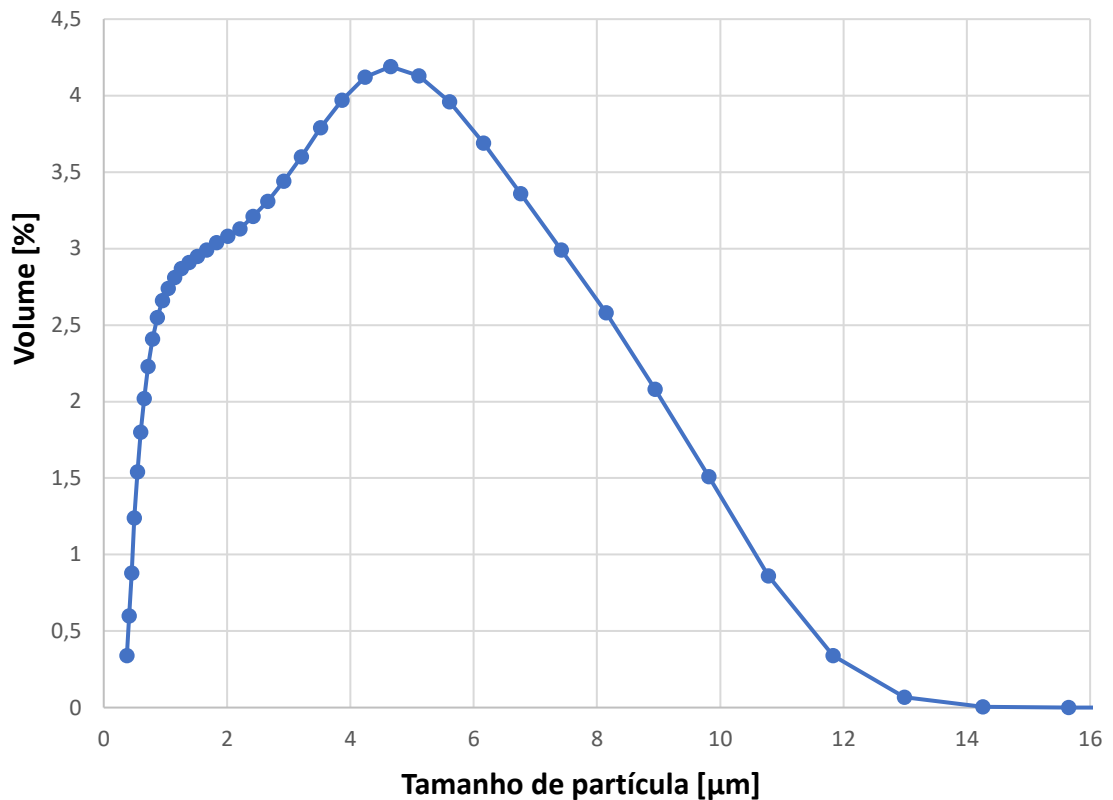


Figura 3.4 - Distribuição de partículas do óxido de magnésio comercial.

De igual forma, para se conhecer a composição mineralógica do óxido de magnésio comercial, foi realizada uma análise química, utilizando para este efeito a técnica de fluorescência por raios-x, encontrando-se na Figura 3.5 o resultado obtido.

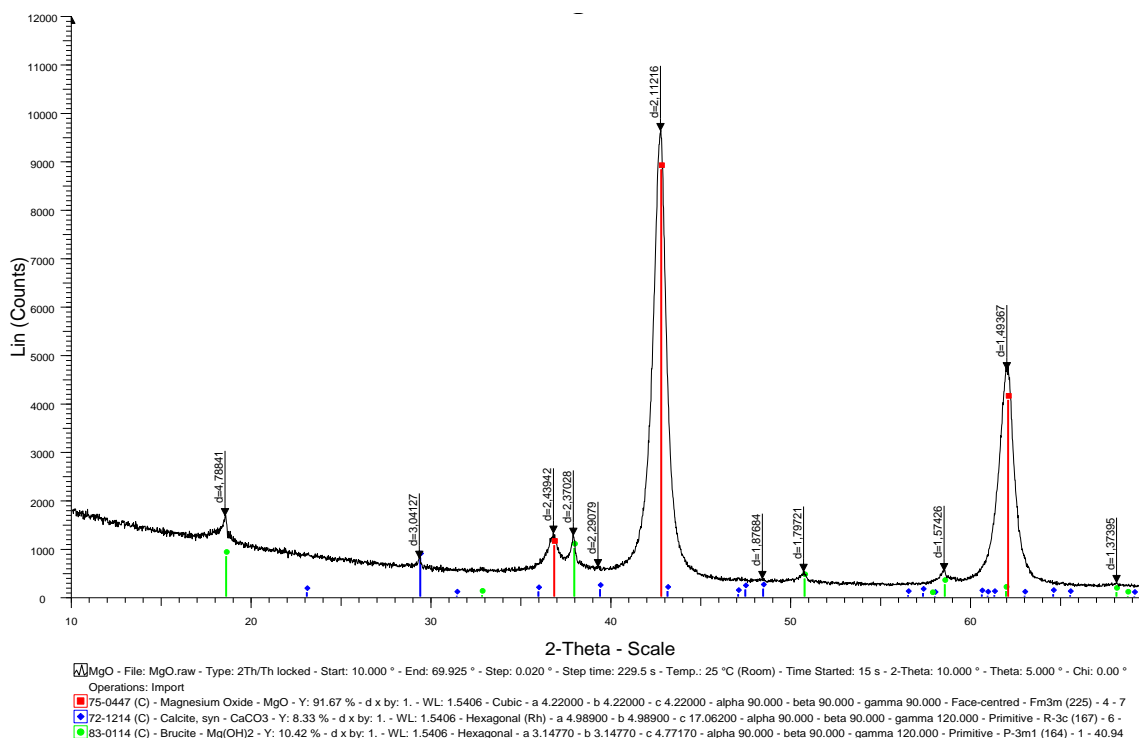


Figura 3.5 - Espectrograma por fluorescência de raios-x do óxido de magnésio.

Realizando uma análise semelhante à anterior, verificamos que os picos principais, representados a cor vermelha, do cartão nº 75-0447, correspondem ao Óxido de Magnésio, com estrutura cristalina cúbica de faces centradas de ângulos retos, e com o tamanho das arestas de  $a = b = c = 0,42200$  nm. Também é possível identificar em menor quantidade outras duas fases, o cartão nº 72-1214, representado a cor azul, correspondente à calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), com estrutura cristalina hexagonal e arestas de tamanho  $a = b = 4,98900$  nm e  $c = 1,706200$  nm, e o cartão nº 83-0114, representado a cor verde, correspondente à brucite ( $\text{Mg(OH)}_2$ ), com estrutura hexagonal, e com o tamanho das arestas de  $a = b = 0,314770$  nm e  $c = 0,477170$  nm. Com o cartão nº 75-0447 também é possível saber a densidade teórica do óxido de magnésio, sendo esta de  $\rho_{MgO} = 3,585$  g/cm<sup>3</sup>.

### 3.1.3 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio, também conhecido por titania, é obtido naturalmente a partir do titanato de ferro e é comum em duas formas mineralógicas: rutilo e anátase. Industrialmente, o dióxido de titânio é produzido através do processo de sulfato da ilmenite,  $\text{FeTiO}_3$  [32]. Recentemente tem atraído a atenção da indústria eletrônica devido às suas propriedades semicondutoras a uma baixa temperatura sendo que a alta temperatura exibe propriedades condutoras semelhantes aos metais [33].

Na Tabela 3.3, encontra-se presente a composição química do dióxido de titânio utilizado, fornecida pelo fabricante *Fischer Chemical*. Este apresenta uma elevada pureza, sendo o ferro a principal impureza registada (<0,05%).

Tabela 3.3 - Composição química do dióxido de titânio, fornecida pelo fabricante *Fischer Chemical*.

<i>Elemento</i>	<i>Percentagem [%]</i>
TiO <sub>2</sub>	>98
Fe	<0,05
Perda por ignição	<0,5

Também o dióxido de titânio foi sujeito à análise ao tamanho de partículas, Figura 3.6, chegando-se rapidamente à conclusão de que este material apresenta um tamanho de partículas bastante inferior aos dois compostos analisados anteriormente. Apresenta uma distribuição gaussiana com um tamanho de partículas mais frequente (0,45 µm) correspondendo a um tamanho médio d50= 0,458 µm. É de salientar que o tamanho das partículas do dióxido de titânio utilizado encontra-se abaixo do limite inferior de medição do equipamento utilizado, *Coulter LS200*. Por esta razão é possível garantir que estão presentes partículas de tamanho inferior a 0,4 µm.

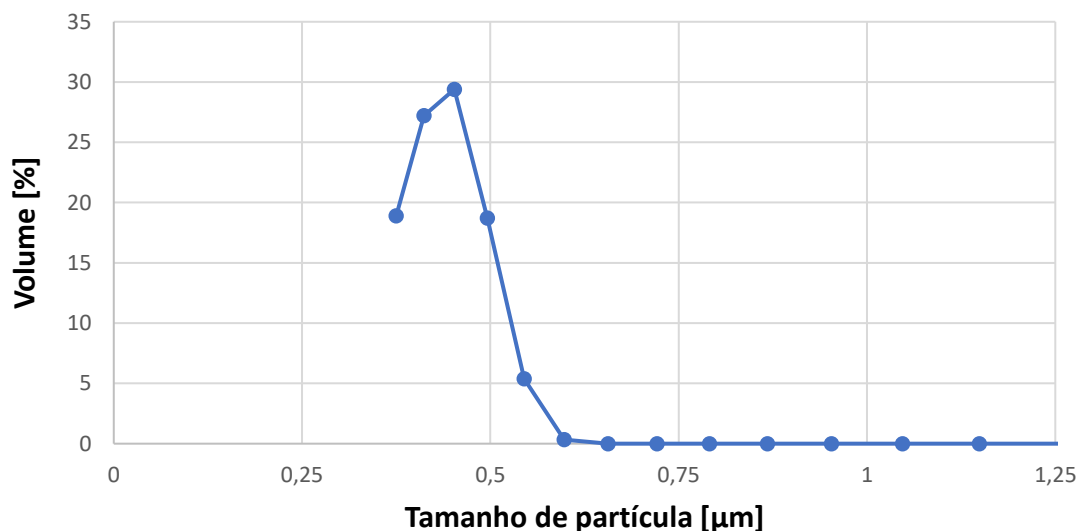


Figura 3.6 - Distribuição de partículas do dióxido de titânio comercial.

Na Tabela 3.4 pode-se comparar o tamanho das partículas das matérias-primas utilizadas, onde o dióxido de titânio é claramente o material com o tamanho de partículas inferior. Em relação à área de superfície específica (SSA), o zirconato de cálcio e o óxido de magnésio apresentam valores muito semelhantes, na ordem dos 9,3 cm<sup>2</sup>/g, enquanto que o dióxido de titânio apresenta um valor muito superior, na ordem dos 31 µm.

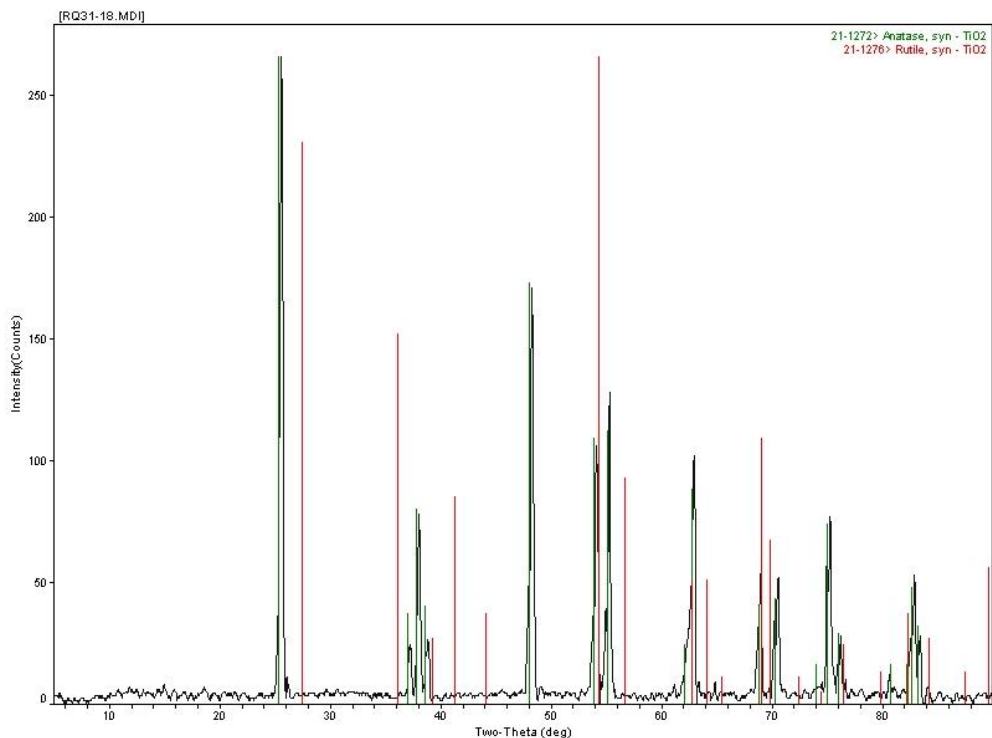


Figura 3.7 - Espectrograma por difração de raios-x do dióxido de titânio.

Através de um espectrograma por difração de raios-x ao dióxido de titânio, Figura 3.7, é possível verificar que os picos principais, representados a cor verde, do cartão nº 21-1272, correspondem ao dióxido de titânio, na fase da anatase, com estrutura cristalina ditetragonal dipiramidal, e com o tamanho das arestas de  $a = 0,3793$  nm,  $b = 0,951$  nm e  $c = 0,40$  nm. Com o cartão nº 21-1272 também é possível saber a densidade teórica do óxido de magnésio, sendo esta de  $\rho_{TiO_2} = 3,9$  g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 3.4 - Tabela resumo da distribuição do tamanho das partículas para as matérias-primas utilizadas.

Composição	d50 [ $\mu$ m]	d90 [ $\mu$ m]	SSA [ $cm^2/g$ ]
CaZrO <sub>3</sub>	2,301	5,906	9,314
MgO	2,816	7,528	9,275
TiO <sub>2</sub>	0,458	0,534	31,109

## 3.2 Processo de fabrico

### 3.2.1 Processo de mistura/moagem

De forma a se obter provetes constituídos apenas por CaZrO<sub>3</sub>, começou por se pesar 50 gramas de zirconato de cálcio. Estes 50 gramas foram colocadas na estufa a 50°C de forma a retirar qualquer humidade que se pudesse encontrar presente. De seguida, adicionou-se 0,7%

(=0,35 gramas) de um dispersante, *Castament FW10*. Esta mistura foi colocada dentro de um vaso de alumina no moinho de atrito, *Retsch PM 4*, juntamente com 6 esferas de alumina com 18mm de diâmetro ( $\approx 50$  gramas), em movimento planetário a uma velocidade de 100 RPM durante 2 horas, interrompendo o processo de 10 em 10 minutos de forma a desfazer aglomerados que se tinham formado. É esperado que com este processo, os constituintes desta mistura fiquem homogêneos e que o tamanho das suas partículas diminua.

Tal como no  $\text{CaZrO}_3$ , em que o dióxido de zirconia e o óxido de cálcio encontram-se em quantidades equimolares, na composição  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , o óxido de magnésio também se encontra em quantidades equimolares com o Zirconato de Cálcio, estando representada no diagrama de fases da Figura 3.8 a composição final utilizada.

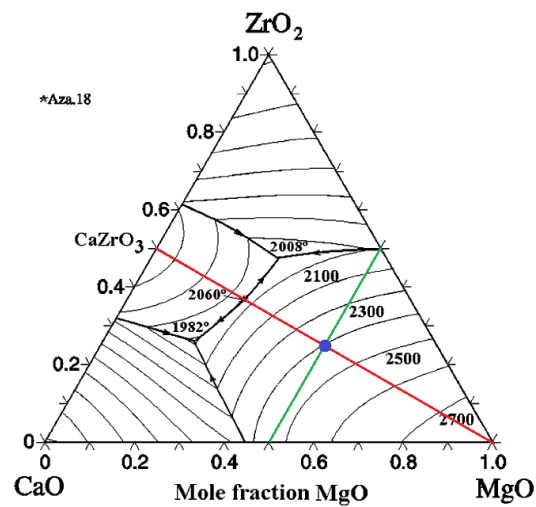


Figura 3.8 - Diagrama de fases  $\text{ZrO}_2+\text{CaO}+\text{MgO}$  [29], com a respetiva indicação da composição utilizada.

De forma a se obter 50g de mistura de Zirconato de Cálcio com Óxido de Magnésio, é pesado e colocado num copo 40,825 gramas de  $\text{CaZrO}_3$  e num outro copo 9,175 gramas de  $\text{MgO}$ , de forma a que quando misturados resultem em 50 gramas de mistura em condições estequiométrica e equimolares, equações (3.5) e (3.6). Estas quantidades são calculadas com base na massa molar de cada elemento, Tabela 3.5, e utilizando as equações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4).

Tabela 3.5 - Massa molar de cada elemento da mistura de Zirconato de Cálcio com Óxido de Magnésio.

<i>Elemento</i>	<i>Massa Molar [g/mol]</i>
Cálcio [Ca]	40,078
Zircónia [Zr]	91,224
Oxigénio [O]	16,000
Magnésio [Mg]	24,305

$$M_{CaZrO_3} = M_{Ca} + M_{Zr} + 3 * M_O = 179,302 \text{ g/mol} \quad (3.1)$$

$$M_{MgO} = M_{Mg} + M_O = 40,305 \text{ g/mol} \quad (3.2)$$

$$n * M_{CaZrO_3} + n * M_{MgO} = 50 \quad (3.3)$$

$$n = 0,45536 \text{ mol} \quad (3.4)$$

$$m_{CaZrO_3} = n * M_{CaZrO_3} = 40,825 \text{ g} \quad (3.5)$$

$$m_{MgO} = n * M_{MgO} = 9,175 \text{ g} \quad (3.6)$$

Tal como na mistura anterior, ambos os copos são colocados na estufa a 50°C de forma a secar totalmente a matéria-prima. Devidamente secos, ambos os materiais são transferidos para dentro de um vaso de alumina, juntamente com 6 esferas de alumina (~50 gramas de esferas). É também adicionado 0,7% (=0,35 gramas) de um dispersante, *Castament FW10*, para tentar evitar a aglomeração de partículas. De seguida, este preparado foi misturado no moinho, *Retsch PM 4*, durante 2 horas a 100 RPM em movimento planetário, sendo que se efetuava uma paragem de 10 em 10 minutos de forma a desfazer possíveis aglomerados que se tivessem formado.

Para a mistura constituída por CaZrO<sub>3</sub>+MgO+TiO<sub>2</sub> o processo foi semelhante ao anterior, começou por se pesar 34,54 gramas de CaZrO<sub>3</sub>, 7,77 gramas de MgO e 7,69 gramas de TiO<sub>2</sub>. Desta forma, após a realização da mistura, num total de 50 gramas teremos em percentagem molar, 40% de CaZrO<sub>3</sub>, 40% de MgO e 20% de TiO<sub>2</sub>. Estes componentes, após terem sido colocados na estufa a secar, foram colocados no vaso de alumina e de seguida colocados no moinho nas mesmas condições que as misturas anteriores.

Na Tabela 3.6 encontra-se a quantidade dos 3 componentes principais utilizados, presentes em cada uma das misturas.

Tabela 3.6 - Resumo da quantidade de cada componente presente em cada mistura.

Composição	CaZrO <sub>3</sub> [g]	MgO [g]	TiO <sub>2</sub> [g]
CaZrO <sub>3</sub>	50	0	0
CaZrO <sub>3</sub> +MgO	40,825	9,175	0
CaZrO <sub>3</sub> +MgO+TiO <sub>2</sub>	34,54	7,77	7,69

À medida que o processo de mistura vai ocorrendo, uma vez que também se encontram presentes esferas de alumina, também se dá lugar ao processo de moagem. Deste modo, no final das duas horas a misturar, procedeu-se a uma análise da distribuição do tamanho das partículas para as 3 misturas realizadas, Figura 3.9.

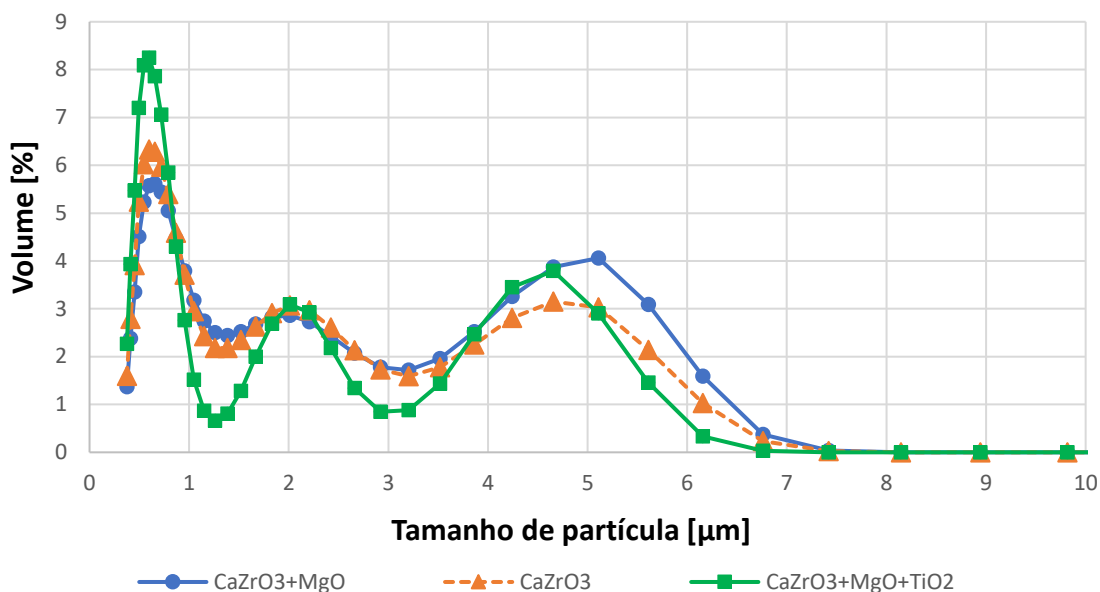


Figura 3.9 - Distribuição de Partículas de CaZrO<sub>3</sub>+MgO e de CaZrO<sub>3</sub> após as 2 horas de mistura.

Os resultados obtidos através da distribuição ao tamanho das partículas vão de encontro ao que era esperado. A composição com dióxido de titânio, a verde, apresenta um tamanho de partículas bastante inferior quando comparado com as restantes misturas, justificado pelo tamanho reduzido das partículas de dióxido de titânio. Por outro lado, a mistura que apresenta um tamanho de partículas superiores é a mistura que contém óxido de magnésio, a azul, tal como era espectável tendo em conta a análise realizada anteriormente onde o óxido de magnésio era o componente que apresentava partículas de maior tamanho. Na Tabela 3.7 encontra-se um resumo das características finais do tamanho das partículas para cada uma das composições, onde se observa claramente que a mistura de CaZrO<sub>3</sub>+MgO+TiO<sub>2</sub> é a mistura com partículas mais finas, seguida da mistura de CaZrO<sub>3</sub>, sendo que a mistura de CaZrO<sub>3</sub>+MgO é a que apresenta partículas de maiores dimensões.

Tabela 3.7 - Resumo do tamanho final das partículas para cada uma das misturas.

Composição	d50 [μm]	d90 [μm]	SSA [cm <sup>2</sup> /g]
CaZrO <sub>3</sub>	1	4,596	13,406
CaZrO <sub>3</sub> +MgO	1,151	5,010	14,026
CaZrO <sub>3</sub> +MgO+TiO <sub>2</sub>	0,790	4,477	17,075

Antes de se passar ao processo de conformação, foi adicionado nas 3 misturas anteriores 3% (=1,5 gramas) de um plastificante, *Polietilenoglicol 400*. O plastificante foi adicionado em duas fases, sendo que em cada fase foi adicionado 1,5% (=0,75 gramas) e colocado a misturar nas condições anteriores durante 5 minutos. A função deste plastificante é suavizar e lubrificar

um pouco as misturas tornando-as mais trabalháveis, facilitando de seguida o processo de conformação.

### 3.2.2 Processo de conformação

De forma a se obterem provetes de forma paralelepipedal que possam ser caracterizados e testados, foi necessário seleccionar o método de produção mais adequado à nossa situação. Assim, foram estudados e testados dois métodos: a prensagem a frio e o método *sol-gel*.

O método *sol-gel* consiste na transformação da mistura, que se encontra em forma de pó, para um gel através da adição de um líquido. De forma a não se formarem aglomerados de partículas, é também adicionado um dispersante. Este gel é então depositado no molde, previamente lubrificado, sendo de seguida vibrado de forma a trazer à superfície qualquer bolha de ar que se encontre aprisionada no gel [34]. Posteriormente, o molde é selado dentro de um saco plástico, juntamente com um copo com o líquido utilizado, Figura 3.10, e colocado na estufa. Assim, o gel é seco em ambiente húmido, diminuindo a probabilidade de aparecimento de fendas.



Figura 3.10 - Preparação do método *sol-gel*.

Quando o material estiver completamente seco, é desenformado e sujeito ao processo de sinterização. Este método facilita a dispersão de partículas assim como garante que elas se encontrem distribuídas uniformemente pelo molde.

Este foi um dos métodos testados de forma a se tentar obter uma placa de Zirconato de Cálcio com Óxido de Magnésio que pudesse ser posteriormente cortada com as dimensões desejadas para os provetes. Para tal começou por se pesar 50 gramas da mistura de  $\text{CaZrO}_3$  +  $\text{MgO}$  ao qual se adicionou 0,7% *wt* (=0,35g) de um dispersante, *Castament FW10*, assim como 0,285% *wt* (=0,1425g) de um plastificante, *Polietilenoglicol 400*. Este preparado, juntamente com 3 esferas de alumina, foi colocado no moinho *Retsch PM 4*, que a 100 RPM, e em movimento planetário, misturou o preparado durante dois períodos de 5 minutos, sendo que entre períodos abriu-se o moinho de forma a limpar as paredes do vaso em que se encontrava o preparado e desfazer aglomerados que se tinham formado durante o processo de mistura. Após estes 10

minutos, adicionou-se 10% de álcool etílico e voltou a repetir-se o processo anterior, sendo que no final destes 10 minutos, apesar de a mistura apresentar sinais de se estar mais húmida, ainda não se encontrava na forma pretendida, um gel. Como tal, adicionou-se mais 5% de álcool etílico e colocou-se novamente no moinho por mais dois períodos de 5 minutos, realizando a limpeza e desfazendo os aglomerados entre períodos. Volvidos 30 minutos, no total, foi possível verificar que o preparado ainda não se encontrava na forma desejável, adicionando-se então mais 5% de álcool etílico, voltando a misturar-se o preparado, desta vez durante 3 períodos de 5 minutos, fazendo a respetiva limpeza e desfazendo os aglomerados entre períodos. No final destes 15 minutos, verificou-se que o preparado já se encontrava muito próximo do ponto pretendido, optando-se por adicionar apenas mais 2,5% de álcool etílico, perfazendo no total 22,5%, e voltou a misturar-se durante 5min. No final destes 5 minutos, o preparado encontrava-se no ponto desejado.

Tabela 3.8 - Tabela resumo da preparação.

<i>Períodos</i>	<i>Velocidade de Rotação [RPM]</i>	<i>Tempo a misturar [min]</i>	<i>% total de Álcool Etílico</i>
1º	100	5	0
2º	100	5	0
3º	100	5	10
4º	100	5	10
5º	100	5	15
6º	100	5	15
7º	100	5	20
8º	100	5	20
9	100	5	20
10º	100	5	22,5

De seguida vibrou-se o molde, na plataforma vibratória *Retsch AS200*, com uma amplitude de 0.5 mm/'g' durante 10 minutos. Finalizado este processo colocou-se o molde, juntamente com um copo de álcool etílico, de forma a criar um ambiente húmido, dentro de um saco plástico e selou-se, permanecendo na estufa durante 48h a 50°C. No final das 48 horas desenformou-se o preparado que já se encontrava consolidado e colocou-se no forno de forma a ser realizado o processo de sinterização. O resultado final não foi satisfatório, devido ao aparecimento de várias fendas no produto final, visíveis na Figura 3.11 . Este método foi testado várias vezes, procedendo-se a pequenas alterações de cada vez, mas nunca se obteve um resultado satisfatório, por esta razão decidiu-se abandonar este método.



Figura 3.11 - Resultado final obtido através do método *Sol-Gel*.

Já a prensagem a frio consiste na deposição do material a prensar, numa matriz com o comprimento e a largura desejados, sendo que a altura do provete é dada pela quantidade de material utilizado. De seguida, o material é prensado unidireccionalmente, com efeito de dupla ação. O efeito de dupla ação é essencial de forma a se obter uma distribuição de densidades ao longo da espessura do provete [35]. Para este efeito utiliza-se uma prensa com pratos de compressão conseguindo-se assim controlar os valores da pressão e o seu tempo de aplicação. Desta forma é obtido um provete com a forma e dimensões pretendidas.

Assim, de forma a se obterem provetes na forma de paralelepípedos, começou por se pesar 5 gramas da mistura a utilizar e colocou-se num molde de dimensões 56mm x 6mm, previamente lubrificado com óleo fino de afinar máquinas. De seguida, a mistura é prensada unidireccionalmente, com efeito de dupla ação, aplicando uma força de 6700N durante 10 segundos. Para este processo utilizou-se a máquina de ensaios *Shimadzu AGS-X*, Figura 3.12.

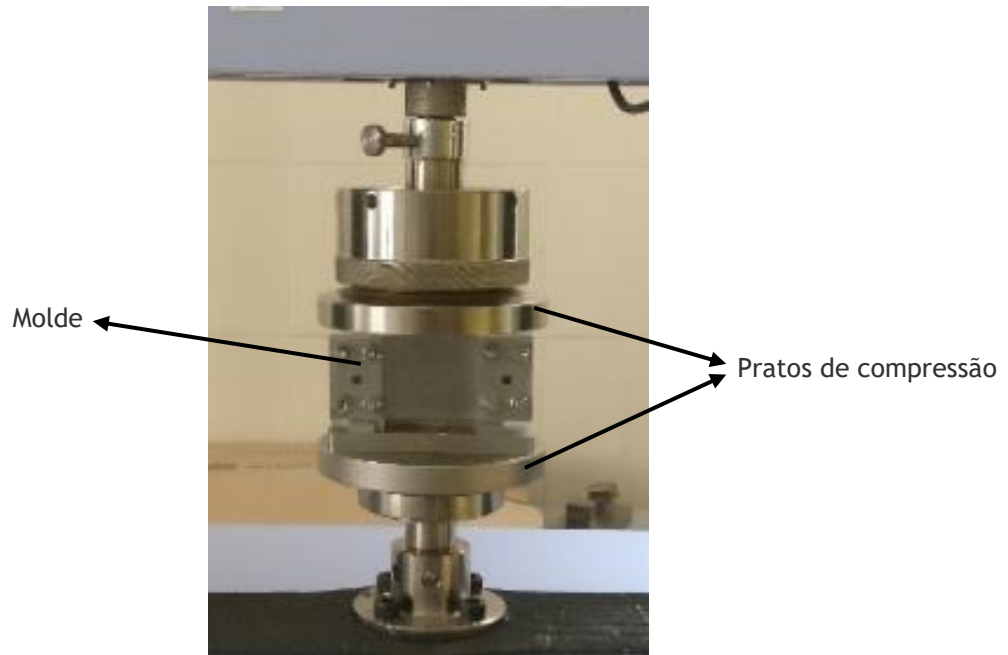


Figura 3.12 - Processo de prensagem.

Após se realizar a desmoldagem, fica-se com um provete (tijolo “verde”) em forma de paralelepípedo. Este provete ainda se encontra frágil, tendo de ser manuseado com extremo cuidado, Figura 3.13. De forma a melhorar as propriedades mecânicas do provete, este é colocado no forno e é sujeito ao processo de sinterização.

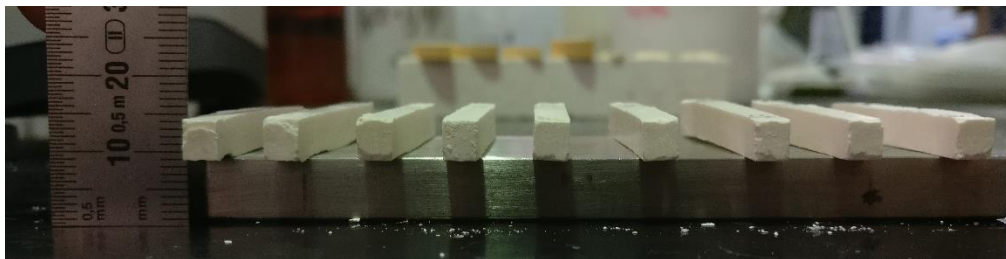


Figura 3.13 - Provete obtidos após desmoldagem.

### 3.2.3 Processo de sinterização

Para a realização do processo de sinterização, de forma a se obter uma baixa percentagem de porosidade, decidiu-se optar por uma temperatura de sinterização para os provetes de 1500°C [36], com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Após atingir os 1500°C permanecem a esta temperatura durante 2 horas, iniciando, de seguida, o processo de arrefecimento. Na Figura 3.14 encontra-se um gráfico explicativo da evolução da temperatura ao longo do tempo durante o processo de sinterização.

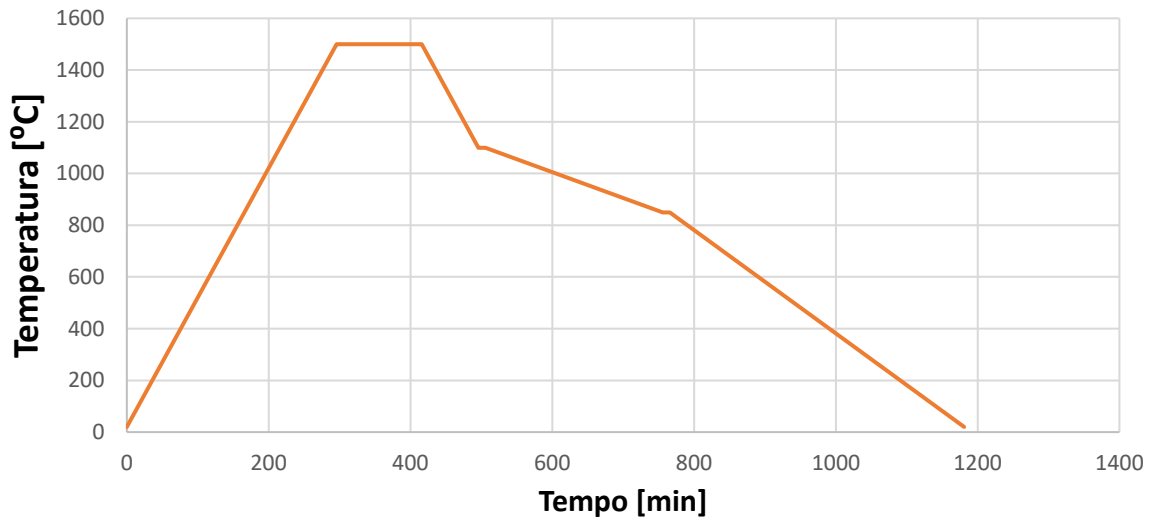


Figura 3.14 - Evolução da temperatura ao longo do processo de sinterização.

Antes de se dar início ao processo de sinterização, os provetes foram pesados e medidos de forma a se estudar a influência do processo de sinterização na massa e no volume dos mesmos. Como se pode observar pela análise da Figura 3.15, o processo de sinterização provoca uma redução de massa de cerca de 8.2% na mistura de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , 4.6% na composição de  $\text{CaZrO}_3$  e de 7% nos provetes constituídos por  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ . A maior perda de massa na composições constituída por  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  e na composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  é expectável, uma vez que tanto o óxido de magnésio como o dióxido de titânio apresentam perdas por ignição quando sujeitos à elevada temperatura que se atinge durante o processo de sinterização, tal como referido pelo fabricante na composição química dos materiais, Tabela 3.2 e Tabela 3.3.

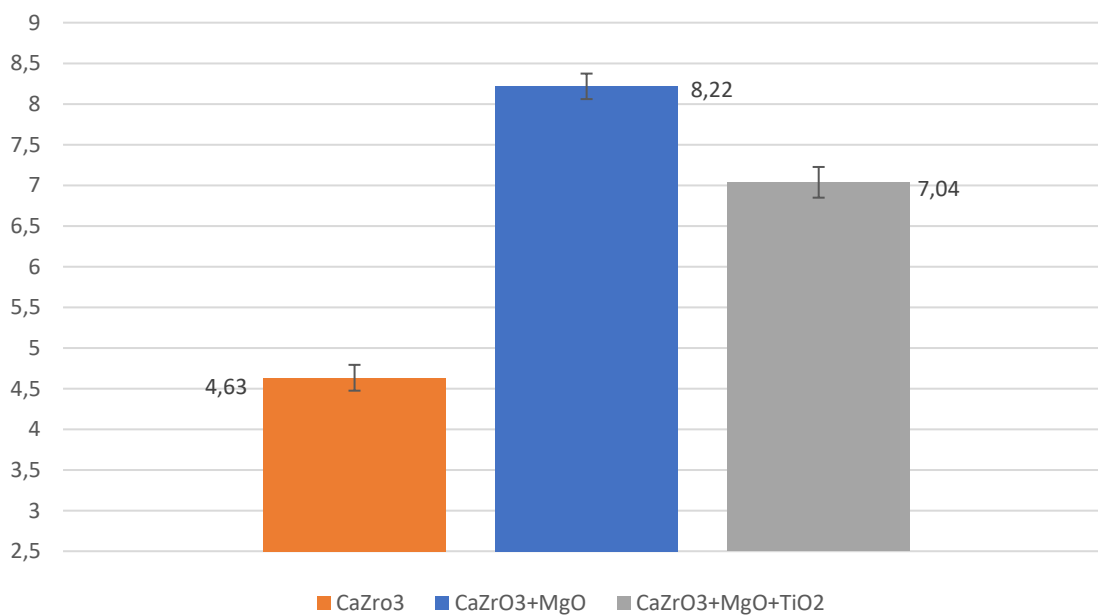


Figura 3.15 - Redução de massa percentual durante o processo de sinterização.

A percentagem de redução de volume encontra-se presente na Figura 3.16, podendo-se verificar que há uma redução de volume na casa dos 57% para a mistura de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , 47% para a mistura de  $\text{CaZrO}_3$  e 54% para a mistura de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ . Isto ocorre devido aos processos de difusão atômica e de coalescência de grãos durante o processo de sinterização e que levam a uma redução de volume.

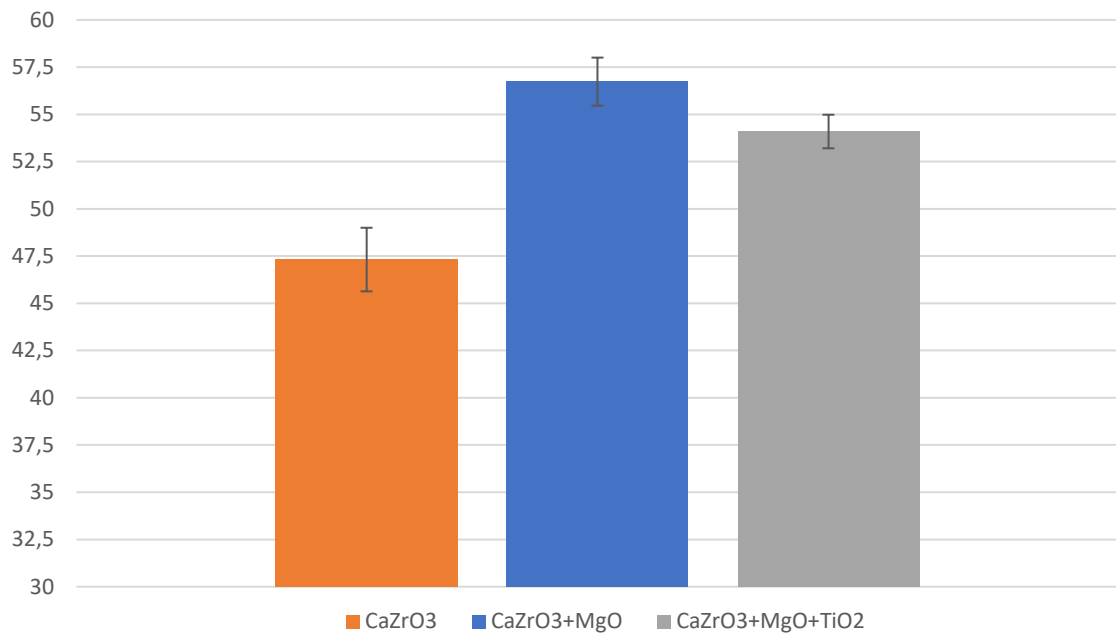


Figura 3.16 - Redução de volume percentual durante o processo de sinterização.

No final destas medições, e antes de se iniciar o processo de caracterização, poliram-se os provetes com uma lixa de grão 120 de forma a remover pequenas arestas e imperfeições que se encontrassem na superfície.

### 3.3 Caracterização física

Tendo-se obtido os provetes através do método explicado anteriormente, é agora necessário realizar a sua caracterização. Esta caracterização tem como objetivo descrever as propriedades consideradas primárias dos provetes, permitindo realizar uma avaliação geral da qualidade dos mesmos, assim como compará-los com outras cerâmicas utilizadas em produtos similares. Estas propriedades são então: a porosidade aparente, a absorção de água, a gravidade específica aparente e a densidade de corpo.

Para realizar esta caracterização, seguiu-se a norma C20 da ASTM, *American Society for Testing and Materials*, que permite calcular todas as propriedades anteriores e ainda: o volume exterior, o volume de poros abertos e o volume impermeável [37].

Assim, começa-se por determinar a massa dos provetes secos, obtendo-se desta forma a *Massa a Seco*, “*D*”. De seguida, os provetes foram imersos em água desionizada durante 24 horas, de forma a que todos os poros abertos fiquem preenchidos por água, ficando então os provetes saturados. Com os provetes saturados, retira-se a medição da *Massa Suspensa*, *S*, que consiste na medição do peso do provete saturado, estando este suspenso em água. Posto isto, passa-se o provete por papel absorvente, ou similar, de forma a eliminar apenas a água que se encontra à superfície, e mede-se a massa do provete, obtendo-se deste modo a *Massa Saturada*, *W*. Com os valores da massa medidos anteriormente, é então possível proceder ao cálculo das propriedades previamente mencionadas.

### 3.3.1 Volume exterior

O *Volume Exterior*, *V*, é dado em centímetros cúbicos e corresponde à subtração da *Massa Suspensa* à *Massa Saturada*, ambas em gramas, dado pela (3.7):

$$V [cm^3] = W - S \quad (3.7)$$

### 3.3.2 Volume de poros abertos

O *Volume de Poros Abertos* é dado em centímetros cúbicos e corresponde à subtração da *Massa a Seco* à *Massa Saturada*, ambos em gramas, dado pela equação (3.8):

$$\text{Volume de Poros Abertos } [cm^3] = W - D \quad (3.8)$$

### 3.3.3 Volume impermeável

O *Volume Impermeável* é dado em centímetros cúbicos e corresponde à subtração da *Massa Saturada* à *Massa a Seco*, ambas em gramas, assumindo que 1 cm<sup>3</sup> de água tem uma massa de 1 grama, dado pela equação (3.9):

$$\text{Volume Impermeável } [cm^3] = D - S \quad (3.9)$$

### 3.3.4 Porosidade aparente

A *Porosidade Aparente*, *P*, é expressa em percentagem da relação entre o *Volume de Poros Abertos* e o *Volume Exterior* e é dada pela equação (3.10):

$$P [\%] = [(W - D)/V] * 100 \quad (3.10)$$

### 3.3.5 Absorção de água

A *Absorção de Água*,  $A$ , é expressa em percentagem da relação entre o *Volume de Poros Abertos* e a *Massa a Seco* e é dada pela equação (3.11):

$$A [\%] = [(W - D)/D] * 100 \quad (3.11)$$

### 3.3.6 Gravidade específica aparente

A *Gravidade Específica Aparente*,  $T$ , é a porção do provete que é impermeável e corresponde à relação entre a *Massa a Seco* e o *Volume Impermeável*, sendo dada pela equação (3.12):

$$T = D/(D - S) \quad (3.12)$$

### 3.3.7 Densidade de corpo

A *Densidade de Corpo*,  $B$ , é expressa em gramas por centímetro cúbico e corresponde ao quociente entre a *Massa a Seco* e o *Volume Exterior*, sendo calculada pela equação (3.13):

$$B [g/cm^3] = D/V \quad (3.13)$$

## 3.4 Ensaios de caracterização mecânica

### 3.4.1 Ensaio de flexão

Encontrando-se já os provetes devidamente caracterizados, procedeu-se à realização de um ensaio de flexão segundo a norma *C1161-02c* da *ASTM* [38]. Esta norma indica-nos o procedimento a seguir de forma a realizar ensaios de flexão de 3 pontos ou de 4 pontos, em cerâmicas avançadas à temperatura ambiente, assumindo que o material é isotrópico e homogéneo.

Sendo que a resistência à flexão de um material cerâmico está diretamente ligada à sua resistência à fratura, assim como ao tamanho e severidade das suas falhas, os resultados obtidos por este tipo de teste estão dependentes da qualidade do provete fabricado. Para este ensaio optou-se pelo ensaio à flexão de 3 pontos, Figura 3.17, onde  $L$  corresponde à distância entre apoios e  $L/2$  à distância entre os apoios e o local de aplicação da força, sendo utilizada para este efeito uma máquina de ensaios *Shimadzu AGS-X* com célula de carga de 10kN. Este tipo de ensaios foi o escolhido devido à maior facilidade de realização do teste, quando comparado com o ensaio à flexão de 4 pontos.

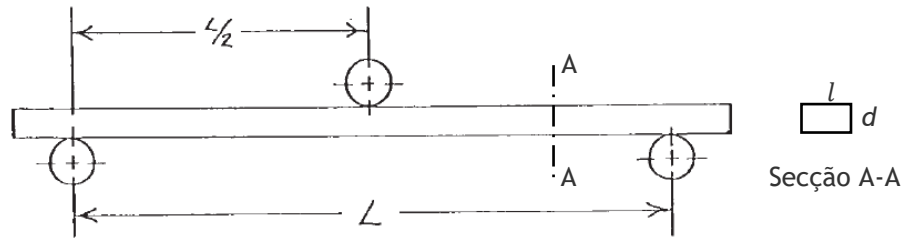


Figura 3.17 - Imagem figurativa do ensaio à flexão de 3 pontos, adaptado de [38].

A fórmula padrão para a força de uma viga num ensaio de 3 pontos é dada pela equação (3.14):

$$S_F = \frac{3 F L}{2 l d^2} \quad (3.14)$$

Onde:

- $S_F$  = Tensão de flexão [MPa];
- $F$  = força [N];
- $L$  = distância entre apoios [mm];
- $l$  = largura do provete [mm];
- $d$  = espessura do provete [mm].

Para o cálculo da taxa de deformação, seguiu-se a norma *D790-03* da *ASTM* [39], sendo a taxa de deformação ( $\epsilon$ ) dada pela equação (3.15):

$$\epsilon = 6 * s * d / L^2 \quad (3.15)$$

Onde:

- $\epsilon$  = taxa de deformação;
- $d$  = espessura do provete [mm];
- $s$  = deformação no centro do provete [mm];
- $L$  = distância entre apoios [mm].

Assim, através deste ensaio, e utilizando as equações previamente indicadas, é possível traçar o gráfico Tensão *versus* Taxa de Deformação das amostras. A tensão à flexão é retirada diretamente deste gráfico, sendo esta correspondente ao ponto de maior valor do gráfico. Para se obter o Módulo de *Young*, é calculado o declive da reta do gráfico, sendo este valor correspondente ao Módulo de *Young*. Uma vez que o comportamento inicial e final do gráfico

não corresponde ao comportamento típico de um material cerâmico, secções A-C e D-F da Figura 3.18 respetivamente, estas secções não são consideradas para a obtenção do Módulo de *Young*, considerando-se apenas a reta representada pela secção C-D [39].

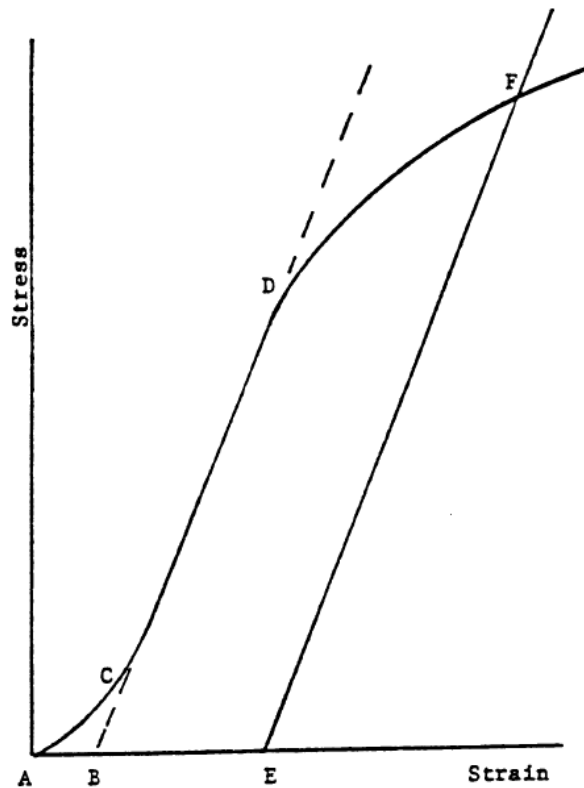


Figura 3.18 - Gráfico Tensão versus Deformação para a obtenção do Módulo de *Young* [39].

### 3.4.2 Ensaio de compressão

Os ensaios à compressão segundo a norma C133-97 da ASTM [40], permitem obter o valor da resistência à compressão, equação 4.3. Para a realização deste tipo de ensaios, colocam-se os provetes entre os pratos de compressão da máquina de ensaios, *Shimadzu AGS-X*, aumentando a força aplicada até ocorrer fratura, Figura 3.19. Os provetes foram previamente medidos de forma a se obterem as dimensões necessárias para posteriormente se calcular a força de esmagamento.

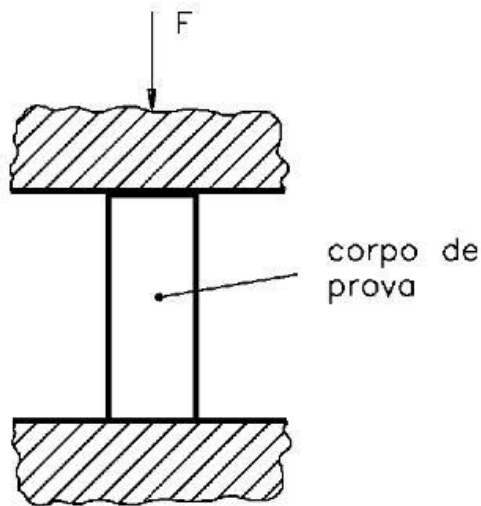


Figura 3.19 - Imagem ilustrativa do ensaio à compressão[41].

Com os dados obtidos através deste ensaio, é então possível calcular a força de esmagamento, equação (3.16).

$$S_c = \frac{F}{A_{média}} \quad (3.16)$$

Onde:

$S_c$  = Resistência à compressão [MPa];

$F$  = Força [N];

$A_{média}$  = Média da área superior e inferior do provete, perpendicular à linha de aplicação da força [mm<sup>2</sup>].

Com estes valores é, então, possível traçar o gráfico Tensão *versus* Deformação, sendo o valor da tensão à compressão correspondente ao ponto de maior tensão do gráfico.

### 3.4.3 Indentação de Vickers

Para a realização deste teste, é necessário que os provetes se encontrem impregnados em resina de forma a se obter a estabilidade necessária durante a indentação. Assim, colocaram-se os provetes num molde para o qual se verteu a resina utilizada, *Epofix™ Cold-Setting Embedding Resin*. Após o tempo de cura, os provetes foram desmoldados e seguidamente polidos, utilizando a polidora *Struers RotoPol-21*, através de uma sequência de lixas de grão 500, 1200 e 2000, e diversos panos com uma solução coloidal de tamanho inferior a 1 µm, encontrando-se, então, prontos para a realização deste ensaio.

Assim, de forma a se calcular a dureza de Vickers dos provetes, seguiu-se a norma *C1327-03, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics* [42]. Este teste consiste na realização de uma indentação numa face dos provetes, através de uma ponta de diamante em forma piramidal, aplicando, para esse efeito, uma força durante um determinado período de tempo. Obtém-se assim uma marca de forma quadrilátera no provete. Na Figura 3.20 encontram-se exemplos do tipo de marcas resultantes de indentações consideradas válidas e inválidas.

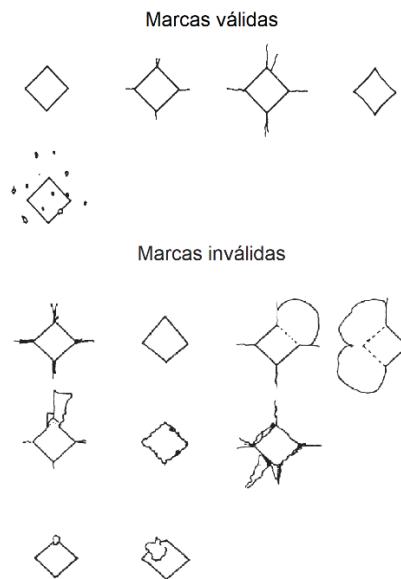


Figura 3.20 - Exemplos de indentações válidas e inválidas, adaptado de [42].

De seguida é necessário medir o comprimento das diagonais da indentação. O monóculo do equipamento utilizado, *Mitutoyo AVK-C2*, apresenta duas linhas ajustáveis que devem ser colocadas de forma a coincidirem com os vértices da indentação. Desta forma, com a ajuda do equipamento, mediu-se o comprimento das diagonais. Na Figura 3.21 encontra-se um exemplo desta explicação.

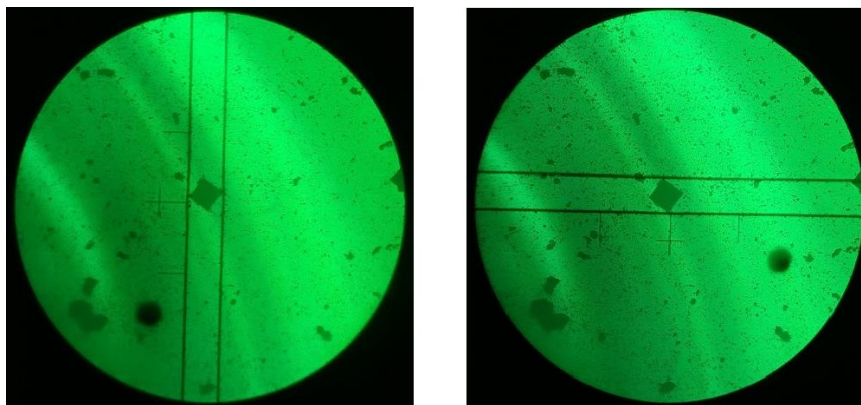


Figura 3.21 - Exemplo da medição do comprimento das diagonais na Indentação de Vickers.

Com os comprimentos indicados pelo equipamento é-nos, então, permitido calcular a Dureza de Vickers (*HV*), utilizando para este efeito a equação (3.17).

$$HV = 1,8544 * \left( \frac{P_F}{d_{m\u00e9dio}^2} \right) \quad (3.17)$$

Onde:

*HV* = dureza de Vickers;

$P_F$  = força aplicada [*kgf*];

$d_{m\u00e9dio}$  = média do comprimento das duas diagonais [*mm*].

A partir da dureza de Vickers pode-se, então, calcular o valor da dureza [43] utilizando para esse efeito a equação (3.18).

$$H = \frac{1,0785 * HV}{100} \quad (3.18)$$

Onde:

H = dureza [*GPa*].

Este cálculo, realizado com as medidas indicadas pelo equipamento, apenas permite ter uma ideia do valor de dureza do provete, uma vez que a margem de erro durante a medição é bastante significativa.

Assim, de forma a se obter um valor mais fiável, revestiu-se a superfície das indentações com ouro para tornar a superfície condutora, e utilizou-se um microscópio eletrónico de varrimento (SEM), *Hitachi S-3400N*, obtendo-se desta forma uma imagem das indentações perfeitamente definida. Com estas imagens, e utilizando a escala presente nas mesmas, é possível obter um valor mais fiável do comprimento das duas diagonais, Figura 3.22.

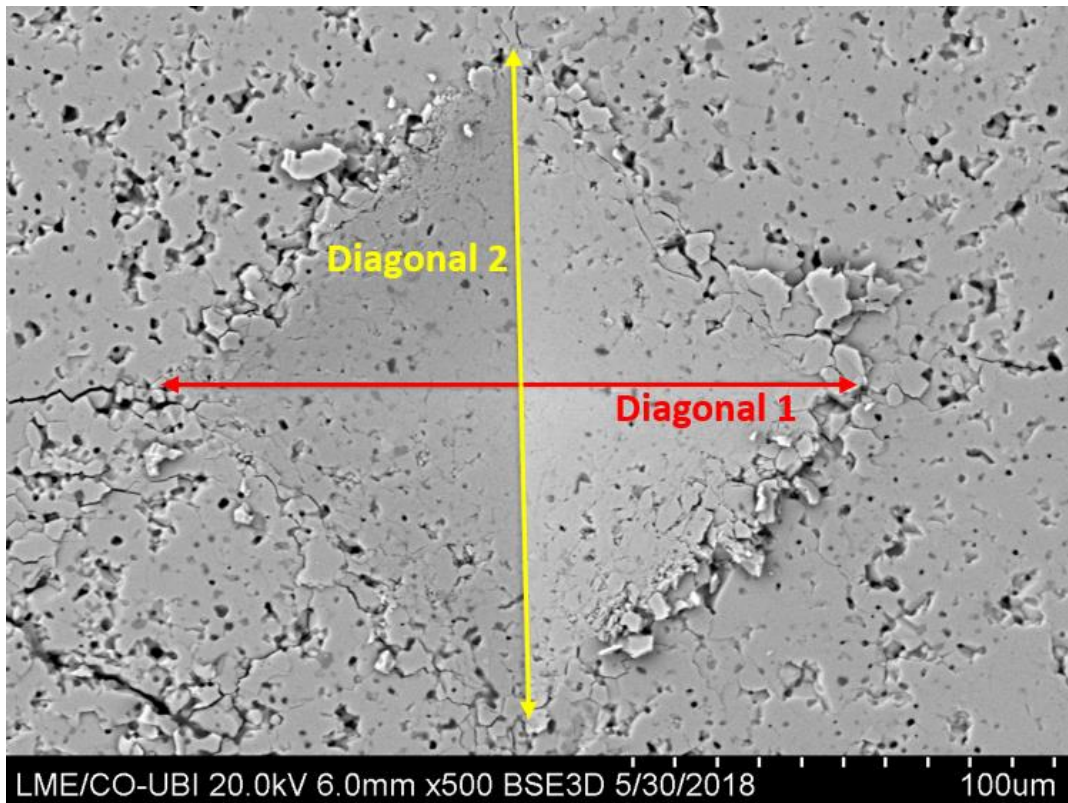


Figura 3.22 - Imagem obtida através de SEM e respectiva marcação das diagonais.

Utilizando as imagens de SEM também é possível medir o comprimento das fendas que se propagaram a partir dos vértices da indentação, como representado na Figura 3.23. Assim, e aplicando a equação (3.19), é possível calcular a tenacidade à fratura,  $K_I$  [44]. A tenacidade à fratura é uma medida da resistência do material à propagação de fendas [45]. Quanto maior for o valor da tenacidade à fratura, menor será o comprimento das fendas. Para a realização deste cálculo, os valores do Módulo de *Young* utilizados foram os presentes na literatura, sendo para a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  e de  $\text{CaZrO}_3$  de  $E=227$  GPa e  $E=228$  GPa respectivamente [46], e para a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  de  $E=239$  GPa [47].

$$K_I = \frac{\left(0,016 * \sqrt{\frac{E}{H}} * \frac{9,81 * P_F}{\sqrt{(C_{\text{médio}})^3}}\right)}{\sqrt{1000}} \quad (3.19)$$

Onde:

$K_I$  = tenacidade à fratura [ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ];

$E$  = Módulo de *Young*;

$H$  = dureza [GPa];

$P_F$  = força aplicada [kgf];

$C_{\text{médio}}$  = média do comprimento das fendas.

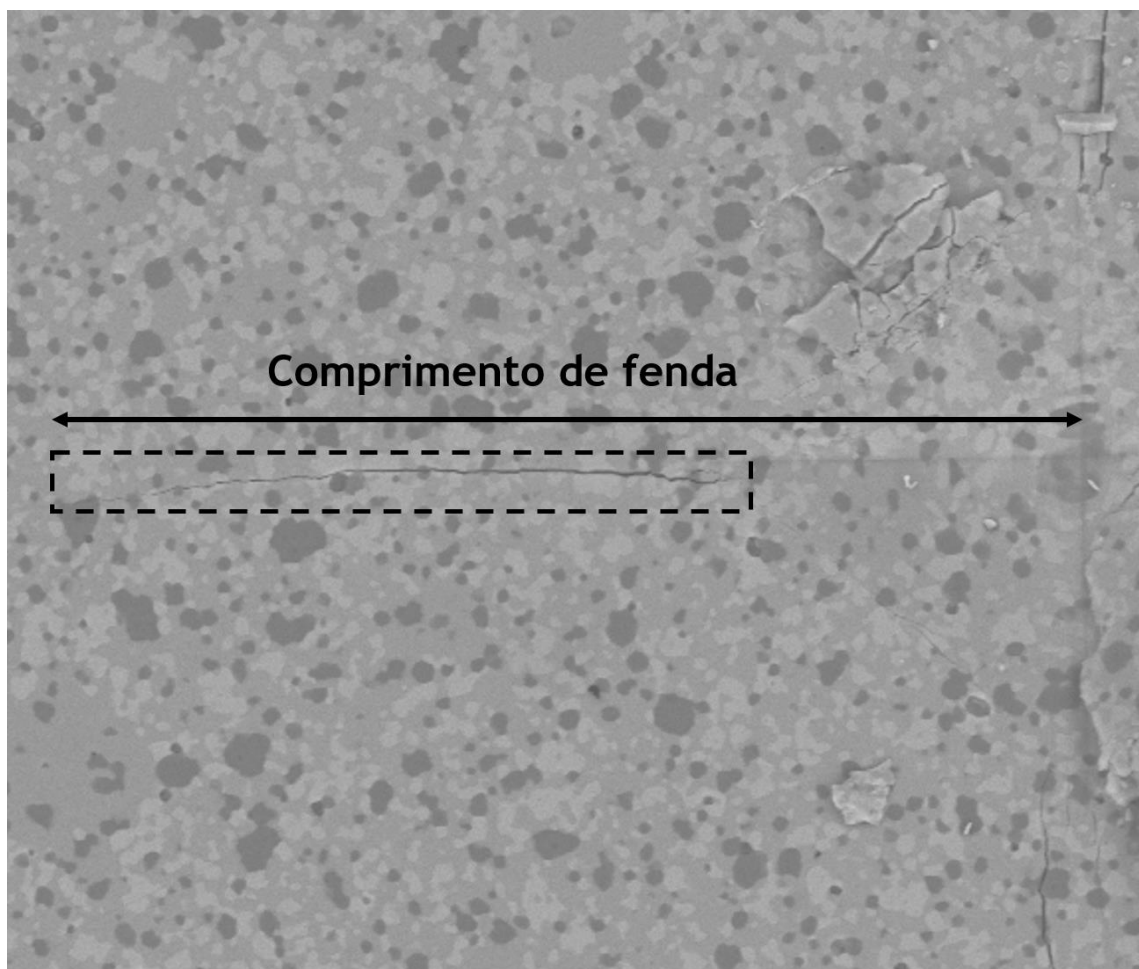


Figura 3.23 - Obtenção do comprimento das fendas através das imagens SEM.

### 3.5 Caracterização elétrica

Para avaliar o potencial multifuncional dos provetes criados, realizou-se uma caracterização elétrica de forma a analisar a resistividade superficial das 3 composições testadas.

Assim, foram colocados, por *sputtering*, dois elétrodos de ouro na mesma face e paralelos um ao outro, como ilustrado na Figura 3.24, utilizando o equipamento *Polaron SC502* da *Fisions Instruments*. De seguida, colocaram-se nos elétrodos de ouro, fio de cobre com 0,125 mm de diâmetro, com laca de prata da *Agar Scientific*.

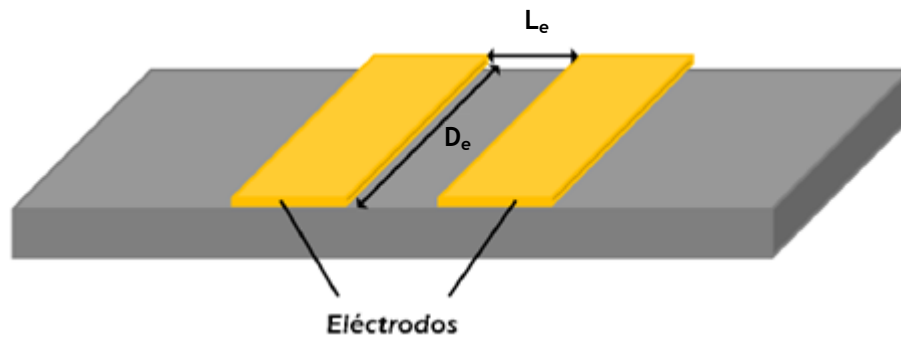


Figura 3.24 - Preparação dos provetes para a caracterização elétrica, adaptado de [48].

Os provetes foram, então, colocados numa gaiola de *Faraday*, de forma a diminuir os efeitos de campos elétricos da vizinhança e, através de um pico-amperímetro *Keithley 6430* ligado aos elétrodos, determinaram-se as curvas IV características de cada amostra, e por sua vez, por ajuste linear, determinou-se o valor da resistência. Sabendo-se o valor da resistência e utilizando a equação (3.20) foi, então, possível calcular a resistividade superficial ( $\rho_s$ ) [49].

$$\rho_s = R * \frac{D}{L} \quad (3.20)$$

Onde:

$\rho_s$  = resistividade superficial [ $\Omega/\text{sq}$ ];

$D_e$  = largura dos elétrodos [cm];

$L_e$  = distância entre elétrodos [cm].



## 4 Resultados experimentais

Neste capítulo são expostos e comparados entre si os resultados obtidos nos diversos ensaios realizados aos 3 tipos de composição utilizados.

### 4.1 Distribuição de Partículas

Tal como foi referido na secção 3.2.1, o processo de homogeneização da mistura utilizado neste trabalho também poderá provocar um efeito de moagem. Por esta razão, realizou-se a análise ao tamanho de partículas da mistura de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , Figura 4.1.

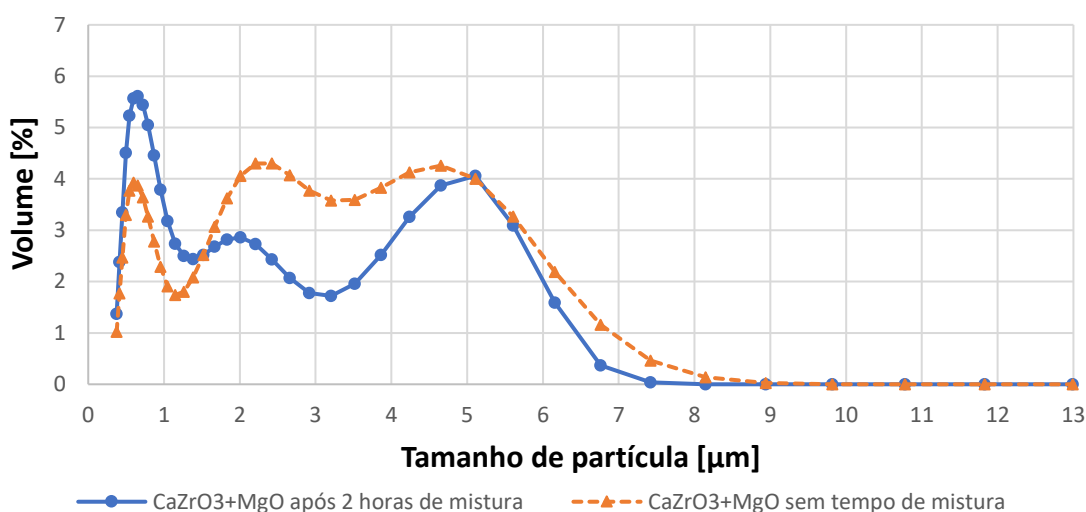


Figura 4.1 - Distribuição de Partículas de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  antes e após as 2 horas de mistura.

Observa-se pela análise da figura anterior, que no final das 2 horas de moagem, a mistura de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , apresenta volume de partículas finas maior, quando comparado com os valores iniciais, enquanto que o contrário aconteceu com o volume de partículas de médias dimensões, o qual diminuiu em relação aos valores iniciais. As mesmas conclusões são possíveis de retirar da análise ao tamanho das partículas de  $\text{CaZrO}_3$ , Figura 4.2, que após as 2 horas de mistura, apresenta um volume de partículas de pequenas dimensões substancialmente maior que inicialmente, enquanto que o volume de partículas de médias e grandes dimensões diminuiu. Isto deve-se à ocorrência do processo de moagem das partículas de médias e grandes dimensões pelas esferas de alumina, reduzindo significativamente o seu tamanho.

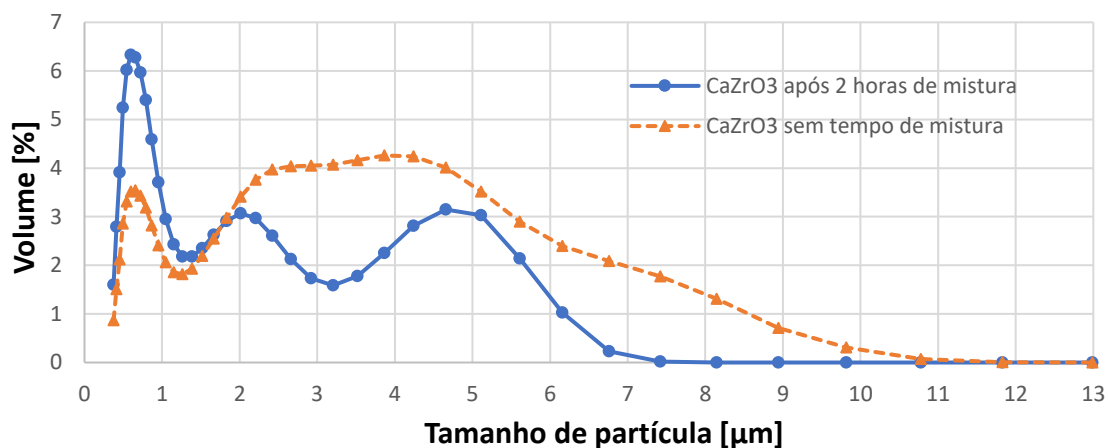


Figura 4.2 - Distribuição de Partículas de CaZrO<sub>3</sub> antes e após as 2 horas de mistura.

A mesma análise foi realizada para a mistura de CaZrO<sub>3</sub>+MgO+TiO<sub>2</sub>, Figura 4.3, onde se pode observar que o processo de moagem para esta mistura não foi tão eficaz como para as restantes. Este resultado é esperado, uma vez que o tamanho de partículas inicial já é bastante reduzido.

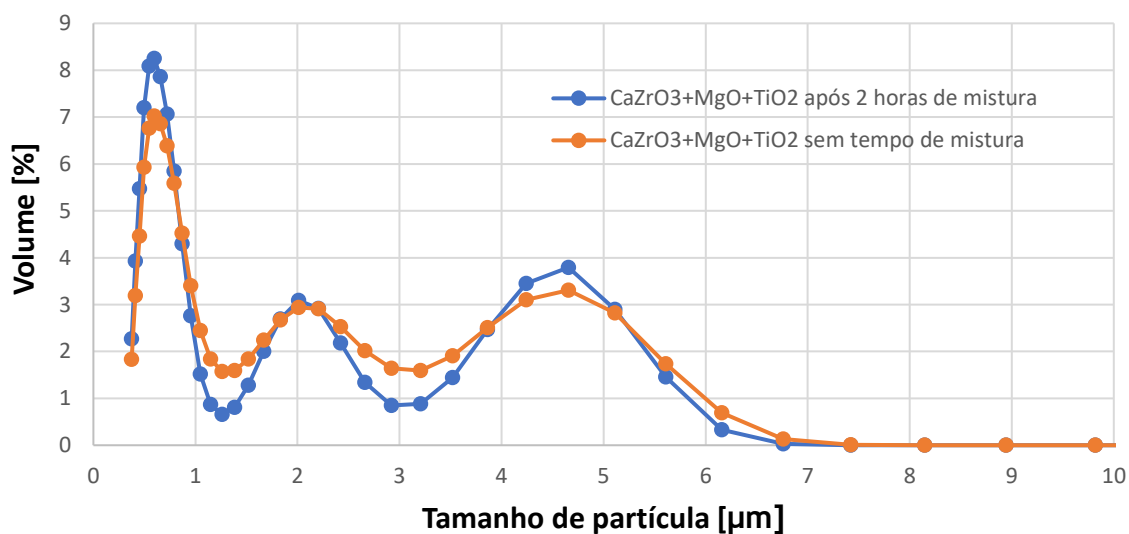


Figura 4.3 - Distribuição de partículas de CaZrO<sub>3</sub>+MgO+TiO<sub>2</sub> antes e após as 2 horas de mistura.

## 4.2 Caracterização física

Na Tabela 4.1 encontra-se a média dos resultados obtidos com base na norma C20 da ASTM. Como podemos verificar, nos provetes compostos pela mistura de CaZrO<sub>3</sub>+MgO obteve-se uma porosidade aparente de cerca de 3,1%, revelando assim ser um material de boa qualidade. No entanto, para esta mistura, e utilizando-se uma temperatura de sinterização de

1500°C, seria de esperar uma porosidade mais próxima dos 0%. Nos provetes compostos unicamente por CaZrO<sub>3</sub> obteve-se uma porosidade a rondar os 10%. Este maior nível de porosidade vai de encontro à menor redução de volume calculada anteriormente (Secção 3.2.3). Uma vez que para a mesma massa obtivemos um maior volume, então significa que existe mais espaço vazio entre partículas, ficando assim com uma maior percentagem de porosidade.

Tabela 4.1 - Tabela resumo da média das propriedades das amostras.

<i>Propriedade</i>	<i>CaZrO<sub>3</sub></i>	<i>CaZrO<sub>3</sub> + MgO</i>	<i>CaZrO<sub>3</sub> + MgO + TiO<sub>2</sub></i>
Massa a Seco [g]	4,675 ± 0,028	4,594 ± 0,0411	4,579 ± 0,40,023
Massa Suspensa [g]	3,648 ± 0,023	3,513 ± 0,032	3,537 ± 0,017
Massa Saturada [g]	4,791 ± 0,028	4,627 ± 0,042	4,581 ± 0,022
Volume Exterior [cm <sup>3</sup> ]	1,0265 ± 0,233	1,111 ± 0,015	1,044 ± 0,005
Volume de Poros Abertos [cm <sup>3</sup> ]	0,0103 ± 0,025	0,0342 ± 0,005	0,00273 ± 0,0005
Volume Impermeável [cm <sup>3</sup> ]	0,9235 ± 0,208	1,0765 ± 0,016	1,0416 ± 0,005
Absorção de Água [%]	2,4 ± 0,101	0,7 ± 0,124	0,1 ± 0,012
Gravidade Específica Aparente	4,55 ± 0,006	4,25 ± 0,006	4,40 ± 0,002
<b>Porosidade Aparente [%]</b>	<b>10 ± 0,377</b>	<b>3,1 ± 0,494</b>	<b>0,2615 ± 0,054</b>
Densidade de Corpo [g/cm <sup>3</sup> ]	4,1 ± 0,016	4,12 ± 0,019	4,38 ± 0,001
Densidade Teórica [%]	88,8 ± 1	100 ± 1	100 ± 1

Tal como referido no capítulo 3.1, a densidade teórica do zirconato de cálcio é de  $\rho_{CaZrO_3} = 4,619 \text{ g/cm}^3$ , desta forma é possível verificar que os provetes constituídos apenas por CaZrO<sub>3</sub> apresentam em média, uma densidade de cerca de 11,2% inferior relativamente à densidade teórica do CaZrO<sub>3</sub>.

De forma a realizar a mesma comparação nos provetes constituídos pela mistura de CaZrO<sub>3</sub>+MgO é necessário calcular primeiramente a densidade teórica da mistura. Visto que esta se encontra numa razão de 1:1, a densidade teórica é dada por:

$$\rho_{TEÓRICA_{CaZrO_3+MgO}} = 0,5 * \rho_{CaZrO_3} + 0,5 * \rho_{MgO} \quad (4.1)$$

Assim, segundo a equação (4.1), a densidade teórica da mistura de CaZrO<sub>3</sub>+MgO é de  $\rho_{TEÓRICA_{CaZrO_3+MgO}} = 4,102 \text{ g/cm}^3$ . Desta forma, a densidade de corpo dos provetes constituídos pela mistura de CaZrO<sub>3</sub>+MgO é 0,4% superior à densidade teórica, sendo este resultado

impossível. Este problema está associado a possíveis erros que tenham ocorrido durante a medição da massa dos componentes a misturar, considerando-se então uma densidade de corpo de 100% da densidade teórica.

Já para o cálculo da densidade teórica da mistura de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ , procede-se de forma semelhante à anterior, utilizando desta vez a equação (4.2) que já tem em conta o dióxido de titânio presente na mistura, obtendo-se, então, o valor da densidade teórica de  $\rho_{\text{TEÓRICA}_{\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2}} = 4,06 \text{ g/cm}^3$ .

$$\rho_{\text{TEÓRICA}_{\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2}} = 0,4 * \rho_{\text{CaZrO}_3} + 0,4 * \rho_{\text{MgO}} + 0,2 * \rho_{\text{TiO}_2} \quad (4.2)$$

Tal como anteriormente, o valor da densidade real é superior ao da densidade teórica. Assim, considera-se uma densidade real de 100% da densidade teórica.

### 4.3 Ensaios de flexão

Foram realizados 7 ensaios de flexão para cada mistura, com distância entre apoios de 20mm e uma velocidade de avanço de 0.5mm/min. Tendo-se obtido 5 resultados válidos tanto para a mistura de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  como para a mistura de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  e 7 resultados válidos para os provetes constituídos apenas por  $\text{CaZrO}_3$ . Considerou-se um resultado válido quando a superfície de fratura foi paralela à direção de aplicação da força, garantindo assim que a fratura não ocorreu por defeito (delaminação de camadas) do provete.

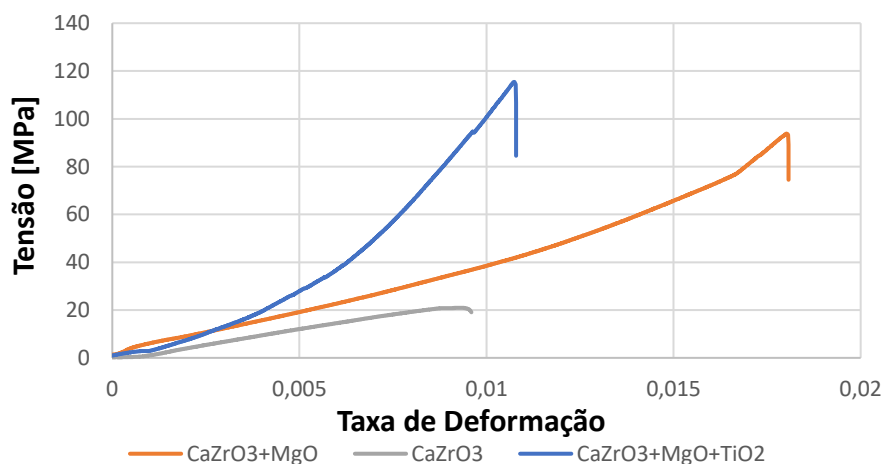


Figura 4.4 - Curvas Tensão versus Taxa de deformação típicas dos ensaios à flexão.

Na Figura 4.4 encontram-se representadas as curvas típicas do gráfico Tensão versus Taxa de Deformação obtidas durante os ensaios. Através da análise desta figura, é possível verificar que a mistura de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  apresenta um comportamento mecânico significativamente

melhor quando comparado com as restantes misturas. A composição de  $\text{CaZrO}_3$  é a que apresenta um comportamento mecânico à flexão pior. Assim pode-se afirmar que a adição do óxido de magnésio e do dióxido de titânio melhora o comportamento à flexão dos provetes.

O Módulo de *Young*, tal como referido anteriormente, é correspondente ao declive da reta do gráfico Tensão *versus* Taxa de Deformação. Para o cálculo do declive, calculou-se a linha de tendência para a secção reta do gráfico, tal como demonstrado na Figura 4.5. Desta forma é possível obter o Módulo de *Young* para cada composição.

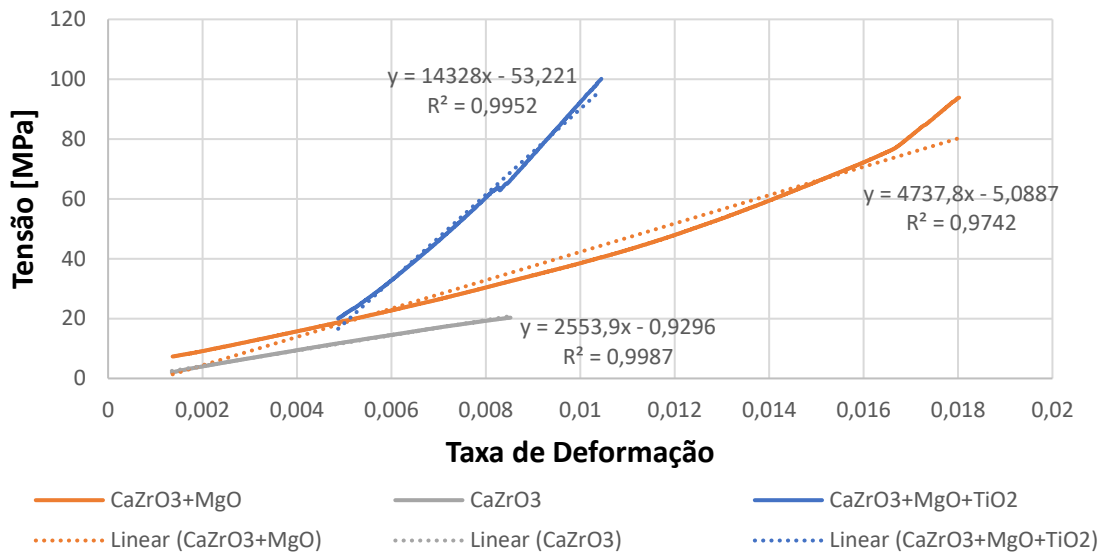


Figura 4.5 - Exemplo do gráfico utilizado para cálculo do Módulo de *Young*.

Na Tabela 4.2 encontram-se os valores médios da Tensão de Rutura e do Módulo de *Young* obtidos durante os ensaios realizados, assim como o  $R^2$ , valor que indica o ajuste da linha de tendência utilizada para o cálculo do Módulo de *Young* à curva.

Tabela 4.2 - Valores obtidos no ensaio de flexão.

Composição	Tensão de Rutura [MPa]	Módulo de <i>Young</i>	
		GPa	$R^2$
CaZrO <sub>3</sub>	23,0 ± 1,65	2,475 ± 0,359	0,999 ± 0,001
CaZrO <sub>3</sub> +MgO	99,6 ± 7,31	4,562 ± 0,468	0,963 ± 0,022
CaZrO <sub>3</sub> +MgO+TiO <sub>2</sub>	125,6 ± 8,37	15,392 ± 1,552	0,991 ± 0,007

Analisando a tabela anterior, conclui-se que a adição de Óxido de Magnésio ao Zirconato de Cálcio provoca uma melhoria substancial nas propriedades analisadas através deste ensaio à flexão. Observa-se um aumento na ordem dos 77% no valor da tensão de rutura e um aumento de cerca de 46% no Módulo de *Young* com a adição do Óxido de Magnésio. O cálculo do Módulo

de Young através do método da linha de tendência mostra-se adequado devido aos valores do  $R^2$  se encontrarem próximos de 1, valor para o qual a linha de tendência coincide na perfeição com a curva.

#### 4.4 Ensaio de compressão

Foram realizados 7 ensaios para cada um dos tipos de provete, tendo-se utilizado uma velocidade de avanço de 0,5mm/min. Nos três tipos de provete, dos 7 ensaios realizados, 5 foram considerados ensaios válidos. Para um ensaio ser considerado válido é necessário que a fratura ocorra na vertical, em linha com a direção de aplicação da força.

Em baixo, na Figura 4.6, encontram-se representadas duas curvas típicas do gráfico Tensão versus Deformação, obtidas durante os ensaios realizados.

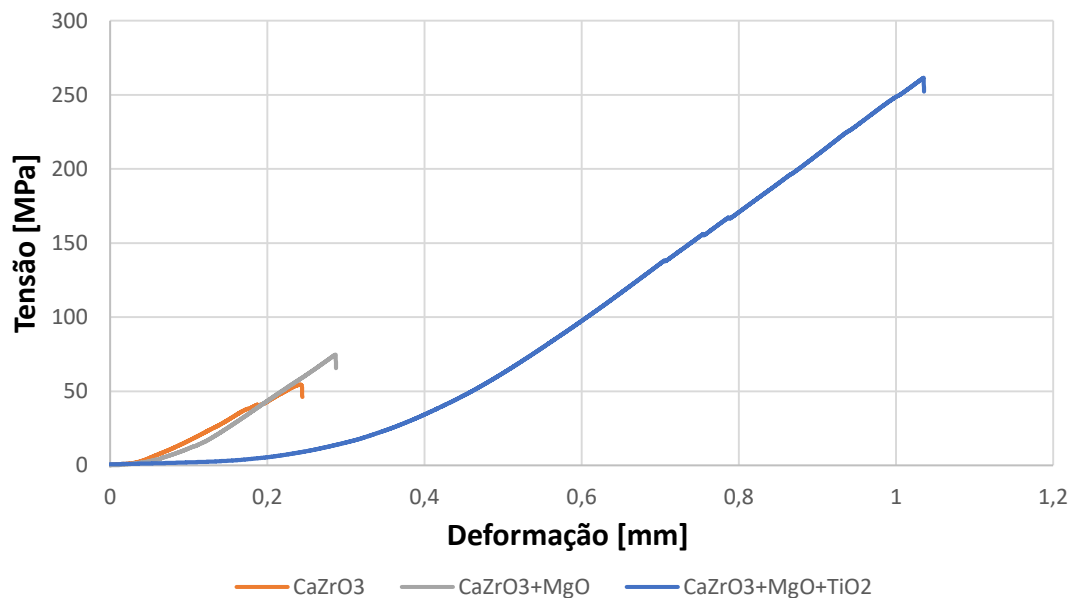


Figura 4.6 - Curvas Tensão versus Deformação típicas, obtidas durante os ensaios à compressão.

Na Tabela 4.3 encontram-se a média e respetivo desvio padrão dos valores obtidos durante os ensaios à compressão realizados.

Tabela 4.3 - Valores obtidos no ensaio de compressão.

Composição	Resistência à Compressão [MPa]
CaZrO <sub>3</sub>	49,07 ± 7,55
CaZrO <sub>3</sub> +MgO	78,62 ± 17,08
CaZrO <sub>3</sub> +MgO+TiO <sub>2</sub>	219,93 ± 45,0

Desta forma, é possível afirmar que a adição do Óxido de Magnésio ao Zirconato de Cálcio, aumenta em cerca de 38% a resistência à compressão, sendo, sem dúvida, um aumento significativo nas características mecânicas do material.

## 4.5 Indentação de Vickers

Para a realização deste ensaio, utilizou-se uma força de 5kgf aplicada durante 15 segundos, tendo-se obtido 8 indentações válidas para a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , 9 indentações válidas nos provetes de  $\text{CaZrO}_3$  e 4 indentações válidas no caso dos provetes constituídos por  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ .

A Figura 4.7 representa graficamente os valores de dureza, H, obtidos em GPa.

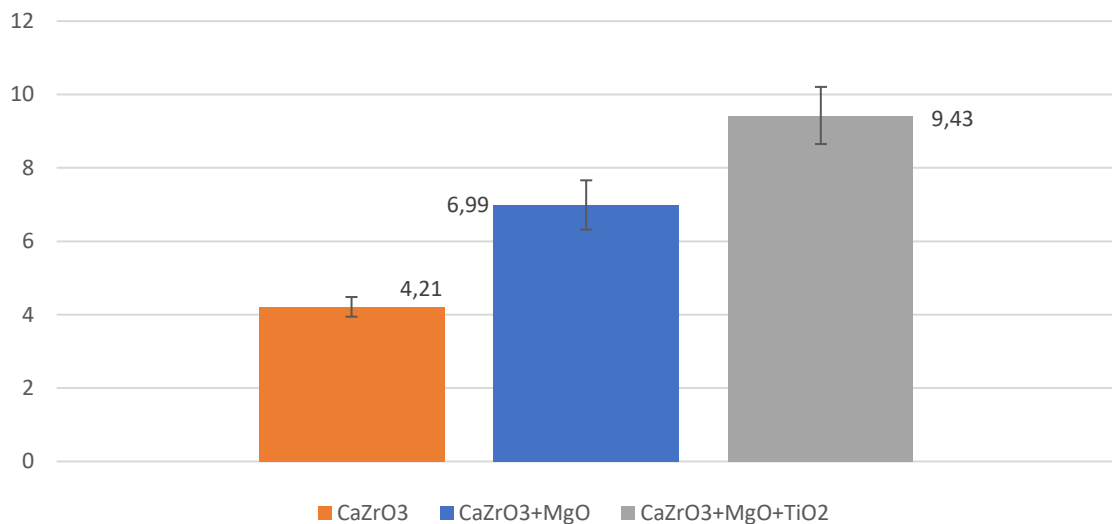


Figura 4.7 - Valores de dureza obtidos em GPa.

Analisando a figura anterior, observa-se claramente que a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  apresenta uma dureza superior ao dobro da dureza da composição de  $\text{CaZrO}_3$ , e cerca de 36% maior que a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ .

Já para a tenacidade à fratura representada na Figura 4.8, a composição com melhores resultados foi a de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , seguida pela composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ , cerca de 15% inferior, sendo a composição com menor tenacidade à fratura a de  $\text{CaZrO}_3$ , cerca de 66% da composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ .

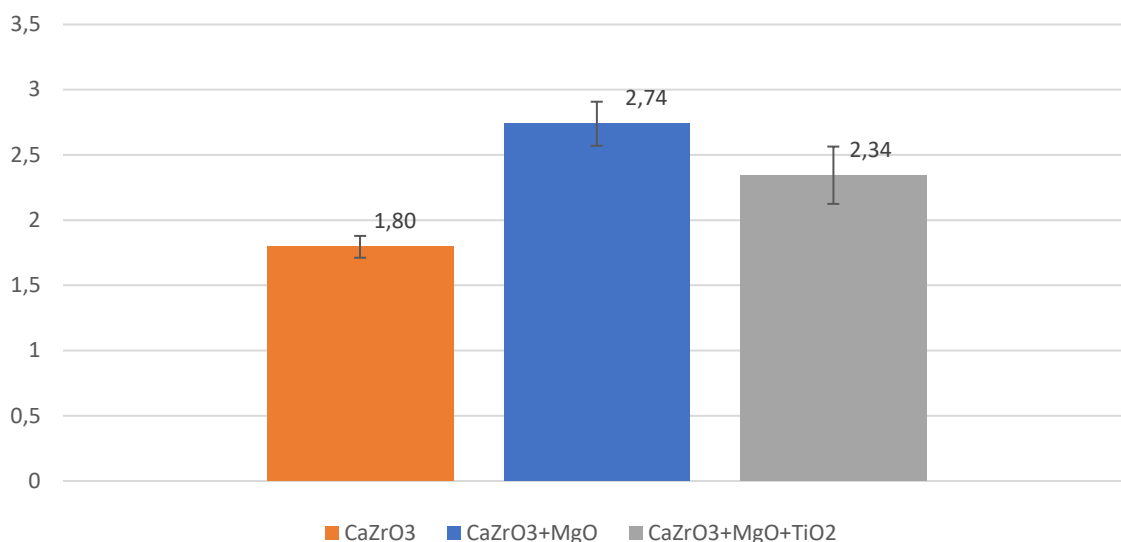


Figura 4.8 - Valores da tenacidade à fratura em  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Analisando a Tabela 4.4 é possível perceber que a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  apresenta características mecânicas muito mais atrativas comparando com as outras duas composições testadas, exceto na tenacidade à fratura, que apresenta um valor inferior à composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ . É de salientar a resistência à compressão apresentada pela composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  que apresenta um valor quase 3 vezes superior à composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ .

Tabela 4.4 - Tabela resumo das propriedades mecânicas de cada composição.

Composição	Resistência		$H$ [GPa]	$K_{IC}$ [ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ]
	Flexão [MPa]	Compressão [MPa]		
CaZrO <sub>3</sub>	$23,0 \pm 1,65$	$49,07 \pm 7,55$	$4,21 \pm 0,27$	$1,80 \pm 0,17$
CaZrO <sub>3</sub> +MgO	$99,6 \pm 7,31$	$78,62 \pm 17,08$	$6,99 \pm 0,35$	$2,74 \pm 0,34$
CaZrO <sub>3</sub> +MgO+TiO <sub>2</sub>	$125,6 \pm 8,37$	$219,93 \pm 45,0$	$9,43 \pm 1,56$	$2,34 \pm 0,44$

## 4.6 Microestrutura

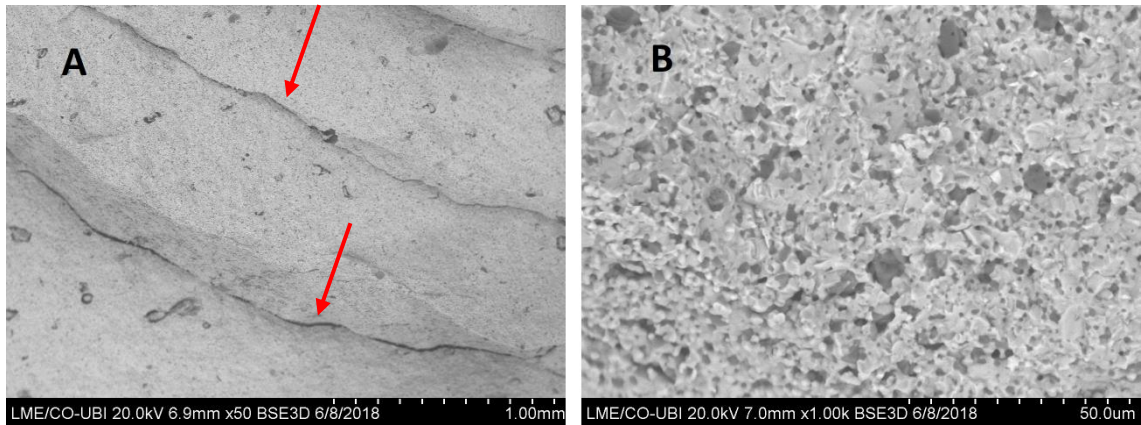


Figura 4.9 - Imagem da microestrutura da composição  $\text{CaZrO}_3 + \text{MgO}$  com ampliação de 50x (A) e de 1000x (B).

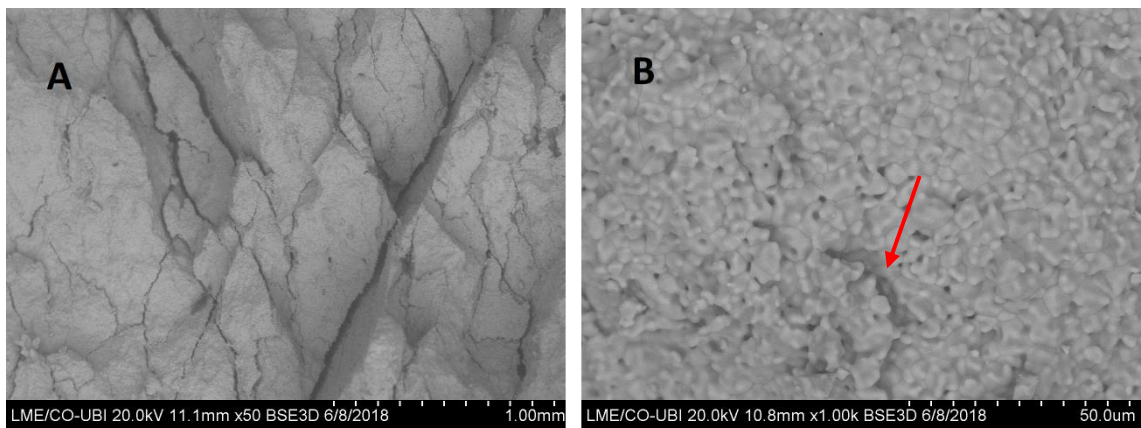


Figura 4.10 - Imagem da microestrutura da composição  $\text{CaZrO}_3$  com ampliação de 50x (A) e de 1000x (B).

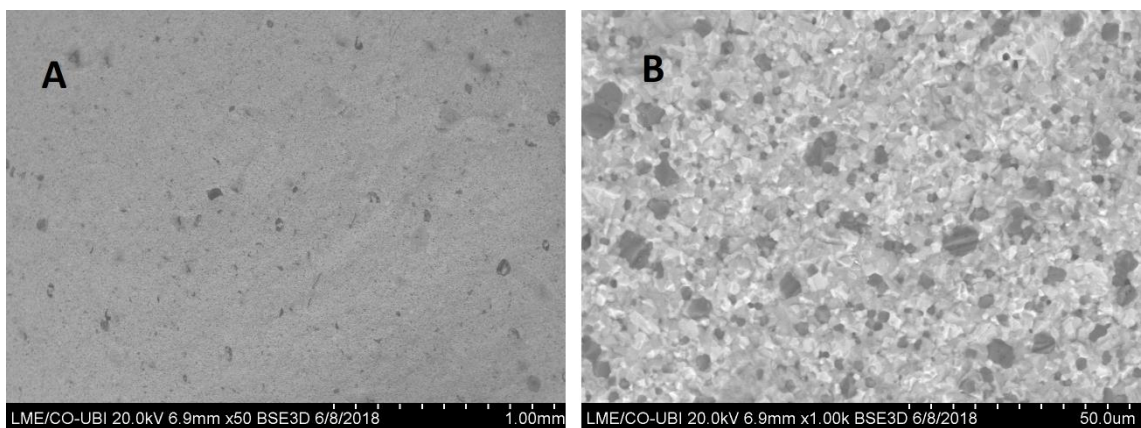


Figura 4.11 - Imagem da microestrutura da composição  $\text{CaZrO}_3 + \text{MgO} + \text{TiO}_2$  com ampliação de 50x (A) e de 1000x (B).

Através das imagens obtidas da superfície de fratura pelo microscópio eletrônico de varrimento (SEM), *Hitachi S-3400N*, torna-se possível observar a microestrutura dos 3 tipos de composição testados, assim como verificar o modo como estes fraturaram.

Analisando as 3 figuras anteriores torna-se claro que cada composição apresenta uma microestrutura bastante distinta. Em todos os casos a composição aparenta encontrar-se bastante homogênea, isto é, as partículas estão bem distribuídas. Tanto a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  como a de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  apresentam superfícies de fratura planares, sendo de salientar a presença de fendas na composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  (setas vermelhas na Figura 4.9). Já a composição de  $\text{CaZrO}_3$  apresenta uma superfície bastante tortuosa, encontrando-se muitas fissuras, Figura 4.10.

## 4.7 Caracterização elétrica

Foram realizados 3 ensaios para cada composição, utilizando-se para tal o multímetro digital *Agilent 34401 A*. Os valores obtidos da resistividade superficial para cada composição encontram-se na Tabela 4.5

Tabela 4.5 - Valores de resistividade superficial obtidos.

<i>Composição</i>	<i>Resistividade Superficial [<math>\Omega/\text{sq}</math>]</i>
$\text{CaZrO}_3$	3,69E+13
$\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$	5,92E+12
$\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$	3,27E+13

Os valores obtidos indicam que as três composições são altamente isoladoras, não permitindo, desta forma, a realização de ensaios eletromecânicos com o objetivo de medir a condutividade dos provetes em função da força a que estes estão sujeitos. A adição do dióxido de titânio, nesta percentagem molar (20%), não trouxe qualquer benefício em termos de condutividade elétrica das amostras.

## 5 Discussão de resultados

Neste capítulo irá discutir-se mais aprofundadamente os resultados obtidos, comparando-os com os valores reportados pela literatura, assim como criticar os resultados inesperados.

### 5.1 Processo de homogeneização e moagem

Tanto o processo de homogeneização como de moagem revelaram-se bastante eficientes. Através da análise das Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, pode afirmar-se que após as duas horas de homogeneização/moagem, houve efetivamente uma diminuição do tamanho de partículas para as 3 composições. Este resultado é bastante satisfatório, uma vez que este processo se realizou “a seco” fazendo com que não seja tão eficiente como seria, caso se realizasse em meio líquido. Esta diminuição do tamanho de partículas favorece o material, uma vez que quanto menores forem as partículas, menor será a porosidade presente no provete quando este estiver concluído.

Da observação da imagem microscópica da composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , Figura 5.1, é possível verificar que as partículas de óxido de magnésio, que apresentam uma tonalidade mais escura (indicadas pelas setas vermelhas), se encontram distribuídas de uma forma uniforme pela fase contínua de zirconato de cálcio.

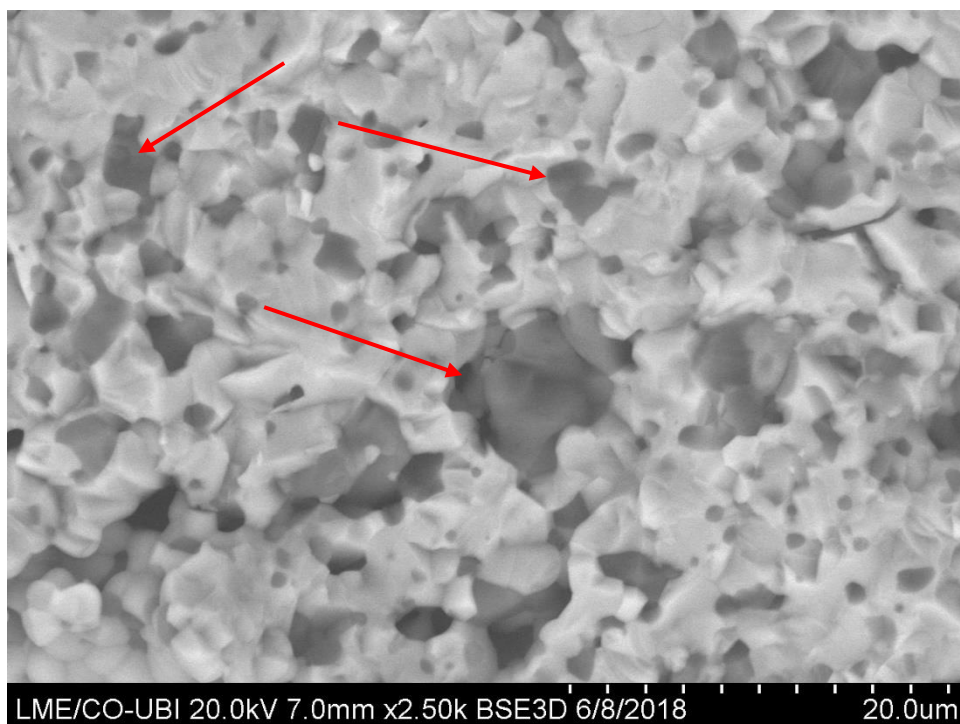


Figura 5.1 - Imagem microscópica da composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  com uma ampliação de 2500x.

De igual forma, pode-se afirmar que para a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ , na qual se verifica, segundo a Figura 5.2, que as partículas de óxido de magnésio (indicadas pelas setas vermelhas) e de dióxido de titânio (indicadas pelas setas azuis e apresentando um tamanho menor e uma tonalidade mais brilhante) se encontram bem distribuídas pelo substrato de zirconato de cálcio.

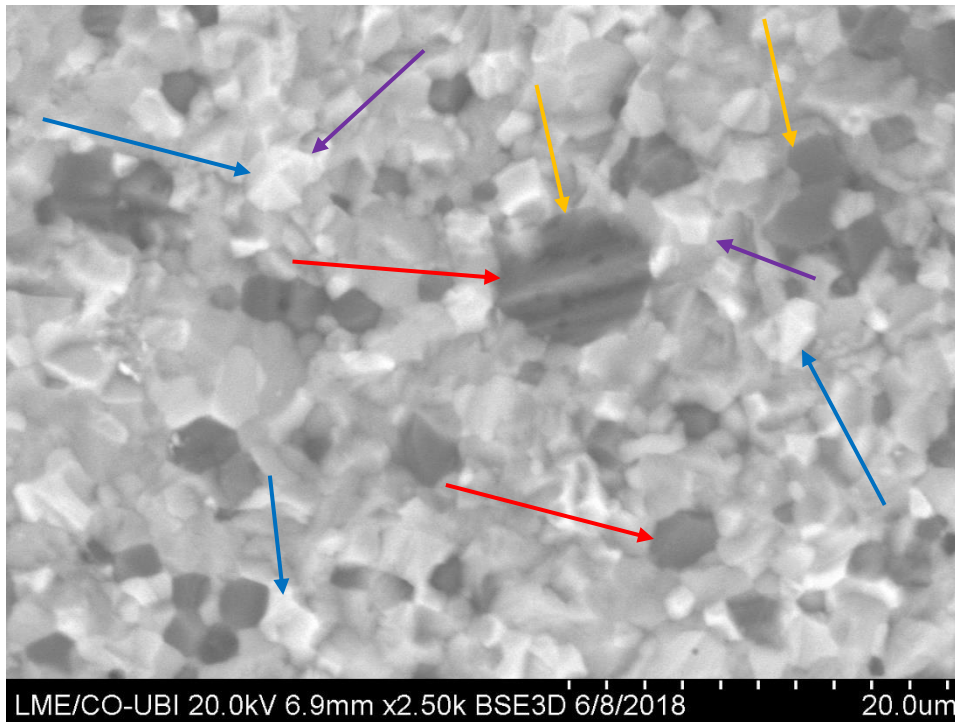


Figura 5.2 - Imagem microscópica da composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  com uma ampliação de 2500x.

## 5.2 Caracterização física

A caracterização física permite ter uma noção geral da qualidade dos provetes obtidos. Em termos de densidade, os provetes compostos por  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  e  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  revelaram-se bastante densos, obtendo-se um valor até mesmo superior ao da densidade teórica, tendo já sido explicado o porquê de tal se verificar. Em relação aos provetes compostos por  $\text{CaZrO}_3$ , estes demonstraram ser menos densos, apresentando uma densidade teórica de aproximadamente 88%.

Quanto à porosidade, para a temperatura de sinterização utilizada ( $1500^\circ\text{C}$ ) e de acordo com a literatura [36], o nível de porosidade deveria ser próximo de 0%. A composição de  $\text{CaZrO}_3$  é a que apresenta um valor de porosidade mais elevado (10%). Este facto fica esclarecido com a observação da imagem microscópica da composição, presente na Figura 5.3, onde é possível verificar a existência de microfissuras, não visíveis a olho nu, entre as partículas (indicadas pelas setas a amarelo). Tal como explicado anteriormente, esta fissuração ocorre aparentemente durante o arrefecimento do processo de sinterização, onde a redução de

volume, devido ao carácter ortorrômbico ( $a \neq b \neq c$ ) da célula unitária, leva ao desenvolvimento de tensões residuais. Macroscopicamente resulta ocorrência de fissuras durante o processo de arrefecimento.

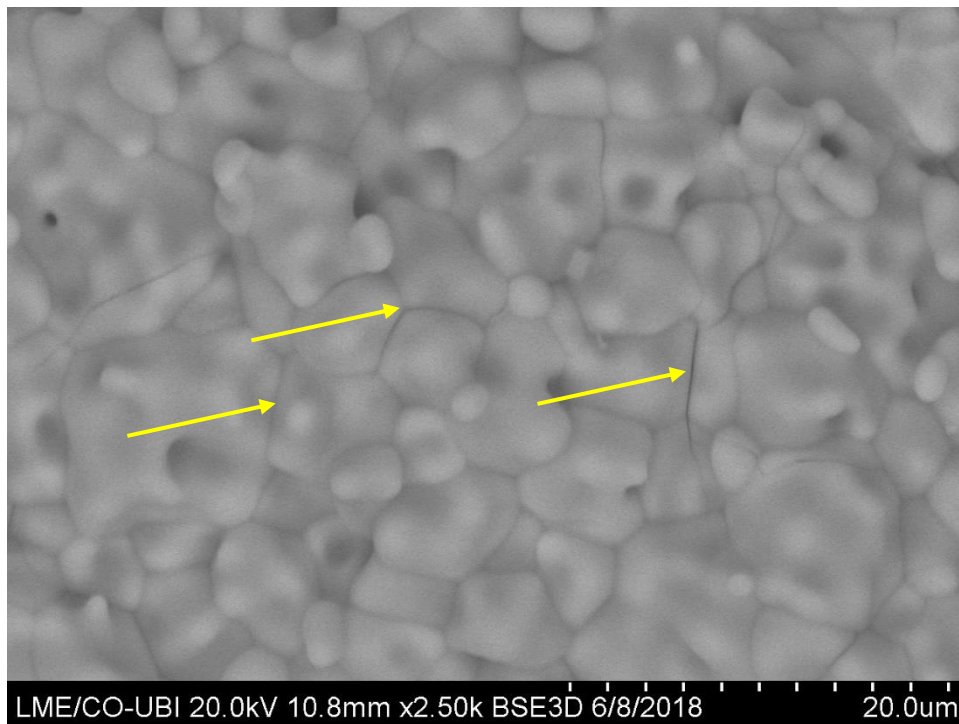


Figura 5.3 - Imagem microscópica da composição de  $\text{CaZrO}_3$  com uma ampliação de 2500x.

Para a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , o valor da porosidade rondou os 3%, esta diferença entre o valor obtido e o esperado, apesar de não ser tão dramática como na composição de  $\text{CaZrO}_3$ , ainda é considerável. Já para a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  o valor da porosidade fica na ordem dos 0,26%. Desta forma, apenas a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  apresentou um nível de porosidade muito baixo de acordo com a literatura para cerâmicas técnicas e CMC's aplicadas em ambientes quimicamente agressivos.

### 5.3 Ensaios de flexão

Os ensaios de flexão vão de encontro à análise realizada anteriormente para a percentagem de porosidade. A composição com pior comportamento mecânico à flexão é a de  $\text{CaZrO}_3$ . Apesar de ser esperado esta ser a composição com menor resistência à flexão, os resultados ficam aquém dos reportados pela literatura, onde são apresentados valores na ordem dos 70 MPa, para a temperatura de sinterização utilizada [50].

A composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  é a que apresenta um valor de tensão de rutura superior, estando de acordo com a literatura [51] que indica que adicionando dióxido de titânio à composição cerâmica original, neste caso  $\text{CaZrO}_3$ , o valor da tensão de rutura deveria

aumentar, o que de facto se verificou. Contudo, o valor obtido nos ensaios ( $\approx 125,6$  MPa), é bastante inferior ao reportado pela literatura, que para uma temperatura de sinterização semelhante, apresenta valores na ordem dos 850 MPa [52].

Quanto à composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$ , apesar do nível de porosidade ser um pouco mais elevado do que o desejado, os seus valores da resistência à flexão encontram-se congruentes com a literatura, havendo casos em que o valor obtido é bastante superior (99,6 MPa) ao reportado pela literatura (10 MPa), para composições semelhantes [53].

Já os valores do Módulo de *Young*, para as 3 composições, encontram-se muito abaixo dos valores esperados para um material cerâmico, em nada refletindo o seu comportamento. Este facto deve-se ao método de conformação, que não se encontrando otimizado, e que de acordo com a análise microestrutural provoca bastantes micro e macro fissuras, diminuindo o módulo de elasticidade dos provetes.

Da análise de uma superfície de fratura num material cerâmico a fratura ocorre por dois meios: pode ocorrer fratura transgranular, em que a fratura atravessa o grão, dividindo-o; ou pode ocorrer fratura intergranular, na qual a fratura contorna o grão arrancando-o ou deixando-o intacto. Da análise das superfícies de fratura provenientes dos ensaios de flexão, Figura 5.2, é possível analisar o modo mais comum de fratura nos 3 tipos de partículas presente. O dióxido de magnésio, apresenta tendência para sofrer fratura transgranular, claramente visível na Figura 5.2 (indicado pelas setas a laranja). Já o dióxido de titânio tem tendência para desviar a fratura, provocando uma fratura intergranular, este fenómeno é observável na Figura 5.2 (indicado pelas setas roxas). O zirconato de cálcio, utilizado como matriz, apresenta os dois tipos de fratura, denominando-se, então, como fratura do tipo misto.

## 5.4 Ensaio de compressão

Nos ensaios de compressão, a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  aparece destacada com um valor de resistência à compressão mais elevado. Sendo quase o triplo do valor da composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  e quase 4,5 vezes superior à composição de  $\text{CaZrO}_3$ .

A composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}$  apresentou um valor de resistência à compressão de cerca de 79 MPa, valor este que não se afasta muito do valor reportado na literatura, que para composições semelhantes indica um valor de cerca de 90 MPa [54]. Pode-se, então, afirmar que tanto a adição do óxido de magnésio como do dióxido de titânio melhoram a resistência à compressão do compósito, sendo a adição do dióxido de titânio a mais significativa.

A estrutura interna dos provetes também influencia estes valores, sendo que os provetes que se encontram com mais fissuras internas e maior porosidade (os provetes constituídos por  $\text{CaZrO}_3$ ) são os que apresentam um valor de resistência à compressão mais baixo. Em sentido

oposto encontram-se os provetes com  $\text{TiO}_2$  na sua composição, que apresentam uma percentagem de porosidade próxima de 0% e não contêm fissuras na sua microestrutura. Assim, de acordo com a literatura, a adição de  $\text{MgO}$  reforça a matriz de  $\text{CaZrO}_3$  através de difusão atômica [55], e também a adição de  $\text{TiO}_2$  promove a resistência do compósito  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ , pelo menos devido à redução da porosidade, possivelmente devido ao baixo tamanho de partícula.

## 5.5 Indentação de Vickers

Através dos testes de indentação de Vickers, verifica-se que a composição com  $\text{TiO}_2$  presente exibe uma dureza superior quando comparado com as outras duas composições. Este facto vai contra o reportado pela literatura que indica que a adição do dióxido de titânio a uma matriz cerâmica diminui o valor da dureza [56]. Uma vez que os provetes com a composição  $\text{CaZrO}_3\text{+MgO+TiO}_2$  foram os que apresentaram menor porosidade, advém daí este contrassenso relativamente ao valor da dureza. O valor obtido para a composição de  $\text{CaZrO}_3\text{+MgO}$  (6,99 GPa) encontra-se dentro dos valores reportados pela literatura (6-8 GPa), para composições semelhantes [55].

Através da medição das fendas provenientes das indentações, foi possível calcular o valor da tenacidade à fratura. Analisando a literatura, observa-se que a introdução do dióxido de titânio em matrizes cerâmicas deveria aumentar o valor da tenacidade à fratura [57], o que não se verificou. No entanto, foi possível verificar que os valores da tenacidade à fratura da composição de  $\text{CaZrO}_3\text{+MgO}$  encontram-se dentro do intervalo de  $2\text{-}3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , sendo este o valor indicado pela literatura [58].

## 5.6 Microestrutura

As imagens de microestrutura vêm validar e justificar os resultados obtidos para os vários ensaios. Analisando a Figura 4.10 é claramente visível a presença de fissuras na superfície de fratura. A presença destas fissuras torna os provetes constituídos por  $\text{CaZrO}_3$  num material com pobres características mecânicas.

Na Figura 4.9A, onde está presente a composição de  $\text{CaZrO}_3\text{+MgO+TiO}_2$ , são visíveis algumas fissuras. Estas fissuras podem-se ter originado de duas formas, ou durante o processo de sinterização, que devido a tensões residuais originou fissuras internas durante o período de arrefecimento presente no processo de sinterização; ou podem ter ocorrido durante os ensaios de flexão e corresponderem a zonas mais frágeis do provete por onde a superfície de fratura se propagou. As partículas encontram-se bem distribuídas pela mistura, sendo possível observar, na Figura 4.9B, as partículas de tom mais escuro correspondentes ao dióxido de magnésio.

A composição de  $\text{CaZrO}_3\text{+MgO+TiO}_2$  apresenta uma superfície de fratura totalmente plana, não revelando defeitos de maior, Figura 4.11. A mesma aparenta estar bastante

homogénea, podendo observar-se partículas de dióxido de titânio (partículas com tom mais claro) e de óxido de magnésio distribuídas por toda a superfície. Os provetes com esta composição demonstraram ter melhor qualidade quando comparados com as duas restantes composições.

## **5.7 Caracterização elétrica**

A caracterização elétrica revelou que todas as 3 composições apresentam elevada resistividade elétrica, numa gama de valores característica de materiais isoladores (na ordem dos  $10^{+13}$   $\Omega/\text{sq}$ ), não sendo viável a realização de ensaios eletromecânicos. Estes ensaios eletromecânicos teriam particular interesse em aplicações estruturais, pois poderiam permitir a monitorização da integridade estrutural dos materiais, através das variações de resistência provocadas pelas deformações mecânicas. Devido às suas propriedades semicondutoras a baixa temperatura seria de esperar que a adição do dióxido de titânio diminuísse a resistividade superficial, tornando assim possível o ensaio eletromecânico, mas tal facto não se verificou [33].

# 6 Considerações Finais

## 6.1 Conclusões

Com o aumento constante do número de aeronaves a operar e, tendo em conta a introdução de novos regulamentos e imposições por parte das entidades reguladoras da indústria aeronáutica, principalmente no que diz respeito às emissões de gases poluentes e ao aumento diário do preço dos combustíveis fósseis, torna-se necessária uma evolução dos materiais utilizados atualmente, de forma a que as companhias aéreas consigam superar este desafio. A utilização de materiais multifuncionais também poderá contribuir positivamente para este desafio. Por exemplo, no caso de ser possível verificar em tempo real o estado estrutural do componente, pode-se passar a efetuar as manutenções apenas quando for realmente necessário (e não através do número de horas de operação), diminuindo assim significativamente o número de paragens para manutenção das aeronaves.

Assim, os fabricantes de aeronaves estão incumbidos da tarefa de desenvolver novos componentes capazes de aumentar a eficiência das aeronaves, diminuindo a emissão de gases poluentes e o consumo de combustíveis fósseis, aumentando, no entanto, a sua *performance* e, permitindo, desta forma, aumentar o alcance e a velocidade das aeronaves.

É neste desafio que se insere este trabalho, através do desenvolvimento e análise de novas composições cerâmicas passíveis de serem aplicadas na aviação. Nomeadamente estudar os efeitos da adição de óxido de magnésio e de dióxido de titânio numa matriz cerâmica de zirconato de cálcio, tendo este objetivo sido alcançado.

Foram testados dois métodos de fabrico, o método *sol-gel* e a prensagem a frio. O primeiro método testado foi o método *sol-gel*, tendo o resultado final sido desanimador, uma vez que os provetes se encontravam bastante fissurados. Não se tendo obtido resultados satisfatórios com este método, decidiu então testar-se o método de prensagem a frio. Para este efeito utilizou-se um molde retangular de 56mm x 6mm, uma massa de 5 gramas por provete e aplicando uma força de 6700N durante 10 segundos, conseguiu-se obter provetes de forma paralelepipedal passíveis de serem caracterizados mecanicamente. Os provetes obtidos através deste método aparentaram ter integridade estrutural, como tal procedeu-se à sua caracterização, tendo-se obtido uma porosidade de quase 0% para a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  e uma densidade equivalente à densidade teórica

Para se proceder à caracterização mecânica dos provetes, realizaram-se ensaios à flexão e à compressão, assim como indentações de *Vickers* de forma a se obter a dureza. Os resultados obtidos através destes ensaios foram modestos, sendo a composição de  $\text{CaZrO}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$  a que no geral apresentou melhores resultados, com uma resistência à flexão de 126 MPa, resistência

à compressão de 220 MPa, uma dureza de 9,5 GPa e um valor de tenacidade à fratura de 2,34 MPa\*m<sup>1/2</sup>. No entanto, o valor do módulo de *Young* obtido para as 3 composições foi muito baixo tendo em conta que se tratam de materiais cerâmicos.

A análise microestrutural, realizada analisando a superfície de fratura dos provetes, revelou uma mistura homogênea, com as partículas de reforço bem distribuídas pela fase contínua. Esta análise também permitiu verificar que os provetes constituídos exclusivamente por CaZrO<sub>3</sub> continham bastantes fissuras na sua microestrutura, indicando assim a razão para o pobre comportamento mecânico desta composição. A composição de CaZrO<sub>3</sub>+MgO revelou algumas fissuras, não se sabendo se estas provieram do processo de sinterização ou se foram resultado da fratura durante os ensaios à flexão. Já os provetes constituídos por CaZrO<sub>3</sub>+MgO+TiO<sub>2</sub> apresentaram uma microestrutura sem falhas significativas. Daí também advém o seu melhor comportamento mecânico quando comparado com as duas restantes composições.

Para se perceber se seria possível estes materiais passarem a ter uma componente multifuncional, como por exemplo, indicarem em tempo real o valor da tensão mecânica a que estão sujeitos de forma a não se ultrapassar o valor da tensão máxima dos mesmos, foram realizados ensaios de caracterização elétrica. Assim, foi possível obter o valor da resistividade dos provetes de cada composição. Era de esperar que a adição do dióxido de titânio à composição de CaZrO<sub>3</sub>+MgO+TiO<sub>2</sub> trouxesse benefícios de condutividade elétrica, o que não se verificou. As 3 composições revelaram ser extremamente isoladoras, não se notando diferença da adição do dióxido de titânio, até pelo contrário, a composição de CaZrO<sub>3</sub>+MgO+TiO<sub>2</sub> revelou ser menos condutora do que a composição de CaZrO<sub>3</sub>+MgO. Por esta razão não foi possível a realização de ensaios eletromecânicos, que nos indicariam a viabilidade deste material apresentar uma componente multifuncional.

## 6.2 Propostas de trabalho futuro

Encontrando-se este trabalho concluído, a sua continuação passa por:

- Otimizar o processo de conformação, tornando o processo mais rápido e permitindo realizar formas complexas;
- Ajustar o processo de sinterização às diferentes misturas;
- Otimizar o processo de homogeneização, tornando-o mais rápido e eficaz;
- Alterar a quantidade dos elementos presente nas composições;
- Introduzir novos elementos de reforço, como plaquetas de grafite, nanotubos de carbono e óxido de zinco, de forma a analisar o comportamento da composição e o aparecimento de novas propriedades;
- Realizar ensaios de caracterização térmica.

# Referências

- [1] I. A. T. A. Organization, “2036 Forecast Reveals Air Passengers Will Nearly Double to 7 . 8 Billion,” no. October 2017, pp. 1-5, 2017.
- [2] “Resolutions Adopted at the 39th Session of the Assembly,” *Int. Civ. Aviat. Organ.*, no. October, pp. 1-138, 2016.
- [3] “ICAO Environmental Brochure.” [Online]. Available: [https://www.icao.int/environmental-protection/Documents/ICAOEnvironmentalBrochure\\_Web.pdf](https://www.icao.int/environmental-protection/Documents/ICAOEnvironmentalBrochure_Web.pdf). [Accessed: 03-May-2018].
- [4] P. Baldus, M. Jansen, and D. Sporn, “Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications,” *Science (80-. )*, vol. 285, pp. 699-703, 1999.
- [5] K. K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*, 1st Ed. Chapman & Hall, 1993.
- [6] J. E. Grady, “CMC Technology Advancements for Gas Turbine Engine Applications,” in *10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology*, 2013.
- [7] W. N. Harrison, D. G. Moore, and J. C. Richmond, “Review of an Investigation of Ceramic Coatings for Metallic Turbine Parts and other High-Temperature Applications,” *Natl. Advis. Comm. Aeronaut.*, no. Technical Note No. 1186, p. 31, 1947.
- [8] L. N. Hjelm and B. R. Bornhorst, “Development of Improved Ceramic Coatings to Increase the Life of XLR99 Thrust Chamber,” *Res. Rep. Conf. Prog. X-15 Proj.*, pp. 227-253, 1961.
- [9] S. Bose and J. DeMasi-Marcin, “Thermal Barrier Coating Experience in Gas Turbine Engines at Pratt & Whitney,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 99-104, 1997.
- [10] W. O. Gaffin, “JT8D and JT9D Engine Component Improvement,” *NASA CR-167965*, p. 31, 1982.
- [11] R. A. Miller, “Current Status of Thermal Barrier Coatings - An overview,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 30, pp. 1-11, 1987.
- [12] “Ceramic matrix composites take flight in LEAP jet engine.” [Online]. Available: <https://www.ornl.gov/news/ceramic-matrix-composites-take-flight-leap-jet-engine>. [Accessed: 14-Mar-2018].
- [13] G. S. Corman and K. L. Luthra, *Development History of GE’s Prepreg Melt Infiltrated Ceramic Matrix Composite Material and Applications*, vol. 5. Elsevier Ltd., 2017.
- [14] “GE’s Passport 20 Engine Program is On Schedule for 2016 Entry into Service,” 2013.

- [Online]. Available: <https://www.ainonline.com/aviation-news/business-aviation/2013-10-22/ges-passport-20-engine-program-schedule-2016-entry-service>.
- [15] "Structure and Properties of Ceramics," 2014. [Online]. Available: <http://ceramics.org/learn-about-ceramics/structure-and-properties-of-ceramics>. [Accessed: 14-Mar-2018].
- [16] J. A. Dicarlo and M. van Roode, "Ceramic Composite Development for Gas Turbine Engine Hot Section Components," in *ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea and Air*, 2006.
- [17] J. Rödel *et al.*, "Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2025," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 9, pp. 1549-1560, 2008.
- [18] A. Naldoni, "NANOSTRUCTURED TiO<sub>2</sub> AS A MULTIFUNCTIONAL MATERIAL : FROM PHOTOCATALYSIS TO BIOMEDICAL APPLICATIONS," Università degli Studi di Milano, 2010.
- [19] H. Porwal, S. Grasso, and M. J. Reece, "Review of graphene-ceramic matrix composites," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 112, no. 8, pp. 443-454, 2013.
- [20] Q. Zhang, J. Chen, Y. Lu, T. Yang, X. Yao, and Y. He, "(Pb,Sm)(Zr,Sn,Ti)O<sub>3</sub> Multifunctional Ceramics with Large Electric-Field-Induced Strain and High-Energy Storage Density," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 12, pp. 3853-3856, 2016.
- [21] J. A. Bogas, "Materiais Cerâmicos," in *Materiais de Construção*, Instituto Superior Técnico, 2013, pp. 17-18.
- [22] C. B. Carter and G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, 2nd Ed. Springer, 2013.
- [23] S. Serena, M. A. Sainz, and A. Caballero, "Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Zirconia-Calcia-Magnesio System at 1600°, 1700°, and 1750°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 12, pp. 2268-2274, 2004.
- [24] R. S. André, "Zirconato de Cálcio: Um estudo para aplicação como sensor de umidade relativa.," Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [25] S. C. Hwang and G. M. Choi, "The mixed ionic and electronic conductivity of CaZrO<sub>3</sub> with cation nonstoichiometry and oxygen partial pressure," *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1042-1045, 2008.
- [26] Z. F. Hou, "Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic CaZrO<sub>3</sub>," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, no. 17, pp. 2624-2628, 2008.
- [27] A. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, and C. Baudín, "Sliding wear of CaZrO<sub>3</sub>-MgO composites against ZrO<sub>2</sub> and steel," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, pp. 297-303, 2017.
- [28] M. Dudek and E. Drozd-Cieśla, "Some observations on synthesis and electrolytic

- properties of nonstoichiometric calcium zirconate,” *J. Alloys Compd.*, vol. 475, pp. 846-854, 2009.
- [29] S. Serena, M. A. Sainz, S. de Aza, and A. Caballero, “Thermodynamic assessment of the system ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO using new experimental results Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 5, pp. 681-693, 2005.
- [30] AZoM, “Magnesia - Magnesium Oxide ( MgO ) Properties & Applications,” 2001. [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=54>. [Accessed: 04-Jun-2018].
- [31] E. Jin, J. Yu, T. Wen, X. Hou, B. Ma, and F. Mao, “Fabrication of high-density magnesia using vacuum compaction molding,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 6, pp. 6390-6394, 2018.
- [32] D. Galusek and K. Ghillányová, *Ceramics Science and Technology Volume 2: Properties*, vol. 2. 2010.
- [33] J. Nowotny, *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*. 2012.
- [34] S. Schafföner *et al.*, “Refractory castables for titanium metallurgy based on calcium zirconate,” *Mater. Des.*, vol. 148, pp. 78-86, 2018.
- [35] J. L. A. Albaro, “A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V: descrição da etapa de prensagem,” *Cerâmica Ind.*, vol. 6, no. 3, pp. 26-32, 2001.
- [36] B. V. Leal, “Projeto e caracterização da composição cerâmica equimolar CaZrO<sub>3</sub>-MgO para condições severas de serviço,” Universidade da Beira Interior, 2017.
- [37] ASTM, “Standard Test Methods for Apparent Porosity , Water Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water,” *ASTM C20-00*. pp. 1-3.
- [38] ASTM, “Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient,” *ASTM C1161-02c*. pp. 1-15.
- [39] ASTM, “Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulation Materials,” *ASTM D790-03*. pp. 1-11.
- [40] ASTM, “Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories,” *ASTM C133-97*. pp. 1-6.
- [41] “Ensaio de compressão.” [Online]. Available: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAJ50AF/ensaios-destrutivos-nao-destrutivos-aula-05-ensaio-compressao>. [Accessed: 17-May-2018].
- [42] ASTM, “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics,” *ASTM C1327-03*. pp. 1-10.

- [43] Y. Bao, L. Liu, and Y. Zhou, "Assessing the elastic parameters and energy-dissipation capacity of solid materials: A residual indent may tell all," *Acta Mater.*, vol. 53, pp. 4857-4862, 2005.
- [44] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 9, pp. 533-538, 1981.
- [45] T.L.Anderson, *Fracture mechanics : Fundamentals and Applications*, 3rd Ed. Taylor & Francis, 2005.
- [46] A. P. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, and C. Baudín, "Young's modulus and hardness of multiphase CaZrO<sub>3</sub>-MgO ceramics by micro and nanoindentation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, pp. 2194-2201, 2018.
- [47] D. H. Chung and W. R. Buessem, "The Voigt-Reuss-Hill (VRH) Approximation and the Elastic Moduli of Polycrystalline ZnO, TiO<sub>2</sub> (Rutile), and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 6, pp. 2777-2782, 1968.
- [48] J. P. N. Pereira, "Efeito piezoresistivo em polímeros condutores em substrato flexível," Universidade do Minho, 2009.
- [49] W. A. Maryniak, T. Uehara, and M. A. Noras, "Surface Resistivity and Surface Resistance Measurements Using a Concentric Ring Probe Technique," *Trek, Inc.* .
- [50] M. Li, P. Gehre, and C. G. Aneziris, "Investigation of calcium zirconate ceramic synthesized by slip casting and calcination," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, pp. 2007-2012, 2013.
- [51] M. L. Öveçoğlu, "Microstructural Characterization and Physical Properties of a Slag-based Glass-ceramic Crystallized at 950 and 1100 °c," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, pp. 161-168, 1998.
- [52] M. Nawa, S. Nakamoto, T. Sekino, and K. Niihara, "Tough and Strong Ce-TZP/Alumina Nanocomposites Doped with Titania," *Ceram. Int.*, vol. 24, pp. 497-506, 1998.
- [53] F. N. Booth, L. B. Garrido, and E. F. Aglietti, "Effect of Impurities and Sintering Temperature on Properties of MgO-CaZrO<sub>3</sub> Ceramics," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 172-179, 2015.
- [54] E. A. Rodríguez *et al.*, "Effect of hercynite spinel content on the properties of magnesia-calcium zirconate dense refractory composite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, pp. 2631-2639, 2015.
- [55] F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, A. Silva, P. Pena, and C. Baudín, "CaZrO<sub>3</sub>-MgO structural ceramics obtained by reaction sintering of dolomite-zirconia mixtures," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, pp. 2611-2626, 2016.
- [56] V. Fervel, B. Normand, and C. Coddet, "Tribological behavior of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- based cermet coatings,” *Wear*, vol. 230, pp. 70-77, 1999.
- [57] R. Yilmaz, A. O. Kurt, A. Demir, and Z. Tatli, “Effects of TiO<sub>2</sub> on the mechanical properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> plasma sprayed coating,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 1319-1323, 2007.
- [58] J. Nunes-Pereira, A. P. Silva, P. Pena, and C. Baudín, “Advanced CaZrO<sub>3</sub>-MgO Ceramic Compositions for High Responsibility Applications,” in *XVI Portuguese Conference on Fracture*, 2018, pp. 159-160.