



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

**Cerâmica avançada para componentes
aeronáuticos:**
Fabrico e caracterização duma matriz no sistema
 ZrO_2 -CaO-MgO- Al_2O_3

António José Marques Brenha de Figueiredo

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

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva
Coorientador: Doutor Alberto Maceiras Martinez

Covilhã, fevereiro de 2020

Para a Joana

Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado e a obtenção de grau de mestre só foi possível com o apoio dos seguintes, a quem agradeço:

Ao Departamento de Ciências Aeroespaciais e ao Departamento de Engenharia Eletromecânica por ter disponibilizado as instalações, equipamentos e materiais essenciais à realização deste trabalho.

Ao *Centre for Mechanical and Aerospace Science and Technologies (C-MAST-UBI)* pela disponibilização dos equipamentos laboratoriais e pelo apoio a serviços externos.

Ao Prof. Dr. Abílio Silva, a quem estarei eternamente grato, obrigado pela orientação, transmissão de conhecimento, paciência e preocupação durante todo este processo. Foi uma honra!

A todos os colegas e colaboradores do laboratório de materiais, em especial ao Doutor Alberto Maceiras e ao Engenheiro Pedro Carneiro pelo constante apoio e disponibilidade.

Ao centro de Ótica (Laboratório de Microscopia Eletrónica) da UBI, especialmente à doutora Ana Paula Gomes, pela disponibilização dos equipamentos, preparação de amostras e imagens de microscopia.

Ao meu pai, Engenheiro José de Figueiredo, por ser um ídolo e uma motivação constante. Desejo um dia ser o profissional, marido e pai que sempre foste.

À minha mãe, Dr. Ilda de Figueiredo, pelo amor e apoio incondicional durante toda a minha vida. Obrigado por me ensinares o verdadeiro valor da resiliência e da dedicação pelo que se ama. Serás sempre o meu porto de abrigo!

Aos meus avós, por me ensinarem o verdadeiro significado de amar alguém e por me terem permitido as melhores memórias da minha vida. A elas e a todas que ainda estão por ser vividas, o meu eterno obrigado.

Ao meu irmão, pelo companheirismo, por me ter ensinado o significado de ser corajoso e de que, tal como os nossos sonhos não têm fronteiras, o amor pelas nossas raízes também não.

Aos meus amigos, pelos melhores anos da minha vida, obrigado por todos os risos, todos os momentos em que me fizeram feliz e por me terem levantado sempre que caí. Nada disto seria possível sem vocês.

Um obrigado muito especial, pela paciência, amizade e carinho, para a Luísa que esteve sempre comigo.

Por último, obrigado ao meu anjo da guarda. Continua a olhar por mim, que esta vitória também é tua!

Este trabalho foi apoiado pelo projeto Centro-01-0145-FEDER-000017 - EMaDeS - Energia, Materiais e Desenvolvimento Sustentável, co-financiado pelo Programa Portugal 2020 (PT 2020), no âmbito do Programa Operacional Regional do Centro (CENTRO 2020) e da União Europeia através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Os autores desejam agradecer a oportunidade e o apoio financeiro que permitiram realizar este projeto.

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional

Resumo

Nos últimos anos, a resposta aos desafios de melhoria da eficiência propulsiva nos setores aeronáuticos e aeroespaciais encontra-se limitada pelas temperaturas de serviço dos materiais. É cada vez mais imperativo aumentar as eficiências propulsivas das aeronaves em circulação devido ao seu impacto económico, social e ambiental.

Atualmente a resposta às limitações das superligas metálicas usadas é o seu revestimento com materiais que permitam o aumento das temperaturas de serviço sem colocar em causa a integridade estrutural dos componentes e como tal a segurança dos passageiros e das cargas transportadas.

Com este trabalho propôs-se desenvolver e caracterizar compósitos de matriz cerâmica contendo na sua matriz zirconato de cálcio e óxido de magnésio, $CaZrO_3 + MgO$, em relação estequiométrica. Esta matriz foi reforçada com diferentes concentrações molares de alumina (Al_2O_3), CZM-A10 (10%) e CZM-A20 (20%). Analisou-se o melhor método de formação de provetes das várias amostras, bem como os melhores ensaios, segundo normas científicas, para a sua caracterização física e mecânica.

Os materiais foram caracterizados fisicamente através da porosidade e densidade, e mecanicamente através da dureza de *Vickers* onde se obteve um incremento máximo de 20% entre a matriz e o compósito, tenacidade à fratura tendo-se obtido um aumento de 43,8%, flexão em 3 pontos, cuja tensão máxima de rotura ocorreu na mistura CZM-A20 com o valor de 335,9 MPa e módulo de elasticidade cujos valores apresentam um erro máximo de 1,7% em relação aos valores teóricos expectáveis. As misturas foram ainda caracterizadas através da análise microestrutural que serviu de ponte para a perceção dos fenómenos que ocorrem na estrutura interna durante os ensaios dos provetes.

A adição de reforço foi eficaz, melhorando as propriedades mecânicas da matriz. Duma forma geral, as melhorias, em termos percentuais, acompanharam o aumento da percentagem molar do reforço, alumina. Observou-se também a formação de espinela durante o processo de sinterização. Este fenómeno não tinha sido planificado inicialmente, no entanto permitiu a conclusão da sua influência na resposta dos compostos aos esforços a que foram sujeitos. As amostras em estudo foram comparadas com valores da bibliografia e os resultados foram positivos, visto que existem valores muito próximo dos CMC's de alta performance.

Palavras-chave

Compósitos de matriz cerâmica (CMC); Cerâmica estrutural; Materiais de gradiente funcional (FGM); Revestimentos de barreiras térmicas (TBC); Zirconato de cálcio; Óxido de magnésio; Alumina.

Abstract

In recent years, the response to the challenges of improving propulsion efficiency in the aeronautical and aerospace sectors is limited by material service temperatures. It is imperative to increase the propulsive efficiencies of aircrafts in circulation due to their economic, social and environmental impact.

Currently the response to the limitations of the metal superalloys used is their coating with materials that allow the increase in service temperatures without jeopardizing the structural integrity of the components and as such the safety of passengers and cargo transported.

With this work it was proposed to develop and characterize ceramic matrix composites containing in its matrix calcium zirconate and magnesium oxide, $CaZrO_3 + MgO$ in stechiometric relation. This matrix was reinforced with different molar concentrations of alumina (Al_2O_3), CZM-A10 (10%) and CZM-A20 (20%). It was analysed the best method of forming specimens of the various samples as well as the best tests, according to scientific standards, for their physical and mechanical characterization.

The materials were physically characterized through porosity and density, and mechanically through *Vickers* hardness, where a maximum increase of 20% was obtained between the matrix and composite, tenacity to the fracture and an increase of 43.8%, flexural strength which the sample CZM-A20 presents the best value, 335,9 MPa, for the rupture strength and modulus of elasticity whose values present a maximum error of 1.7% in relation to expectable theoretical values. The mixtures were also characterized by microstructural analysis that served as a bridge to the perception of phenomena that occur in the internal structure during the tests of the specimens.

The addition of reinforcement was effective, improving the mechanical properties of the matrix. In general, the improvements, in percentage terms, followed the increase in the molar percentage of the reinforcement, alumina. The formation of spinel during the sintering process was also observed. This phenomenon had not been planned initially, however it allowed the comprehension of its influence on the response of the compounds to the efforts to which they were subjected. The samples under study were compared with bibliography values and the results were positive, since there are values very close to high-performance CMC's.

Keywords

Ceramic matrix composites (CMC); Structural ceramic; Functional Grade Materials (FGM); Thermal barrier coatings (TBC); Calcium zirconate; Magnesium oxide; Alumina.

Índice

Agradecimentos.....	v
Resumo	ix
Palavras-chave	x
Abstract	xi
Keywords.....	xii
Índice	xiii
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Acrónimos	xix
Nomenclatura	xxi
Capítulo 1. Introdução.....	1
1.1 Motivação	1
1.2 Descrição do Problema.....	2
1.3 Objetivos.....	3
Capítulo 2. Estado da arte	5
2.1 Contextualização Histórica.....	5
2.2 Enquadramento Teórico	7
2.2.1 O que são Materiais Compósitos	7
2.2.2 A importância do estudo dos Compósitos de Matriz Cerâmica	8
2.2.3 Introdução aos Functional Grade Materials e Thermal Barrier Coatings	11
Capítulo 3. Procedimento Experimental	17
3.1 Composição e propriedades das Matérias-primas	17
3.2 Processos de fabrico	18
3.2.1 Processo de fabrico das misturas	18
3.2.2 Processo de fabrico das amostras	19
3.3 Propriedades físicas e químicas	21
3.3.1 Densidade e porosidade.....	21
3.3.2 Difração de raio-X.....	22
3.4 Propriedades mecânicas	23
3.4.1 Dureza <i>Vickers</i> e tenacidade à fratura.....	23
3.4.2 Módulo de rotura (Flexão em 3 pontos).....	25
3.4.3 Módulo de Elasticidade.....	26
3.5 Microestrutura	27
3.5.1 Realce da microestrutura	27
Capítulo 4. Resultados e discussão	29
4.1 Tamanho das partículas	29
4.2 Caracterização física	31

4.2.1 Densidade e porosidade	31
4.3 Caracterização mecânica	33
4.3.1 Dureza <i>Vickers</i> e tenacidade à fratura	33
4.3.2 Módulo de rotura	35
4.3.3 Módulo de elasticidade	37
4.4 Análise Microestrutural	39
Capítulo 5. Considerações finais	45
5.1 Conclusões	45
5.2 Propostas de trabalhos futuros	47
Referências bibliográficas	49

Lista de Figuras

Figura 1: Resultados de testes térmicos cíclicos em função da temperatura de superfície para diferentes TBC's [3].	2
Figura 2: a) Deformação em pás sem revestimento. b) Deformação em pás com revestimento [6].	6
Figura 3: Desenvolvimento do mercado americano entre 2000-2015 [7].	6
Figura 4: Potenciais aplicações de CMCS em 1999 [10].	8
Figura 5- Ilustração dos tipos de reforço de uma matriz cerâmica. A- Matriz reforçada por nano-micropartículas tendencialmente esféricas ocupando ambas as posições inter- e intra-granulares; B- Matriz reforçada por grãos alongados. C- Matriz reforçada por flocos. D- Matriz reforçada quer por nano-micropartículas tendencialmente esféricas quer por grãos alongados. E- Compósito bifásico (dual-phasic). F- Compósito multifásico (multi-phasic). G- Matriz de grãos nano-revestidos. H- Matriz reforçada por fibras, podendo ser curtas, contínuas ou sob a forma de laminados. I- Matriz reforçada por uma segunda fase de partículas de tamanho de grão superior ao da própria [12].	10
Figura 6: Vantagens e desvantagens de cerâmicas como tbc's.	11
Figura 7: FGM por camadas e respetivo esquema [18].	12
Figura 8: Número de publicações científicas, sobre FGM's, ao longo dos últimos anos.	12
Figura 9: a) FGM de estrutura contínua. b) FGM de estrutura por camadas [19].	13
Figura 10: Gradiente de temperatura num TBC. TBC- Revestimento de Barreira Térmica; TGO- Filme de Óxido Expandido; BC- Camada de adesão; Substrato metálico a proteger [21].	14
Figura 11: Diagrama de fases binário ZrO_2 -CaO [23].	14
Figura 12: Diagrama de fases ZrO_2 -CaO-MgO [24].	15
Figura 13: Variação do tamanho de partícula com o tempo de moagem.	19
Figura 14: Matriz de aço inoxidável e placa cerâmica prensada.	20
Figura 15: Provetes de CZM-A10 em forma de barras.	21
Figura 16: Difratómetro <i>Rigaku DMAX III/C</i>	22
Figura 17: Amostras no preparado de epóxi.	23
Figura 18: a) Marcas que podem ser aceites. b) Marcas que devem ser ignoradas.	23
Figura 19: Marca impressa na superfície do material resultante do ensaio de dureza Vickers. Realça-se na figura a diagonal (D) e o comprimento da fenda (C).	24
Figura 20: Posição do provete para o ensaio de flexão em 3 pontos segundo a norma <i>ASTM 1161 - 02c</i>	25
Figura 21: Esquema ilustrativo do funcionamento de equipamento de ensaios " <i>GrindoSonic MK7</i> ".	26
Figura 22: a) Microestrutura sem ataque térmico. b) Microestrutura com ataque térmico.	27
Figura 23: Distribuição do tamanho cumulativo de partícula.	29
Figura 24: Distribuição do tamanho diferencial de partícula.	30
Figura 25: Porosidade aparente das amostras.	32

Figura 26: Dureza das amostras.	33
Figura 27: Tenacidade à fratura das amostras.	34
Figura 28: Força máxima à flexão das amostras.	36
Figura 29: Tensão de rotura das amostras.	36
Figura 30: Módulo de elasticidade das amostras.	38
Figura 31: Microestrutura característica com ampliação 5000x.	40
Figura 32: Difractogramas dos elementos e misturas.	41
Figura 33: Indentação de <i>Vickers</i> na amostra CZM onde se observam fendas com origem nos vértices das marcas com propagação preferencialmente linear.	43
Figura 34: Indentação de <i>Vickers</i> na amostra CZM-A10 onde se observam fendas com origem nos vértices das marcas com propagação através de diferentes caminhos.	43

Lista de Tabelas

Tabela 1: Nomenclatura dos materiais fabricados em fração molar.	17
Tabela 2: Dimensões das partículas.....	31
Tabela 3: Propriedades físicas dos provetes.....	31
Tabela 4: Dureza dos materiais base dos compósitos.	33
Tabela 5: Variação do módulo de elasticidade em relação aos valores teóricos com os práticos.	39

Lista de Acrónimos

Al ₂ O ₃	Alumina
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BC	Camada de adesão
CaO	Óxido de cálcio
CaZrO ₃ , CZ	Zirconato de cálcio
C-Mast	<i>Centre for Mechanical and Aerospace Science and Technologies</i>
CMC	Compósito de matriz cerâmica
CTE	Constante de expansão térmica
CZM	Matriz de Zirconato de cálcio com Óxido de magnésio
CZM-A10	Matriz de CZM com adição de 10% molar de alumina
CZM-A20	Matriz de CZM com adição de 20% molar de alumina
EBC	Revestimento de barreira ambiental
FGM	Material de gradiente funcional
HMOR	Módulo de rotura a quente
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LOT	Lote
MgO	Óxido de magnésio
MMC	Compósito de matriz metálica
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
PMC	Compósito de matriz polimérica
Ppm	Partes por milhão
REF.	Referência
Rpm	Rotações por minuto
SEM	Scanning Eletron Microscope
SSA	Área superficial específica
TBC	Revestimento de barreira térmica
TGO	Filme de óxido expandido
UBI	Universidade da Beira Interior
YSZ	Zirconia estabilizada com <i>Yttria</i>
ZrO ₂	Zirconia

Nomenclatura

E_c	Modulo de Elasticidade do compósito [GPa]
E_m	Modulo de Elasticidade da matriz [GPa]
K_c	Tenacidade à fratura [$MPa \cdot m^{\frac{1}{2}}$]
T_1	Fator de correção para uma barra de espessura finita
f_f	Frequência fundamental de ressonância do provete [Hz]
b	Largura do provete [mm]
C	Média do comprimento das fendas [mm]
d	Deformação do centro do provete [mm]
D	Diagonais médias do losango [mm]
E	Modulo de Elasticidade [GPa]
F	Força [N]
H	Dureza [GPa]
HV	Dureza Vickers [H_v]
L	Comprimento entre apoios [mm]
m	Massa do provete [g]
S	Tensão de flexão [MPa]
t	Espessura do provete [mm]
V	Volume exterior [mm^3]
ϵ	Taxa de deformação da viga
P	Porosidade aparente [%]
ρ	Densidade aparente [g/cm^3]

Capítulo 1. Introdução

Neste Capítulo é apresentada a motivação do trabalho realizado bem como o enquadramento da necessidade do uso de materiais cerâmicos, nomeadamente os CMC'S (materiais compósitos de matriz cerâmica) nas áreas de Engenharia Aeronáutica e Aeroespacial.

1.1 Motivação

Nos dias que correm o setor Aeronáutico tem um enorme impacto na economia mundial, havendo um enorme interesse em desenvolver e aprimorar conhecimentos tecnológicos que permitam satisfazer as necessidades de mobilidade da população bem como aumentar a eficiência dos sistemas da indústria aeronáutica e aeroespacial e diminuir os impactos ambientais das mesmas.

Os progressos tecnológicos e industriais são muitas vezes comprometidos devido às limitações dos próprios materiais. Desta forma, é necessário estudar novos materiais e as suas propriedades, novos métodos de produção e de implementação de forma a satisfazer as necessidades atuais e futuras (que surgem no contexto do aumento da procura de meios de mobilidade mais eficientes).

Numa perspetiva futura, não é só a redução do consumo de combustíveis fósseis que interessa à indústria. O desenvolvimento de meios de transporte mais rápidos e eficazes é um objetivo. Neste contexto, a mobilidade através de transportes supersónicos é um sonho que cada vez mais ganha força.

Na construção de aeronaves supersónicas é fundamental considerar os materiais certos durante a fase de projeto. Os principais requisitos dos componentes podem reduzir por: baixa densidade, elevada resistência específica, elevada resistência à fadiga, fluência e tenacidade à fratura, bom comportamento à corrosão, boa resistência ao impacto de baixa velocidade e facilidade de fabrico [1].

Os CMC'S (Compósitos de Matriz Cerâmica) são, cada vez mais, uma das soluções viáveis para as necessidades dos materiais usados nas indústrias aeronáutica e aeroespacial. Cada vez mais estes sistemas são usados pelos grandes fabricantes de aeronaves, como por exemplo no uso de TBC's (*Thermal Barrier Coatings*) ou de EBC's (*Environmental Barrier Coatings*). Estes sistemas são aplicados nas zonas quentes, por exemplo, na área da propulsão e sistemas de exaustão, visto que suportam temperaturas de serviço mais elevadas do que as superligas usadas atualmente permitindo reduzir o peso da aeronave e os requisitos de arrefecimento

(visto que os CMC's têm menor densidade que as superligas de níquel e reduz a necessidade de sistemas de refrigeração por troca de calor sólido-líquido), o que traduz uma redução no consumo de combustível e por consequência um aumento do desempenho [2].

1.2 Descrição do Problema

As aeronaves são constituídas por diversos componentes com papéis muito diferentes. Os componentes sujeitos a altas temperaturas (propulsão, exaustão, escudos térmicos, travões, etc.) estão atualmente condicionados pelas temperaturas de serviço das ligas metálicas.

Os aços inoxidáveis são usados no fabrico de componentes e são pouco comuns para temperaturas superiores a $\sim 500^\circ\text{C}$, as ligas de titânio são raramente usadas para temperaturas superiores a $\sim 650^\circ\text{C}$, e as ligas refratárias, em particular as superligas de níquel, são comuns em componentes sujeitos a temperaturas até aos $\sim 1000^\circ\text{C}$.

Atualmente a solução passa pela implementação de revestimentos (escudos térmicos) fabricados com materiais cerâmicos depositados nas superfícies das superligas com materiais resistentes às elevadas, e cada vez mais crescentes, temperaturas de serviço exigidas pela propulsão.

No entanto, as principais composições cerâmicas, usadas atualmente pelos fabricantes de revestimentos térmicos, (por exemplo à base de Alumina (Al_2O_3), zirconia (3 YSZ e 8 YSZ) estão limitadas a $\sim 1250^\circ\text{C}$, figura 1 [3]. Além disso apresentam propriedades que limitam a sua aplicação, nomeadamente: são frágeis (em particular são sensíveis ao impacto e a esforços de tração), possuem tenacidade à fratura muito inferior do que os metais, têm coeficientes de expansão térmica inferior aos dos substratos metálicos e algumas das composições são “transparentes” ao oxigénio (tornando as ligas sensíveis à corrosão).

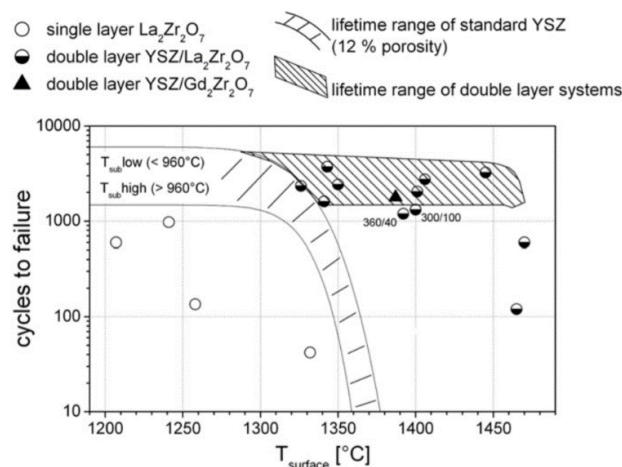


Figura 1: Resultados de testes térmicos cíclicos em função da temperatura de superfície para diferentes TBC's [3].

Deste modo, pretende-se estudar uma matriz cerâmica alternativa às composições convencionais usando o sistema $CaO - ZrO_2 - MgO$ ($CaZrO_3 - MgO$), baseada em óxidos (isto é, com fabrico possível em atmosfera oxidante), reforçá-la com outra cerâmica (Al_2O_3), caracterizá-la e analisar formas de melhorar o seu desempenho.

1.3 Objetivos

Considerando o desenvolvimento da dissertação de mestrado, Cerâmica avançada para componentes aeronáuticos: Fabrico e caracterização duma matriz no sistema ZrO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3 , definiu-se os seguintes objetivos:

- 1) Compreender as necessidades de novos materiais requeridos pela indústria Aeronáutica e Aeroespacial com o avanço tecnológico.
- 2) Enquadrar os Compósitos de Matriz Cerâmica no setor Aeronáutico e Aeroespacial:
 - a. Fazer uma revisão bibliográfica sobre as cerâmicas usadas em aeronave;
 - b. Realçar a importância do estudo de CMC'S para o setor.
- 3) Compreender os conceitos de Revestimentos de Barreiras Térmicas (TBC) e Materiais de Gradiente Funcional (FGM).
- 4) Fabricar amostras e compreender os seus procedimentos de fabrico.
 - a. Otimizar o processo de fabrico.
- 5) Caracterizar os materiais fisicamente, mecanicamente e segundo a sua microestrutura:
 - a. Compreender o uso de normas e realizar ensaios de forma a caracterizar corretamente os materiais;
 - b. Comparar os valores com a literatura e compreender e discutir fenómenos de melhoria de desempenho.

Capítulo 2. Estado da arte

2.1 Contextualização Histórica

Na década de 40 iniciou-se um estudo, pelo *National Bureau of Standards*, sobre revestimentos cerâmicos com o objetivo de proteger os metais comuns usados como componentes de exaustão que chegavam a atingir temperaturas de serviço muito altas. Com o apoio do *National Advisory Committee for Aeronautics*, iniciou-se o design, construção e montagem de equipamento para estudo de revestimentos cerâmicos. Concluíram que o uso de revestimentos cerâmicos aumentava a proteção em altas temperaturas das ligas metálicas expostas a altas temperaturas e em atmosferas altamente corrosivas.

Mais tarde, o *National Advisory Committee for Aeronautics* realizou uma investigação com o objetivo de desenvolver os revestimentos cerâmicos já estudados de modo a prolongar a vida útil das ligas metálicas usadas nas pás das turbinas dos motores e permitir o aumento das temperaturas de serviço praticadas na altura [4].

Na década de 70 e 80, a NASA em conjunto com a *Pratt & Whitney Group* desenvolveram um trabalho para melhorar o desempenho dos motores JT8D e JT9D. Foi estudado a implementação de revestimentos cerâmicos nas áreas mais quentes do motor. Concluiu-se que o uso de cerâmicas com propriedades isolantes promove as seguintes vantagens:

1. Redução da temperatura do substrato metálico, bem como as tensões térmicas;
2. Redução do caudal de ar para o arrefecimento;
3. Melhoria da qualidade do selante e aumento do gradiente térmico;
4. Melhoria do comportamento à corrosão;
5. Aumento da eficiência propulsiva e diminuição do consumo de combustível [5].

Na década de 90, um trabalho desenvolvido pela *Pratt & Whitney Group* concluiu que o uso de TBC's (*Thermal Barrier Coatings*) aliviava as deformações das pás das turbinas causadas pelas elevadas temperaturas de serviço como está exemplificado na figura 2 a). Concluiu-se que, evitando estas deformações, podia aumentar-se a eficiência aerodinâmica e a vida útil dos componentes em causa [6].

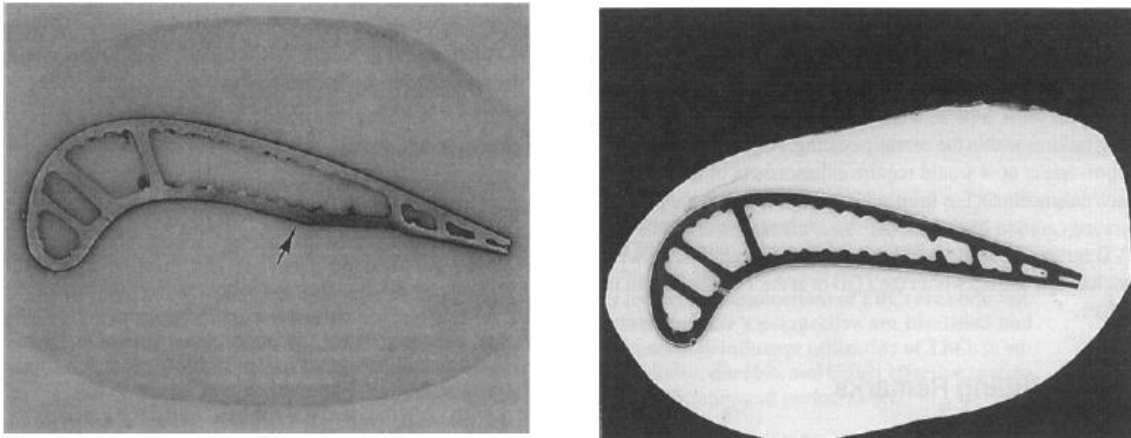


Figura 2: a) Deformação em pás sem revestimento. b) Deformação em pás com revestimento [6].

Atualmente, as cerâmicas técnicas ou avançadas representam uma das mais importantes tecnologias, com grande impacto nas mais diversas indústrias e mercados (Energia, Telecomunicações, Metalurgia, Aeronáutica e Aeroespacial, entre outras), sendo cotadas como grande potencial de solucionar os problemas do futuro. Estas cerâmicas são divididas como cerâmicas multifuncionais (cerâmicas elétricas e magnéticas), estruturais (cerâmicas monolíticas e compósitos de matriz cerâmica), biocerâmicas, cerâmicas de revestimento e “Special glasses” [7].

Da análise dos progressos e tendências observa-se que as indústrias Aeronáuticas e Aeroespaciais são forças motrizes para o desenvolvimento de cerâmicas e que estas contribuem para o avanço nas características funcionais, estruturais e monetárias, como é ilustrado na figura 3.

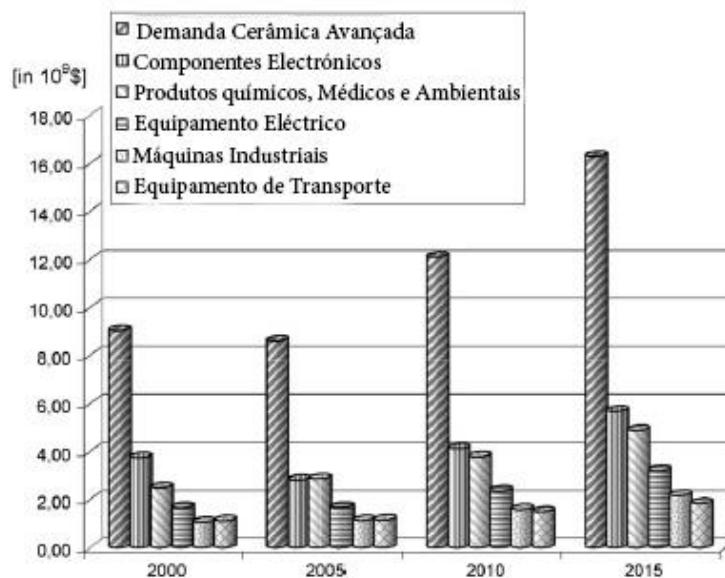


Figura 3: Desenvolvimento do mercado americano entre 2000-2015 [7].

2.2 Enquadramento Teórico

2.2.1 O que são Materiais Compósitos

Por definição, os compósitos são materiais, não miscíveis, que conjugam dois ou mais constituintes macroscopicamente distintos, cujas propriedades são superiores às dos seus constituintes separadamente. Usualmente, encontram-se em fases distintas, a matriz e o reforço. Enquanto que a matriz se encontra numa fase contínua, o reforço pode estar sob a forma de partículas, flocos, plaquetas (*whiskers*), fibras curtas ou contínuas. Podem ainda ser materiais estruturais por exemplo sob a forma de laminados ou “*Sandwiches*” [8].

A matriz, o material constituinte base a reforçar, tem como principais funções de unir os materiais usados como reforço, transmitir-lhes as cargas distribuídas, protegê-los de danos superficiais e conferir resistência às cargas de compressão [9].

Existem vários tipos de compósitos, sendo estes geralmente distinguidos pelo tipo de matriz usada. Assim classificam-se como PMC's os compósitos de matriz polimérica, como MMC's os compósitos de matriz metálica e por fim como CMC's os compósitos de matriz cerâmica [8].

Com os Compósitos de Matriz Polimérica melhora-se a resistência mecânica e o comportamento à fluência dos materiais [8]. São usados, normalmente, na manufatura de pequenos componentes da fuselagem de aeronaves, como carenagens e portas. São usados também como componentes estruturais em aeronaves mais pequenas

Os compósitos de matriz metálica são usados devido à baixa densidade, excelente tenacidade à fratura, resistência à corrosão e condutividade térmica e elétrica. A redução do peso é uma das mais valias da utilização destes compósitos. Por exemplo no telescópio Hubble usaram-se estes compósitos nos “*Waveguide booms*”, que são barras de guias de ondas, devido à poupança no peso, mas também devido ao baixo coeficiente de expansão térmica. No caso de motores de combustão interna, a substituição da liga metálica das coroas dos pistões dos motores a diesel por MMC's aumenta a eficiência do motor, bem como reduz o preço do mesmo [8].

Os compósitos de matriz cerâmica apresentam elevada resistência e tenacidade à fratura, elevada rigidez mesmo a elevadas temperaturas, baixa densidade e são quimicamente estáveis (inertes). Uma das principais aplicações dos CMC's é no revestimento de materiais sujeitos a ambientes de temperatura elevada, sujeitos a elevada corrosão, como por exemplo o ambiente presente nos motores de aeronaves, figura 4. Há um crescente interesse no uso destes materiais principalmente na indústria aeroespacial, onde são propostos para aplicações como

revestimentos de veículos de reentrada na atmosfera, revestimentos de superfícies de controlo ou de superfícies de contacto como o nariz, bordo de ataque, etc [8]. Na área da propulsão na indústria aeronáutica as aplicações residem principalmente nos motores. Revestimentos da câmara de combustão, condutas, bocal, pás e discos da turbina e por aí em diante [10].

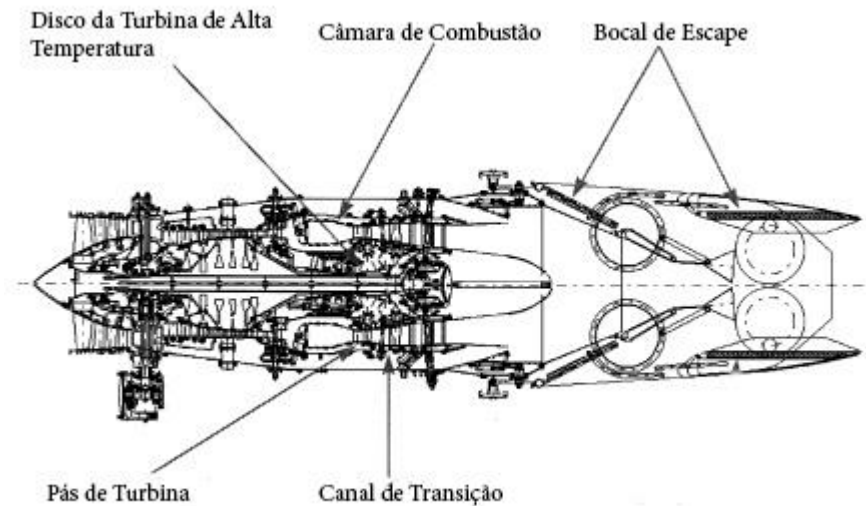


Figura 4: Potenciais aplicações de CMC'S em 1999 [10].

Com a evolução das técnicas de fabrico e a miniaturização (nano materiais) a definição de compósitos tem vindo a evoluir. Por exemplo a miscibilidade depende da escala de visualização (de macroscópico para microscópico), como tal, não se deve afirmar que um material, por si só, é superior a outro. Um material poderá ser mais adequado a uma função pois isso é um compromisso entre as propriedades.

2.2.2 A importância do estudo dos Compósitos de Matriz Cerâmica

Segundo Askeland [11] as cerâmicas são materiais inorgânicos com elevada dureza e temperatura de serviço. Tipicamente as cerâmicas são usadas devido às suas propriedades de isoladores térmicos e elétricos devido à boa estabilidade química e resistência à compressão que apresentam. As cerâmicas avançadas desempenham um papel fundamental como isoladores térmicos e devido à capacidade de fornecer boas propriedades físicas a elevadas temperaturas. As suas aplicações variam num espectro muito grande, desde a aplicação em bandas magnéticas dos cartões de crédito até à aplicação nas telhas de revestimento do Space Shuttle [11].

As cerâmicas monolíticas são limitadas principalmente por serem materiais frágeis, com baixa resistência ao impacto e de baixa ductilidade comparando com outros usados na indústria aeronáutica e aeroespacial (ligas metálicas e compósitos). Assim, o reforço dos materiais de matriz cerâmica aproveita as suas características individuais (como por exemplo a resistência a elevadas temperaturas e a baixa densidade) mantendo a sua integridade estrutural

considerando principalmente a sua produção industrial. Aumentando a resistência à fratura irá diminuir não só o número de peças rejeitadas durante a produção, mas também aumentar a fiabilidade das estruturas produzidas que aumenta por si só a fiabilidade do produto final. No caso da indústria aeronáutica e aeroespacial a resolução destas condicionantes aumenta a fiabilidade do produto final e diminui o custo de produção do mesmo [12].

Os compósitos de matriz cerâmica (CMC) melhoraram as propriedades mecânicas da matriz quer à temperatura ambiente, quer a elevadas temperaturas [13].

A principal diferença entre uma cerâmica monolítica e um CMC é o modo de fratura. Na primeira ocorre um misto entre fratura inter/transgranular, enquanto que na segunda o modo de fratura é puramente transgranular realçando assim a resistência causada pela fronteira de grão. Ferroni e Pezzotti estimaram que a quantidade de fratura transgranular numa cerâmica monolítica de composição Al_2O_3 rondava os 10%. Este valor aumentava para o intervalo de 55%-85% com a adição de SiC [14]. Green relacionou a dissipação de energia com a tenacidade à fratura, quando ocorre um desvio na direção da fenda, pela seguinte equação (1): [12]

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = \frac{K_c}{K_m} = \sqrt{\frac{E_c \Gamma_c}{E_m \Gamma_m}} \quad (1)$$

Onde:

σ_c - Tensão necessária para a fratura se propagar no compósito;

σ_m - Tensão de rotura da matriz;

K_c - Fator de intensidade de esforço crítico;

K_m - Fator de intensidade de esforço crítico;

E_c - Modulo de Elasticidade do compósito;

E_m - Modulo de Elasticidade da matriz;

Γ_c - Energia libertada pela superfície de fratura do compósito;

Γ_m - Energia libertada pela superfície de fratura da matriz.

Outro fator importante para a tenacidade à fratura reside no facto da matriz e do reforço terem coeficientes de expansão térmica diferentes. Desta maneira ocorrem tensões de compressão tangenciais e radiais que mantêm coesa a matriz aumentando, assim, a tenacidade à fratura do compósito [12].

Como está ilustrado na figura 5, existem várias formas de reforçar uma matriz. Geralmente quando o compósito está sujeito a uma força que origina uma fratura, esta propaga-se na matriz até encontrar um elemento do reforço, e nesse instante devido à dureza ser

diferente a fenda é “obrigada” a contorná-lo, dissipando assim energia Figura 4A, 4C, 4D, 4E, 4F, 4G, 4I. Segundo Lange a interação entre a fratura e dois ou mais elementos numa matriz cerâmica aumenta o comprimento da fenda, logo há maior dissipação de energia e, como tal, há um aumento da dureza do compósito [12]. No caso dos elementos contínuos (que não sejam partículas) caso haja fratura da matriz, estes vão manter a integridade estrutural do compósito, fazendo pontes de ligação entre os vários grãos da base Figura 4B, 4D, 4H.

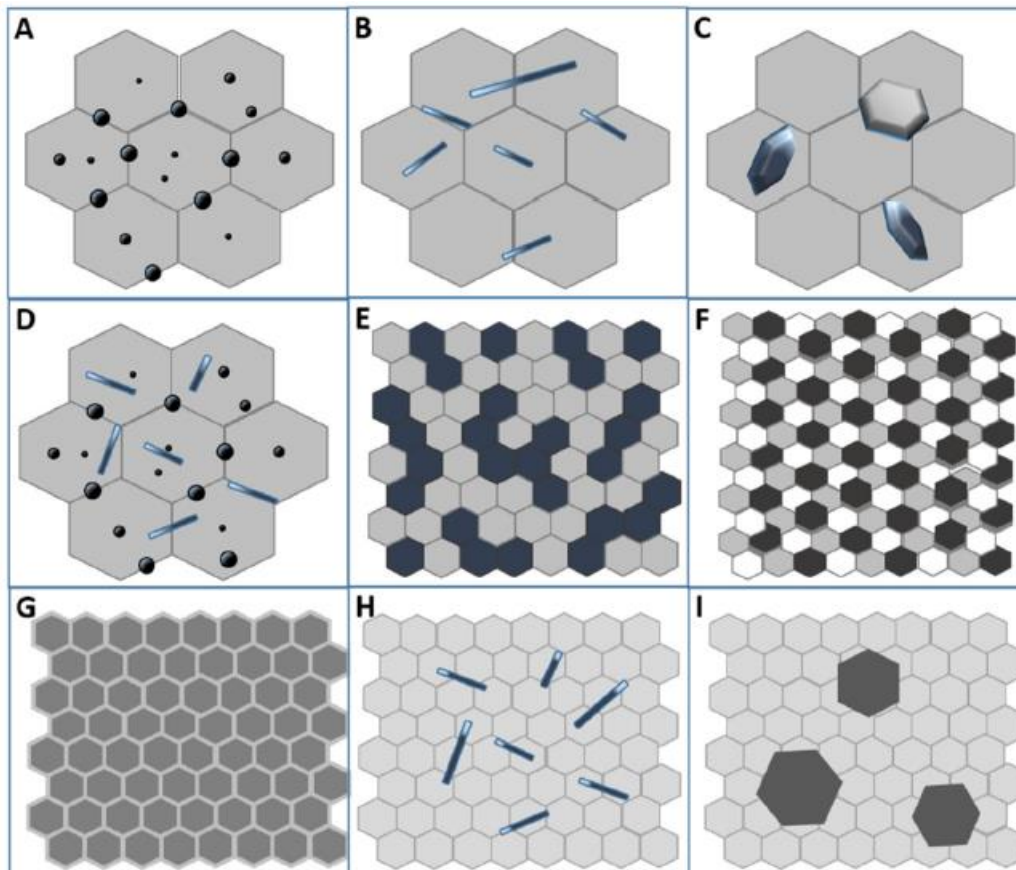


Figura 5- Ilustração dos tipos de reforço de uma matriz cerâmica. A- Matriz reforçada por nano-micropartículas tendencialmente esféricas ocupando ambas as posições inter- e intra-granulares; B- Matriz reforçada por grãos alongados. C- Matriz reforçada por flocos. D- Matriz reforçada quer por nano-micropartículas tendencialmente esféricas quer por grãos alongados. E- Compósito bifásico (dual-phasic). F- Compósito multifásico (multi-phasic). G- Matriz de grãos nano-revestidos. H- Matriz reforçada por fibras, podendo ser curtas, contínuas ou sob a forma de laminados. I- Matriz reforçada por uma segunda fase de partículas de tamanho de grão superior ao da própria [12].

Cao et al apresenta várias cerâmicas, esquematizadas na figura 6, para serem usadas como TBC's de acordo com as suas vantagens e desvantagens. Por exemplo, a alumina apresenta uma elevada dureza e resistência à corrosão, no entanto apresenta uma mudança de fase aos 1273 K. A conjugação destas propriedades é vital na escolha do revestimento certo para uma determinada função [15].

Materiais	Vantagens	Desvantagens
7-8 YSZ	(1) Alto coeficiente de expansão térmica (2) Baixa condutividade térmica (3) Alta resistência ao choque térmico	(1) Sinterização acima dos 1473 K (2) Fase de transformação (1443K) (3) Corrosivo (4) Reage ao oxigênio
Mullite	(1) Alta resistência à corrosão (2) Baixa condutividade térmica (3) Boa resistência ao choque térmico abaixo dos 1273 K (4) Não reage ao oxigênio	(1) Cristalização (1023-1273K) (2) Muito baixo coeficiente de expansão térmica
Alumina	(1) Alta resistência à corrosão (2) Elevada dureza	(1) Fase de transformação (1273K) (2) Alta condutividade térmica (3) Muito baixo coeficiente de expansão térmica
YSZ + CeO ₂	(1) Alto coeficiente de expansão térmica (2) Baixa condutividade térmica (3) Alta resistência à corrosão (4) Menos transformação de fase entre m e t do que YSZ (5) Alta resistência ao choque térmico	(1) Maior taxa de sinterização (2) CeO ₂ precipitação (>1373 K) (3) CeO ₂ - perda durante pulverização
La ₂ Zr ₂ O ₇	(1) Elevada estabilidade térmica (2) Baixa condutividade térmica (3) Baixa sinterização (4) Não reage ao oxigênio	(1) Coeficiente de expansão térmica relativamente baixo
Silicatos	(1) Barato, facilmente disponível (2) Alta resistência à corrosão	(1) Decomposição entre ZrO ₂ e SiO ₂ durante a pulverização térmica (2) Muito baixo coeficiente de expansão térmica

Figura 6: Vantagens e desvantagens de cerâmicas como tbc's.

Sternitzke concluiu que reforçando uma matriz de alumina com nanopartículas de SiC (até 5% do volume da matriz) a resistência do compósito aumentava de 350 MPa para um máximo de 1050 MPa [16].

Zambetakis *et al.* obtiveram resultados idênticos com a adição de ZrC a uma matriz de alumina. Com a adição de ZrC (5%-10% do volume da matriz) a resistência à flexão aumentou de 300 MPa para 500 MPa [17].

Buren concluiu que, para ferramentas de corte, o compósito de alumina reforçado com óxido de titânio (TiO) apresentava valores de resistência mecânica muito superiores aos valores do composto constituído exclusivamente por alumina [12].

Steyer reportou um excelente exemplo de um CMC com aplicações aeroespaciais. O compósito consiste numa matriz de ZrB_2 reforçado com fibras de *Hi-Nicalon* e *SiC* (20% volume de fibras) sinterizados a 1700 °C aumentavam significativamente a resistência à fratura das vigas [2].

2.2.3 Introdução aos Functional Grade Materials e Thermal Barrier Coatings

As cerâmicas avançadas podem ser projetadas como *functional Grade Materials* ou "FGM's". Estes são materiais de engenharia avançada projetados para desempenhar uma determinada função. É a variação espacial da composição (gradiente de composição) do material, esquematizado na figura 7, que confere as propriedades desejadas para um

determinado objetivo. Desta forma, estes materiais apresentam variação nos materiais constituintes, na microestrutura e nas suas propriedades [18].

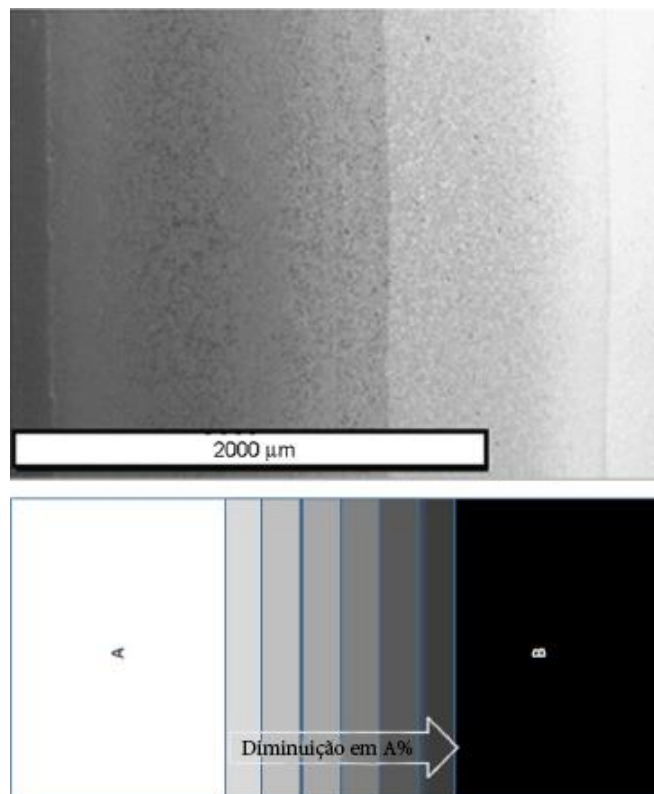


Figura 7: FGM por camadas e respetivo esquema [18].

Na década de 80 foi introduzido pela primeira vez, no Japão, este termo científico como uma solução para os revestimentos térmicos. O interesse nos FGM'S tem aumentado exponencialmente, como demonstra a figura 8 através do aumento de publicações científica ao longo dos anos, devido às fortes aplicações no ramo aeronáutico e aeroespacial [18].

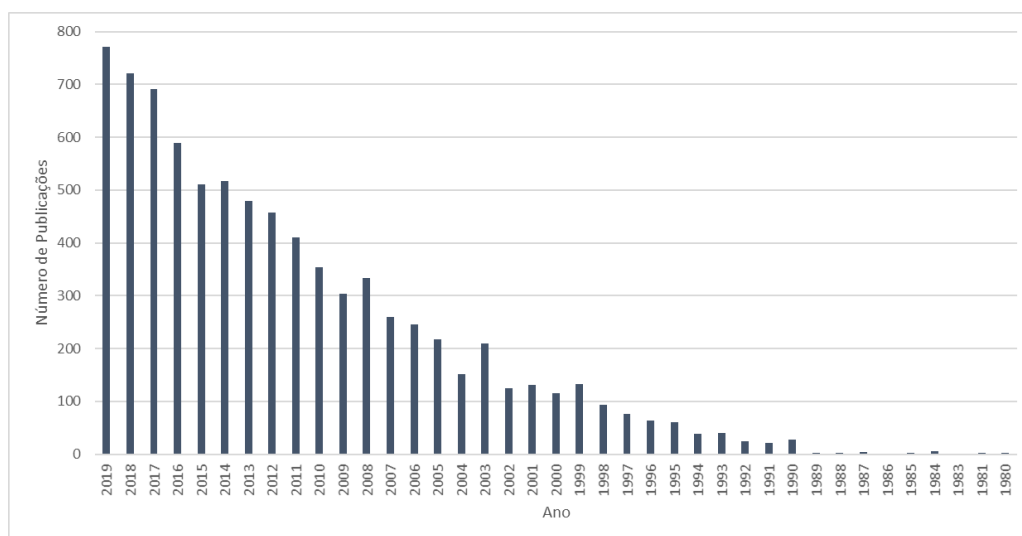


Figura 8: Número de publicações científicas, sobre FGM's, ao longo dos últimos anos.

Existem essencialmente dois tipos de estruturas. A estrutura contínua e a estrutura por camadas. A primeira, que como mostra a figura 9a) a mudança da composição e microestrutura ocorre de forma gradual [19]. Neste caso, o processo de formação da estrutura é feito através da solidificação por um processo de fusão e arrefecimento do material com forças externa (gravitacionais, centrífugas, magnéticas e eletromagnéticas aplicadas [20]. Já a segunda, representada na figura 9b) apresenta multicamadas dispostas por camadas diferentes entre si [19]. Neste caso, o processo de formação da estrutura necessita de componentes previamente fabricados (camadas separadas) e rearranjadas da maneira desejada precedendo-se de seguida a um processo de sinterização de maneira a obter uma peça final [20].

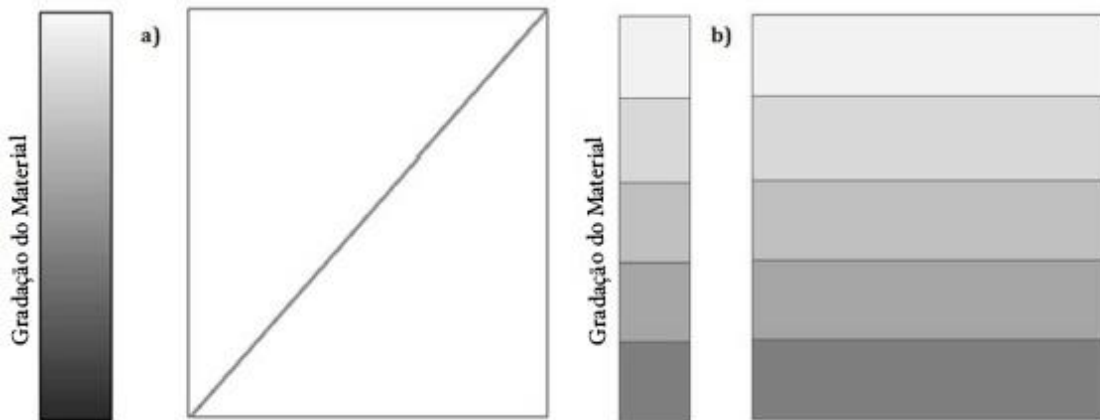


Figura 9: a) FGM de estrutura contínua. b) FGM de estrutura por camadas [19].

Um exemplo de um material de gradiente funcional (FGM) é o de revestimento de barreiras térmicas ou TBC (Thermal Barrier Coating).

Vijay Kumar define TBC's como uma tecnologia de isolamento crucial para a operação dos substratos metálicos, que são revestidos, operarem a temperaturas próximas, e em alguns casos superiores, às suas temperaturas de fusão [21].

TBC's são revestimentos compostos por mais do que uma camada de material (multi-layered & multi-material) protegendo os substratos presentes, em turbinas e motores, dos gases quentes e corrosivos, figura 10.

Convencionalmente estes sistemas consistem em três camadas distintas depositadas sobre as ligas metálicas (substrato) que protegem. Revestimento de ligação (Bond Coat), fase intermédia de reação oxida (intermediate Thermally Grown Oxide) e a camada superior da cerâmica isolante (ceramic Top Coat). Todas estas camadas têm propriedades físicas, mecânicas e térmicas distintas que são afetadas pelas condições de processamento [21]. Observa-se da ilustração 10 que na superfície do substrato metálico tem-se 930 °C, mas na superfície do revestimento cerâmico (cara sujeita ao ambiente hostil exterior) tem-se 1500 °C. Isto é, em algumas dezenas de micras há um gradiente de 500 °C.

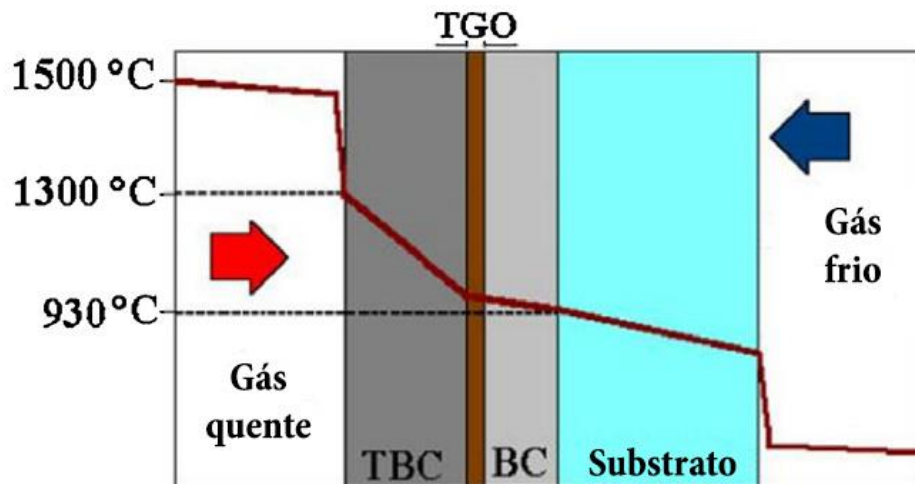


Figura 10: Gradiente de temperatura num TBC. TBC- Revestimento de Barreira Térmica; TGO- Filme de Óxido Expandido; BC- Camada de adesão; Substrato metálico a proteger [21].

Embora o objetivo do uso dos CMC'S seja a sua aplicação na indústria, o objetivo desta dissertação não é estudar o caso específico dos FGM's, mas sim estudar uma possível composição alternativa aos materiais atuais, caracterizá-la física e mecanicamente. Esta caracterização irá permitir aumentar informação sobre composições possíveis, para que quando necessário, possam entrar num processo de seleção com a respetiva informação de procedimento de fabrico, poupando recursos às empresas interessadas.

Compósitos cerâmicos multifásicos à base de matérias-primas cerâmicas de Zirconato de cálcio ($CaZrO_3$) e Óxido de magnésio (MgO) são objetos de crescente interesse em aplicações estruturais, graças à combinação das propriedades inerentes aos constituintes e seus compósitos [22, 23].

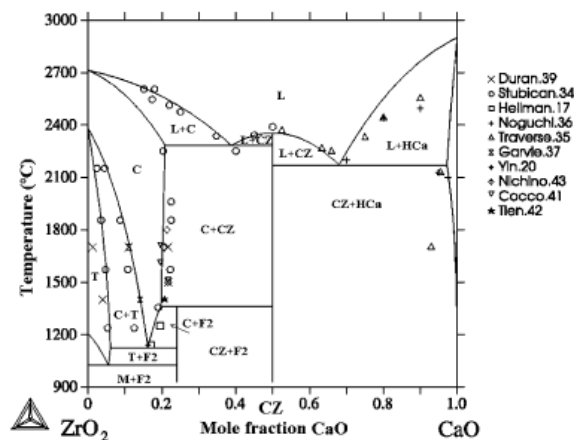


Figura 11: Diagrama de fases binário ZrO_2 -CaO [23].

A composição CaZrO_3 (CZ) corresponde à mistura equimolar de ZrO_2 e CaO obtendo-se por fusão congruente desde o líquido até à temperatura ambiente.

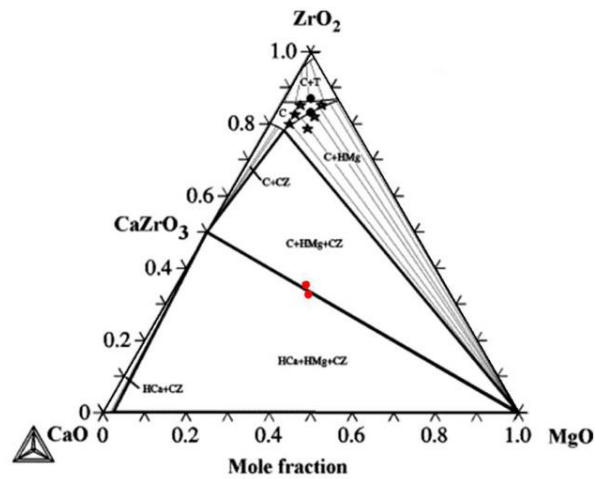


Figura 12: Diagrama de fases ZrO_2 - CaO - MgO [24].

A temperatura mínima para formação de líquido neste sistema corresponde ao ponto eutético de 2060 °C.

Os sistemas à base do composto estequiométrico cerâmico CaZrO_3 são bons candidatos para materiais cerâmicos de alta temperatura, com amplas aplicações, como a monitorização de oxigénio em fundição, devido à sua alta temperatura de fusão (2365 °C), pequeno coeficiente de expansão térmica ($10,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), durabilidade química extremamente alta, elevada resistência e excelente resistência à corrosão contra óxidos alcalinos e escórias [22, 23, 25].

Além disso, a cerâmica CaZrO_3 é candidata em potencial para filtros mecânicos, revestimentos e aplicações elétricas, como capacitores ou ressonadores dielétricos para aplicações de micro-ondas, devido às suas boas propriedades dielétricas (constante dielétrica ~ 30 , fator de qualidade ($Q = 1 / \tan \delta$) de ~ 3000 a $\sim 5,6$ GHz e um coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) de $-26,5 \text{ ppm} / ^\circ\text{C}$) [26]. O CaZrO_3 também foi proposto para modificar as propriedades de piezoelétricos de composições piezocerâmicas sem chumbo [27-30].

O MgO é valorizado como material de alta temperatura, em particular refratários, uma vez que os refratários são materiais projetados para suportar condições severas de serviço, em particular a combinação de esforços mecânicos com temperatura elevada. Muitas vezes é impregnado com carbono (grafite, piche, etc) para melhorar as propriedades de resistência à corrosão em ambientes com escórias básicas. O MgO é fisicamente e quimicamente estável em altas temperaturas, apresentando alto ponto de fusão (2827 °C), alta condutividade térmica ($30 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), baixa condutividade elétrica e pequena expansão térmica ($9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [31-34].

Além disso, no sistema binário $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$, a temperatura mínima para formação de líquido é $2060\text{ }^\circ\text{C}$, corresponde ao ponto eutético [22, 23].

A composição de base proposta para este estudo foi baseada nos resultados promissores publicados em trabalhos anteriores [24, 35-37]. Nestes trabalhos, foi utilizada uma composição semelhante de matérias-primas naturais (dolomita) e o composto estequiométrico de CaZrO_3 foi proposto como uma alternativa viável aos componentes e sistemas que trabalham em condições de serviço severas. A sua fusão congruente garante estabilidade termodinâmica, inércia química, baixa condutividade térmica e expansão térmica semelhante aos substratos metálicos usuais.

Além disso, as propriedades mecânicas deste composto podem ser melhoradas por solução sólida para obter um compósito cerâmico multifásico $\text{CaZrO}_3\text{-MgO-X}$ [22, 38-49]. Devido à sua alta temperatura de fusão, alta resistência, excelente resistência à corrosão, principalmente contra óxidos alcalinos terrosos e escórias básicas, este composto cerâmico foi proposto para aplicações mecânicas estruturais em massa de alta responsabilidade, como refratários e fundição de metais. No entanto, devido à sua expansão térmica próxima das ligas de níquel e baixa condutividade térmica, outras aplicações avançadas podem ser propostas, como sistema de proteção térmica (TPS) ou revestimento de barreira térmica (TBC).

Capítulo 3. Procedimento Experimental

Neste capítulo é apresentado a descrição das propriedades das matérias-primas, a metodologia de caracterização das amostras, bem como do processo experimental necessário à obtenção de amostras validas.

3.1 Composição e propriedades das Matérias-primas

De acordo com os objetivos propostos para a realização desta dissertação, decidiu-se fabricar 3 famílias de amostras (materiais) de composição diferente entre si. A primeira composição é composta exclusivamente por Zirconato de Cálcio e Oxido de Magnésio, $CaZrO_3 + MgO$ (ou CZM). Esta composição serve de padrão para o compósito a estudar, bem como referência aos resultados obtidos no processo experimental pois, replica as mesmas condições de fabrico (mistura, compactação e sinterização). A segunda e terceira composição é composta pela matriz de CZM reforçada com percentagens diferentes de Alumina, Al_2O_3 .

Tabela 1: Nomenclatura dos materiais fabricados em fração molar.

<i>Material</i>	<i>CaZrO₃</i>	<i>MgO</i>	<i>Al₂O₃</i>
<i>CZM</i>	0,5	0,5	0
<i>CZM-A10</i>	0,45	0,45	0,1
<i>CZM-A20</i>	0,4	0,4	0,2

3.1.1 Propriedades das matérias-primas.

A zirconia é obtida de forma natural através de vários minerais, entre eles o $ZrSiO_4$ e ZrO_2 , e existe sob a forma de três estruturas cristalinas. Na estrutura cúbica, sendo estável a elevadas temperaturas e com ponto de fusão compreendido entre 2370°C e 2680°C, na estrutura tetragonal estável a temperaturas “intermedias” (2370-1170°C) e por fim na forma monolítica, estável a temperaturas mais inferiores [50].

Na transição da fase cúbica para a fase tetragonal, ocorre a formação de microfissuras nos grãos e, posteriormente, a provável falha do material devido ao aumento de cerca de 4% do volume [51].

Para contornar as transformações de fase e possíveis defeitos do material vários óxidos estabilizadores, como o caso da ítria (Y_2O_3), oxido de cálcio (CaO) e o oxido de magnésio (MgO)

são adicionados à zirconia fazendo com que as fases tetragonal e cúbica sejam estáveis a baixas temperaturas [51].

Da estabilização da zirconia com óxido de cálcio forma-se o zirconato de cálcio ($CaZrO_3$ ou CZ), que é um óxido cerâmico que pertence à família das perovskites, apresenta boa resistência à corrosão por ataques alcalinos e um ponto de fusão alto $\sim 2340^\circ C$. Para além disso apresenta boa compatibilidade com o Óxido de Magnésio visto que não reage com o aumento da temperatura e não forma nenhuma fase líquida a temperaturas até os $2060^\circ C$ [49].

Foi utilizado um zirconato de cálcio com um grau de pureza de 99,2% (Ref. 12344 e LOT: U25D020) da empresa *Alfa Aesar*. O Óxido de Magnésio apresenta um grau de pureza de 96% (Ref. 44078 e LOT: B02Y033) também da empresa *Alfa Aesar*. Por último, utilizou-se uma Alumina com um nível de pureza de 99% (CODE: 215700010 e Lot: A0383004) da marca *ACROS ORGANICS*.

3.2 Processos de fabrico

A composição que serve de matriz e base para este trabalho, como referido anteriormente, é composta por Zirconato de cálcio e Óxido de magnésio (CZM) na proporção 1:1 estequiométrica, e de seguida, a esta composição adicionou-se alumina em dois teores diferentes (10% e 20 % em fração molar).

3.2.1 Processo de fabrico das misturas

A obtenção das misturas quer da base CZM, quer do compósito CZM-A têm o mesmo processo de fabrico, variando apenas a quantidade dos compostos de reforço.

A primeira etapa consistiu na realização dos cálculos estequiométricos necessários para obter as misturas nas relações desejadas. Os cálculos foram todos efetuados para 100g de mistura, e o resultado foi retirado em gramas, para proceder à pesagem dos compostos.

Partindo da massa molar dos constituintes ($M_{CZ} = 179,3002 \text{ g/mol}$ e $M_{MgO} = 40,3044 \text{ g/mol}$), para uma relação estequiométrica de 1:1 molar e massa final de 100g, obteve-se a relação mássica de 81,65g de CZ e 18,35g de MgO.

Para o compósito reforçado por alumina, e partindo da massa molar dos respetivos constituintes ($M_{CZ} = 179,3002 \text{ g/mol}$, $M_{MgO} = 40,3044 \text{ g/mol}$ e $M_A = 101,96 \text{ g/mol}$), para as relações estequiométricas de CZM:A de 0,9:0,1 e 0,8:0,2 e massa final de 25g, obtiveram-se as relações mássicas de 23,774g : 1,226g e 22,400g : 2,600g, respetivamente.

A fase seguinte passou pela moagem das misturas de pós de cada uma das composições com o objetivo de diminuição do tamanho de partícula dos constituintes. A moagem foi realizada no moinho gravitacional (*Fritsch Planetary Mono Mill PULVERISETTE 6*), durante 180 minutos, a 450rpm's. A cada 30 minutos o processo foi posto em pausa para serem retiradas amostras para medir os tamanhos de partícula. As amostras foram colocadas em vasos de zirconia em conjunto com esferas de zirconia (o dobro da massa da mistura) e em ambiente líquido (álcool isopropílico) de forma a preencher 2/3 do volume total. Como mostra a figura 13 os tamanhos foram diminuindo com o tempo de moagem resultando numa mistura bimodal de partículas com tamanhos mais frequentes de $\sim 0,6\mu\text{m}$ e $\sim 1,5\mu\text{m}$. Após o processo de moagem, a mistura foi seca na estufa *Carbolite* a 40°C durante 24 horas.

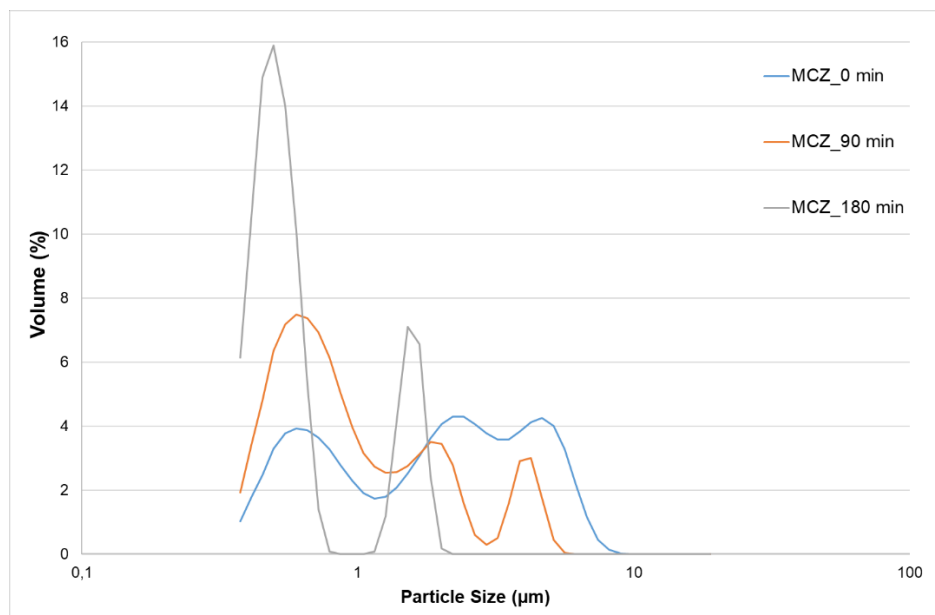


Figura 13: Variação do tamanho de partícula com o tempo de moagem.

De seguida, a mistura foi sujeita a um processo de peneiração no equipamento *Retsch* durante intervalos de 10 segundos, a uma amplitude de $\sim 2\text{mm/g}$ e com a malha final de $63\mu\text{m}$ com a duração total de 40 minutos (2 intervalos de 20). O objetivo é evitar que algum aglomerado ou impureza do processo de secagem fiquem na matéria prima final.

3.2.2 Processo de fabrico das amostras

Devido à necessidade de realizar vários ensaios distintos entre si e essenciais para a caracterização física, mecânica e microestrutural, as 3 composições foram fabricadas

Para a fabricação das pastilhas utilizou-se uma matriz de aço inoxidável de diâmetro médio de 13mm usada para prensar a mistura de massa $\sim 0,75\text{g}$, por unidade, unidireccionalmente. Recorreu-se ao equipamento *SHIMANDZU AGS-X*, tendo sido aplicada uma força de 2700N durante 10 segundos de forma a garantir uma pressão mínima de 25MPa.

Após o processo de prensagem procedeu-se à sinterização dos materiais. Este processo foi realizado no forno *TermoLab*, de volume útil $200 \times 200 \times 300 \text{ mm}^2$, com controlador *Eurotherm* e em atmosfera oxidante a 1500°C durante 2 horas, com uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até aos 600°C e de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até à temperatura final. Após a sinterização as amostras apresentavam, em média, diâmetro e espessura de $9,93 \pm 0,04 \text{ mm}$ e $2,15 \pm 0,04 \text{ mm}$, respetivamente.

Na fabricação das barras utilizou-se uma matriz quadrada de aço inoxidável figura 14 de $\sim 60\text{mm}$ de lado para prensar ~ 40 gramas da mistura, por unidade, a uma pressão de $\sim 25 \text{ MPa}$ durante ~ 10 segundos unidireccionalmente. Para tal utilizou-se a máquina de ensaios *Instron A1477 - 1001* com uma célula de carga de 100 kN .



Figura 14: Matriz de aço inoxidável e placa cerâmica prensada.

De seguida procedeu-se à pré-sinterização. Este processo é essencial para permitir o corte da placa em barras e para realizar-se o pré polimento das mesmas sem que estas apresentem as características de dureza e tenacidade à fratura para o produto final. Este procedimento foi realizado no mesmo forno (*Termolab*), a 1200°C durante duas horas, com a taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até aos 600°C e de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até ao final. Após a sinterização realizou-se o corte da placa em barras, figura 15, na máquina *Struers Acutom-2* com um disco diamantado (*BUEHLER ISOMET 15LC*) e de seguida procedeu-se ao polimento no equipamento *Struers DAP-V* e com recurso a uma lixa de *grade 1200*, com o objetivo de remover os defeitos causados pelo corte e imperfeições resultantes do processo de prensagem e sinterização.

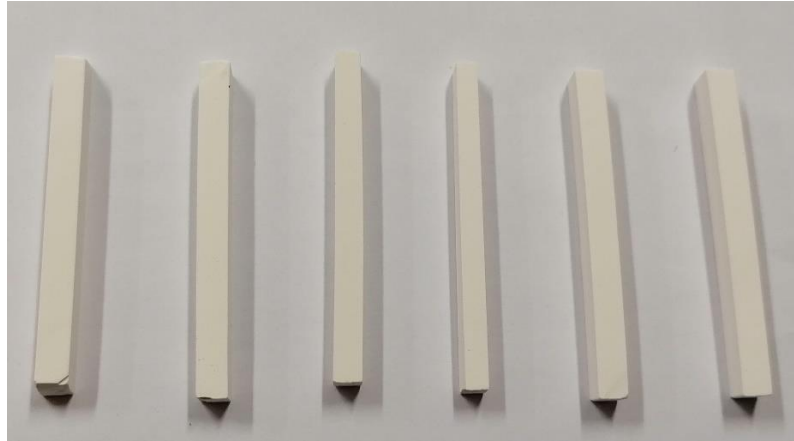


Figura 15: Provetes de CZM-A10 em forma de barras.

Utilizando os mesmos equipamentos, realizou-se a sinterização completa, com temperatura final de 1500°C e taxa de aquecimento de 2°C/min até aos 600°C e de 5°C/min até à temperatura final, igual aos que tinha sido realizado para os discos. No final deste procedimento as amostras apresentaram, média, as dimensões médias de 40 mm x 5,70mm x 4,2 mm de comprimento, largura e espessura. Utilizando o equipamento de *Struers DAP-V* realizou-se o polimento das faces de cada barra, individualmente, recorrendo a lixas de grade 500, 1200 e 2400, por esta ordem, de modo a remover riscos e imperfeições presentes nas faces dos provetes e possíveis causadores de ensaios inválidos.

3.3 Propriedades físicas e químicas

3.3.1 Densidade e porosidade

A densidade e porosidade de uma cerâmica são características muito reveladoras das propriedades da mesma. É possível criar uma relação quase direta entre a porosidade e as propriedades mecânicas, tais como a tenacidade à fratura, módulo de elasticidade e a dureza. A temperatura e tempo de sinterização contribuem para a diminuição de porosidade e para a coalescência de grãos.

O primeiro ensaio foi realizado segundo a norma *ASTM C 20 - 00* que tem como objetivo determinar a densidade e a porosidade aparente, para tal determinou-se a massa seca da amostra, *D* ou *Dry Weight*, a massa da amostra imersa em água (*S* ou *Suspended Weight*, sendo que os provetes ficaram submersos em água durante 24 horas antes das medições, e a massa da amostra saturada no líquido (*W* ou *Saturated Weight*), tendo os provetes sido pesados suspensos em água após a medição da massa saturada, tendo a sua superfície sido seca em papel para evitar o aparecimento de gotas de água no exterior. Todos os valores das massas

são expressos em gramas [g]. A partir destes valores é possível retirar as seguintes propriedades:

O Volume Exterior da amostra é retirado pela equação (2).

$$V[mm^3] = W - S \quad (2)$$

A Porosidade Aparente da amostra, que expressa a relação percentual entre o volume dos poros com o volume exterior da amostra, é retirada pela equação (3).

$$P[\%] = \left[\frac{(W-D)}{V} \right] * 100 \quad (3)$$

A Densidade Aparente é retirada pela seguinte expressão (4). Esta densidade é calculada considerando apenas o volume dos poros abertos.

$$\rho[g/cm^3] = \left[\frac{D}{V} \right] \quad (4)$$

3.3.2 Difração de raio-X

A difração de raios-X é um fenômeno que ocorre nos átomos de uma estrutura cristalina quando estes causam um padrão de interferência das ondas de raio-X que lhe são incididas. Desta maneira é possível retirar informações como a estrutura cristalina e molecular de uma cerâmica. Para o caso de estudo em causa, é possível observar a quantidade de cada composto na mistura estudada.

Para este ensaio usaram-se as barras sinterizadas de cada uma das amostras tendo estas sido moídas de forma a obter um pó, antes de se proceder ao ensaio realizado no difratômetro *Rigaku DMAX III/C* apresentado na figura 16.



Figura 16: Difratômetro *Rigaku DMAX III/C*.

3.4 Propriedades mecânicas

3.4.1 Dureza *Vickers* e tenacidade à fratura

A elevada dureza é uma propriedade típica das cerâmicas, e importante na caracterização e comparação das mesmas.

Para a determinação da dureza os materiais foram preparados numa solução de resina epóxi, *Struers Epofix Resin*, misturada com um endurecedor, *Struers Epofix Hardener*, de modo a fixar as amostras e melhorar o polimento das mesmas, figura 17. O polimento foi realizado na máquina automática *Struers RotoPol-21* através de uma sequência de panos diamantados (MD, *Struers*).

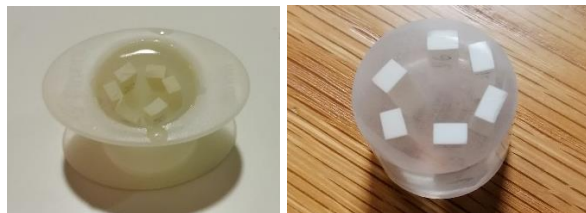


Figura 17: Amostras no preparado de epóxi.

O ensaio da dureza de *Vickers* foi realizado, seguindo a norma *ASTM C 1327 - 03*, no equipamento *Mitutoyo AVK-C2* tendo sido realizadas múltiplas indentações nos discos e nas barras. Na figura 18 está explicado as marcas que devem ser ignoradas, figura 18b), e as que devem ser tidas em conta para o ensaio, figura 18a).

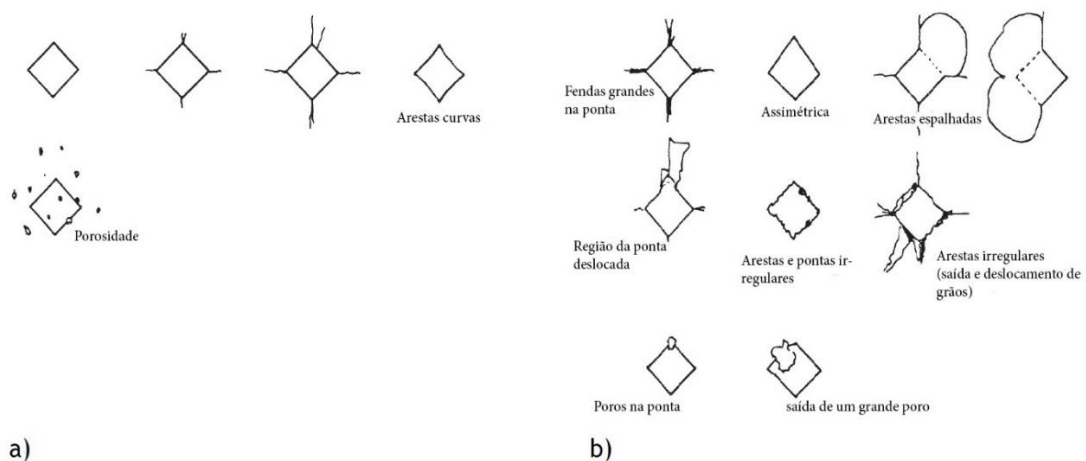


Figura 18: a) Marcas que podem ser aceites. b) Marcas que devem ser ignoradas.

Este teste foi realizado a uma carga de 5 Kg.f durante 15 segundos. De seguida, e com o auxílio do microscópio do instrumento, e uma lente de ampliação de 15x, foi retirado as dimensões das diagonais do losango e das respetivas fendas, figura 19.

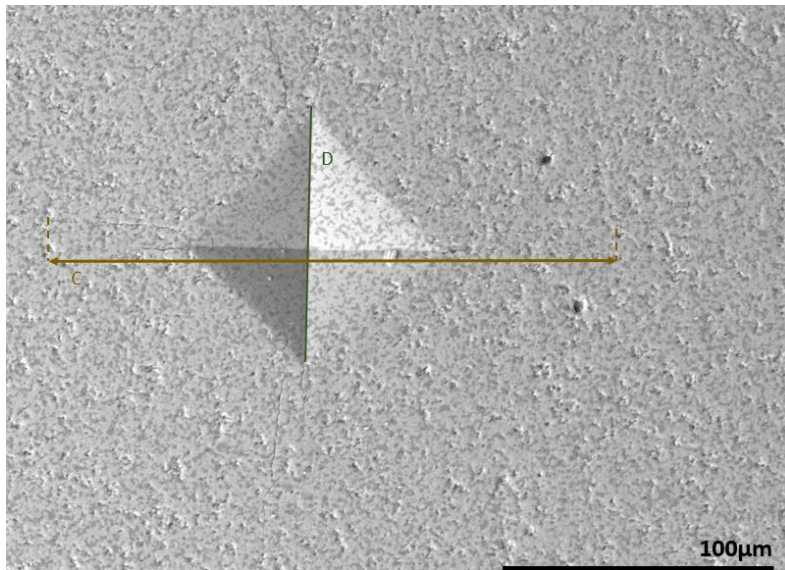


Figura 19: Marca impressa na superfície do material resultante do ensaio de dureza Vickers. Realça-se na figura a diagonal (D) e o comprimento da fenda (C).

Através destes valores é possível retirar os valores da dureza de Vickers (HV), a dureza real e da tenacidade à fratura (K_c) através das seguintes equações fornecidas pela norma:

$$HV = (0,102) * (1,8544) * \left(\frac{F}{D^2}\right) \quad (5)$$

Onde:

HV = Dureza Vickers;

F = Carga utilizada [N];

D = Média das diagonais do losango [mm].

A dureza, é obtida através da equação (6):

$$H = HV * 0,009807 \quad (6)$$

Onde:

H = Dureza [GPa];

HV = Dureza de Vickers [HV].

A tenacidade à fratura é obtida pela seguinte equação e segundo o trabalho de ANTSIS [REF ANTSIS CRITICAL EVALUATION]:

$$K_c = 0,016 \times \sqrt{\frac{E}{H}} \times \left(\frac{F}{\sqrt{C^3}} \times 1000^{\frac{1}{2}}\right) \quad (7)$$

Onde:

K_c = Tenacidade à fratura [$MPa \cdot m^{\frac{1}{2}}$];

E = Modulo de Elasticidade [GPa];

H = Dureza real (GPa);
F = Carga utilizada (N);
C = Média do comprimento das fendas (mm).

3.4.2 Módulo de rotura (Flexão em 3 pontos)

A flexão em 3 pontos foi realizada segundo a norma *ASTM C 1161 - 02c*, tendo sido garantidas todas as condições necessárias à realização correta do mesmo. Optou-se por se realizar o ensaio em 3 pontos. Os testes foram realizados à temperatura ambiente, na máquina universal de testes *SHIMADZU AGS-X* com uma célula de carga de 10kN e a uma velocidade fixa de 0,05mm/min até à falha do material. Foram utilizadas as barras como provetes, devido à sua geometria, e dispostas no equipamento conforme está ilustrado na figura 20, onde L corresponde à distância entre os apoios e L/2 a distância entre um dos apoios e o local onde é aplicada a força.

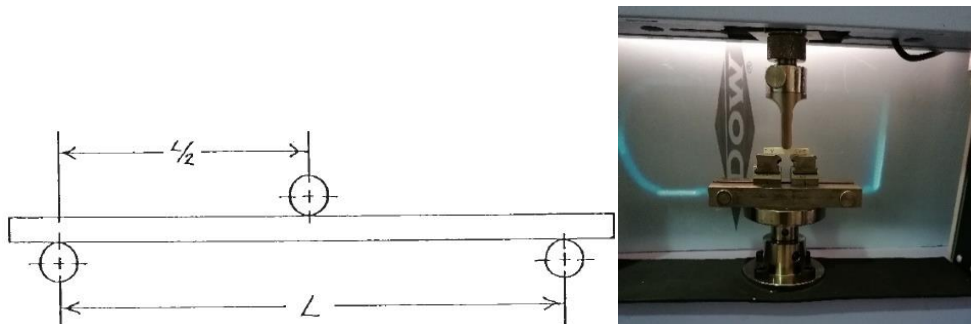


Figura 20: Posição do provete para o ensaio de flexão em 3 pontos segundo a norma *ASTM 1161 - 02c*

A partir deste ensaio é possível retirar, usando as equações seguintes, a Tensão máxima de rotura e a taxa de deformação do material.

A fórmula usada para calcular a Tensão de flexão de uma viga num ensaio de 3 pontos é dada pela seguinte equação:

$$S = \frac{3FL}{2bt^2} \quad (8)$$

Onde:

S = Tensão de flexão [MPa];
F = Força [N];
L = Comprimento entre apoios [mm];
b = Largura do provete [mm];
t = Espessura do provete [mm].

Para calcular a taxa de deformação do material, recorreu-se à norma *ASTM D790-03* através da seguinte equação:

$$\epsilon = \frac{6 \times d \times t}{L^2} \quad (9)$$

Onde:

- ε = Taxa de deformação da viga;
- d = Deformação do centro do provete [mm];
- t = Espessura do provete [mm];
- L = Comprimento entre apoios [mm].

3.4.3 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade dos provetes foi retirado a partir do ensaio sugerido pela *norma ASTM E 1876 - 01*. As cerâmicas possuem frequências de ressonância específicas que são determinadas através do módulo de elasticidade, massa e geometria do provete. O ensaio mede, fundamentalmente, as frequências de ressonância dos provetes, através da excitação mecânica que resulta de um impacto físico e da captura do sinal por um instrumento de medição. A partir do sinal captado é possível determinar o módulo de elasticidade ou de *Young* (E), módulo de corte (G) e o coeficiente de *Poisson* (ν).

O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, tendo sido utilizado o equipamento *GrindoSonic MK7*. Como está demonstrado na figura 21, é necessário existir um impacto físico realizado pelo martelo, e captado por um instrumento de medição, o transdutor. De seguida, o sinal é usado para calcular os valores das propriedades a serem testadas.

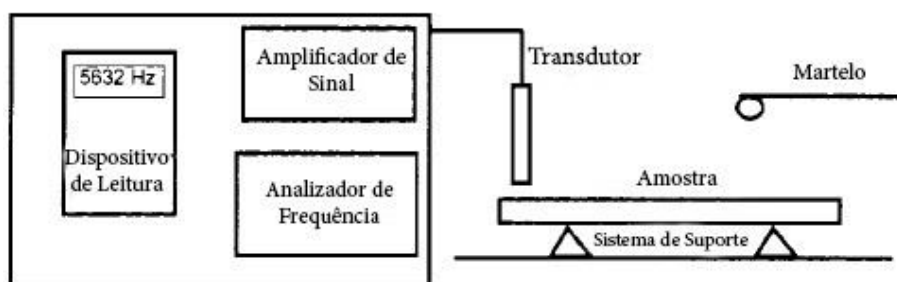


Figura 21: Esquema ilustrativo do funcionamento de equipamento de ensaios "GrindoSonic MK7".

O módulo de elasticidade dinâmico, isto é, obtido por métodos ultrassónicos, é calculado pela seguinte equação:

$$E = 0,9465 \times \left(\frac{m f^2}{b}\right) \times \left(\frac{L^3}{t^3}\right) \times T_1 \quad (10)$$

Onde:

E = Módulo de Elasticidade [GPa];

m = Massa do provete [g];

b = Largura do provete [mm];

L = Comprimento do provete [mm];

t = Espessura do provete [mm];

f_f = Frequência fundamental de ressonância do provete [Hz];

T_1 = Fator de correção para uma barra de espessura finita.

3.5 Microestrutura

3.5.1 Realce da microestrutura

Para o realce da microestrutura, isto é, a fronteira de grão ficar visível ao microscópio eletrônico é realizado através de ataque térmico. As superfícies polidas são sujeitas a um ciclo térmico onde a temperatura máxima é aproximadamente 90% da temperatura máxima de sinterização. Na figura 22 está demonstrado, numa amostra de CZM-A10, a diferença no realce da fronteira de grão devido ao ataque térmico.

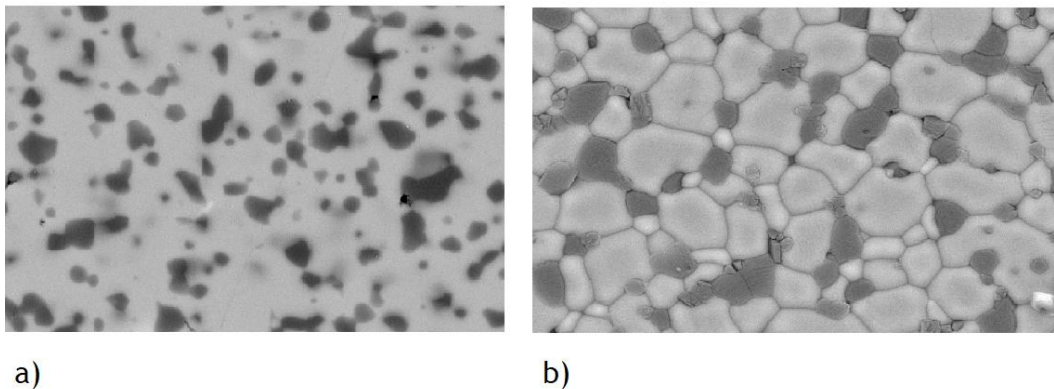


Figura 22: a) Microestrutura sem ataque térmico. b) Microestrutura com ataque térmico.

Para além do ataque térmico, as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro através de uma bomba turbomolecular de revestimento (*Quorum Technologies, Q150T Plus*).

A morfologia dos pós cerâmicos, da microestrutura das fendas de superfície e o revestimento metálico foram analisados através do método de SEM (*Scanning Electron Microscope*) e pelo equipamento *Hitachi S-3400N* com uma voltagem de 20 kV. A análise química foi realizada em áreas representativas das amostras através do equipamento *Brucker Quantax 400* e usando do método de SEM com uma sonda de raios X.

Capítulo 4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais oriundos dos ensaios descritos no capítulo 3, bem como a sua interpretação, discussão e comparação entre si e com os valores da literatura. Os resultados serão expostos individualmente para cada ensaio, no entanto, é necessário conjugá-los coletivamente para a compreensão dos materiais a serem estudados e dos fenômenos que ocorrem nos diferentes materiais. Só assim é possível obter resultados concretos que possam ser úteis à indústria Aeronáutica e Aeroespacial.

4.1 Tamanho das partículas

Como foi referido na secção 3.2.1 a mistura foi submetida a um processo de moagem com o objetivo de diminuir o tamanho de grão e aumentar a homogeneidade da mesma. Assim realizaram-se várias medições ao longo do processo para a análise do tamanho final das partículas, tabela 2, diagrama da distribuição do tamanho cumulativo, figura 23, distribuição do tamanho diferencial de partículas.

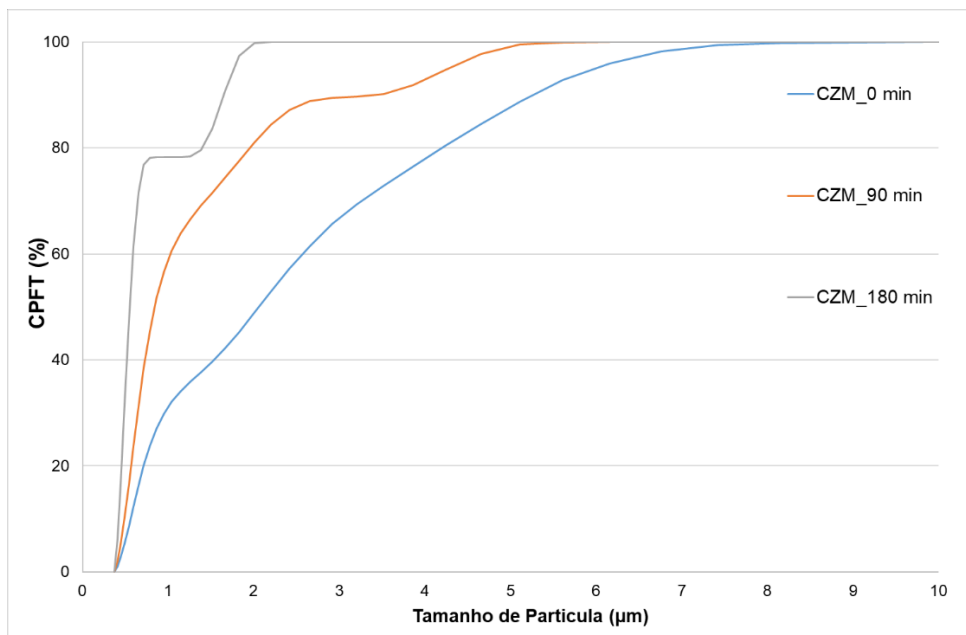


Figura 23: Distribuição do tamanho cumulativo de partícula.

Pode-se observar pela análise da figura 22 que a percentagem das partículas mais pequenas aumenta ao longo do processo de moagem. Esta imagem apresenta o somatório da percentagem do tamanho de partículas por tempo de moagem, sendo satisfatório que, para o tempo final (180 minutos), no intervalo [0;1] µm a percentagem de material ronde os 78%, enquanto que para o tempo inicial (0 minutos) a percentagem, para o mesmo intervalo, ronde os 25%.

A figura 24 traduz para os vários tempos o volume dos vários tamanhos das partículas presentes na mistura. É possível observar que o volume de partículas mais pequenos [0,4 μ m;1 μ m], para a mistura CZM, aumenta drasticamente (de 3,9% para 15,9%), os intermédios [1 μ m;2 μ m] aumentam um pouco (de 4,06% para 6,57%), já os maiores [2 μ m;10 μ m] desaparecem quando comparando o início e o final do processo. As partículas de tamanho são os que sofrem menos mudanças visto que a diferença entre esta etapa e a inicial não é significativa. Desta maneira, é necessário aumentar o tempo de moagem para obter os resultados requeridos.

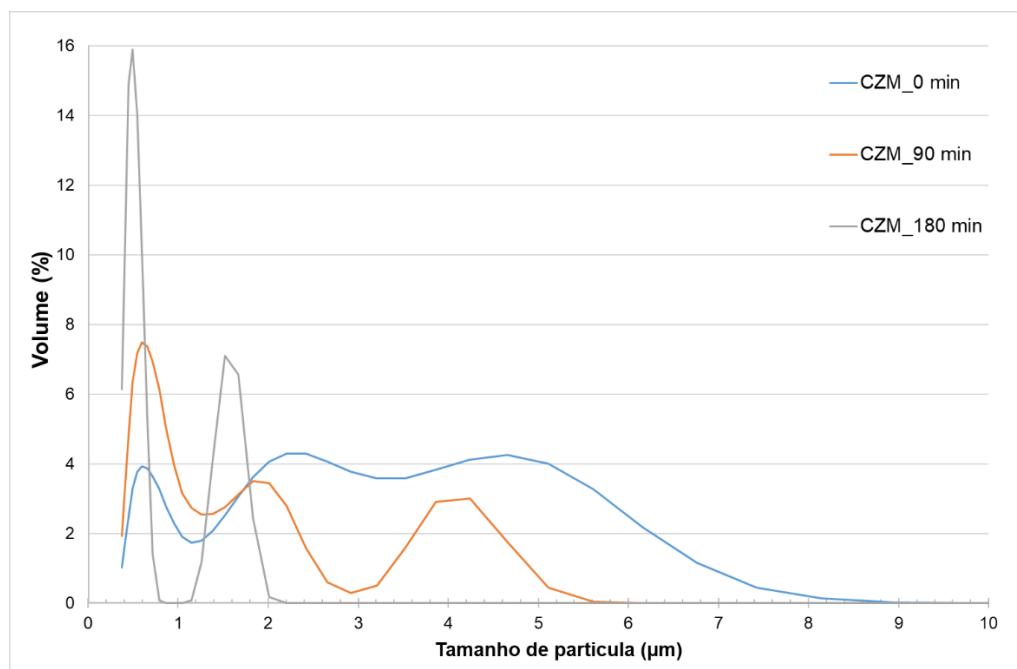


Figura 24: Distribuição do tamanho diferencial de partícula.

As restantes misturas, CZM-A10 e CZM-A20, acompanham a tendência demonstrada acima, tabela 2. As partículas tendem a diminuir de tamanho entre as duas etapas finais, sendo que a percentagem de tamanhos pequenos no final do processo é muito superior à dos restantes tamanhos.

O processo de medição do tamanho da partícula serve para controlar a qualidade das misturas, no entanto o tamanho final, 63 μ m é garantido através do processo de peneiração descrito na secção 3.2.1.

O tempo de moagem está condicionado pelo aparecimento de aglomerados de pequenas partículas. A formação de aglomerados pressupõe o domínio das forças de interação interpartículas sobre as forças gravitacionais. Para além disso, o tamanho mínimo de partícula depende do volume de partículas a moer e dos choques entre si e com as esferas. O tempo de moagem excessivo acarreta custos monetários e de tempo desnecessários.

Na tabela 2 está representado o tamanho de partículas referentes à quantidade das mesmas. O valor d90 traduz o tamanho das partículas se se considerar 90% do material a ser analisado, já o d50 traduz o tamanho de 50% do mesmo. A coluna referente ao SSA (Área superficial específica) relaciona a área superficial de todas as partículas existentes em 1 g de material.

Tabela 2: Dimensões das partículas.

	d50 [μm]	d90 [μm]	SSA [cm^2/g]
CZM	0,555	1,651	22,677
CZM-A10	0,596	1,606	21,287
CZM-20	0,536	1,570	24,041

A eficácia do processo de moagem está relacionada com a comparação destes valores entre si. Entre misturas apresentam uma dispersão muito reduzida destes valores, sendo um excelente indicador de uma boa compatibilidade entre as partículas da mistura.

4.2 Caracterização física

4.2.1 Densidade e porosidade

O procedimento experimental para a obtenção da porosidade e densidade aparente está descrito na secção 3.3.1 bem como as equações que permitiram chegar aos resultados apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físicas dos provetes.

	CZM	CZM-A10	CZM-A20
Massa seca [g]	0,8955	0,9014	0,7218
Massa saturada [g]	0,6916	0,6938	0,5525
Massa imersa [g]	0,8962	0,9019	0,7327
Volume exterior [cm^3]	0,2047	0,2081	0,1768
Porosidade Aparente [%]	0,3965	0,3262	0,2424
Densidade Aparente [g/cm^3]	4,3865	4,3242	4,1918
Densidade Teórica [g/cm^3]	4,3826	4,3420	4,3021
Relação de Densidades	1	0,996	0,974

Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, a porosidade aparente é inferior a 1% devido à elevada temperatura de sinterização e ao baixo gradiente térmico utilizados. Podemos observar na figura 25 que a porosidade é inversamente proporcional à fração de alumina utilizada.

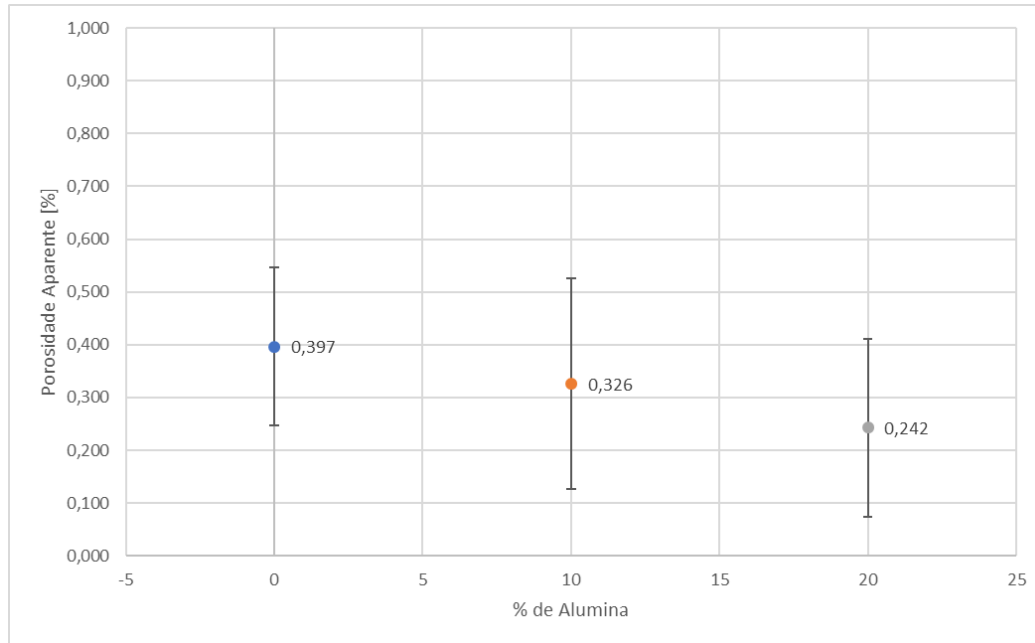


Figura 25: Porosidade aparente das amostras.

Embora o valor da porosidade aparente se refira à relação de poros abertos no volume total da amostra, e não dos poros totais, continua a ser bastante positivo que este valor se encontre abaixo de 1%. Como já foi referido na secção 3.3.1 a porosidade apresenta uma relação direta com as propriedades mecânicas das cerâmicas, sendo que quanto menor for a porosidade, melhores serão as respostas mecânicas aos esforços sofridos. Analisando a tabela 3, podemos observar que a relação entre a densidade real e a teórica ($\rho_{real}/\rho_{teórico}$) é igual a 1, indicando que a porosidade real se encontra abaixo de 1%, exceto para o material CZM-A20, que apresenta uma porosidade teórica de 2,6% (100-97,4).

Estes valores serviram também de critério de seleção de provetes e de método de controlo de qualidade do processo de moagem e sinterização, visto que, um requerimento para este trabalho é a baixa porosidade nas amostras cerâmicas.

Em suma, os valores das porosidades e densidades são excelentes indicadores do processo realizado até esta etapa.

4.3 Caracterização mecânica

4.3.1 Dureza *Vickers* e tenacidade à fratura

A dureza é uma propriedade essencial para a caracterização de uma cerâmica e essencial para a comparação entre composições e para a compreensão dos fenómenos, vantagens e desvantagens do reforço usado neste caso de estudo.

Na tabela 4 estão expostos os valores de dureza teóricos dos constituintes individuais que foram usados na mistura. Estes valores servem de comparação para os valores resultantes das indentações de *Vickers*.

Tabela 4: Dureza dos materiais base dos compósitos.

Material	Dureza [GPa]	Referências
<i>CaZrO₃</i>	13 ± 1	[37]
<i>MgO</i>	12 ± 1	[37]
<i>Al₂O₃</i>	16 ± 1	[52]

Nota: O valor da alumina é obtido em amostras industriais.

Como descrito na secção 3.4.1 o ensaio foi realizado com uma carga de 5 Kg.f durante 15 segundos tendo sido aproveitados apenas as marcas aceites pena norma *ASTM C 1327 - 03* representadas na figura 18 a). Na figura 26 estão representados os valores da dureza retirados dos ensaios e calculados através da equação (6). Obtiveram-se 10 indentações válidas para todas as composições, CZM, CZM-A10 e CZM-A20.

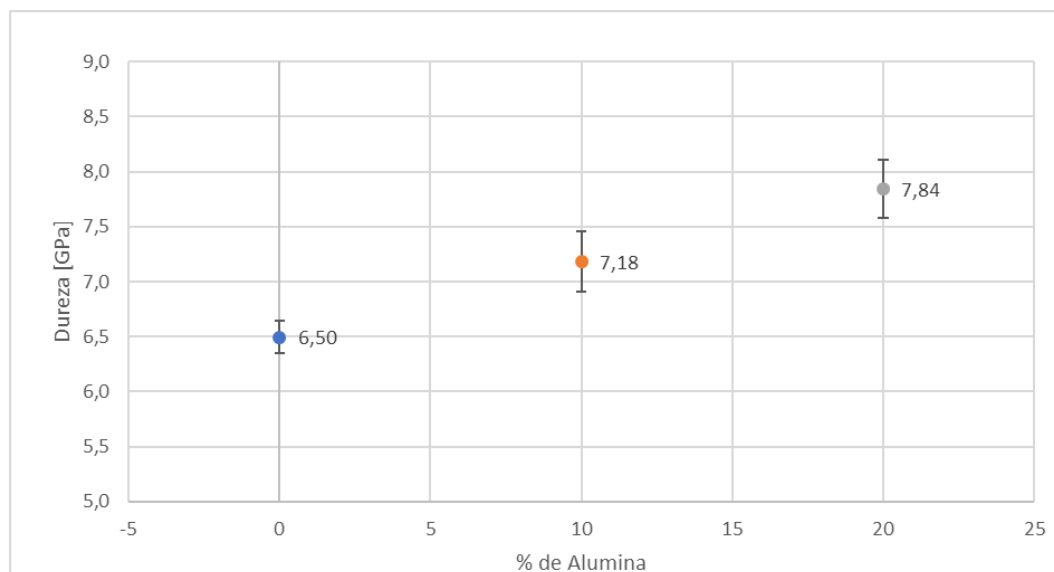


Figura 26: Dureza das amostras.

Pela análise da figura 26, observamos que existe um aumento da dureza com o aumento da percentagem de alumina presente nas amostras, uma vez que a dureza da alumina individualmente é superior aos outros constituintes. Observa-se que para a dureza matriz sem reforço é $H_{CZM} = 6,50 \pm 0,15 \text{ GPa}$, enquanto que quando esta matriz é reforçada com alumina, a dureza do compósito aumenta $\sim 10,6\%$, $H_{CZM-A10} = 7,18 \pm 0,28 \text{ GPa}$, e $\sim 20,7\%$, $H_{CZM-A20} = 7,84 \pm 0,26 \text{ GPa}$, com o aumento molar de 10% e 20% de reforço, respetivamente. Para o compósito CZM-A, o aumento de 10% molar de alumina traduz num aumento de $\sim 9\%$ da dureza.

Pesquisando na literatura encontram-se valores de dureza e tenacidade à fratura para cerâmicas avançadas. No entanto, estes valores servem apenas de referência genérica, pois é necessário ter em consideração aspetos como a composição da microestrutura, a porosidade, o tamanho de grão, a forma de grão, etc.

Qilong Guo et al, Yingying Liu et al e Dongbo Zhang et al analisaram as características mecânicas de CMC's com a composição $Zr_2Al_4C_5$ reforçada com SiC , B_4C reforçada com TiB_2 e $La_2Zr_2O_7$ reforçada com YSZ (zirconia estabilizada com *yttria*), respetivamente. Obtiveram os seguintes valores: $H_{Zr_2Al_4C_5} = 10,6 \pm 0,3 \text{ GPa}$ e $H_{Zr_2Al_4C_5/SiC} \leq 15,0 \pm 0,4 \text{ GPa}$ [53]; $H_{B_4C} = 31,91 \pm 0,72 \text{ GPa}$, $H_{B_4C/TiB_2} \leq 31,11 \pm 0,48 \text{ GPa}$, $K_{B_4C} = 2,62 \pm 0,1 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ e $K_{B_4C/SiB_2} \leq 4,46 \pm 0,1 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ [54]; $H_{La_2Zr_2O_7} = 8,27 \text{ GPa}$, $H_{La_2Zr_2O_7@YSZ} = 8,33 \text{ GPa}$, $K_{Zr_2O_7} = 2,94 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ e $K_{Zr_2O_7@YSZ} = 3,2 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ [55].

Na figura 27 estão expostos os valores da tenacidade à fratura calculados através da equação (7) e através das mesmas 10 indentações para cada composição.

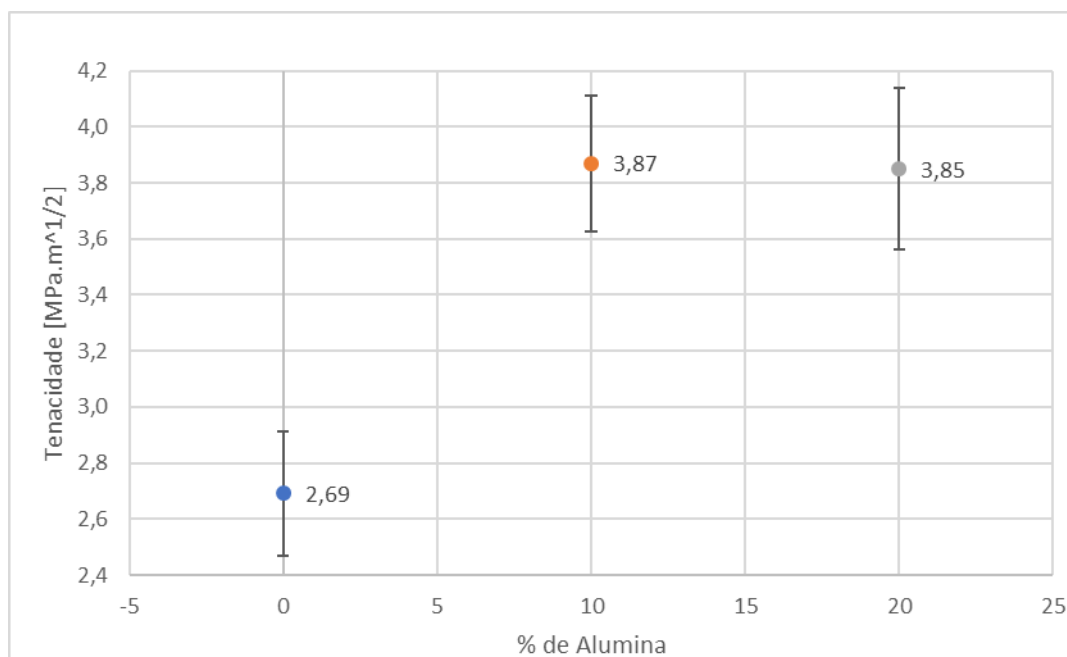


Figura 27: Tenacidade à fratura das amostras.

Aumentar a tenacidade à fratura é um dos objetivos em reforçar matrizes cerâmicas. A capacidade a resistir à propagação de fendas quando já existe fratura do material é uma condição a valorizar no caso dos compósitos de matriz cerâmica. Através da análise da figura 27 podemos observar, que neste caso de estudo, há um aumento significativo da tenacidade à fratura com a presença de alumina na matriz, figura 36. A composição base (CZM) apresenta o valor de $K_{cCZM} = 2,69 \pm 0,22 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, enquanto que $K_{cCZM-A10} = 3,87 \pm 0,24 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $\sim 43,8\%$ superior à matriz, e $K_{cCZM-A20} = 3,85 \pm 0,29 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $\sim 43,1\%$ superior à matriz.

Apesar de o caso de estudo se comprovar, a melhoria das propriedades físicas e mecânicas do compósito de matriz cerâmica em relação à matriz inicial, existe uma diminuição pouco significativa de $\sim 0,49\%$ da tenacidade à fratura quando comparando a composição de 10% molar de alumina com a de 20% molar. Este pode ser explicado pelo facto de a alumina (Al_2O_3) não ficar na microestrutura como grãos isolados. Assim, na microestrutura não se obtém “precipitados” duros de alumina pois estes transformam-se em espinela (MgAl_2O_4). Esta nova fase é mais resistente do que o zirconato de cálcio, mas tem menor resistência que a fase pura da alumina (corundum).

Comparando os valores retirados dos ensaios com os valores encontrados na bibliografia, todos os valores da dureza se apresentem muito superiores aos valores retirados pelas amostras CZM, CZM-A10 e CZM-A20, visto que os materiais base apresentam maior dureza, a tenacidade à fratura das amostras CZM-A10 e CZM-A20 é, na maior parte dos casos, superior às amostras apresentadas nos paragrafo anterior. Conclui-se que apesar de os valores de dureza se apresentem inferiores, a capacidade de resistir à propagação de fendas e a capacidade de manter a integridade estrutural, das amostras fabricadas nesta dissertação, é elevada e bastante satisfatória para estruturas com a aplicabilidade nas indústrias Aeronáutica e Aeroespacial.

4.3.2 Módulo de rotura

Uma das principais vantagens das cerâmicas técnicas é a elevada resistência à flexão. O ensaio da flexão em 3 pontos permite retirar conclusões sobre a resposta das amostras em estudo a uma determinada força de flexão. O valor da tensão de rotura e deformação dos provetes é, como exposto na secção 3.4.2, calculado através das equações (8) e (9), respetivamente, presentes na norma *ASTM C 1161 - 02c*.

Realizaram-se, para a amostra CZM 3 ensaios válidos, para a amostra CZM-A10 5 ensaios válidos e para a CZM-20 4 ensaios. Na figura 28 estão expostos os valores da força de rotura em função da concentração molar de alumina presente nas amostras. Como era de esperar, a força necessária para causar a falha estrutural nos provetes aumenta com o aumento da concentração

de alumina, a matriz sem qualquer reforço apresenta uma força de rotura de $P_{CZM} = 1302 \pm 166 \text{ N}$, enquanto que $P_{CZM-A10} = 1386 \pm 230 \text{ N}$ e $P_{CZM-A20} = 1565 \pm 229 \text{ N}$.

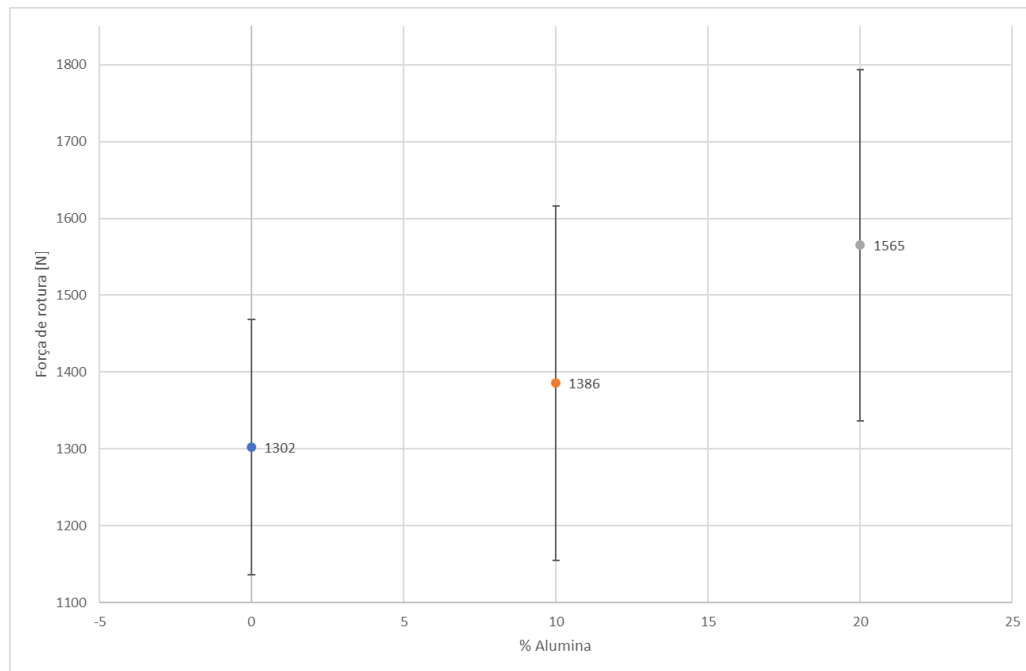


Figura 28: Força máxima à flexão das amostras

A tensão de rotura das amostras, figura 29, varia com a variação da força de rotura, no entanto o seu valor é mais importante. Observamos pela equação (8) que este valor depende não só da força máxima, mas também das dimensões dos provetes, desta forma é mais realista e correto comparar o valor da tensão de rotura, visto que, as dimensões já são tidas em conta no valor final.

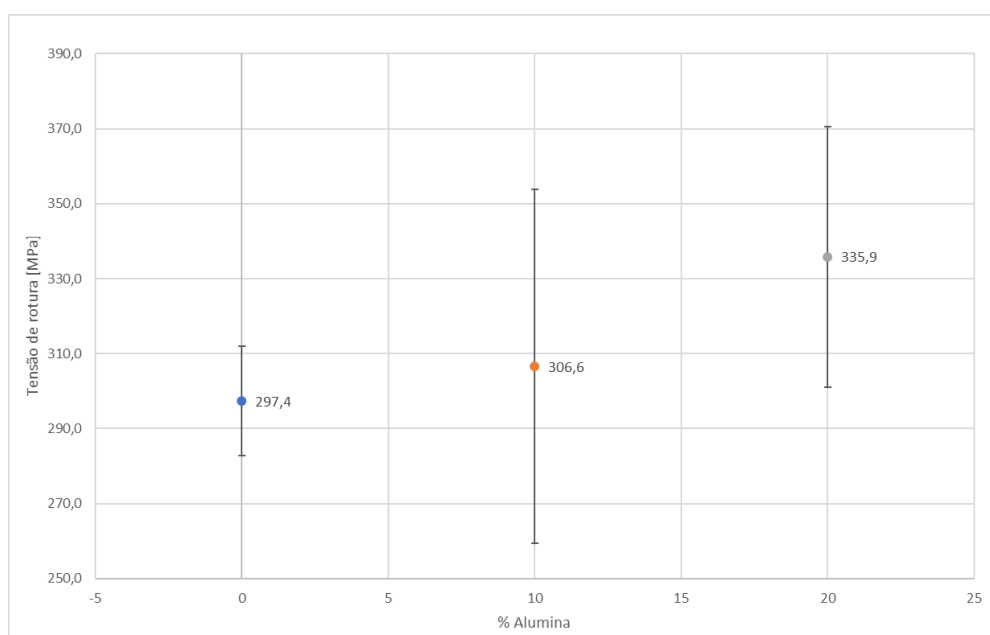


Figura 29: Tensão de rotura das amostras.

Observa-se um aumento da tensão de rotura com a adição de alumina na matriz. O valor para a matriz é $S_{CZM} = 297,4 \pm 14,6 \text{ MPa}$, $\sim 3,1\%$ menos do que $S_{CZM-A10} = 306,6 \pm 47,2 \text{ MPa}$ e menos $12,9\%$ do que $S_{CZM-A20} = 335,9 \pm 34,8 \text{ MPa}$.

André Araújo, na sua dissertação de mestrado, apresentou valores para a tensão de rotura de uma matriz de composição similar reforçada por Óxido de titânio (TiO), $S_{CZM} = 99,6 \pm 7,31 \text{ MPa}$, $S_{CZM-TiO} = 125,6 \pm 8,37 \text{ MPa}$ [56]. Os valores do módulo de rotura são muito superiores aos obtidos por Araújo. Em particular, porque as densidades nas amostras do presente trabalho são muito mais densas.

4.3.3 Módulo de elasticidade

Existem várias formas de calcular o módulo de elasticidade de uma cerâmica, uma delas é através do cálculo da tangente da reta presente num gráfico de *tensão de rotura Vs deformação*. No entanto este método pode apresentar erros consideráveis que dependem de fatores externos aos ensaios de flexão, como a compliância da própria máquina de ensaios.

É possível estimar o cálculo do módulo de elasticidade, para cada mistura, através da regra de misturas pelo modelo de Voigt, equação (11). Desta forma é possível obter valores padrão para o módulo de elasticidade de cada mistura, tendo em conta propriedades como a densidade e porosidade, mais perto dos valores teóricos.

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (11)$$

Onde:

E_c = Módulo de Elasticidade do compósito [GPa];

E_m = Módulo de Elasticidade da matriz [GPa];

V_m = Volume da matriz [cm^3];

E_f = Módulo de Elasticidade do reforço [GPa];

V_f = Volume do reforço [cm^3].

Na secção 3.4.3 está apresentado o procedimento experimental para o cálculo do módulo de elasticidade real das amostras produzidas. Este valor, será diferente do calculado pela equação (10), devido às imperfeições das amostras e do processo de fabrico, no entanto traduz o valor mais próximo da realidade para o caso de estudo.

Na figura 30 está apresentado o módulo de elasticidade para cada amostra, dependendo da sua concentração de alumina. Para o caso da matriz, podemos observar que $E_{CZM} = 245,67 \pm$

2,76 GPa, $E_{CZM-A10} = 257,68 \pm 2,04$ GPa e $E_{CZM-A20} = 275,01 \pm 1,20$ GPa. Observa-se que o reforço causa efeitos positivos na matriz no que diz respeito à capacidade do material em resistir à tensão sem deformar. Estes valores apresentados, são usados em todos os cálculos em que o módulo de elasticidade seja necessário na equação.

Changxia Liu et al, estudaram as características mecânicas de várias composições cerâmicas a serem aplicadas em CMC's laminados. O objetivo não será comparar o comportamento do compósito laminado, mas sim de umas das composições em separado que apresentam composições onde existem alguns elementos usados nesta dissertação. Estudaram a composição $Al_2O_3 - ZrB_2 - MgO$ com $E = 357,28$ GPa [57].

Para compósitos em que na sua constituição existem os elementos usados nas amostras CZM-A, apresentam $E_{Zr_2Al_4C_5} = 320 \pm 20$ GPa [53], $E_{La_2Zr_2O_7} = 192,72$ GPa, $E_{La_2Zr_2O_7@YSZ} = 265,9$ GPa [55].

Comparando os valores presentes na bibliografia, com os valores da tabela 5, conclui-se que os resultados obtidos estão dentro do espectável. O compósito CZM-A apresenta valores que se aproximam de misturas cujo objetivo é serem aplicadas em sistemas de alta performance.

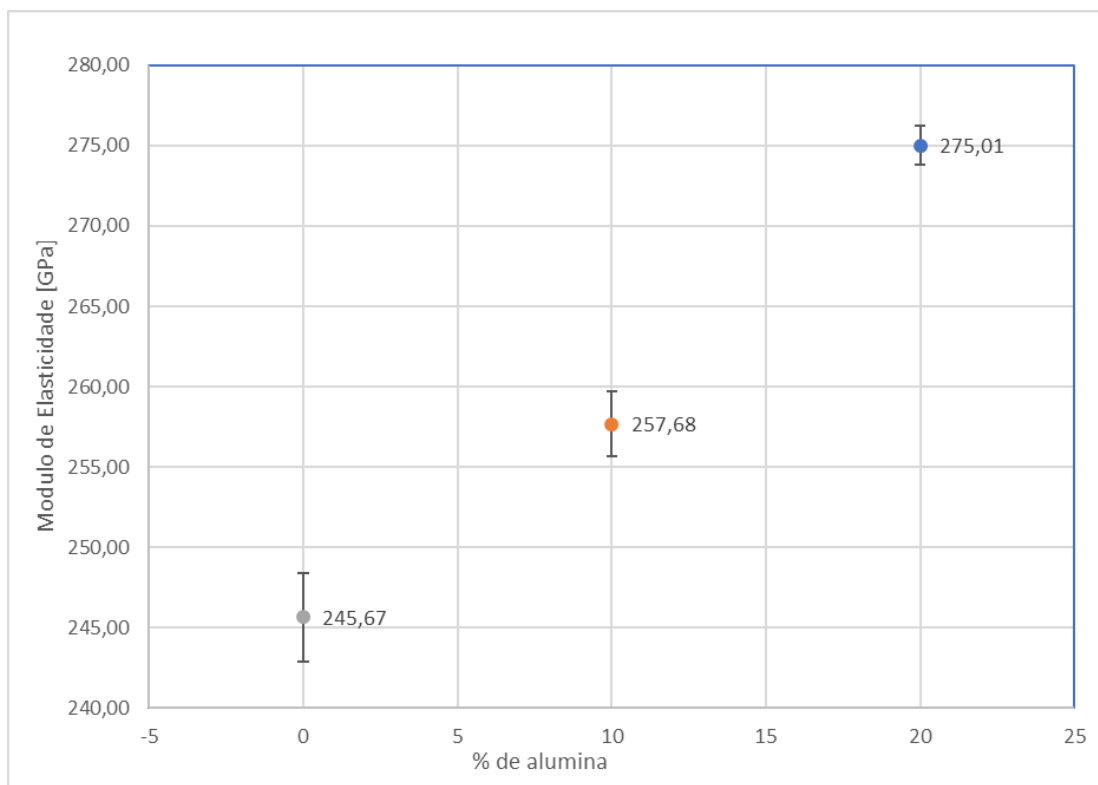


Figura 30: Módulo de elasticidade das amostras.

Comparando os resultados deste ensaio com os valores calculados analiticamente, equação (10), e listados na tabela 5, observa-se que a diferença do processo experimental é muito reduzida e que o ensaio descrito pela norma *ASTM E 1876 - 01* traduz vantagens significativas para a compreensão das propriedades dos provetes.

Tabela 5: Variação do módulo de elasticidade em relação aos valores teóricos com os práticos.

<i>Amostra</i>	<i>Valores teóricos</i> [GPa]	<i>Valores experimentais</i> [GPa]	<i>Erro</i> [%]
<i>CZM</i>	243,07	245,67 ± 2,76	1,1
<i>CZM-A10</i>	262,11	257,68 ± 2,04	1,7
<i>CZM-A20</i>	278,45	275,01 ± 1,20	1,2

4.4 Análise Microestrutural

A microestrutura é uma secção importante e serve como ponte entre os valores retirados dos ensaios e os fenómenos que os explicam. Nesta secção estão expostas diversas imagens da microestrutura das amostras, onde é possível observar os fenómenos de homogeneidade das matérias primas, das fronteiras de grão e da superfície de fratura dos materiais durante os ensaios de flexão em 3 pontos.

O processo de moagem revelou-se bastante eficiente, na figura 31, podemos observar que há uma dispersão homogénea dos grãos, maiores de cor cinzenta clara correspondem ao zirconato de cálcio e os mais escuros ao óxido de magnésio.

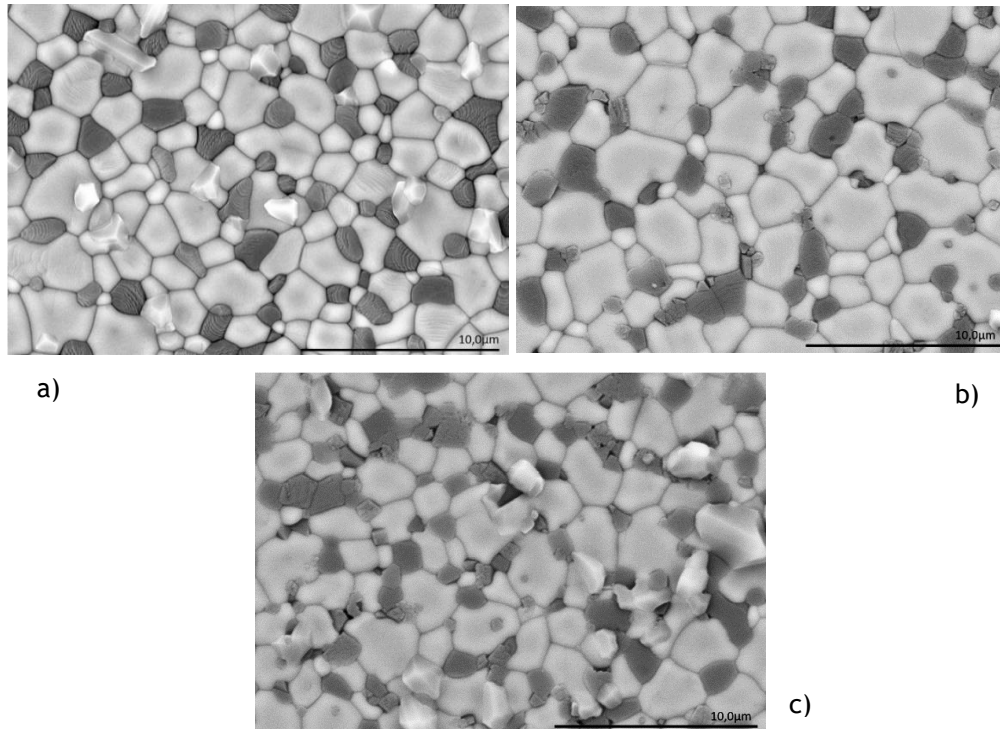


Figura 31: Microestrutura característica com ampliação 5000x.
a) Amostra de CZM. b) Amostra de CZM-A10 c) Amostra de CZM-A20.

Através da análise de tamanhos partindo da figura 31 é possível retirar o valor máximo da corda de cada grão. Para a amostra de CZM, este valor não ultrapassa $CaZrO_3 \sim 4,6\mu m$ e $MgO \sim 3\mu m$; para a amostra de CZM-A10 não ultrapassa $CaZrO_3 \sim 4,6\mu m$, $MgO \sim 3,1\mu m$; Para a amostra final, CZM-A20, não ultrapassa $CaZrO_3 \sim 4\mu m$, $MgO \sim 3,2\mu m$. Independentemente da composição da amostra os tamanhos de grão são semelhantes.

Na figura 32 faz-se a representação do difratograma para os 3 materiais: CZM, CZM-A10 e CZM-A20. Para facilitar a análise comparativa qualitativa das fases cristalinas presentes em cada um dos materiais representa-se também os cartões teóricos (JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dos principais constituintes: Zirconato de cálcio (CZ), cartão #35-0790; Óxido de magnésio (MgO , também conhecido por *periclase*), cartão #71-1176; Alumina (Al_2O_3 - α , também conhecida por *corundum*), cartão #10-0173; Espinela ($MgAl_2O_4$), cartão #77-1193.

Da análise verifica-se que as fases cristalinas de zirconato de cálcio (CZ) estão presentes nas análises dos 3 materiais, nomeadamente para os principais picos refletidos nos ângulos (2θ) de $22,2^\circ$, $31,5^\circ$, $45,2^\circ$, $50,9^\circ$, $65,8^\circ$ e $74,8^\circ$. Os dois principais picos referentes ao óxido de magnésio (MgO), nos ângulos (2θ) de $42,9^\circ$ e $62,2^\circ$ também são visíveis nos 3 materiais.

Da análise da tabela 1 dos dois materiais designados por CZM-A10 e CZM-A20 seria expectável a presença de óxido de alumínio (Al_2O_3 - α). No entanto, da análise dos difractogramas desses 2 materiais representado na figura 31 observa-se que os principais picos de Al_2O_3 - α , nos ângulos (2θ) de $35,2^\circ$, $43,3^\circ$, $52,5^\circ$, $59,4^\circ$, $66,5^\circ$, $68,2^\circ$ e $76,9^\circ$ não são detetáveis.

Comparando os resultados do material CZM com os materiais CZM-A10 e CZM-A20 verifica-se que com o aumento do teor de Al_2O_3 na mistura, os picos característicos de CZ mantêm-se, mas há uma redução gradual da intensidade dos picos de MgO . Desta forma, verificou-se que, em particular no material CZM-A20 há novos picos que correspondem a uma nova fase cristalina a espinela ($MgAl_2O_4$). Estes picos, identificados no material CZM-A20 com uma seta nos ângulos (2θ) de 19° , $36,8^\circ$, $44,8^\circ$, $59,4^\circ$ e $65,2^\circ$, não são perceptíveis no material CZM.

Conclui-se assim, que com a adição de alumina nos compósitos CZM-A10 e CZM-A20 não há a formação de uma terceira fase de alumina. Esta reage com a magnésia e forma uma terceira fase minoritária de espinela ($MgAl_2O_4$).

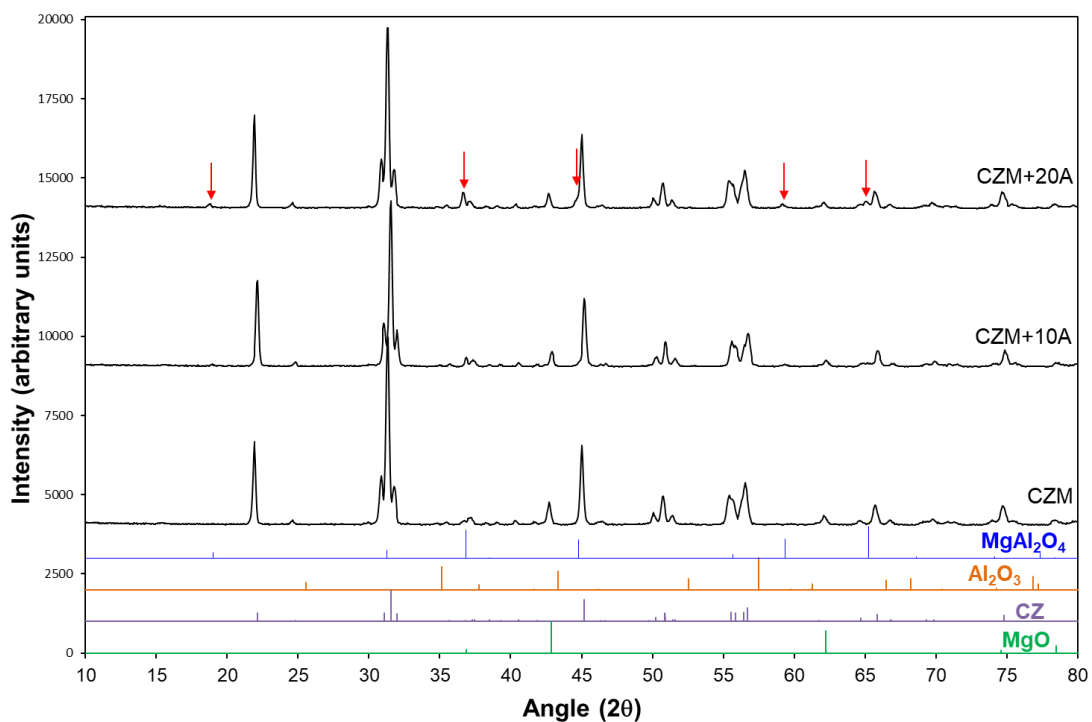


Figura 32: Difractogramas dos elementos e misturas.

Através da análise da microestrutura é possível comprovar os valores de densidade e porosidade muito reduzidos apresentados na secção 4.2.1. Embora a porosidade calculada seja exclusivamente a partir dos poros abertos, é possível, através da relação entre a densidade calculada e a densidade teórica, prever uma baixa porosidade real (poros abertos e fechados). Nas figuras 32, 33 e 34 estão representadas microestruturas características dos 3 materiais, onde é possível observar o seu interior.

As setas a vermelho representam alguns dos poros existentes nas composições. Através da análise das figuras podemos observar que, no caso das amostras CZM e CZM-A10 a porosidade é praticamente inexistente. Na amostra CZM-A20 já é possível identificar poros de maiores dimensões, no entanto, quando comparado com os tamanhos e quantidade dos grãos existentes

retira-se que a porosidade é muito reduzida, suportando a análise analítica destas propriedades (densidade e porosidade).

É possível observar que na microestrutura alguns dos grãos escuros (inicialmente MgO) nas microestruturas CZM-A10 e especialmente CZM-A20 estão partidos em diversos fragmentos. Este fenómeno deve-se à transformação de MgO em espinela na sua composição.

Embora ambas (MgO e espinela) sejam estruturas cúbicas a célula da espinela tem dimensões em que a aresta é o dobro, 4,22 e 8,09 μm , respetivamente. Os elementos da mistura apresentam os seguintes coeficientes de expansão térmica (CTE): 9-12 [$\mu m/m.K$] (MgO), 8,1-9,3 [$\mu m/m.K$] ($MgAl_2O_4$) e 10,4 [$\mu m/m.K$] (CZ) [58]. Assim, aquando do aquecimento e do arrefecimento dos materiais enquanto os grãos de MgO e de zirconato de cálcio tem valores de CTE bastante semelhantes, entre a espinela e o zirconato já existe uma maior diferença o que pode explicar o desenvolvimento de fraturas nos grãos de $MgAl_2O_4$.

Na figura 31, onde a concentração de alumina é maior, pode observar-se que existem partículas que, devido à presença de maior quantidade de espinela, figura 32, fraturaram por completo abrindo poros entre o que inicialmente era um grão de óxido de magnésio. Este fenómeno explica assim a maior diferença entre a densidade real e a teórica, referida na tabela 3, do compósito.

O desvio da direção da propagação de fratura é um fenómeno que nos CMC's, promove a dissipação de energia da fratura que, por sua vez, se traduz num aumento da resistência à tenacidade à fratura. A força aplicada no material durante a indentação de dureza de *Vickers*, criam a iniciação de fissuras junto aos vértices (cantos) das marcas e propagam-se ao longo da microestrutura. Caso existam obstáculos na mesma, a propagação da fenda vai ser desviada, perdendo energia, ou pode mesmo chegar a parar, figura 34 seta amarela.

No caso da matriz sem qualquer tipo de reforço (CZM), pode observar-se ligeiros desvios causados pela presença do zirconato de cálcio e por este possuir dureza ligeiramente superior à do óxido de magnésio, figura 33 seta castanha.

Nos materiais a que se adicionou alumina, esta reagiu com a fase de MgO e formou-se parcialmente espinela. Esta nova terceira fase, embora minoritária, introduz grãos de elevada resistência mecânica (Dureza de 15 GPa [59]). A sua presença promove o desvio da frente da fenda, aumentando consideravelmente a tenacidade à fratura dos compósitos. Este aumento não é evidente entre as misturas CZM-A10 e CZM-A20 devido ao aparecimento de fraturas nos grãos por consequência dos diferentes coeficientes de expansão térmica.

Nas figuras 33 e 34 observam-se fendas com origem nos vértices das marcas de dureza e que se propagam ao longo da microestrutura do material. No entanto, na matriz (CZM) a propagação das fendas é quase linear, mas nos materiais com reforço da terceira fase de $MgAl_2O_4$ surgem desvios significativos da fenda (transformam-se em duas ou mais fendas) com a conseqüente diminuição do comprimento da mesma.

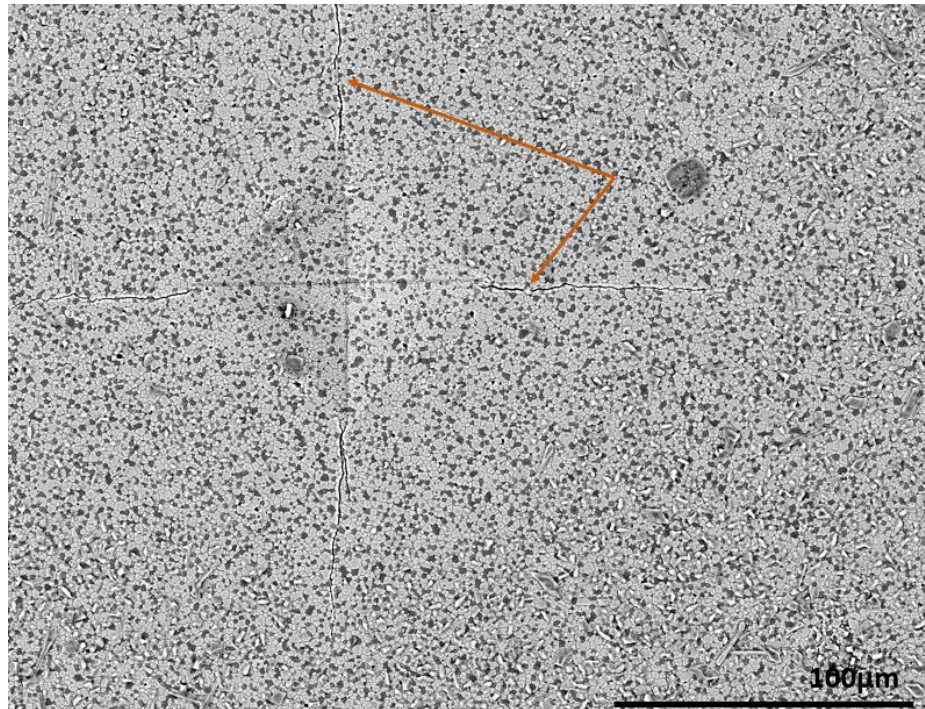


Figura 33: Indentação de *Vickers* na amostra CZM onde se observam fendas com origem nos vértices das marcas com propagação preferencialmente linear.



Figura 34: Indentação de *Vickers* na amostra CZM-A10 onde se observam fendas com origem nos vértices das marcas com propagação através de diferentes caminhos.

Capítulo 5. Considerações finais

Neste capítulo faz-se a sùmula do trabalho realizado e destacam-se as principais conclusões. Apresentam-se também propostas de trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

O setor aeronáutico é um setor em constante expansão. A procura por voos é cada vez maior, e como tal, a procura por voos mais rápidos e eficientes é um dos grandes desafios da indústria. No entanto vivemos num planeta com recursos finitos, e é atual a preocupação pelo meio ambiente e pela gestão da continuidade dos mesmo. Para além da preocupação social que advém destes desafios, começa a existir uma preocupação legislativa sobre as companhias aéreas e fabricantes de aeronaves sobre as emissões de gases poluentes e uma preocupação económica sobre a dicotomia entre os tempos de viagem VS preço das mesmas.

Cabe então aos fabricantes superar estes desafios. No entanto, muitas vezes o limite tecnológico é definido pelos limites de projeto estrutural dos diferentes componentes de uma aeronave.

Observamos que o interesse nas cerâmicas técnicas é recente, não só pelas propriedades térmicas tipicamente isolantes que apresentam, mas pelas possíveis combinações e pelas vantagens do seu uso (elevada dureza e resistência ao desgaste e à fluência. Essas combinações podem ser traduzidas através dos compósitos de matriz cerâmica e as suas diversas aplicações como Materiais de Gradiente Funcional (FGM's). No entanto, as cerâmicas em si apresentam limitações mecânicas que tornam a sua aplicação estrutural limitada. Mais uma vez a solução passa por reforçar uma composição tornando viável a sua aplicação numa indústria onde o fator de segurança é um fator essencial por questões de aeronavegabilidade.

Com este trabalho foi possível tomar contacto com o estado da arte da aplicabilidade de materiais cerâmicos avançados em diferentes componentes de aeronaves. Fabricou-se amostras e fez-se a sua caracterização física, química, mecânica e microestrutural.

Da análise das medições do tamanho de partícula verificou-se que o tempo de moagem é suficiente para a diminuição do tamanho de partícula até à escala dos microns e para a homogeneização das partículas na mistura.

A densificação das amostras e a sua baixa porosidade é resultado do reduzido tamanho de partícula e dum tempo e temperatura de sinterização otimizadas. No entanto, pela análise de DRX, observa-se a reação da alumina com o óxido de magnésio formando um novo composto,

espinela ($MgAl_2O_4$). Este fenómeno ocorre durante o processo de sinterização e influencia o comportamento mecânico dos provetes.

Tanto os valores de dureza como de tenacidade à fratura obtidos para a matriz estudada, CZM, estão próximo do valor da literatura para materiais semelhantes (7-8 GPa). No entanto o objetivo de reforçar a composição base foi atingido com sucesso. O aumento destas propriedades foi consistente com a adição de alumina em ambas as composições. A dureza e a tenacidade à fratura aumentaram com a adição de alumina. No entanto para a dureza o aumento foi sempre proporcional à adição de alumina (de 6,5 para 7,1 e 7,8 GPa). A tenacidade à fratura diminui com adições de alumina superiores a 10% em mol. Tal facto deve-se ao diferente coeficiente de expansão térmica entre os grãos da matriz. Enquanto que o Zirconato de cálcio e o Óxido de magnésio tem CTE aproximados (10,4 e 9-12 $\mu\text{m}/\text{m.K}$ respetivamente) a espinela tem CTE mais baixo (8,1-9,3 $\mu\text{m}/\text{m.K}$) [58].

A análise da microestrutura permite-nos observar que a presença do reforço de alumina provoca uma variação no tipo de propagação de fenda. Na amostra CZM é visível que a direção de propagação de fenda é quase direta, sem encontrar desvios significativos, já nas amostras CZM-A o mesmo não acontece. A presença de um material com maior dureza ($H_{MgAl_2O_4} = 15 \text{ GPa}$ [59]) “obriga” a fenda a desviar-se, muitas vezes a “dividir-se” para contornar o obstáculo. Este fenómeno vai de acordo ao apresentado pela bibliografia, sendo que ocorre uma dissipação maior de energia logo a tenacidade à fratura tende a aumentar.

Comparando os valores teóricos do módulo de elasticidade das misturas com o valor retirado experimentalmente pode observar-se que a variação é muito reduzida. Este é um indicador de que o processo de fabrico está bastante otimizado, que durante os ensaios os erros são mínimos e que a presença da espinela, nesta quantidade, não permite influenciar o módulo de elasticidade. As amostras fabricadas foram comparadas com outras composições estudadas, com aplicabilidade em sistemas de alta performance, retirando que, embora os valores sejam inferiores não se encontram muito desfasados destes sistemas.

Os materiais desenvolvidos são cerâmicas alternativas para funções estruturais. Não são cerâmicas de elevada resistência como algumas opções do mercado baseadas em zirconia estabilizada com Ytria ou cerâmicas à base de SiC ou Si_3Ni_4 , mas mesmo assim os valores apresentados permitem o suporte resistência mecânica consideráveis (335 MPa, 3,8MPa.m^{1/2}) com boa compatibilidade com as ligas metálicas ($E \sim 250 \text{ GPa}$).

No entanto, o controlo da adição de alumina deve ter em consideração o aparecimento da fase da espinela, com a consequência da fratura de grãos devidos às diferenças no coeficiente de expansão térmico. Assim, com base neste estudo não se deve adicionar teores

(em mol) superiores a 10% devido à propagação de fissuras intergranulares e conseqüentemente a diminuição da resistência mecânica do material.

5.2 Propostas de trabalhos futuros

Através da análise do enquadramento teórico, procedimento experimental e análise de resultados verificou-se na possibilidade de desenvolvimento dos seguintes temas de forma a complementar o estudo de CMC's com aplicação no setor aeronáutico e aeroespacial:

- 1) Aprofundar a caracterização dos materiais usando ensaios de por exemplo:
 - a. Choque térmico;
 - b. Desgaste e corrosão;
 - c. Taxa de carga e descarga (nanoidentação);
 - d. Modulo de rotura a quente (HMOR).

- 2) Avaliar o efeito da porosidade e dos diferentes gradientes térmicos no estudo da corrosão na interface metal/cerâmica.

- 3) Estudar o comportamento dos compósitos com a introdução de outros sistemas de reforço, nomeadamente:
 - a. Plaquetas de grafeno;
 - b. Nanotubos de carbono;
 - c. Nano fibras de carbono;
 - d. Partículas de reforço pela formação de uma segunda fase, sem pôr em causa o aparecimento de outros elementos como a espinela. Utilização de, por exemplo, Yttria parcialmente estabilizada com zircónia (YSZ).

- 4) Desenvolver um modelo numérico que permita estudar as propriedades em função da quantidade da fase de reforço e do tipo de reforço.

- 5) Caracterizar a matriz CZM reforçada por plaquetas, nanotubos ou nano fibras de carbono através de ensaios eletromecânicos (resistividade elétrica e resistividade eletromagnética).

Referências bibliográficas

- [1] Z. Huda and P. Edi, "Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: A review," *Materials & Design*, vol. 46, pp. 552-560, 2013/04/01/ 2013.
- [2] J. Desfani. (2013). *Ceramic matrix composites make inroads in aerospace*.
- [3] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, and D. Stöver, "Overview on advanced thermal barrier coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 4, pp. 938-942, 2010/11/15/ 2010.
- [4] D. G. M. W. N. Harrison, and J. C. Richmond, "REVIEW OF AN INVESTIGATION OF CERAMIC COATINGS FOR METALLIC TURBINE PARTS AND OTHER HIGH -TEMPERATURE APPLICATIONS," National Bureau of Standards, Washington 1947.
- [5] W. G. a. D. E. Webb, "JT8D AND JT9D JET ENGINE PERFORMANCE IMPROVEMENT PROGRAM-TASK 1, FEASIBILITY ANALYSIS -FINAL REPORT," Pratt &Whitney Aircraft Group and National Aeronautics and Space Administration, UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION Pratt &Whitney Aircraft Group Commercial Products Division 1979.
- [6] S. Bose and J. DeMasi-Marcin, "Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney," *Journal of Thermal Spray Technology*, Article vol. 6, no. 1, pp. 99-104, 1997.
- [7] J. Rödel *et al.*, "Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2025," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 9, pp. 1549-1560, 2009/06/01/ 2009.
- [8] K. K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*. 1st Ed. Chapman & Hall, 1993.
- [9] I. K. V. e. V. B. Gupta, *Thermosetting Resin Properties*. Materials Science and Materials Engineering, 2000.
- [10] H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, and T. Sasa, "Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, no. 4, pp. 489-496, 1999/04/01/ 1999.
- [11] P. P. F. Donald R. Askeland, Wendelin J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*. Global Engineering: Christopher M. Shortt.
- [12] P. Palmero, "Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods," *Nanomaterials*, vol. 5, pp. 656-696, 06/01 2015.
- [13] M. P. Harmer, H. M. Chan, and G. A. Miller, "Unique Opportunities for Microstructural Engineering with Duplex and Laminar Ceramic Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 7, pp. 1715-1728, 1992/07/01 1992.

- [14] L. Ferroni and G. Pezzotti, "Evidence for Bulk Residual Stress Strengthening in Al₂O₃/SiC Nanocomposites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, pp. 2033-2038, 08/01 2002.
- [15] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 1, pp. 1-10, 2004/01/01/ 2004.
- [16] M. Sternitzke, "Structural ceramic nanocomposites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, no. 9, pp. 1061-1082, 1997/01/01/ 1997.
- [17] T. Zambetakis, J. Guille, B. Willer, and M. Daire, "Mechanical properties of pressure-sintered Al₂O₃-ZrC composites," *Journal of Materials Science*, vol. 22, pp. 1135-1140, 03/01 1987.
- [18] M. Naebe and K. Shirvanimoghaddam, "Functionally graded materials: A review of fabrication and properties," *Applied Materials Today*, vol. 5, pp. 223-245, 2016/12/01/ 2016.
- [19] G. Udupa, S. S. Rao, and K. V. Gangadharan, "Functionally Graded Composite Materials: An Overview," *Procedia Materials Science*, vol. 5, pp. 1291-1299, 2014/01/01/ 2014.
- [20] J. J. Sobczak and L. Drenchev, "Metallic Functionally Graded Materials: A Specific Class of Advanced Composites," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, no. 4, pp. 297-316, 2013/04/01/ 2013.
- [21] V. Kumar and B. Kandasubramanian, "Processing and design methodologies for advanced and novel thermal barrier coatings for engineering applications," *Particuology*, vol. 27, pp. 1-28, 2016/08/01/ 2016.
- [22] S. Serena, M. Sainz, and A. Caballero, "Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Zirconia-Calcia-Magnesia System at 1600°, 1700°, and 1750°C," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, pp. 2268-2274, 02/10 2005.
- [23] S. Serena, M. A. Sainz, S. de Aza, and A. Caballero, "Thermodynamic assessment of the system ZrO₂-CaO-MgO using new experimental results: Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO₂," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 5, pp. 681-693, 2005/02/01/ 2005.
- [24] F. Booth, L. Garrido, A. Esteban, A. Silva, P. Pena, and C. Baudin, "CaZrO₃-MgO structural ceramics obtained by reaction sintering of dolomite-zirconia mixtures," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, 04/01 2016.
- [25] M. Pollet, S. Marinel, and G. Desgardin, "CaZrO₃, a Ni-co-sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 1, pp. 119-127, 2004/01/01/ 2004.
- [26] C. S. Prasanth, H. Padma Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, and J. K. Thomas, "Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO₃ ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, no. 1, pp. 306-309, 2008/09/22/ 2008.

- [27] I.-K. Hong, H.-S. Han, C.-H. Yoon, H.-N. Ji, W.-P. Tai, and J.-S. Lee, "Strain enhancement in lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics by CaZrO_3 substitution," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 24, pp. 1343-1349, 07/01 2013.
- [28] H.-C. Thong *et al.*, "Defect Suppression in CaZrO_3 -modified (K, Na) NbO_3 -based Lead-Free Piezoceramic by Sintering Atmosphere Control," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, 02/10 2018.
- [29] K. Wang *et al.*, "Electromechanical properties of CaZrO_3 modified (K,Na) NbO_3 -based lead-free piezoceramics under uniaxial stress conditions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, 02/01 2017.
- [30] Y. Zhang, L. Li, W. Bai, B. Shen, J. Zhai, and B. Li, "Effect of CaZrO_3 on phase structure and electrical properties of KNN-based lead-free ceramics," *RSC Adv.*, vol. 5, 02/02 2015.
- [31] A. Arab, Z. D. I. Sktani, Q. Zhou, Z. A. Ahmad, and P. Chen, "Effect of MgO Addition on the Mechanical and Dynamic Properties of Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Ceramics," (in eng), *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 12, no. 15, p. 2440, 2019.
- [32] Q. Hou, X. Luo, Z. Xie, D. An, X. Zhang, and Z. Peng, "Effect of magnesia-alumina spinel precursor sol on the sintering property of fused magnesia refractory," *Ceramics International*, vol. 45, no. 3, pp. 3459-3464, 2019/02/15/ 2019.
- [33] R. Kusiorowski, "MgO-ZrO₂ refractory ceramics based on recycled magnesia-carbon bricks," *Construction and Building Materials*, vol. 231, p. 117084, 2020/01/20/ 2020.
- [34] Q. Li *et al.*, "Effects of MgO particle size and density on microstructure development of MgO based composite phase change materials," *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 4517-4522, 2019/02/01/ 2019.
- [35] A. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, and C. Baudín, "Influence of phase composition on the sliding wear of composites in the system CaZrO_3 -MgO-ZrO₂ against ZrO₂ and steel," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 85, pp. 125-133, 2016/10/01/ 2016.
- [36] A. Silva, F. Booth, L. Garrido, A. Esteban, P. Pena, and C. Baudín, "Sliding wear of CaZrO_3 -MgO composites against ZrO₂ and steel," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, 08/01 2016.
- [37] A. P. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, and C. Baudín, "Young's modulus and hardness of multiphase CaZrO_3 -MgO ceramics by micro and nanoindentation," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, no. 4, pp. 2194-2201, 2018/04/01/ 2018.
- [38] M.-G. Kim, S. Kim, K. Kim, and Y.-J. Kim, "Effect of Mold Material and Binder on Metal-Mold Interfacial Reaction for Investment Castings of Titanium Alloys," *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 43, no. 4, pp. 745-750, 2002.
- [39] W.-J. Lee, A. Wakahara, and B.-H. Kim, "Decreasing of CaZrO_3 Sintering Temperature with Glass Frit Addition," *Ceramics International*, vol. 31, p. 521, 12/31 2005.

- [40] Á. Obregón, J. L. Rodríguez-Galicia, J. López-Cuevas, P. Pena, and C. Baudín, "MgO-CaZrO₃-based refractories for cement kilns," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 1, pp. 61-74, 2011/01/01/ 2011.
- [41] E. A. Rodríguez *et al.*, "Effect of hercynite spinel content on the properties of magnesia-calcium zirconate dense refractory composite," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 9, pp. 2631-2639, 2015/09/01/ 2015.
- [42] J. L. Rodríguez, M. A. Rodríguez, S. De Aza, and P. Pena, "Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 3, pp. 343-354, 2001/03/01/ 2001.
- [43] J. Rodríguez-Galicia, A. H. Aza, J. Angeles, and P. Peña, "The Mechanism of corrosion of MgOCaZrO₃-calcium silicate materials by cement clinker," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 79-89, 12/31 2007.
- [44] S. Schafföner, C. G. Aneziris, H. Berek, J. Hubáľková, and A. Priese, "Fused calcium zirconate for refractory applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 15, pp. 3411-3418, 2013/12/01/ 2013.
- [45] S. Serena, A. Caballero, M. Sainz, P. Convert, J. Campo, and X. Turrillas, "Neutron Thermodiffraction Study of Calcium Zirconate/Magnesium Oxide Formation in the ZrO₂-CaO-MgO System," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, pp. 1706-1713, 09/01 2004.
- [46] S. Serena, M. A. Sainz, and A. Caballero, "Corrosion behavior of MgO/CaZrO₃ refractory matrix by clinker," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 8, pp. 2399-2406, 2004/07/01/ 2004.
- [47] S. Serena, M. A. Sainz, and A. Caballero, "The system Clinker-MgO-CaZrO₃ and its application to the corrosion behavior of CaZrO₃/MgO refractory matrix by clinker," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 11, pp. 2199-2209, 2009/08/01/ 2009.
- [48] P. Stoch, J. Szczerba, J. Lis, D. Madej, and Z. Pędzich, "Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO₃," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 3, pp. 665-670, 2012/03/01/ 2012.
- [49] E. A. Rodríguez *et al.*, "MgAl₂O₄ spinel as an effective ceramic bonding in a MgO-CaZrO₃ refractory," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 13, pp. 2767-2774, 2013/11/01/ 2013.
- [50] M. H. Bocanegra-Bernal and S. D. de la Torre, "Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics," *Journal of Materials Science*, vol. 37, no. 23, pp. 4947-4971, 2002/12/01 2002.
- [51] D. R. T. d. Babo, "Projeto e caracterização de um material gradiente funcional para escudos térmicos aeroespaciais," Mestre em Engenharia Aeronáutica, Departamento de Ciências Aeroespaciais, Universidade da Beira Interior, 2018.

- [52] I. S. N. Limited., "Advanced Alumina Ceramics- Aluminon 96," International Syalons (Newcastle) Limited., Stephenson street, Willington Quay Wallsend, Tyne & Wear NE26 6TT, Available: www.syalons.com.
- [53] Q. Guo, J. Wang, J. Pei, J. Li, and L. Zhang, "Effect of SiC Content on the Microstructure and Properties of Zr₂Al₄C₅/SiC Composites in situ Fabricated by Spark Plasma Sintering," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 678, p. 012073, 11/27 2019.
- [54] Y. Liu, Z. Li, Y. Peng, Y. Huang, Z. Huang, and D. Zhang, "Effect of sintering temperature and TiB₂ content on the grain size of B₄C-TiB₂ composites," *Materials Today Communications*, vol. 23, p. 100875, 2020/06/01/ 2020.
- [55] D. Zhang, K. Liao, Y. Yu, Z. Tian, and Y. Cao, "Microstructure and thermal & mechanical properties of La₂Zr₂O₇@YSZ composite ceramic," *Ceramics International*, vol. 46, no. 4, pp. 4737-4747, 2020/03/01/ 2020.
- [56] A. D. Araújo, "Projeto e Desenvolvimento de Compósitos de Matriz Cerâmica para Aplicações em Aeronáutica," Mestre em Engenharia Aeronáutica, Departamento de Ciências Aeroespaciais, Universidade da Beira Interior, 2018.
- [57] C. Liu, J. Sun, G. Li, B. Li, and F. Gong, "Fabrication, mechanical properties and fracture behaviors of the laminated Al₂O₃-ZrB₂-MgO / Al₂O₃-TiN-MgO ceramic composite," *Ceramics International*, vol. 46, no. 1, pp. 857-865, 2020/01/01/ 2020.
- [58] I. KAPRÁLIK, "Thermal Expansion of Spinel MgCr₂O₄, MgAl₂O₄ and MgFe₂O₄," ed. Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava 9, 1969.
- [59] A. Goldstein, "Correlation between MgAl₂O₄-spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 11, pp. 2869-2886, 2012/08/01/ 2012.

