



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Engenharia

**Projeto e caracterização da composição cerâmica  
equimolar  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$  para condições  
severas de serviço**

**Beatriz Vieira Leal**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Aeronáutica**

(ciclo de estudos integrado)

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva

Orientador: Prof. Doutor Francisco M. Ribeiro Proença Brójo

**Covilhã, Setembro 2017**



*“Uma única pergunta pode ser mais explosiva do que mil respostas.”*

*Jostein Gaarder*



# Agradecimentos

Quero aproveitar para expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que me acompanharam e que, de alguma forma, contribuíram com o seu saber científico ou dedicação pessoal para a concretização deste trabalho. Em particular agradeço:

Ao professor Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva, com quem tive um enorme prazer de trabalhar. Um muito obrigado pelo seu enorme empenho na orientação, na partilha de conhecimento e na disponibilidade sempre que precisei de respostas, foi indispensável para a realização deste trabalho.

Ao professor Doutor Francisco Miguel Ribeiro Proença Brójo, agradeço todo o seu apoio e dedicação na transmissão de conhecimentos ao longo do meu percurso.

À Universidade da Beira Interior pelas condições facultadas para a realização deste trabalho através da disponibilização dos meios laboratoriais e um especial agradecimento ao *Centre of Mechanical and Aerospace Science and Technologies (C-MAST)* pelo apoio nos serviços externos.

A todos os membros do Departamento de Ciências Aeroespaciais (DCA) e do Departamento de Engenharia Eletromecânica (DEM), dos quais recebi apoio e conhecimentos necessários, ao longo do meu percurso, para a realização deste trabalho.

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 Instituto de cerâmica e vidro (IVC/CSIC) de Madrid, Espanha, pelas análises de difração de raios-x e os ensaios de dilatométrica, em particular à Doutora Carmen Baudín e à Doutora Pilar Pena pela ajuda na discussão de resultados.

Sou muita grata a todos os meus familiares, em que cada um, à sua maneira, contribuiu para que este meu projeto pessoal realizasse. Contudo, necessito de expressar uma palavra especial aos meus pais, pelo estímulo, apoio incondicional, pela imensa paciência e compreensão com que sempre me ouviram.

Por último, mas de uma maneira muito calorosa tenho que agradecer a todos os meus amigos que me acompanham desde a infância e os que ganhei durante esta experiência académica.

A todos o meu sincero e profundo ***Bem-haja!***



# Resumo

O uso de materiais cerâmicos estruturais na indústria aeronáutica ou aeroespacial é fundamental para a resposta a condições de serviço extremas. Componentes sujeitos a temperatura elevada, resistência mecânica elevada e desgaste, como pás de turbinas, escudos térmicos, cones de escape de foguetes, são atualmente fabricados em materiais cerâmicos avançados como nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), zirconia estabilizada com *yttria* (YSZ), ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Nos últimos anos a eficiência térmica dos sistemas de propulsão de aeronaves está limitado pela temperatura máxima de operação ( $T \approx 1200^\circ\text{C}$ ) dos sistemas de revestimentos de barreira térmica (*Thermal Barrier Coatings*, TBCs). O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos para o revestimento das superligas de níquel é imperioso para responder ao aumento da eficiência energética, redução do consumo de combustível e aumento da autonomia das aeronaves.

Recentemente diversos trabalhos têm proposto a composição estequiométrica de zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) como uma alternativa viável para ambientes severos sujeitos a temperaturas elevadas, corrosão e desgaste. A sua fusão congruente assegura a estabilidade termodinâmica e inércia química, acresce uma condutividade térmica baixa e um coeficiente de expansão térmica similar ao do substrato metálico (por exemplo uma superliga de níquel). Além disso, as propriedades mecânicas deste composto podem ser melhoradas por solução sólida formando compostos cerâmicos multifásico  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ .

Partindo da mistura equimolar de  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$  obteve-se materiais densos de reduzido tamanho de grão através de sinterização controlada em três condições:  $1450^\circ\text{C} - 2\text{h}$ ,  $1450^\circ\text{C} - 3\text{h}$  e  $1500^\circ\text{C} - 2\text{h}$ . A microestrutura destes materiais foi caracterizada através de SEM/EDX e as suas propriedades físicas (densidade e porosidade) e mecânicas (compressão diametral, dureza e tenacidade à fratura) foram comparadas entre si e com a literatura.

Os resultados demonstram que uma sinterização a  $1500^\circ\text{C} - 2\text{h}$  permite obter materiais densos ( $\sim 99\%$ ), com microestrutura homogênea e propriedades mecânicas similares ou até superiores aos materiais atualmente propostos para TBCs, como por exemplo um  $K_c$  de  $2,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (enquanto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta  $2,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indica  $2,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). No entanto, os valores de dureza de  $\sim 8 \text{ GPa}$  são relativamente modestos e a máxima compressão diametral foi de  $60 \text{ MPa}$ , o que indica um potencial de otimização.

**Palavras-chave:** Cerâmica avançada multifásica;  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ ; TBCs; Compressão diametral; Dureza *Vickers*; Tenacidade à fratura; Distribuição de *Weibull*.



# Abstract

The use of structural ceramic materials in the aeronautical or aerospace industry is critical to work in extreme conditions of service. Components subjected to high temperature, high mechanical resistance and wear, such as turbine blades, thermal shields, rocket exhaust cones, are actually manufactured from advanced ceramic materials such as silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), yttria stabilized zirconia (YSZ) and alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

In recent years the thermal efficiency of aircraft propulsion systems is limited by the maximum operating temperature ( $T \approx 1200^\circ\text{C}$ ) of Thermal Barrier Coatings (TBC's) systems. The development of new ceramic materials for the coating of nickel superalloys is imperative to respond to increased energy efficiency, reduced fuel consumption and increased aircraft autonomy.

Several studies have proposed the stoichiometric compound of calcium zirconate ( $\text{CaZrO}_3$ ) as a viable alternative to improve the thermomechanical performance at high temperature, corrosion and wear. Its congruent fusion ensures thermodynamic stability, chemical inertia, plus low thermal conductivity and a coefficient of thermal expansion similar to that of the metallic substrate (nickel superalloy). In addition, the mechanical properties of this compound can be improved by the solid solution forming  $\text{CaZrO}_3$ -MgO multiphase ceramic composite.

In this work the equimolar mixture of  $\text{CaZrO}_3$ -MgO was obtained through dense materials of reduced grain size by rate controlled sintering in three conditions:  $1450^\circ\text{C}$  - 2h,  $1450^\circ\text{C}$  - 3h and  $1500^\circ\text{C}$  - 2h. The microstructure of these materials was characterized by SEM/EDX and their physical properties (density and porosity) and mechanical (diametral compression, hardness and fracture toughness) were compared.

The results demonstrate that the sintering at  $1500^\circ\text{C}$  - 2h allows to obtain dense materials (~99%) with mechanical properties similar to or better than other materials currently proposed for TBC's, as example a  $K_c$  of  $2.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (reported values for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is  $2.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  and for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  it is  $2.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). However, the hardness values of ~8 GPa are relatively modest and the maximum diametral compression resistance was 60 MPa, which indicates a potential optimization.

**Keywords:** Advanced multiphase ceramics;  $\text{CaZrO}_3$ -MgO; TBC's; Diametral compression; Vickers Hardness; Fracture toughness; Weibull distribution.



# Índice

Dedicatória. . . . .	iii
Agradecimentos. . . . .	v
Resumo e Palavras-Chave. . . . .	vii
Abstract and Keywords. . . . .	ix
Índice. . . . .	xi
Lista de Figuras. . . . .	xiii
Lista de Tabelas. . . . .	xvii
Acrónimos. . . . .	xix
Nomenclatura. . . . .	xxi
Capítulo 1. Introdução. . . . .	1
1.1 Motivação. . . . .	1
1.2 Contextualização Histórica . . . . .	2
1.3 Objetivos. . . . .	4
1.3.1 Objetivo geral. . . . .	4
1.3.2 Objetivos específicos. . . . .	4
1.4 Organização do Documento. . . . .	5
Capítulo 2. Enquadramento teórico. . . . .	7
2.1 Materiais Cerâmicos. . . . .	7
2.1.1 Definição. . . . .	7
2.1.2 Classificação/taxionomia. . . . .	7
2.2 Cerâmicas avançadas. . . . .	8
2.2.1 Características e propriedades. . . . .	8
2.2.2 Comportamento mecânico em ambientes severos. . . . .	10
2.2.3 Exemplos de diferentes materiais. . . . .	11
2.2.4 Aplicações em aeronáutica. . . . .	13
2.3 Revestimento de barreira térmica ( <i>TBC's</i> ) . . . . .	14
2.3.1 Definição e objetivos. . . . .	15
2.3.2 Materiais comuns em <i>TBC's</i> . . . . .	17
2.3.3 Perspectivas futuras. . . . .	19
Capítulo 3. Materiais e Métodos. . . . .	21
3.1 Matérias-primas. . . . .	21
3.1.1 Composição das matérias-primas. . . . .	21
3.1.2 Densidade das matérias-primas. . . . .	24
3.1.3 Tamanho e distribuição de partícula das matérias-primas. . . . .	24

3.2 Materiais . . . . .	24
3.2.1 Composição dos materiais. . . . .	24
3.2.2 Preparação dos materiais. . . . .	26
3.2.3 Conformação dos materiais. . . . .	27
3.2.4 Dilatometria. . . . .	27
3.2.5 Otimização dos parâmetros da sinterização. . . . .	28
3.2.6 Microestrutura. . . . .	28
3.3 Métodos para análise dos materiais. . . . .	30
3.3.1 Composição. . . . .	30
3.3.2 Propriedades físicas. . . . .	32
3.3.2.1 Densidade real; porosidade e absorção e água. . . . .	32
3.3.3 Comportamento mecânico. . . . .	33
3.3.3.1 Compressão diametral. . . . .	33
3.3.3.2 Tratamento estatístico dos resultados por distribuição de <i>Weibull</i> . . . . .	35
3.3.3.3 Dureza. . . . .	36
3.3.3.4 Tenacidade à fratura. . . . .	38
Capítulo 4. Resultados e Discussão. . . . .	41
4.1 Granulometria dos materiais. . . . .	41
4.2 Composição química dos materiais. . . . .	42
4.3 Análise da microestrutura. . . . .	44
4.4 Densidade, porosidade e absorção de água. . . . .	47
4.5 Comportamento mecânico. . . . .	48
4.5.1 Resistência a compressão diametral. . . . .	48
4.5.2 Superfícies de fratura. . . . .	50
4.5.3 Dureza. . . . .	52
4.5.4 Tenacidade à fratura. . . . .	53
Capítulo 5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros. . . . .	57
5.1 Conclusões. . . . .	57
5.2 Sugestões para trabalhos futuros. . . . .	59
Referências Bibliográficas. . . . .	61

# Lista de Figuras

## Capítulo 1.

Figura 1.1: Esquema de alguns dos mais importantes desenvolvimentos nas cerâmicas desde a pré-história até meados de 1980 (Deville et al., 2015; Bogas, 2013). . . . . 3

## Capítulo 2.

Figura 2.2: Exemplo de um produto produzido a partir de cerâmica tradicional (a) imagem do vaivém espacial *Atlantis* que utiliza cerâmica avançada como TPS (b). . . . . 8

Figura 2.3: Esquema ramificado com a classificação dos materiais cerâmicos e áreas de utilização de cada tipo de material cerâmico, evidenciando alguns exemplos na área de aeronáutica e aeroespacial (Belmonte, 2006; Deville et al., 2015). . . . . 9

Figura 2.3: Resumo das principais vantagens e limitações das cerâmicas avançadas (Huda et al., 2013). . . . . 10

Figura 2.4: Evolução do interesse relativo de vários materiais cerâmicos desde da década de 70 (Deville et al., 2015). . . . . 12

Figura 2.5: Secção transversal de um *TBC's* com revestimento de YSZ sobre um substrato de uma liga refratária de níquel (Clarke et al., 2005). . . . . 15

Figura 2.6: Exemplos de componentes de motores de propulsão onde se aplicam os *TBC's* (Darolia, 2013) . . . . . 16

Figura 2.7: Representação esquemática das limitações da composição baseada em zirconia e possíveis composições alternativas (Vaßen, Jarligo, Steinke, Mack, & Stöver, 2010). . . . . 19

## Capítulo 3.

Figura 3.1: Diagrama de fases binário de equilíbrio  $ZrO_2$ -CaO (Serena et al., 2005).. . . . . 21

Figura 3.2: Espectrograma de fluorescência de raios-x do zirconato de cálcio. . . . . 23

Figura 3.3: Espectrograma de fluorescência de raios-x do óxido de magnésio. . . . . 23

Figura 3.4: Diagrama de fases ternário  $ZrO_2$ -CaO-MgO, baseado em (S. Serena et al., 2005), com a indicação da composição de trabalho. . . . . 25

Figura 3.5: Evolução da distribuição diferencial do tamanho de partícula da mistura CZM ( $CaZrO_3$ -MgO) em função do tempo de moagem. . . . . 26

Figura 3.6: Evolução dilatométrica do material (mistura  $CaZrO_3$ -MgO) até 1500°C. . . . . 27

Figura 3.7: Microestruturas típicas dos materiais sinterizados a 1300°C (a), 1350°C (b), 1400°C (c), 1450°C (d), e 1500°C (e) durante 2 horas. . . . . 29

Figura 3. 8 Ciclo térmico para a sinterização dos três tipos de amostras. . . . . 30

Figura 3. 9: Representação esquemática do estudo a realizar com os três materiais.	30
Figura 3.10: Imagens representativas da microestrutura usadas para a determinação da composição. Composição global (a), aglomerado negro (b), aglomerado branco (c) e os espectrogramas respetivos.	31
Figura 3.11: Aspecto de uma amostra válida depois de realizar o teste de compressão, sendo visível uma linha contínua e direita ao longo do plano do diâmetro (García-Páez et al., 2014).	34
Figura 3.12: Esquema do teste de compressão diametral, baseado em (García-Páez-et al., 2014).	35
Figura 3.13: Evolução típica da função acumulada de <i>Weibull</i> baseado em (Fonseca et al., 2015).	36
Figura 3.14: Exemplos de indentações válidas (a) e não válidas (b, baseadas nanorma ASTM C 1327-03.	37
Figura 3.15: Micrografia de uma marca residual, por indentação <i>Vickers</i> , num material de $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ , amostra C (1500°C - 2 horas). Observa-se a deformação plástica e a propagação das fendas a partir dos vértices.	38
Figura 3.16: Representação esquemática da geometria das fendas obtidas por indentação <i>Vickers</i> . a) Fendas radiais b) Fendas de <i>Palmqvist</i> , baseado da norma ASTM C 1327-03.	40

## Capítulo 4.

Figura 4.1: Evolução do $d_{50}$ e $d_{90}$ da mistura CZM ( $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ ) em função do tempo (0h, 1h, 2h, 3h e 4h) de moagem.	41
Figura 4.2: Microestrutura típica do material sinterizado a 1450°C durante 2 horas. a) Microestrutura típica global. b) Espectrograma para o aglomerado branco, rico em Zr e Ca. c) Espectrograma para a composição global. d) Espectrograma para o aglomerado negro, rico em Mg. e) Detalhe do aglomerado negro. f) Detalhe do aglomerado branco.	44
Figura 4.3: Evolução da microestrutura com diferentes tempos de sinterização a 1450 °C (0 horas - (a), 1 hora - (b); 2 horas - (c); 3 horas - (d)); micrografias com ampliação de 300x.	45
Figura 4.4: Evolução da microestrutura com diferentes tempos de sinterização a 1450°C (0 horas - (a), 1 hora - (b); 2 horas - (c); 3 horas - (d)), ampliação de 5000x.	46
Figura 4.5: Microestrutura do material sinterizado a 1500°C durante 2 horas, com baixa ampliação (a) e com elevada ampliação (b).	46
Figura 4.6: Gráfico comparativo dos três tipos de amostras sobre as resistências à compressão diametral em função da probabilidade de falha de <i>Weibull</i> .	49
Figura 4.7: Superfícies de fratura características dos materiais A, B e C obtidas por SEM com baixa ampliação na região central da amostra. Material A (a). Material B (b). Material C (c).	50
Figura 4.8: Superfícies de fratura características dos materiais A, B e C obtidas por SEM. Material A com média ampliação (a) e com elevada ampliação (b). Material B com média ampliação (b) e com elevada ampliação (c). Material C com média ampliação (e) e com ampliação elevada (f).	51
Figura 4.9: Micrografias das indentações válidas nos três materiais. Material A (a). Material B (b). Material C (c).	52
Figura 4.10: Indentações impressas nas superfícies do material exemplos de casos não válidos.	53

Figura 4.11: Marcas impressas resultantes de indentação *Vickers* representativas do comportamento de cada um dos materiais: A (a), B (b) e C (c). Observa-se a propagação das fissuras a partir dos vértices. . . . . 54

Figura 4.12: Propagação e paragem de uma fenda num material. Propagação quase linear de uma fenda a partir de um vértice (norte) no material A (a). Paragem da fenda no material A num poro mantendo a linearidade (b). Propagação de uma fenda atravessando linearmente um aglomerado no material C (c). Desvio de uma fenda no material B, através da porosidade em redor de um aglomerado negro (d). Início de fenda com desvio num aglomerado negro (e). Aglomerado negro vincado durante a indentação (f). . . . . 55

Figura 4.13: Imagens ilustrativas da influência de aglomerados. “Pull out” devido à presença de um aglomerado negro, indicado pelo ponto 1 (a). Interferência dos aglomerados negros no comprimento das fendas (b). Pontos 2 e 3 indicando a paragem da fenda sem interferência e pontos 4 e 5 indicando a paragem da fenda com interferência de aglomerados negros. . . . . 56



# Lista de Tabelas

## Capítulo 2.

Tabela 2.1: Tabela comparativa de propriedades entre as três classes de materiais, baseado em (Carter et al., 2007). . . . . 10

Tabela 2.2: Propriedades de cerâmicas de revestimentos para *TBC's* e uma superliga de níquel (IN 737) como substrato (Cao et al., 2004). . . . . 17

Tabela 2.3: Comparação entre as vantagens e as desvantagens de cerâmicas comuns em *TBC's* (Cao et al., 2004). . . . . 17

## Capítulo 3.

Tabela 3.1: Composição química comercial do zirconato de cálcio. . . . . 22

Tabela 3.2: Composição química do óxido de magnésio. . . . . 22

## Capítulo 4.

Tabela 4.1: Valores do  $d_{50}$  e  $d_{90}$  das matérias-primas e da mistura ao longo do tempo de moagem (0, 1 e 4 horas). . . . . 42

Tabela 4.2: Composição dos três materiais após sinterização (análise EDX). . . . . 43

Tabela 4.3: Porosidade, densidade e absorção de água dos materiais A, B e C. . . . . 47

Tabela 4.4: Resumo comparativo da influência do tempo e da temperatura nos resultados para os três materiais. . . . . 48

Tabela 4.5: Valor médio da tensão ( $\sigma_{med}$ ), tensão característica de *Weibull* ( $\sigma_0$ ) e módulo de *Weibull* ( $m$ ), obtidos através de pelo menos de 15 ensaios válidos para cada tipo amostra. . . . . 49

Tabela 4.6: Resumo comparativo da influência do tempo e da temperatura na resistência à compressão diametral para os três materiais. . . . . 50

Tabela 4.7 Valores de dureza para os três materiais. . . . . 53

Tabela 4.8: Tenacidade à fratura para os três materiais. . . . . 54



# Acrónimos

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alumina, óxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{TiO}_5$	Titanato de alumínio
BaO	Óxido de bário
<i>Bulk density</i>	Densidade de corpo
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	<i>Larnite</i>
$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	<i>Merwinite</i>
CaO	Cálcia, Óxido de cálcio
$\text{CaZrO}_3$ , CZ	Zirconato de cálcio
$\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ , CZM	Mistura equimolar de $\text{CaZrO}_3$ e MgO
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro
IN 737	Superliga de níquel, Inconel 737
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , LZ	Zirconato de lantânio
$\text{MgCaSiO}_4$	<i>Monticellite</i>
MgO	Magnésia, Óxido de magnésio
$(\text{MgOH})_2$	Brucite
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> , Microscopia eletrónica de varrimento
SEM/EDX	<i>Energy dispersive x-ray spectroscopy</i> , Detector de energia dispersiva
$\text{Si}_3\text{N}_4$	Nitreto de silício
SiC	Carboneto de silício
TBC's	<i>Thermal Barrier Coatings</i> , Revestimentos de barreira térmica
TGO	<i>Thermally Grown Oxide</i>
TPS	<i>Thermal Protection System</i> , Sistema de proteção térmica
YSZ	Zirconia estabilizada com <i>yttria</i>
$\text{ZrO}_2$	Zirconia, Óxido de zircónio
$3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$	Mulite
3YSZ	Zirconia estabilizada com 3 mol.% de <i>yttria</i>
7YSZ	Zirconia estabilizada com 7 mol.% de <i>yttria</i>



# Nomenclatura

$A$	Absorção de água [%]
$a, b, c$	Comprimentos das arestas das estruturas cristalinas [ $\mu\text{m}$ ]
$c_m$	Média do comprimento das fendas [mm]
CMC's	Compósitos de matrizes cerâmicas
$D$	Diâmetro [mm]
$d$	Média entre as duas diagonais de cada indentação [mm]
$d_{50}$	Tamanho da partícula em que 50% do material é mais fino [ $\mu\text{m}$ ]
$d_{90}$	Tamanho da partícula em que 90% do material é mais fino [ $\mu\text{m}$ ]
$E$	Módulo de elasticidade (módulo de <i>Young</i> ) [GPa]
$F$	Probabilidade de fratura
F2	Composição de 0,25 mol% de CaO no diagrama de fases $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$
FRX	Fluorescência de raios-X
$H$	Dureza [GPa]
$H_v$	Dureza <i>Vickers</i>
$K_c$	Tenacidade à fratura [ $\text{MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$ ]
$m$	Módulo ou parâmetro de <i>Weibull</i>
$P$	Carga ou força aplicada [N]
$P$	Porosidade aparente [%]
$P_{max}$	Peso máximo [N]
$M_D$	Massa a seco [g]
$M_s$	Massa saturada [g]
$t$	Espessura [mm]
$T_m$	Temperatura de fusão [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$\alpha$	Coefficiente de expansão térmica [ $\text{micra}/\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$\lambda$	Condutividade térmica [ $\text{w}/\text{mK}$ ]
$\rho$	Densidade aparente [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\sigma$	Tensão de ruptura [MPa]

$\sigma_0$	Tensão de normalização [MPa]
$\sigma_T$	Tensão de tração [MPa]
$V$	Volume exterior [mm <sup>3</sup> ]

# Capítulo 1. Introdução

Neste capítulo faz-se a contextualização histórica dos materiais cerâmicos, em particular dos materiais cerâmicos avançados usados na indústria aeronáutica e aeroespacial. Apresenta-se a motivação para a realização do trabalho tendo em vista a melhoria da eficiência energética das aeronaves. Enunciam-se os objetivos para o trabalho e apresenta-se a organização e estrutura da dissertação.

## 1.1 Motivação

O Homem na sua essência traz a ânsia de encontrar algo novo ou de melhorar o existente. Tendo atenção ao nosso presente, existem conceitos actuais com grande relevância como: o Ambiente e a Energia. O primeiro conceito tem em atenção a conservação e proteção do meio natural, com menos emissão de gases poluentes e reaproveitamento de materiais. Já em relação ao segundo conceito, que visa a otimização dos benefícios económicos provenientes do aumento e da eficiência energética, com o aumento do tempo de vida útil dos materiais e projetos.

Na aeronáutica não se foge a esses objetivos, sendo que os voos supersónicos representam ainda hoje uma área de *design* com imensos desafios. Porém, é importante surgirem várias soluções convencionais ou não convencionais para problemas a longo prazo. Para obter essas soluções é relevante compreender, de forma precisa, as condições de serviço de cada estrutura e/ou componente. Ou seja, é necessário identificar os critérios de projeto e testar e avaliar os conceitos estruturais para melhorar a seleção dos materiais a usar.

As condições extremas de serviço que os materiais têm de suportar incluem: elevada concentração de tensões (razão entre força/peso alta, isto é elevada resistência específica), bom comportamento à fadiga, boa resistência à propagação do dano (tenacidade à fratura) superior resistência ao desgaste e erosão e resistência a grandes gradientes térmicos.

Para alcançar estes objetivos tem-se vindo a desenvolver materiais cerâmicos com bom comportamento mecânico para aplicações em alta temperatura. Estes materiais aliam a elevada temperatura de fusão a elevada estabilidade termodinâmica. Ou seja, são quimicamente inertes e não apresentam nenhuma transformação de fase desde a temperatura ambiente até à temperatura de serviço. Adicionalmente, apresentam bom comportamento mecânico (resistência mecânica à compressão, resistência ao choque térmico, resistência ao desgaste, etc.), e propriedades físicas adequadas (densidade

relativamente baixa, condutividade térmica reduzida e coeficiente de expansão térmica similar aos metais usados como substratos). Os compósitos de matriz cerâmica utilizados, por exemplo, como revestimento de barreira térmica, barreira ambiental e escudo térmico, revelam-se como uma boa solução para o aumento do ciclo de vida de componentes sujeitos a condições severas de serviço de uma aeronave, melhorando a sua eficiência.

O sistema de propulsão duma aeronave exige uma grande relevância nas operações de manutenção, durabilidade e eficiência energética. Um dos motores mais utilizados na aeronáutica tem por base a turbina a gás, que para além de serem amplamente empregues na propulsão das aeronaves atuais, apresentam elevada densidade de potência em relação a outros motores de combustão interna. Estes sistemas geram maior potência quando comparados com outras máquinas de peso idêntico. Desta forma, reduz-se o peso da aeronave, melhora-se a eficiência e a capacidade de carga. Além disso o aumento da temperatura de saída dos gases do compressor e consequentemente o aumento da temperatura à entrada da turbina, conjuntamente com as razões de *bypass*, são fatores fundamentais para o incremento da eficiência energética.

Nestes motores, a utilização de revestimentos de barreira térmica (*TBC's - Thermal Barrier Coatings*) permitem suportar parâmetros de funcionamento mais exigentes tendo em vista a otimização do seu desempenho. Das cerâmicas avançadas mais utilizadas para este tipo de função, a zirconia estabilizada com *yttria* (YSZ) demonstra-se como a cerâmica mais vantajosa, no entanto, o seu uso está limitado a uma temperatura de ~1200°C.

Assim, torna-se premente a busca de novas soluções que permitam o aumento da temperatura de serviço das partes quentes para temperaturas superiores a 1200°C, mantendo uma adequada estabilidade física e química e uma boa resistência mecânica visando o avanço tecnológico das aeronaves.

## 1.2 Contextualização Histórica

A palavra cerâmica deriva da palavra “kéramos” ou “terra queimada” que por sua vez conseguimos relacionar com “a arte dos vasos cozidos”. Porém, o termo cerâmica retido no sentido original da palavra trata dos produtos feitos com argila, que gradualmente ao longo do tempo, foi abrangendo outros produtos processados de forma igual (Carter et al., 2007).

As primeiras cerâmicas a serem conhecidas datam do final do Paleolítico. Todavia, só voltou a ocorrer um grande impulso na cerâmica depois da sedentarização dos povos (Boch et al., 2007). Por volta de 6400 a.C. já existia um considerável aperfeiçoamento no processamento térmico através, por exemplo, do controlo das atmosferas (oxidação e redução) durante a queima, permitindo a obtenção de produtos com propriedades superiores

(Carter et al., 2007).

A partir do final do século XVIII ocorreu a compreensão científica da cerâmica, em termos de análise química da matéria-prima, que aliado ao impulso proporcionado pela revolução industrial levou ao desenvolvimento da produção massiva de produtos cerâmicos de qualidade (Carter et al., 2007).

Desde a produção empírica do passado até aos dias de hoje, o processamento e a manufatura das peças cerâmicas são otimizadas com base na compressão de princípios fundamentais da Ciência e da Engenharia (Carter et al., 2007). Neste último domínio, tem-se vindo a afirmar substancialmente o grupo das cerâmicas avançadas (também chamadas de cerâmicas técnicas), baseadas em matérias-primas com elevado grau de pureza que têm sido desenvolvidas como resposta a novas exigências associadas a setores de tecnologia de ponta (Bogas, 2013). Assim, as cerâmicas avançadas aproveitam e otimizam as propriedades mecânicas, elétricas, óticas, químicas, etc., e são usadas em aplicações como biossensores, biomateriais, eletrocerâmica, fibra ótica, e materiais estruturais como revestimentos de ligas metálicas (TBC's) e refratários (Richerson, 2005), entre outros.

Na figura seguinte apresenta-se um esquema síntese de alguns dos momentos mais significativos para a evolução dos materiais cerâmicos.

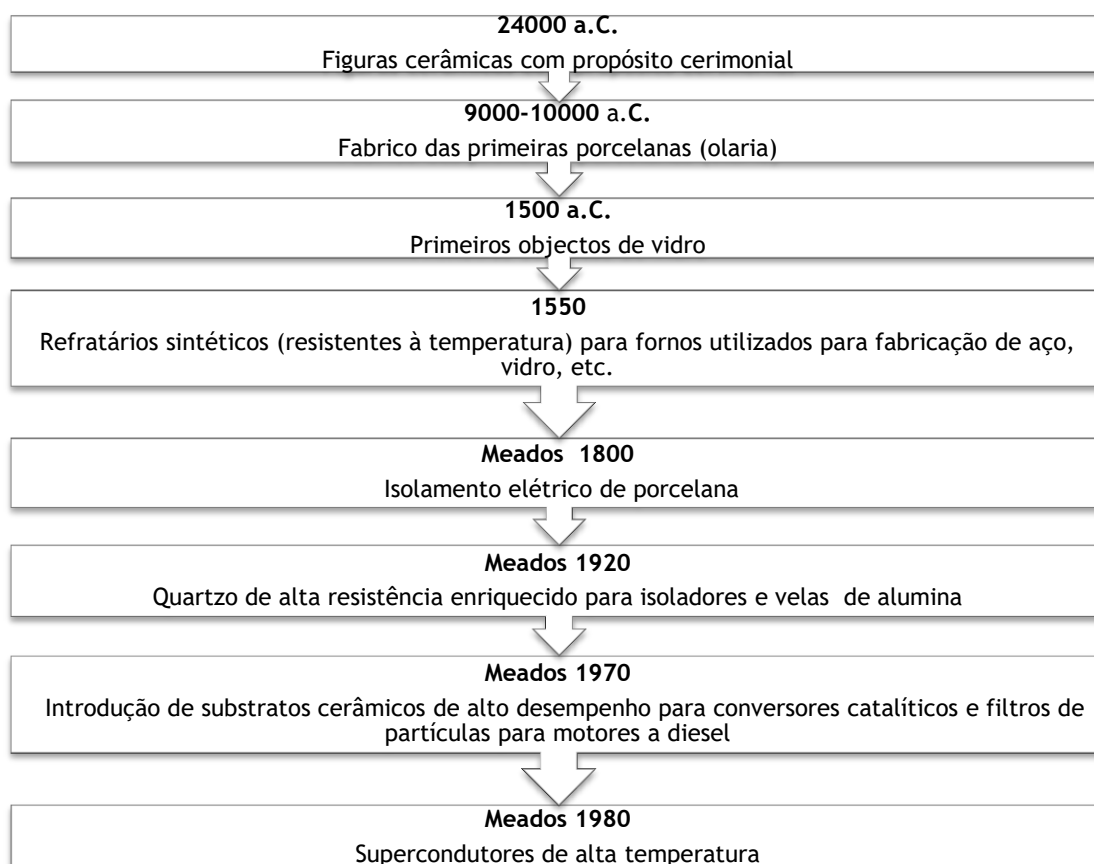


Figura 1.1: Esquema de alguns dos mais importantes desenvolvimentos nas cerâmicas desde a pré-história até meados de 1980 (Deville et al., 2015; Bogas, 2013).

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo geral

Este trabalho propõe a análise das condições de funcionamento e identificação dos requisitos, para os materiais usados em condições severas de serviço em sistemas de aeronaves, estudar o atual estado da arte e desenvolver e caracterizar uma composição cerâmica avançada com potencial para ser uma solução de revestimento alternativo.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

1. Efetuar a contextualização dos materiais cerâmicos na indústria aeronáutica e aeroespacial identificando exemplos, propriedades e aplicações.
2. Compreender as funções, restrições e requisitos de uma cerâmica avançada usada em condições severas de serviço, tais como alta temperatura, resistência mecânica elevada, bom desempenho à corrosão e desgaste, entre outras.
3. Projetar, fabricar e caracterizar uma cerâmica avançada baseada com uma composição no sistema CaO-ZrO<sub>2</sub>-MgO com potencial para ser aplicável como revestimento ou escudo de componentes de aeronaves sujeitas a condições severas de serviço.
4. Compreender e interpretar o diagrama de fases ternário do sistema CaO-ZrO<sub>2</sub>-MgO; as técnicas de preparação e caracterização das matérias-primas, preparação de amostras, sinterização controlada, e caracterização microestrutural, física (densidade e porosidade) e mecânica (resistência à compressão diametral, dureza e tenacidade à fratura) dos materiais compósitos cerâmicos multifásicos.
5. Compreender e utilizar a distribuição estatística de *Weibull* para efetuar análise de resultados.
6. Contextualizar e discutir os resultados obtidos e comparando-os com outros materiais propostos na literatura.

## 1.4 Organização do documento

A organização deste documento segue a estrutura clássica duma dissertação de mestrado pois está dividido em três grandes partes. Uma primeira parte com o enquadramento do problema, motivação e o enunciar dos objetivos (Capítulo 1) e a descrição do enquadramento teórico (Capítulo 2), apresentando exemplos de materiais atuais e suas propriedades.

Uma segunda parte com a descrição das tarefas de índole experimental desde a caracterização das matérias-primas, otimização das condições de processamento e obtenção de materiais cerâmicos, até à caracterização das amostras (Capítulo 3). Segue-se a apresentação dos resultados e a análise dos fenómenos juntamente com a discussão comparativa com outros trabalhos e materiais descritos na literatura (Capítulo 4).

Finalmente, no Capítulo 5, faz-se a sùmula das principais conclusões e propõe-se um conjunto de trabalhos a desenvolver num futuro.



## Capítulo 2. Enquadramento teórico

Ao longo deste capítulo abordam-se conceitos fundamentais desde a definição e a taxionomia dos materiais cerâmicos, exemplos de diferentes materiais cerâmicos avançados e suas aplicações em engenharia aeronáutica e aeroespacial. Apresentam-se em particular os materiais mais usados em *TBC's* e discute-se as suas vantagens e aplicações.

### 2.1 Materiais Cerâmicos

#### 2.1.1 Definição

Referente à definição de materiais cerâmicos em geral (técnicos e tradicionais), existem diferentes definições aceites desde Richerson (Richerson, 2005), que cita que a maioria das matérias cerâmicas consistem em sólidos que não são metais, plásticos ou derivados de plantas ou animais. Em contraponto com Kingery (Kingery et al., 1976), que definiu simplesmente como sendo sólidos inorgânicos não metálicos. Esta definição origina que exista uma grande variedade de materiais que vai das cerâmicas clássicas como o tijolo, telha, faiança ou porcelana até ao carboneto de silício, nanotubos de carbono ou fibra ótica. Porém, em (Boch et al., 2007) mais recentemente, propõem uma definição mais restrita que exclui as pedras naturais, os cimentos e até o vidro.

Na atualidade, consideram-se materiais cerâmicos aqueles que são constituídos por elementos metálicos e não metálicos ligados quimicamente entre si por ligações, maioritariamente iónicas e/ou covalentes; inorgânicos; não metálicos; que podem ser cristalinos, não cristalinos ou apresentar ambas as fases na sua constituição (Carter et al., 2007).

#### 2.1.2 Classificação/taxionomia

Sem esquecer a definição geral de um material cerâmico é comum diferenciar dois grupos principais neste género de materiais: as **cerâmicas tradicionais** e as **cerâmicas avançadas**. A cerâmica convencional baseia-se na mistura de materiais não metálicos inorgânicos que passam por tratamento térmico em temperaturas altas como, por exemplo, argila, quartzo e feldspato. No entanto, a **cerâmica técnica**, sendo fruto de conhecimento mais especializado e tecnologias mais avançadas, permite obter a partir de compostos puros

(ou de elevada pureza) produtos de qualidade superior que servem para responder a maiores exigências (Clarke et al., 2005), tendo em conta a conformidade e confiabilidade que cada área específica procura (por exemplo: resistência mecânica, resistência térmica, condutividade ótica). De uma forma global poderemos referir que o tipo de matérias-primas, conformação e métodos de caracterização destes dois grupos de cerâmica são os grandes aspectos em que diferencia este dois grupos (Bogas, 2013).

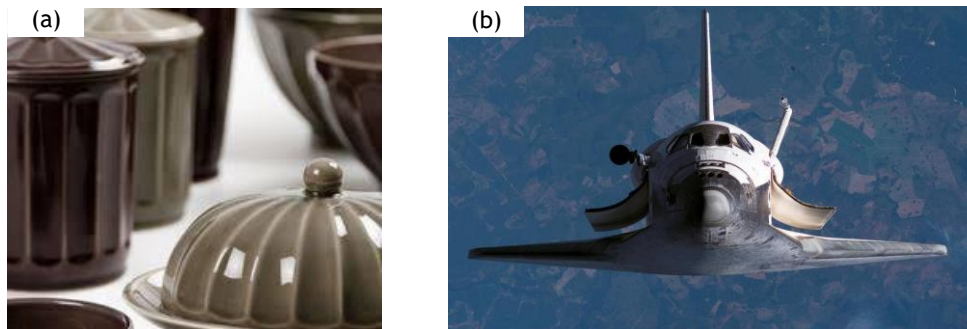


Figura 2.1: Exemplo de um produto produzido a partir de cerâmica tradicional (a) imagem do vaivém espacial *Atlantis* que utiliza cerâmica avançada como TPS (b).

Na Figura 2.2, na forma de esquema, apresenta-se a classificação dos materiais cerâmicos com suas ramificações, e onde se destacam as cerâmicas avançadas usadas na indústria aeronáutica e aeroespacial bem como alguns exemplos das suas aplicações.

## 2.2 Cerâmicas avançadas

Com a diferença entre as cerâmicas técnicas e as tradicionais explicadas anteriormente, é possível nesta subsecção particularizar-se as cerâmicas avançadas evidenciando de exemplos de materiais mais utilizados e suas características decisivas e das suas aplicações, que na indústria aeronáutica tem vindo a ganhar uma importância crescente.

### 2.2.1 Características e propriedades

As cerâmicas técnicas são formadas por compostos puros (ou de elevada pureza) aplicados frequentemente em componentes associados à tecnologia de ponta. As cerâmicas avançadas apresentam-se, maioritariamente, em componentes que apresentam especificações e restrições possíveis de serem respondidas por propriedades existentes neste tipo de cerâmicas (Belmonte, 2006).



Figura 2.2: Esquema ramificado com a classificação dos materiais cerâmicos e áreas de utilização de cada tipo de material cerâmico, evidenciando alguns exemplos na área de aeronáutica e aeroespacial (Belmonte, 2006; Deville et al., 2015).

Na Figura 2.3 faz-se um esquema comparativo das vantagens e inconvenientes das cerâmicas avançadas em relação a outros materiais. Através deste resumo constata-se a preeminência de fatores positivos essenciais para a resposta a soluções de serviço muito exigentes e a necessidade de ultrapassar alguns dos fatores negativos. Adicionalmente, os parâmetros positivos justificam o estímulo que as cerâmicas avançadas dão ao avanço tecnológico (Deville et al., 2015).

A Tabela 2.1 apresenta uma comparação qualitativa dos três grupos clássicos de materiais em relação a diferentes propriedades físicas e mecânicas, relevantes na seleção de um material para um produto ou sistema. Tendo em consideração o objetivo principal do projeto as cerâmicas apresentam grande relevância num conjunto considerável de propriedades. Por exemplo, a condutividade térmica de uma cerâmica depende muito da sua porosidade (quanto maior a porosidade menor a condutividade); a zirconia é uma das poucas cerâmicas condutora eléctrica.

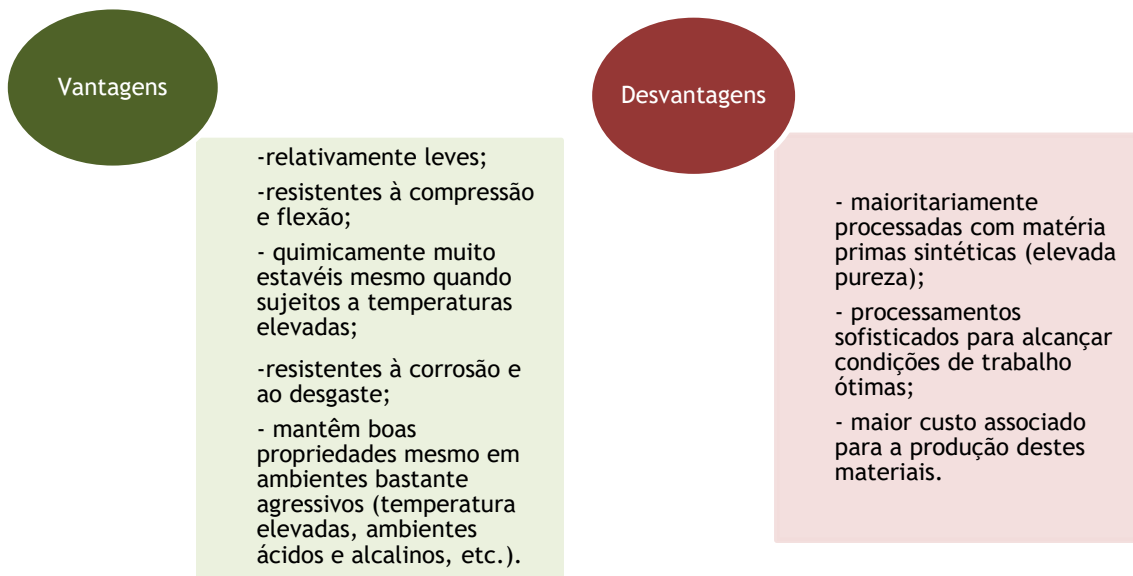


Figura 2.3: Resumo das principais vantagens e limitações das cerâmicas avançadas (Huda et al., 2013).

Tabela 2.1: Tabela comparativa de propriedades entre as três classes de materiais, baseado em (Carter et al., 2007).

<i>Propriedades</i>	<i>Cerâmica</i>	<i>Metal</i>	<i>Polímeros</i>
<b>Dureza</b>	Muito alto	Baixo	Muito baixo
<b>Módulo elástico</b>	Muito alto	Alto	Baixo
<b>Expansão térmica</b>	Alto	Baixo	Muito baixo
<b>Ductilidade</b>	Baixo	Alto	Alto
<b>Resistência a corrosão</b>	Alto	Baixo	Baixo
<b>Resistência ao desgaste</b>	Alto	Baixo	Baixo
<b>Condutividade elétrica</b>	Depende do material	Alto	Baixo
<b>Densidade</b>	Baixo	Alto	Muito baixo
<b>Condutividade térmica</b>	Depende do material	Alto	Baixo
<b>Condutividade magnética</b>	Depende do material	Alto	Muito baixo

## 2.2.2 Comportamento mecânico em ambientes severos

Como visto anteriormente os materiais cerâmicos técnicos apresentam características e propriedades únicas. Porém, é necessário ter atenção que as suas propriedades como por exemplo a resistência mecânica ou a condutividade é afetada por vários fatores incluindo a composição química, o processamento, a microestrutura e as condições de superfície. Também a temperatura de serviço e o tipo e forma de aplicação da carga são fatores importante.

Em geral os materiais cerâmicos apresentam baixa condutividade térmica devido às ligações iônicas e covalentes (Carter et al., 2007), que o os torna bons isolantes térmicos.

Devido à sua elevada resistência ao calor, os cerâmicos são usados como refratários, ou seja, materiais que resistem à ação de ambientes severos (não só entre duas superfícies sólidas, mas também líquidos ou até gasosos). Ou seja, a maioria das cerâmicas técnicas apresenta um comportamento estável em ambientes quimicamente e termicamente agressivos (Huda et al., 2013).

As suas estruturas cristalinas tendem a ser complexas e associadas a diferentes fases (Carter et al., 2007) de compostos de elementos metálicos e não metálicos (na maioria óxidos). A dimensão, a forma e a orientação dos grãos afetam as propriedades macroscópicas destes materiais (Bogas, 2013). A microestrutura da cerâmica resulta geralmente da forma como foi processada, tendo em conta as diversas etapas desde a preparação da matéria-prima até ao seu processamento térmico (Carter et al., 2007).

Porém, na microestrutura é importante ter em conta a presença de defeitos estruturais e impurezas, que muito irão influenciar no desempenho do material. A presença de fissuras, poros e espaços vazios condicionam o comportamento dos cerâmicos, na medida em que são focos de propagação de fendas para o desenvolvimento de fraturas do tipo frágil (Richerson, 2005).

Os poros e outros defeitos ocorrem naturalmente nos materiais cerâmicos devido a imperfeições de expansões diferenciais e sinterizações incompletas. Neste aspeto, a superfície e o interface entre grãos assumem um papel relevante no comportamento dos cerâmicos. Os poros são também prejudiciais porque diminuem a área de distribuição de tensões no material cerâmico (Carter et al., 2007), originando concentração de tensões.

Uma característica a ter em conta e que normalmente se pretende obter nas cerâmicas avançadas para aplicações estruturais, é a necessidade de minimizar a porosidade. A resistência de um material cerâmico denso é função do tamanho do grão, pois quanto menor o grão menor as fissuras nos seus limites e maior a resistência mecânica (Boch et al., 2007).

### 2.2.3 Exemplos de cerâmicas avançadas

As cerâmicas avançadas são constituídas por compostos de elevada pureza, contudo as suas propriedades podem ser diferentes consoante as composições em estudo (Cao et al., 2004). Na Figura 2.4 é visível a evolução do interesse deste tipo de materiais desde a década de 70 do século passado. Neste subtema serão apresentados os materiais mais usuais e amplamente utilizados (Bogas, 2013) como cerâmicas técnicas, como é o caso da **alumina** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), da **zirconia** ( $\text{ZrO}_2$ ), do **nitreto de silício** ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e do **carboneto de silício** ( $\text{SiC}$ ).

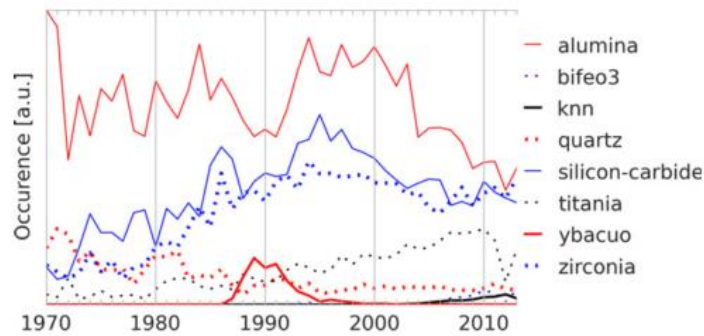


Figura 2.4: Evolução do interesse relativo de vários materiais cerâmicos desde da década de 70 (Deville et al., 2015).

A **alumina** é uma das cerâmicas avançadas mais conhecidas e mais utilizadas, sendo usada durante décadas em componentes elétricos (ex: velas de ignição) e eletrônicos (ex: substratos) devido às suas propriedades de elevado isolamento elétrico. Atualmente é amplamente usada em peças sujeitas a esforços mecânicos por causa da sua elevada resistência mecânica (flexão e compressão), elevada resistência à corrosão e ao desgaste e elevada dureza. Adicionalmente, destaca-se devido às suas propriedades térmicas pois permitem uma elevada resistência térmica (Cao et al., 2004).

Por sua vez o óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) ou **zirconia** possui a maior resistência à fratura de qualquer cerâmica avançada. A sua tenacidade, propriedades mecânicas e resistência à corrosão tornam esta cerâmica técnica ideal para condições de serviço severas e de resistência ao desgaste em alta temperatura (Belmonte, 2006). ZrO<sub>2</sub> em forma pura apresenta três estruturas cristalinas estáveis: monoclinica, cúbica e tetragonal. Para tal é vantajoso promover a sua estabilidade cristalina através de misturas com óxido de cério, magnésia e/ou *yttria*. Através desses compostos é possível obter excelente resistência a produtos químicos e corrosão sem a fragilidade típica das cerâmicas (Clarke et al., 2005). Comparado com outras cerâmicas avançadas, tem excelente resistência à temperatura ambiente, elevada tenacidade à fratura, elevada densidade, elevada dureza, bom comportamento à fricção, baixa condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade *Young* similar ao aço (~220GPa) o que facilita o seu uso combinado com ligas de aço (Huda et al., 2013).

Uma cerâmica, não baseada em óxidos, chamada **nitreto de silício** (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) tem excelente resistência a altas temperaturas, excelente tenacidade à fratura, elevada dureza e propriedades tribológicas únicas (Belmonte, 2006). As aplicações deste material resultam numa maior confiabilidade mecânica e resistência ao desgaste, permitindo que os componentes sejam usados em condições lubrificação mínima, ou mesmo de não lubrificação, com desgaste mínimo.

O **carboneto de silício** é uma das cerâmicas mais leves, mas também um dos materiais cerâmicos mais duros e apresenta excelente condutividade térmica, baixa expansão térmica e é muito resistente aos ácidos. As propriedades deste material permanecem constantes até em temperaturas acima de 1400° C. O módulo de *Young* elevado (> 400 GPa) garante uma estabilidade dimensional excelente (Belmonte, 2006). Tem bom comportamento à corrosão e a erosão de forma hábil já que ele suporta o desgaste por fricção. Adicionalmente, comparado aos metais, o carboneto de silício proporciona soluções económicas com vida útil mais longa das ferramentas (*cermet's*) quando usadas em ambientes agressivos (Huda et al., 2013).

## 2.2.4 Aplicações em aeronáutica

As cerâmicas avançadas, como descrito anteriormente, são cada vez mais utilizadas como materiais no projeto de construção de aeronaves comerciais e militares (Padture, 2016), mas muitas das suas aplicações foram primeiro utilizadas em naves e sistemas aeroespaciais, com o objetivo de desenvolver soluções de engenharia para a melhoria da eficiência e do desempenho de sistemas (Osorio et al., 2012).

Mesmo que ainda sejam associados a um elevado custo de obtenção e de operação apresentam inúmeras vantagens que garantem o seu desenvolvimento e utilização nesta área para um produto/componente ou sistema (Bogas, 2013). A sua elevada temperatura de fusão, boa resiliência, boa resistência mecânica, elevada inércia química e propriedades eletrónicas e óticas contribuem para o seu sucesso. Em seguida, apresentam-se exemplos específicos da utilização de cerâmicas avançadas.

- *Aplicações elétricas*

Através da utilização de cerâmicas técnicas a indústria eletrónica conseguiu avançar tecnologicamente pois permitiu o impulso gradual de componentes elétricos, como, por exemplo, sensores e antenas, através da miniaturização em sistemas eletrónicos, cada vez menores e mais “poderosos” (Belmonte, 2006). Já na década de 1990, a equipa de *design* do *Concorde* selecionou uma cerâmica baseada em vidro, pois desta forma obtêm-se um material técnico leve e eletricamente isolante para o sistema de controlo e gestão do motor, sendo ainda um material estável em alta temperatura

- *Aplicações estruturais*

As cerâmicas estruturais são utilizadas, na indústria aeroespacial, como, revestimentos de barreira térmica (*TBC's*), como o caso das partes quentes do motor; ou

como compósitos de matrizes cerâmica (*CMC's*), ou seja como elementos de reforço e/ou matriz de materiais compósitos. O facto de ser leve e simultaneamente resistente tende a ser das principais razões para a sua escolha. Porém, nesta área é necessário analisar e avaliar como o composto irá funcionar a temperaturas elevadas numa atmosfera de ar e o impacto que a erosão irá causar no sistema (Belmonte, 2006).

As aplicações de cerâmica estrutural incluem sistemas de proteção térmica (escudos) nos cones de escape em foguetes, telhas isolantes para o transporte espacial, cones de nariz de míssil e componentes do motor. Outro caso de aplicação consiste nas fibras cerâmicas (Kandola et al., 2014) que são usadas nos escudos térmicos para proteção contra incêndio e isolamento térmico em aviões comerciais e outros tipos de aeronaves.

- *Aplicações em turbina*

O uso de cerâmicas técnicas em várias partes do motor tem vindo a ser estudadas nos últimos anos. Atualmente tem-se proposto o desenvolvimento de sistemas de carboneto de silício (compósitos de  $\text{SiC/SiC}$ ) para aplicações em turbinas de motores a jato, principalmente concentrados nas lâminas da turbina. A principal razão/objetivo para esta proposta inovadora é a melhoria na eficiência do sistema de propulsão (redução do consumo de combustível), devido às alterações do *design* com a não utilização de “canais” de arrefecimento (Huda et al., 2013). Por outro lado, se as lâminas dos canais de arrefecimento forem revestidas pelos compósitos cerâmicos podem ser usadas em serviço a 1500 ou 1600 °C, e o motor poderia operar a temperatura mais elevada.

Portanto, a eficiência energética do sistema de propulsão aumentaria, devido ao menor consumo de combustível e à redução de massa do sistema (minimização dos canais de arrefecimento), desta forma a aeronave poderá ter maior potência disponível ou maior autonomia (Padture, 2016), o que influenciará drasticamente a aeronáutica do futuro.

## **2.3 Revestimentos de barreira térmica (*TBC's*)**

Como aplicação estrutural de grande importância no setor aeronáutico e aeroespacial os revestimentos de barreira térmica são exemplos atuais onde a otimização de composições (materiais) e das técnicas de aplicação têm permitido melhorias significativas nas estruturas expostas a ambientes adversos (temperatura e forças elevada, corrosão, erosão, etc).

### 2.3.1 Definição e objetivo

Os sistemas de revestimentos de barreira térmica, também conhecidos por *TBC's* são tipicamente do tipo duplo, ou seja, consistem numa camada de ligação metálica (substrato) e numa camada de revestimento em cerâmica. O revestimento de ligação (*TGO*, *Thermally Grown Oxide*), referido em (Lamuta et al., 2015), consiste num pequeno filme que protege os substratos dos ataques oxidantes corrosivos e melhora a ligação entre revestimento de cerâmica e substrato (Clarke et al., 2005). O revestimento e o filme de ligação, ambos cerâmicos, têm uma condutividade térmica significativamente menor do que o substrato metálico. Com esse elevado gradiente numa secção de poucos micras é possível reduzir a temperatura do substrato metálico, aumentando a vida útil dos seus componentes e a temperatura real para o componente em serviço, como por exemplo as pás de compressores e das turbinas, levando ao aumento da eficiência operacional (Huda et al., 2013). Os *TBC's* são exemplos de materiais multifuncionais devido à sua resistência à temperatura (refratários), resistência mecânica, desgaste e erosão.

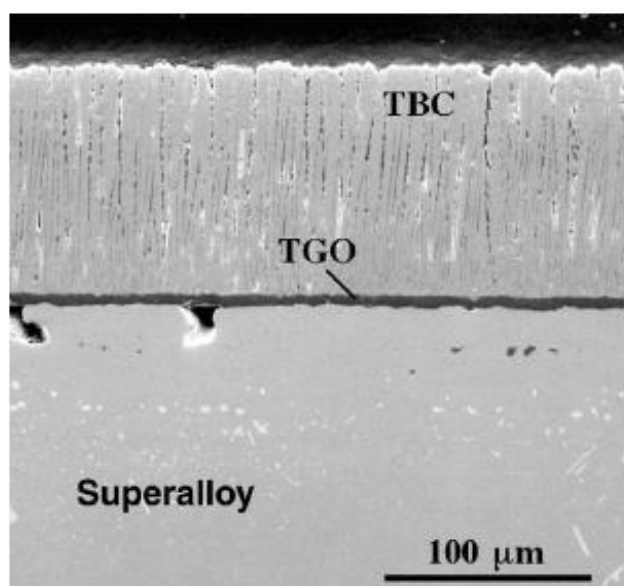


Figura 2.5: Secção transversal de um *TBC's* com revestimento de YSZ sobre um substrato de uma liga refratária de níquel (Clarke et al., 2005).

O desenvolvimento industrial das *TBC's* começou na década de 1950 com a fabricação dos primeiros revestimentos para componentes de motores para aeronaves militares. Na década de 1960 (Osorio et al., 2012), utilizaram-se as primeiras camadas de cerâmica de  $\text{NiAl}$  como revestimento de ligação em motores de aeronaves comerciais. No entanto, foi na década de 1980 que os *TBC's* foram significativamente melhorados. Durante esta década, a zirconia estabilizada em *yttria* (YSZ) foi gradualmente integrada como um

material de acabamento cerâmico excepcional e, desde então, foi estabelecida como padrão durante os últimos 30 anos (Padture, 2016).

Os *TBC's* podem ser depositados em componentes de transição, câmaras de combustão, pás e palhetas de primeiro estágio e outros componentes de turbinas a gás. Desta forma pode aumentar-se a temperatura de entrada com a consequente melhoria da eficiência e reduzir os requisitos para o sistema de arrefecimento (Huda et al., 2013).

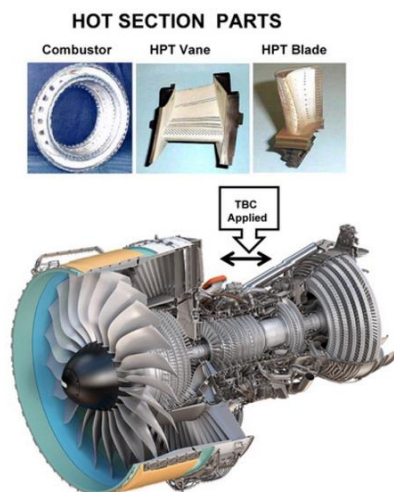


Figura 2.6: Exemplos de componentes de motores de propulsão onde se aplicam os *TBC's* (Darolia, 2013).

A seleção dos materiais a usar nos *TBC's* depende de alguns requisitos (Cao et al., 2004) e constrangimentos fundamentais (Clarke et al., 2005) nomeadamente:

- i) elevada temperatura de fusão;
- ii) ausência de transformações de fase desde a temperatura ambiente até à temperatura de serviço;
- iii) baixa condutividade térmica;
- iv) elevada inércia química;
- v) coeficiente de expansão térmica similar ao substrato metálico;
- vi) boa aderência ao substrato metálico;
- vii) baixa taxa de sinterização da microestrutura porosa;
- viii) elevada resistência à fratura (tenacidade);
- ix) boa resistência mecânica.

De entre todos os requisitos e constrangimentos inumerados o coeficiente de expansão térmica e a condutividade térmica são fatores essenciais que não podem ser negligenciados.

### 2.3.2 Materiais comuns em *TBC's*

Uma cerâmica técnica para cumprir a função de um *TBC's* necessita de cumprir os requisitos referidos anteriormente, porém é usual existir um ou mais aspetos que poderão influenciar negativamente, o produto final. Essa desvantagem deve ser considerada no projeto por forma a minimizar o seu impacto nos componentes e produtos em que esse *TBC's* poderá ser utilizado (Clarke et al., 2005).

Na Tabela 2.2 apresentam-se quatro propriedades, módulo de elasticidade, temperatura de fusão, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica, de algumas das cerâmicas típicas em *TBC's* e de uma superliga de níquel (substrato comum em pás de turbinas de aeronaves).

Tabela 2.2: Propriedades de cerâmicas de revestimentos para *TBC's* e uma superliga de níquel (IN 737) como substrato (Cao et al., 2004).

Material	E [GPa]	$T_m$ [K]	$\lambda$ [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	$\alpha$ [ $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ]
3YSZ	250 <sup>b</sup>	2973	2,12 (1273 K)	11,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	300	2323	5,8 (1400 K)	9,6
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	175	2573	1,56 (1273 K)	9,1
IN 737 (substrato)	197	1553 <sup>a</sup>	11,4 <sup>a</sup>	-16

<sup>a</sup> considerando os dados de uma superliga Inconel comercial IN 718 similar ([www.matweb.com](http://www.matweb.com)).

<sup>b</sup> (Gaillard et al., 2009).

Mesmo com o desenvolvimento das últimas décadas, o número de materiais que podem ser usados com sucesso em *TBC's* é ainda limitado (Saini et al., 2012). Na Tabela 2.3 é realizada uma comparação entre as vantagens e as desvantagens de três das cerâmicas mais comuns em *TBC's*. Posteriormente, descrevem-se em maior detalhe as possíveis aplicações de cada uma delas.

Tabela 2.3: Comparação entre as vantagens e as desvantagens de cerâmicas comuns em *TBC's* (Cao et al., 2004).

Materiais	Vantagens	Desvantagens
3YSZ	-elevado coeficiente de expansão térmico -baixa condutividade térmica -elevada resistência ao choque térmico	-sinterização acima de 1473 K -corrosão -transformação de fase 1443 K
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-elevada resistência à corrosão (oxidação) -elevada dureza -elevada resistência mecânica	-transformação de fase 1273 K -elevada condutividade térmica -baixo coeficiente de expansão térmico
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	-muito elevada estabilidade térmica -baixa condutividade térmica -baixa taxa de sinterização -resistente à oxidação	-baixo coeficiente de expansão térmica

### **3YSZ (zirconia estabilizada com 3 mol.% de yttria)**

A zirconia parcialmente estabilizada com 3 mol.% de *yttria* é o material mais amplamente estudado e utilizado em *TBC's*, pois promove o melhor desempenho para aplicações em alta temperatura, como motores a diesel e turbinas a gás. Uma das importantes desvantagens da YSZ é a temperatura de serviço limitada (inferior a 1200 °C). Para temperaturas superiores ocorre uma transformação de fase de monolítica para tetragonal, originando a formação de fendas no revestimento (Darolia, 2013). A presença de impurezas de sílica nesta cerâmica (mesmo em concentrações baixas, ~1%) tem um importante efeito prejudicial sobre o ciclo térmico de vida. Na cerâmica à base de zirconia, existe a precipitação de silicatos devido às temperaturas de serviço. No entanto, como os silicatos têm uma condutividade ao oxigénio muito inferior à zirconia YSZ, a formação de uma fina camada desses silicatos pode servir de barreira de oxigénio, impermeabilizando e melhorando a resistência à oxidação do revestimento de ligação (Clarke et al., 2005).

### **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina)**

A alumina na fase alfa ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é a única fase entre os óxidos de alumínio que apresenta uma elevada dureza (~22 GPa) e inércia química. A mistura de pequenas percentagens de alumina em revestimentos YSZ pode aumentar a dureza e a resistência do compósito sem modificar substancial o módulo de elasticidade e a tenacidade. Mesmo que a alumina por si só não seja um bom candidato para a função de *TBC's*, a sua adição com zirconia ou mesmo com sílica, formando mulite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>) pode aumentar a dureza do revestimento e melhorar a resistência à oxidação do substrato (Abden et al., 2014). As propriedades mecânicas do revestimento de alumina podem ser significativamente melhoradas pela incorporação de fibras de carboneto de silício, promovendo um melhor desempenho ao choque térmico (Steffens et al., 1996).

### **La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (zirconato de lantânio)**

La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZ) foi recentemente proposto como um material promissor para *TBC's*. É um dos poucos óxidos com estrutura de “pirocloro” com fases estáveis até à sua temperatura de fusão, sendo esta a principal razão pela qual se considera o seu potencial como material *TBC's*. Adicionalmente, tem uma condutividade térmica ainda menor do que a YSZ (Vaßen et al., 2010). No entanto, um revestimento com este material não consegue promover um ciclo de vida mais longo do que o revestimento de YSZ. Tal facto, pode ser explicado pelo seu coeficiente de expansão térmica relativamente baixo e pela sua resistência mecânica mediana (Aruna et al., 2013).

### 2.3.3 Perspetivas futuras

A melhoria da eficiência de uma turbina a gás depende fortemente do desenvolvimento de novos materiais, que permitam temperaturas de entrada mais elevadas, e promovam subsequentemente melhorias na tecnologia de combustão e na refrigeração. Tudo indica que o material mais usado atualmente (diferentes composições baseadas em zirconia), terá de ser substituído por forma a ultrapassar as limitações descritas anteriormente (sinterização e transformações de fase) (Cao et al., 2004). Como resultado, tem sido diversas as propostas, destacando-se entre as mais significativas o desenvolvimento de novas composições cerâmicas e de estruturas tendo por base sistemas de multicamada.

Na literatura (Vaßen et al., 2010) aponta-se como limite para os materiais usados atualmente (composições baseadas em zirconia) a uma temperatura de  $\sim 1200^\circ\text{C}$  para um máximo de tempo de operação de 200h e só 30h quando se atinge uma temperatura máxima de  $1300^\circ\text{C}$  (Belmonte, 2006).

Diversos autores apontam como materiais alternativos composições cerâmicas (compósitos cerâmicos) baseados em “pirocloros” (Clarke & Phillpot, 2005), Figura 2.5, onde se prevê a viabilidade de se usar camadas duplas de  $\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  até  $1450^\circ\text{C}$ .

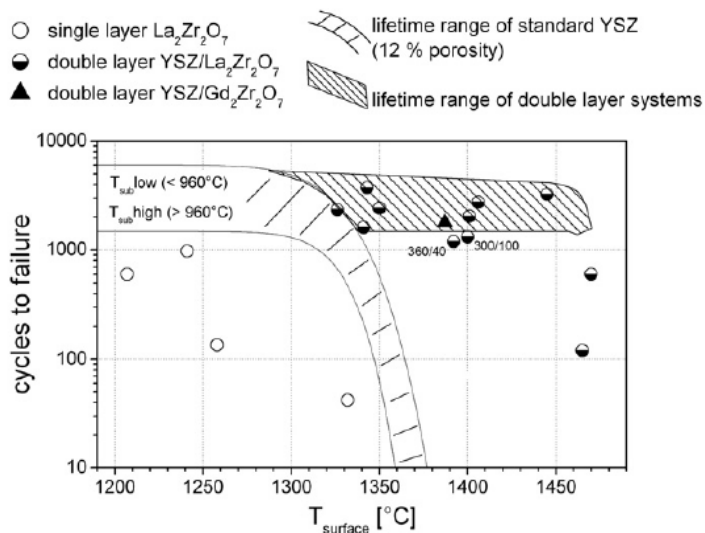


Figura 2.7: Representação esquemática das limitações da composição baseada em zirconia e possíveis composições alternativas (Vaßen et al., 2010).

Contudo, este grupo de “pirocloros” mesmo apresentando bons resultados, apresentam dois constrangimentos: alguns dos seus constituintes são “terras-raras”, dificultando a sua disponibilidade e preço; e apresentam uma temperatura limite próximo dos  $1450^\circ\text{C}$  (Cao et al., 2004).

Outras propostas apresentadas na literatura apresentam inovações na área da combinação das matérias-primas. Alguns propõem a utilização de partículas cerâmicas como Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ou 7YSZ em compósitos de epóxi reforçados com fibra de vidro para utilização de revestimentos de barreiras térmicas (Kandola et al., 2014). Outros estudos têm vindo a ser realizados onde se avalia diferentes morfologias de acabamento cerâmico; usando sistemas de dupla camada e polímeros para gerar porosidade (Gupta et al., 2013). Outra abordagem refere-se a novas técnicas de deposição do material cerâmico sobre um substrato metálico, com o intuito de garantir técnicas mais fáceis, económicas e acessíveis, permitindo a sua implementação no mercado (Stathopoulos et al., 2015).

Devido às propriedades termodinâmicas do zirconato de cálcio (inércia química, baixa condutividade) e à possibilidade de melhoria de outras propriedades (por exemplo aumento do coeficiente de expansão térmica e do módulo de elasticidade) através da adição de MgO por solução sólida (Booth et al., 2016; Silva et al., 2016), justifica-se um estudo propondo como alternativa uma cerâmica multifásica baseada em CaZrO<sub>3</sub>.

Assim, neste trabalho vai estudar-se como composição uma mistura equimolar de CaZrO<sub>3</sub> e MgO, proceder-se à caracterização das matérias-primas, otimização dos parâmetros de sinterização e estudar as propriedades deste compósito cerâmico de modo a discutir a viabilidade de usar este material como cerâmica estrutural de responsabilidade como *TBC's*.

## Capítulo 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas e é descrita a sua caracterização. Descreve-se em pormenor o procedimento experimental de mistura, prensagem e sinterização das amostras, da necessidade de avaliação da microestrutura para a otimização do ciclo de sinterização, e são ainda descritos detalhadamente os métodos experimentais de caracterização física e mecânica dos materiais cerâmicos finais.

### 3.1 Matérias-primas

#### 3.1.1 Composição das matérias-primas

O zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ , CZ) apresenta diversas propriedades que pode garantir a funcionalidade da composição em condições de serviço severas. O zirconato de cálcio forma uma única fase (CZ), visível do diagrama de fases  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  na Figura 3.1, resultante de uma fusão congruente em que o material mantém uma composição estequiométrica (e equimolar  $\text{CaO}:\text{ZrO}_2 = 1:1$ ) constante desde a fase líquida até à temperatura ambiente. Assim, uma matriz de zirconato de cálcio garante uma excecional estabilidade química da composição do compósito cerâmico.

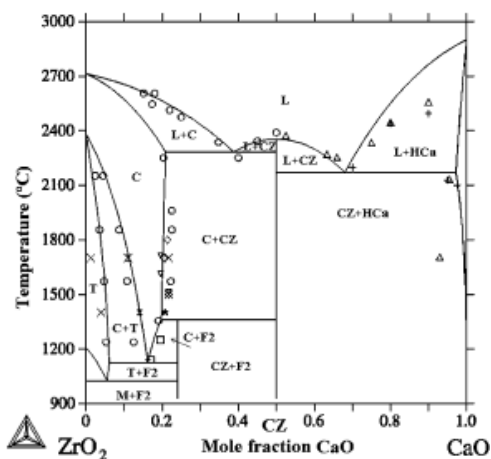


Figura 3.1: Diagrama de fases binário de equilíbrio  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  (Serena et al., 2005).

A composição do zirconato de cálcio, de acordo com a informação disponibilizada pelo fabricante (*Alfa Aeser*), é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química comercial do zirconato de cálcio.

Elemento	Percentagem (%)	Elemento	Percentagem (%)
CaZrO <sub>3</sub>	99,2	SiO <sub>2</sub>	0,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	SO <sub>3</sub>	0,007
BaO	0,004	SrO	0,007
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,061	TiO <sub>2</sub>	0,019
MgO	0,29	Na <sub>2</sub> O	0,048

Como o objetivo é obter compósitos cerâmicos com aplicabilidade estrutural de responsabilidade (*TBC's*), propriedades fulcrais a considerar são a resistência mecânica, o módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão térmica. Assim, a adição de óxido de magnésio ao zirconato de cálcio permite aumentar a resistência mecânica, aumentar o coeficiente de expansão térmica e o módulo de elasticidade da mistura (zirconato de cálcio tem um módulo relativamente baixo,  $E \approx 240$  GPa, enquanto o óxido de magnésio tem um módulo de elasticidade mais elevado,  $E \approx 280$  GPa). Para além disso é possível formar uma solução sólida entre os dois (Serena et al., 2005; Serena et al., 2004; Rodrigues et al., 2013; Pena et al., 2007).

A composição química, de acordo com o fornecedor (*Alfa Aeser*), do óxido de magnésio (MgO) é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição química do óxido de magnésio.

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

Utilizando a técnica de fluorescência por raios-x, FRX, (*MagiX PW 2424, Philips*) obteve-se as análises químicas do zirconato de cálcio e do óxido de magnésio apresentadas nas figuras 3.2 e 3.3, respetivamente.

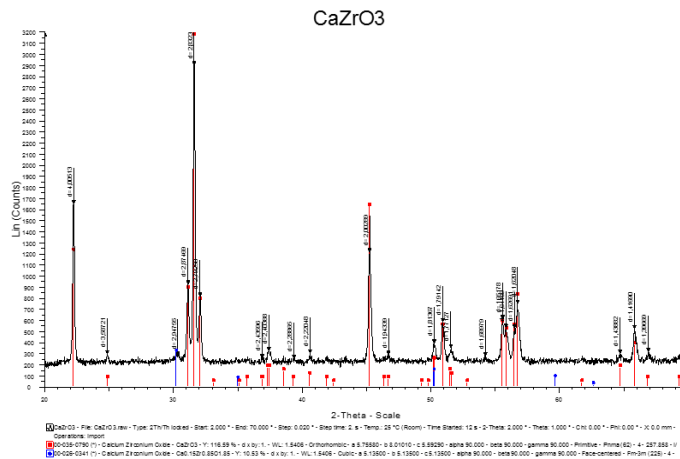


Figura 3.2: Espectrograma de fluorescência de raios-x do zirconato de cálcio.

Os principais picos (indicados a cor vermelha), do cartão nº 00-035-0790, corresponde à fase do zirconato de cálcio com estrutura cristalina ortorrômbica de ângulos retos ( $90^\circ$ ) entre si e de arestas  $a = 0,575580$  nm,  $b = 0,801010$  nm, e  $c = 0,559290$  nm. Uma segunda fase, de reduzida importância (indicada a cor azul) com o cartão nº 00-026-0341, também é identificada como zirconato de cálcio na forma do composto  $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$  numa estrutura cristalina cúbica, naturalmente de ângulos retos ( $90^\circ$ ) e de arestas  $a = b = c = 0,513500$  nm. Esta fase secundária está associada à linha vertical (F2) de composição 0,25 mol.% de CaO no diagrama de fases  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  indicado na Figura 3.1. Assim, parece que pode haver algumas partículas da composição que não têm a composição estequiométrica CZ, e que estarão na região bifásica (CZ + F2).

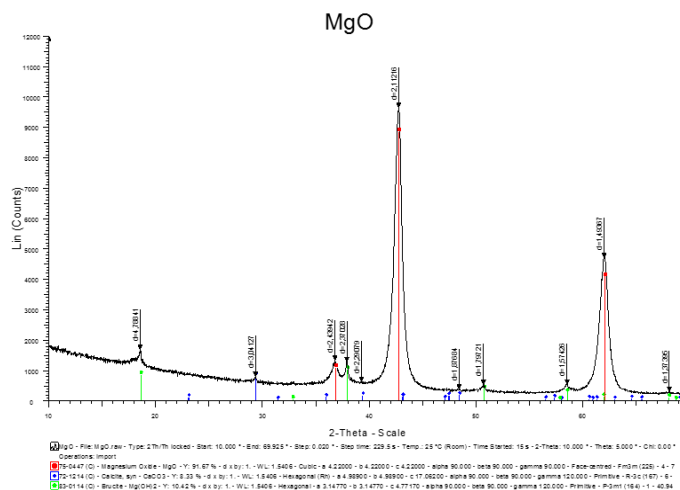


Figura 3.3: Espectrograma de fluorescência de raios-x do óxido de magnésio.

Os principais picos (cor vermelha) do cartão nº 75-0447 correspondem ao óxido de magnésio com estrutura cristalina cúbica de faces centradas, de ângulos retos (90°) e arestas  $a = b = c = 0,42200$  nm. São ainda identificadas em menor proporção os cartões nº 72-1214 (cor azul), corresponde à calcite (CaCO<sub>3</sub>) com estrutura cristalina hexagonal  $a = b = 4,98900$  nm e  $c = 1,706200$  nm, e nº 83-0114, corresponde à brucite (MgOH)<sub>2</sub> com estrutura hexagonal  $a = b = 0,314770$  nm e  $c = 0,477170$  nm.

### 3.1.2 Densidade das matérias-primas

A densidade (massa específica) das matérias-primas (CaZrO<sub>3</sub> e MgO) foram determinadas experimentalmente usando um picnômetro de hélio (*micromeritics Accupyc 1330*). Para cada amostra foram usadas três massas diferentes, sendo o resultado obtido no equipamento uma média de três leituras. O resultado final ( $d_{\text{CaZrO}_3} = 4,64$  g/cm<sup>3</sup> e  $d_{\text{MgO}} = 3,04$  g/cm<sup>3</sup>) foi obtido pela média dos três ensaios (9 leituras), para cada matéria-prima o erro máximo nas duas amostras foi inferior a 0,002. Os valores de densidade foram comparados com os dados dos cartões teóricos de fluorescência de raios-x (CaZrO<sub>3</sub> - cartão nº 00-035-790; MgO - cartão nº 75-0447) correspondendo aos valores de  $d_{\text{CaZrO}_3} = 4,619$  g/cm<sup>3</sup> e  $d_{\text{MgO}} = 3,585$  g/cm<sup>3</sup>.

### 3.1.3 Tamanho e distribuição de partícula das matérias-primas

O tamanho de partícula das matérias-primas e da mistura foi determinado no analisador de partícula *Coulter LS 200*, usando o princípio de difração laser. Como parâmetros de comparação e evolução ou eficiência do processo de moagem usou-se o  $d_{50}$  e  $d_{90}$ , isto é o tamanho correspondente a 50% e 90% do volume da amostra, respectivamente. A amostra é dispersa em água e para cada análise foram realizadas pelo menos três ensaios válidos recorrendo ao método de *Fraunhofer*, durante 60 segundos com ultrassons. O resultado considerado é uma média aritmética dos 3 ensaios validados.

## 3.2 Materiais

### 3.2.1 Composição dos materiais

No presente trabalho é proposta uma composição baseada na mistura de duas matérias-primas, o zirconato de cálcio e o óxido de magnésio. As propriedades do composto cerâmico multifásico serão caracterizadas para averiguar se esta cerâmica avançada poderá permitir bons resultados para ser potencialmente usada em ambientes hostis, como é o caso

dos *TBC's*. A composição proposta neste estudo teve como base os bons resultados apresentados em trabalhos anteriores de (Booth et al., 2016; Silva et al., 2016). Nestes trabalhos usou-se uma composição similar mas partindo de matérias-primas naturais (dolomite). Assim, com este trabalho, será também interessante comparar as propriedades de uma composição similar, mas obtida a partir de matérias-primas sintéticas.

A composição de trabalho, mistura equimolar de  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{MgO}$ , é representada no diagrama de fases ternário da Figura 3.4. A composição do estudo é representada por um único ponto neste diagrama, no entanto a evolução termodinâmica dependerá da temperatura e do tempo de sinterização e estes por sua vez irão influenciar o tamanho de grão e a porosidade da microestrutura.

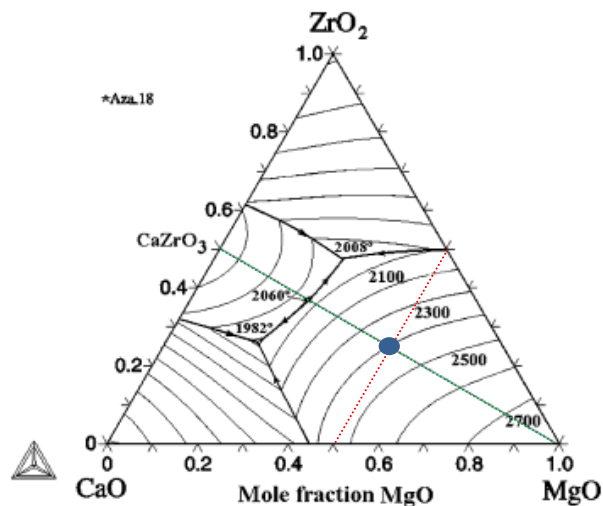


Figura 3.4: Diagrama de fases ternário  $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$ , baseado em (S. Serena et al., 2005), com a indicação da composição de trabalho.

O diagrama de fases  $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$  é fundamental para definir de forma eficiente as condições de processamento para a obtenção de materiais cerâmicos avançados e os tratamentos subsequentes para obtenção de propriedades ótimas para os projectos de engenharia. Nesse sentido, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados torna necessário compreender o sistema a temperaturas mais baixas, devido às suas condições de processamento/características especiais. O comportamento característico em termos de comportamento mecânico e “quase plasticidade” dos nanocompositos densos de  $\text{MgO-CaZrO}_3$  tem sido recentemente apontado como alternativa (Serena et al., 2004).

### 3.2.2 Preparação dos materiais

A mistura de  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$  (CZM), com a composição equimolar de 1:1 foi moída num moinho de atrito (cortesia do Departamento de cerâmica do Instituto de Cerâmica e Vidro de Madrid, Espanha, ICV-CSIC) ao longo de diferentes intervalos de tempo (0h, 1h, 2h, 3h e 4h). A moagem foi realizada para uma massa de 100 g de mistura e cerca de 400 g de esferas de 5 mm de zirconia num vaso de zirconia num meio líquido (álcool isopropílico) de forma a ter um volume preenchido em 2/3.

Em cada intervalo de tempo de moagem foi analisada a evolução do tamanho de partícula no *Coulter LS 200*. Na Figura 3.5 apresenta-se a evolução da distribuição diferencial granulométrica da mistura equimolar CZM ( $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ ) em função do tempo de moagem. Observa-se uma diminuição do tamanho médio de partícula (com a moagem a curva desloca-se para a esquerda).

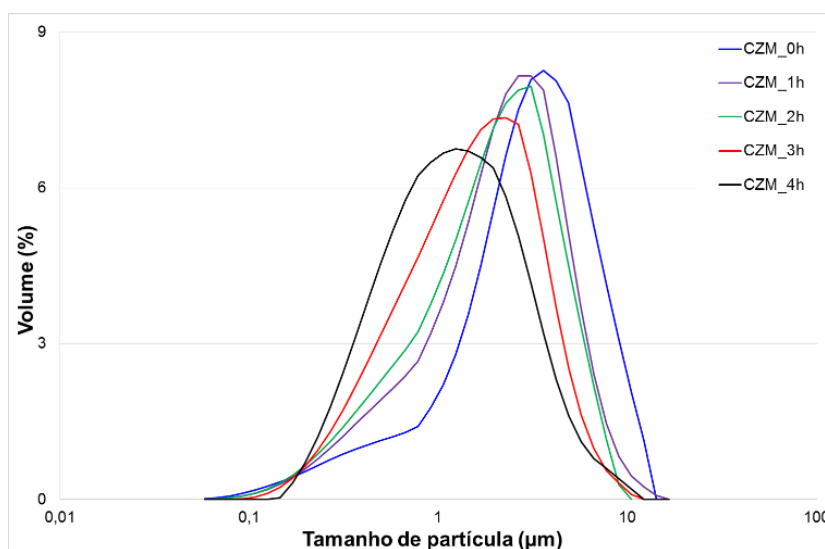


Figura 3.5: Evolução da distribuição diferencial do tamanho de partícula da mistura CZM ( $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ ) em função do tempo de moagem.

Após o processo de moagem a mistura foi seca na estufa (*carbolite*) a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Posteriormente, a mistura foi passada por um peneiro com malha de  $63\ \mu\text{m}$ , por forma a minimizar a presença de impurezas ou aglomerados.

### 3.2.3 Conformação dos materiais

De forma a obter os materiais e as necessárias amostras cilíndricas para a caracterização física, microestrutural e mecânica utilizou-se uma matriz em aço inoxidável com diâmetro médio de 13 mm. Assim, uma massa de aproximadamente 0,80 g foi prensada unidireccionalmente, em duplo efeito, com uma pressão de 20 MPa, durante 10 segundos. Para tal, usou-se a máquina de ensaios *Shimadzu AGS-X*, com célula de carga de 10 kN, usando os pratos de compressão para controlar o valor da pressão e o tempo de aplicação.

### 3.2.4 Dilatometria

Para a escolha dos parâmetros do ciclo de sinterização preparou-se uma pequena amostra cilíndrica do mesmo material (mistura CaZrO<sub>3</sub>-MgO) prensado nas mesmas condições com diâmetro de 5 mm e altura de 5 mm e realizou-se um ensaio de dilatometria (*Setsys Evolution, Setaram*) com aquecimento à taxa constante de 5 °C/min até à temperatura de 1500 °C. Na figura seguinte, Figura 3.6, apresenta-se a evolução da contração percentual ( $\frac{\Delta L}{L_0}$ ) e a função da 1ª derivada da contração em função da temperatura ( $\frac{dL}{dT}$ ). Observa-se que para a temperatura de 1300 °C a contração é máxima.

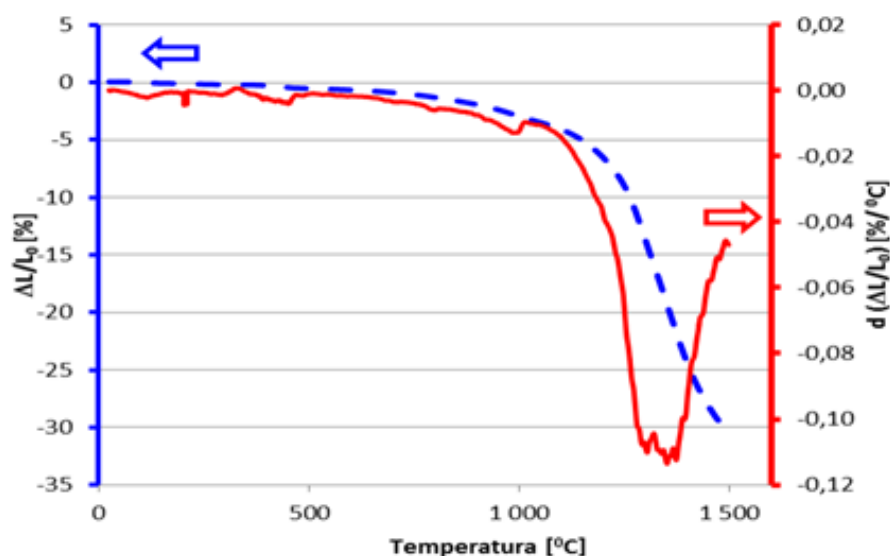


Figura 3.6: Evolução dilatométrica do material (mistura CaZrO<sub>3</sub>-MgO) até 1500°C.

### 3.2.5 Otimização dos parâmetros da sinterização

A sinterização consiste num processo termodinâmico em que um dado material adquire a resistência mecânica durante a presença de temperaturas elevadas, eliminando os espaços vazios entre as partículas, resultando assim em um corpo rígido e denso (Bogas, 2013), em resultado da difusão atômica, estabelecimento de ligações químicas (covalentes e/ou iônicas e a coalescência.).

Com base nos resultados do ensaio de dilatométrica e na experiência de trabalhos anteriores (Booth et al., 2016) optou-se por utilizar as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C e 1500°C durante 2 horas para obter diferentes materiais. A sinterização realizou-se numa atmosfera oxidante mufla *Termolab* de volume útil 200 x 200 x 300 mm<sup>3</sup> com controlador *Eurotherm*, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

### 3.2.6 Microestrutura

Após este processo as amostras foram impregnadas (montadas) em resina *Epofix* (*kit Epofix<sup>TM</sup> Cold-Setting Embedding Resin*) e polidas na máquina de polimento *Struers RotoPol-21*, através de uma sequência de lixas de 1000, 2000 e panos MD de grão 6 a 1 µm.

Para finalizar, antes de realizar a observação, as amostras foram revestidas a carbono (para melhorar a condutividade da superfície) e observadas em diferentes ampliações no microscópio eletrônico de varrimento (*Scanning Electron Microscope, SEM*) *Hitachi S-3400N* no modo *BSE 3D*. Esta técnica consiste em usar um feixe de elétrons que percorre transversalmente a superfície de uma determinada amostra em forma de varrimento.

Na Figura 3.7 apresentam-se as imagens obtidas para os materiais sinterizados a diferentes temperaturas. Da observação das microestruturas típicas com ampliação de 500x verifica-se que para a temperatura de 1300 °C o material é muito poroso e observam-se aglomerados mais escuros e mais claros que não têm uma fronteira bem delineada, isto é, apresentam espaços vazios em seu redor. Com o aumento da temperatura a porosidade diminui gradualmente e para a temperatura de 1450°C e 1500 °C já se obtém um material denso e “consistente” com aparente potencial para ser usado em funções estruturais.

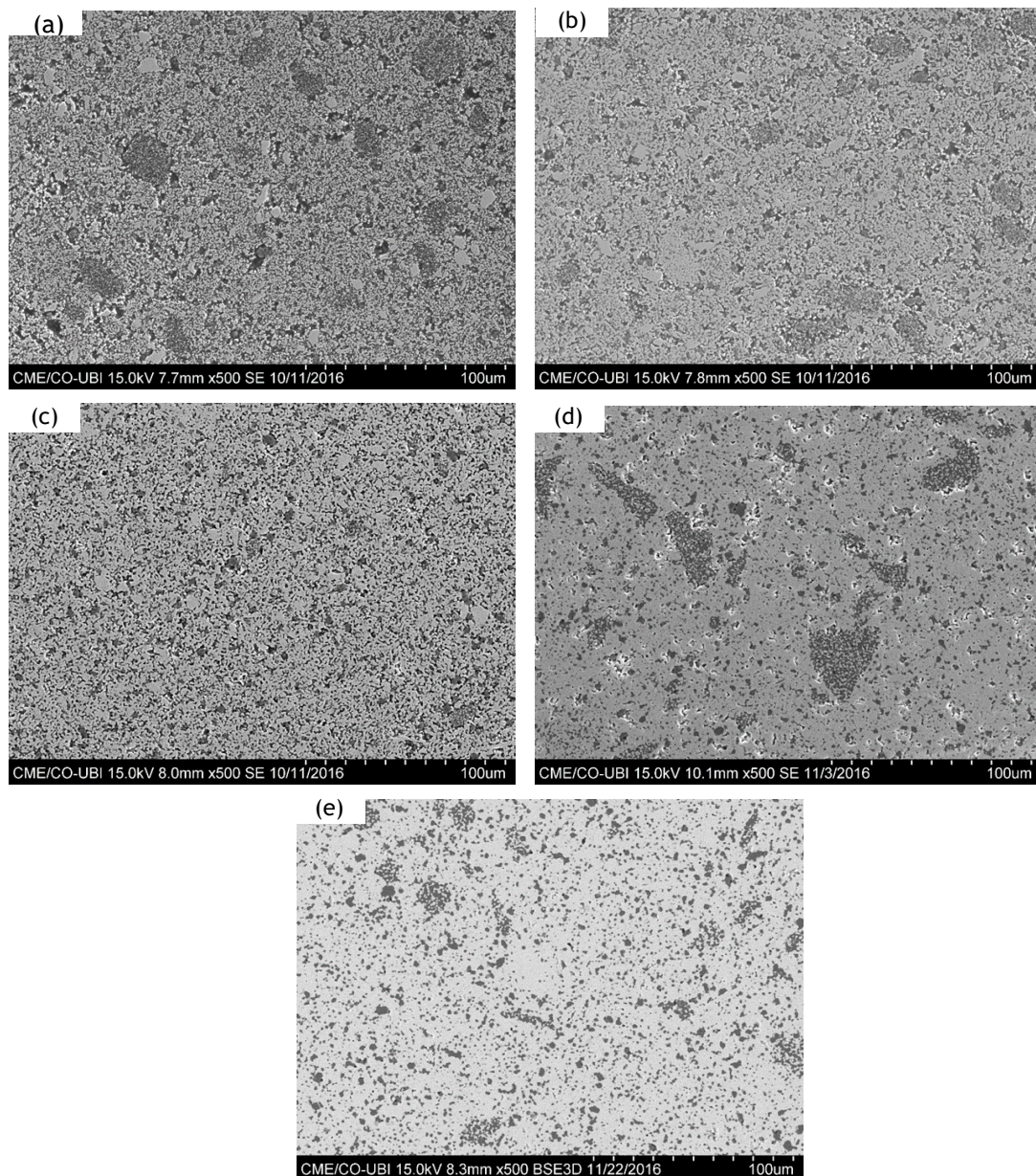


Figura 3.7: Microestruturas típicas dos materiais sinterizados a 1300°C (a), 1350°C (b), 1400°C (c), 1450°C (d), e 1500°C (e) durante 2 horas.

Como tal, para ser possível avaliar a estabilidade e a repetibilidade da microestrutura, para este trabalho propõe-se caracterizar (física, mecânica e microestruturalmente) os materiais cerâmicos multifásicos de composição semelhante (mistura equimolar  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ ), mas processados em três condições distintas:

- amostra A, sinterizada a 1450 °C durante 2 horas;
- amostra B, sinterizada a 1450 °C durante 3 horas;
- amostra C, sinterizada a 1500 °C durante 2 horas.

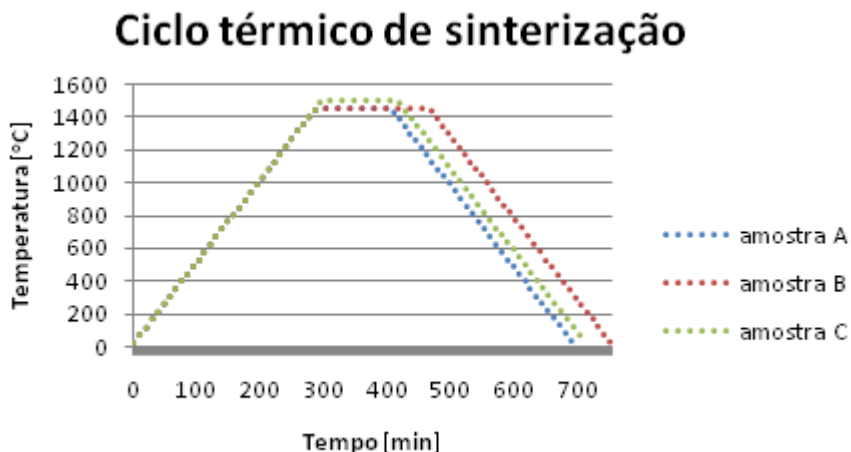


Figura 3. 8 Ciclo térmico para a sinterização dos três tipos de amostras.

Através da caracterização das amostras dos materiais com a mesma composição (A, B e C) dita anteriormente, pode analisar-se a influência de parâmetros como a temperatura e o tempo. Nomeadamente, permitirá que se observe a influência da temperatura na microestrutura e propriedades mecânicas (amostras A e C) e como o tempo de sinterização influenciará a microestrutura e propriedades mecânicas para a mesma composição (amostras A e B).

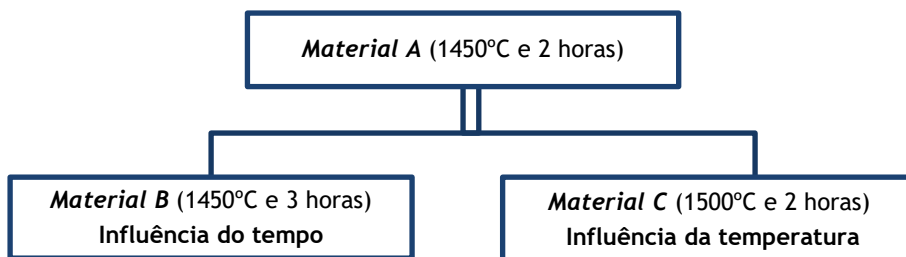


Figura 3. 9: Representação esquemática do estudo a realizar com os três materiais.

### 3.3 Métodos para análise dos materiais

#### 3.3.1 Composição

A composição química dos materiais foi determinada por análise da superfície das microestruturas típicas recorrendo à técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) através de um detetor de energia dispersiva (*energy dispersive x-ray spectroscopy, SEM/EDX*). Utilizou-se o microscópio eletrónico de varrimento Hitachi S-3400N com detetor *Brucker Quantax 400* e *software* de aquisição *Espirit*. Em cada imagem representativa da microestrutura típica fez-se a análise usando áreas (retângulos). Na Figura 3.10 apresentam-se exemplos de áreas usadas na análise da composição e os respetivos espectrogramas.

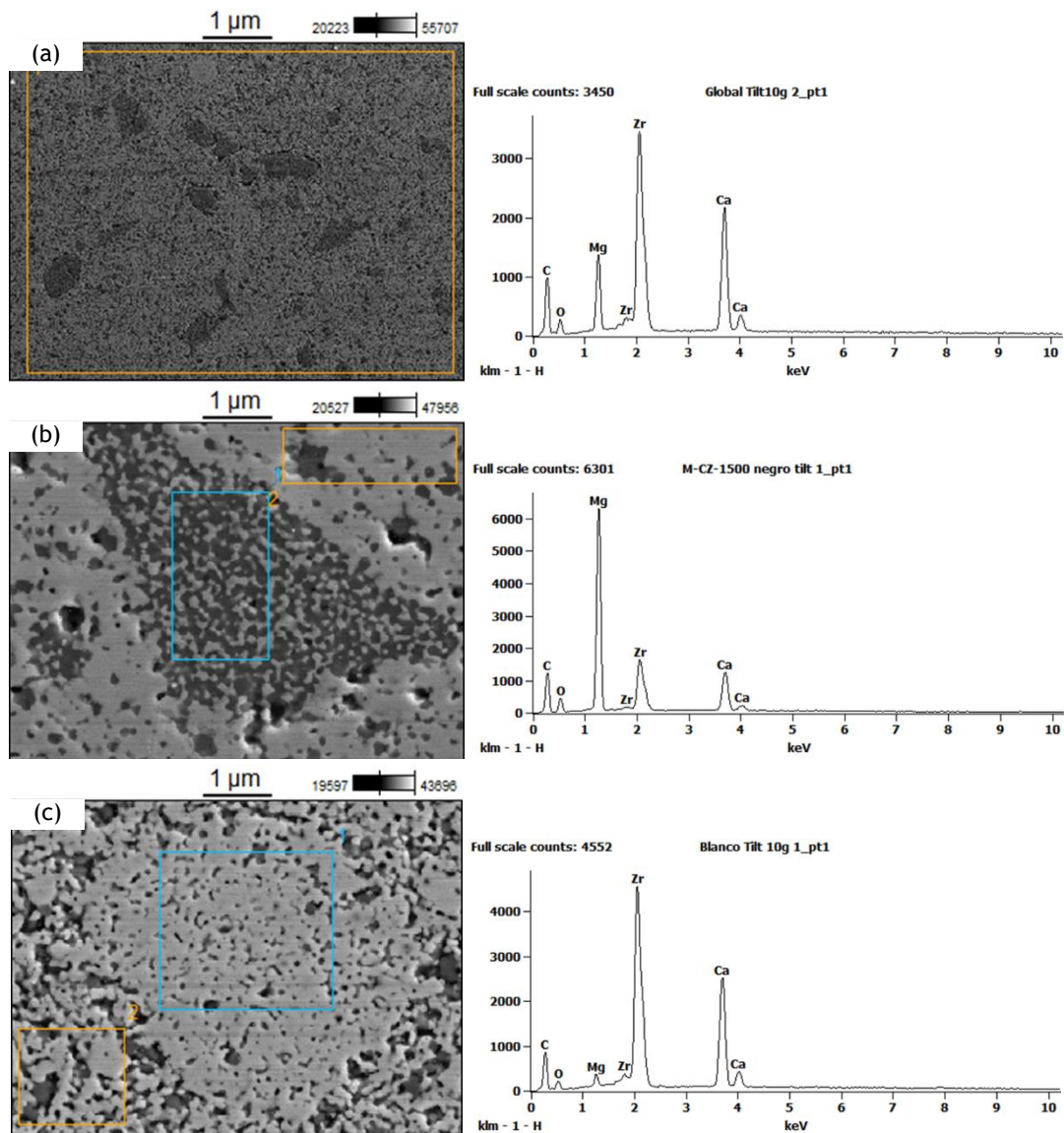


Figura 3.10: Imagens representativas da microestrutura usadas para a determinação da composição. Composição global (a), aglomerado negro (b), aglomerado branco (c) e os espectrogramas respetivos.

Observa-se que, como era de esperar, a composição global contém os elementos zircónio, magnésio, cálcio e oxigénio (o carbono foi usado no revestimento). No entanto, o aglomerado negro contém maior percentagem de magnésio e o aglomerado branco maior teor de zircónio e cálcio.

Com o intuito de caracterizar em detalhe a evolução da microestrutura com o tempo de sinterização, para a temperatura de 1450°C, fez-se a análise da microestrutura de como o material “chega” a esta temperatura, após tempo de sinterização de 0 horas, 1 horas e 2 horas. Além disso, as microestruturas das diferentes fases foram também observadas através de micrografias representativas com diferentes ampliações.

### 3.3.2 Propriedades físicas

Muitas propriedades mecânicas, elétricas, entre outras, dependem da composição química e microestrutural (tamanho e distribuição de poros e suas fronteiras) do material cerâmico e como tal é necessário estudar esses parâmetros para compreender essa influência nas diferentes amostras.

#### 3.3.2.1 Densidade real; porosidade e absorção e água

Existem parâmetros físicos que condicionam propriedades mecânicas, que por sua vez condicionarão o desempenho da cerâmica multifásica desenvolvida. De entre os parâmetros físicos, analisou-se a densidade de corpo (*bulk density*), porosidade aparente e absorção de água. Assim pretende verificar-se a influência da temperatura de sinterização e o tempo (1450°C - 2h, 1450°C - 3h e 1500°C - 2h) nestes parâmetros.

Propriedades, como a porosidade aparente, absorção de água, densidade aparente e a densidade de corpo, são determinadas através do procedimento descrito na norma ASTM C20. Para cada medida recolheu-se pelo menos 5 valores para cada tipo de material (A, B e C).

Para a massa a seco,  $M_D$ , as amostras foram colocadas na estufa durante 24 horas. De seguida pesaram-se os diferentes corpos de prova na balança *Oertling* ( $P_{max} = 200g$ , resolução de 0,0001g). A massa saturada,  $M_s$ , foi determinada depois de as amostras estarem imersas 24 horas em água. A determinação da massa imersa,  $M_w$ , foi efetuada com a amostra dentro (imersa) de água.

Através da equação (1) calculou-se o volume exterior, com a equação (2) determinou-se a porosidade aparente, sendo esta relação percentual entre o volume de poros abertos e o volume exterior. A equação (3) representa a absorção de água e por fim a equação (4) corresponde a densidade aparente.

$$V [mm^3] = M_w - M_s \quad (M_w \text{ e } M_s \text{ em gramas}) \quad (1)$$

$$P [\%] = \left[ \frac{(M_w - M_D)}{V} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$A [\%] = \left[ \frac{(M_w - M_D)}{M_D} \right] \times 100 \quad (3)$$

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

### 3.3.3 Comportamento mecânico

Para proceder a análise do comportamento mecânico nos diferentes materiais formados pelas três condições de sinterização, recorreu-se a três técnicas amplamente utilizadas na caracterização de cerâmicas densas: compressão diametral, dureza de *Vickers* e tenacidade à fratura.

#### 3.3.3.1 Compressão diametral

O ensaio de compressão diametral permite determinar a resistência mecânica do material. Para este estudo foi utilizada a máquina de ensaios mecânicos *Shimadzu AGS-X*, com célula de carga de 10 kN, cumprindo o procedimento descrito nas referências (Jonsén et al., 2007) e a norma DNIT 001/2009- PRO. Para a análise de resultados recorreu-se à distribuição de *Weibull* (Zhu et al., 2014; Weibull, 1951)

O ensaio de tração indireta por compressão diametral, também conhecido como “Ensaio Brasileiro”, foi desenvolvido para determinar a resistência à tração de materiais frágeis, como é o caso das cerâmicas. Os métodos experimentais mais usuais na determinação de propriedades mecânicas em materiais frágeis são os de flexão, devido à sua facilidade e rapidez de execução. No entanto, esses testes servem somente para a determinação da densidade de defeitos existentes na superfície. Embora de grande utilidade para os materiais que “trabalhem” em flexão, têm pouca utilidade para o estudo das propriedades de materiais que suportem tensões máximas em outras regiões internas do corpo.

O ensaio de compressão diametral consiste na compressão de um cilindro ou disco entre duas placas planas que conduz a indução de tensões de tração e compressão, dependendo da posição e direção de observação da amostra. Através da Figura 3.11 é possível visualizar o comportamento final válido de uma amostra, realizando o “Ensaio Brasileiro”, sendo visível uma linha contínua e direita ao longo do diâmetro. A fenda ocorrerá na tensão máxima, por meio do diâmetro carregado, conforme representado na Figura 3.12. As tensões de compressão máximas ocorrem na superfície da amostra, imediatamente abaixo do ponto de aplicação da força. As fraturas devido a tensões de compressão são, portanto, esperadas na superfície de contacto, como fenda localizada. Se esta fenda não for ampliada, a área de contacto aumentará, tal como a fratura que ocorrerá por tensões de tração ou de corte no plano médio horizontal. A falha devido às tensões de corte, frequentemente conduz a uma superfície de fratura com um padrão de fratura irregular. A falha por tração pode ser identificada como uma fratura ao longo do diâmetro carregado, deixando duas metades de cilindro com dimensões semelhantes (Carrodegua et al., 2006) Para que o ensaio seja válido foi necessário garantir que a razão entre a espessura e o diâmetro do cilindro para cada corpo de prova fosse de pelo menos 0,25 (Jonsén et al., 2007).

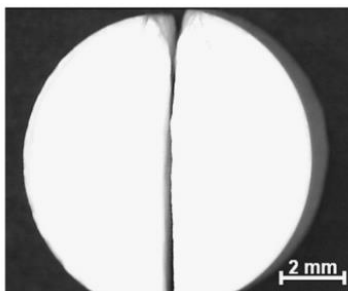


Figura 3.11: Aspecto de uma amostra válida depois de realizar o teste de compressão, sendo visível uma linha contínua e direita ao longo do plano do diâmetro (García-Páez et al., 2014).

Uma distribuição de carga correta é importante para o teste de compressão diametral permitir a fratura por tração e assim ser válido. Se a área de contacto entre a amostra e os pratos de prensa é pequena, ocorrerá a concentração da carga, conduzindo a tensões de corte e de compressão máximas e promovendo a falha por tensões de corte. Por outro lado, uma grande área de contacto afeta a tensão de tração no centro do disco. Para materiais que tendem a romper devido as tensões corte, pode proporcionar-se uma distribuição de carga adequada através da introdução de um “filme” estreito de um material macio entre a amostra e os pratos da prensa, visível na figura 3.12.

A tensão de tração no plano de carregamento é obtida pela equação (5):

$$\sigma_T = \frac{2P}{\pi D t} \quad (5)$$

Onde  $\sigma_T$  é a tensão de tração (MPa),  $P$  (N) é a carga ou força aplicada,  $D$  (m) é o diâmetro do cilindro e  $t$  (m) é a espessura do cilindro de teste.

As superfícies de fratura das duas metades, resultantes dos ensaios de compressão diametral validados, foram revestidas com ouro e observados no microscópio eletrónico (SEM) através do modo BSE 3D. As secções foram observadas na região central, onde a tensão de tração é máxima, por forma a localizar eventuais fendas ou poros responsáveis pelo início do dano. Fez-se uma imagem de baixa ampliação para observar toda a superfície de fratura de modo a verificar o seu grau de tortuosidade. Posteriormente, com ampliações mais elevadas observou-se a eventual alteração de plano de fratura e em maior detalhe a existência de fendas ou fissuras nas fronteiras de grão e o modo dominante de fratura granular.

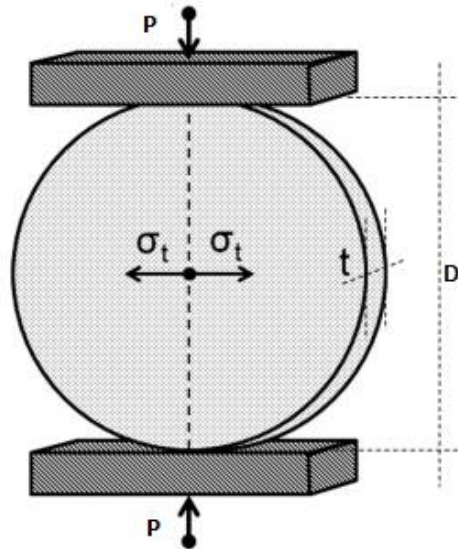


Figura 3.12: Esquema do teste de compressão diametral, baseado em (García-Páez-et al., 2014).

### 3.3.3.2 Tratamento estatístico dos resultados por distribuição de *Weibull*

Os materiais cerâmicos podem apresentar uma série de defeitos que podem atuar como elementos concentrados de tensões e que determinam os pontos onde se inicia a fratura do material. Numa cerâmica a resistência mecânica está muito dependente da microestrutura e, principalmente, da distribuição e tamanho dos defeitos. Como esta distribuição é quase sempre aleatória, a resistência avaliada experimentalmente apresenta uma grande dispersão. Para obter a resistência mecânica, muitas vezes é insuficiente considerar o valor médio, é aconselhável levar em consideração a dispersão dos resultados.

Neste trabalho, tendo em consideração, por um lado, a tipologia da microestrutura e da sua dependência da porosidade (macroscópica com a sua grandeza e microscópica através da forma e concentração de tensões) em função das condições de sinterização e, por outro lado, a validade do ensaio de compressão diametral (com fratura em tração), considerou-se de particular interesse analisar os resultados do ensaio de compressão diametral através de uma ferramenta estatística que permita avaliar a qualidade dos próprios ensaios (Zhu et al., 2014; García-Páez et al., 2014; Booth et al., 2016)

*Weibull* propôs uma função empírica de distribuição de probabilidade de falhas e obteve a expressão para a probabilidade de fratura acumulada (Weibull, 1951), expressa pela equação (6).

$$F = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (6)$$

Onde  $F$  é a probabilidade de fratura,  $\sigma$  é a tensão de rutura,  $\sigma_0$  é a constante de normalização (correspondente à tensão cuja probabilidade de falha é  $\approx 63\%$ ) e  $m$  o módulo ou parâmetro de *Weibull*. O coeficiente  $m$  é adimensional e fornece uma avaliação da homogeneidade do material e, conseqüentemente, da dispersão de seus valores de resistência e sua confiabilidade. Quanto menor esta constante, mais próxima da unidade estará e probabilidade  $F$ , tornando o material suscetível a falhas em uma vasta gama de valores de tensões. Assim, quanto maior o  $m$ , maior é a confiabilidade da cerâmica, pois a dispersão das tensões de rutura medidas é menor (Zhu et al., 2014). A Figura 3.13 mostra o comportamento esperado da curva de distribuição de probabilidade acumulada de *Weibull*, onde a função teórica de probabilidade de acumulada “segue” os dados experimentais com erros por defeito e por excesso.

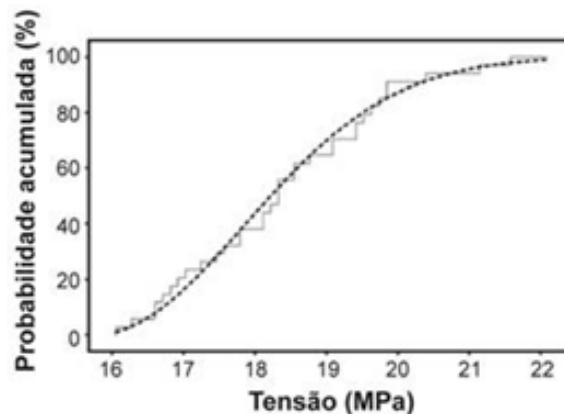


Figura 3.13: Evolução típica da função acumulada de *Weibull* baseado em (Fonseca et al., 2015).

### 3.3.3.3 Dureza

A dureza é uma das medidas mais utilizadas, nos diferentes tipos de materiais, em razão à facilidade e rapidez com que a medida pode ser realizada. Numa análise microestrutural há preferência para a utilização de um tipo de escala de microdureza em detrimento das escalas macro de dureza. Uma das principais razões que contribuem para tal é que as escalas de microdureza cobrem toda a faixa de dureza dos materiais permitindo, inclusive, medir a dureza da micro região de interesse.

O ensaio de dureza mede a resistência à penetração da superfície de um material por um corpo duro (indentador). A dureza, dependendo do contexto, pode representar resistência ao risco ou à indentação e é uma medida qualitativa da resistência do material (resistência em riscar a superfície de um material). Normalmente, uma elevada dureza está associada a uma boa resistência à deformação plástica e à ruína (falha) sobre uma carga de compressão, e a uma boa resistência ao desgaste (Soares, 2007).

Existem diferentes testes de dureza, mas tendo em conta o material com que estamos a trabalhar e devido às suas vantagens como a facilidade de preparação e realização do ensaio, utilizou-se o método de *Vickers*. Para tal usou-se o microdurómetro *Mitutoyo AVK-C2*, com aplicação de uma força de 5 kgf durante 15 segundos. Este método foi realizado cumprindo a norma ASTM C 1327-03 e as sugestões de outros trabalhos (Sergejev et al., 2006) e (Anstis et al., 1981). As amostras foram previamente polidas de acordo com o procedimento descrito anteriormente na secção 3.2.6.

Para cada tipo de amostra são realizados pelo menos 15 indentações para garantir a ocorrência do máximo de indentações válidas para obtenção de resultados. Essas indentações consideradas válidas estão presentes na Figura 3.14 (a). Contudo, na Figura 3.14 (b), são visíveis alguns dos casos não aceitáveis de indentações. Por exemplo, se houver uma quebra excessiva das pontas da indentação no material cerâmico proposto e/ou assimetria dos lados, a marca deve ser rejeitada para medição. Outro caso se a indentação “cair” num poro, o resultado também deve ser rejeitado.

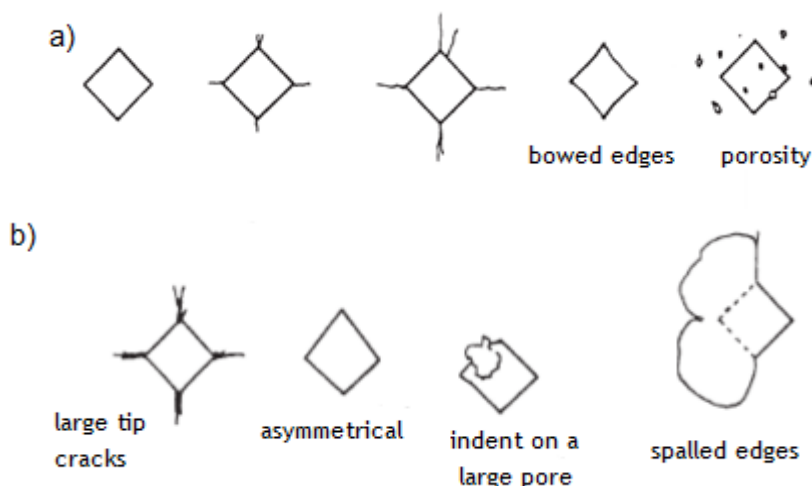


Figura 3.14: Exemplos de indentações válidas (a) e não válidas (b, baseadas na norma ASTM C 1327-03.

Usando as medidas realizadas diretamente no equipamento obtém-se o valor da dureza, no entanto, a relação entre as dimensões da marca impressa durante a indentação e a dureza *Vickers* é dada pela equação (7).

$$H_v = 1,8544 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (7)$$

Onde  $H_v$  (GPa) consiste na dureza de *Vickers*,  $P$  (N) a força aplicada e  $d$  (mm) a média entre as duas diagonais de cada indentação.

Os resultados para a dureza foram a média de pelo menos seis resultados válidos de cada tipo de amostra (A, B e C). Em seguida, esses valores foram confirmados através das medidas realizadas no microscópio eletrónico de varrimento (*Scanning Eletron Microscope*, SEM) *Hitachi S-3400N* no modo *BSE 3D*.

### 3.3.3.4 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é o fator de intensidade de tensões máximo admissível no estado plano de deformações em uma estrutura com fissuras submetida exclusivamente ao modo de carregamento. Este parâmetro, obtido experimentalmente, expressa a resistência à propagação de fendas e varia com o tipo de material, taxa de carregamento e temperatura.

Existem vários métodos para a determinação da tenacidade à fratura para os materiais cerâmicos, como por exemplo, flexão em 3 pontos com entalhe único em “V”, ou fadiga por flexão com indentação. Porém, estes métodos requerem uma preparação dos corpos de prova com dimensões consideráveis e controlo especial durante a realização de ensaio (abertura de fenda controlada) que devido à elevada fragilidade dos materiais envolve alguma complexidade. Assim, optou-se pela medida de comprimento das fendas a partir do método de indentação *Vickers*.

Este procedimento é popular em materiais cerâmicos densos devido à sua relativa simplicidade e baixo custo. No entanto, requer cuidados a ter em conta, como a qualidade das superfícies, que devem ser planas, paralelas e previamente polidas, com grande qualidade (sem riscos, baixa rugosidade e com poucos poros), para que a fenda radial/mediana possa propagar-se de forma livre.

De forma a garantir a qualidade das medidas, a caracterização das fendas (dimensões, propagação, pontos de início e de paragem), foi realizada através do microscópio eletrónico de varrimento *Hitachi S-3400N*, depois de revestidas com ouro. Posteriormente, as diagonais das indentações (impressões residuais) e as fissuras foram medidas. Na figura seguinte apresenta-se um exemplo de uma marca residual obtida pela indentação *Vickers* de uma força de 5 kgf durante 15 segundos. Observa-se a marca com uma geometria prismática (a vermelho) e a propagação de fendas radiais a partir dos vértices (exemplificada com a fenda do vértice direito dentro do retângulo azul).

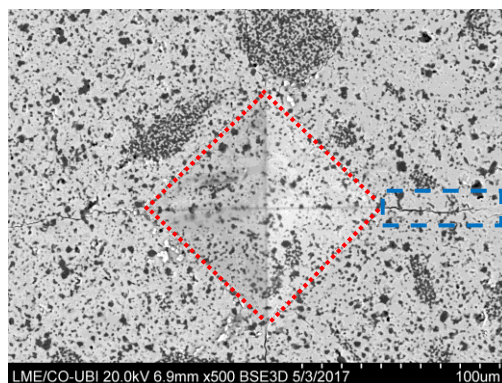


Figura 3.15: Micrografia de uma marca residual, por indentação *Vickers*, num material de  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ , amostra C (1500°C - 2 horas). Observa-se a deformação plástica e a propagação das fendas a partir dos vértices.

Para o cálculo da tenacidade à fratura recorreu-se à equação (8) (Antis et al., 1981), referentes ao sistema da fenda radial:

$$K_c = 0,016 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c_m^{3/2}} \right) \quad (8)$$

Onde  $K_c$  refere-se à tenacidade à fratura em unidades de (MPa.mm<sup>1/2</sup>),  $E$  ao módulo de elasticidade do material em (MPa),  $H_v$  é a valor da dureza (equação 7),  $P$  a força do indentador em (N) e  $c_m$  é a média do comprimento das fendas em (mm).

A análise de resistência está baseada na teoria clássica de *Griffith* (Soares, 2007) da fratura frágil:

(1) materiais frágeis contêm falhas que agem como centros de iniciação para o crescimento de fendas;

(2) a propagação das fendas prossegue de acordo com o balanço de forças do “movimento” (referente à energia mecânica provocada/forçada) e forças resistentes (associado com a criação de ares superficiais das fendas).

As fendas podem ser formadas durante a ação do indentador sob o carregamento  $P$ , quando a carga atingir um valor crítico. Também, podem ser formadas no momento do descarregamento, devido ao campo de tensões residuais ao redor da impressão superficial que surge por causa do campo de deformação plástica o qual ocorre durante a compressão do indentador.

A escolha específica da geometria piramidal *Vickers* mantém similaridade geométrica na zona de deformação, mesmo após a ocorrência das fendas, com a condição do material indentado estar homogêneo à escala de impressão. Importante referir que na realidade há algumas variantes sobre este padrão de geometria idealizado, por exemplo, as fendas radiais rasas (fendas de *Palmqvist*) podem crescer para fora dos cantos da impressão sem se propagar inteiramente para baixo, ou as fendas laterais, podem iniciar e crescer em direção a superfície da amostra enquanto o indentador esta a ser carregado. Em amostras carregadas severamente elas voltam para cima para cruzar a superfície, “*pull out*” causando o rompimento da superfície por “*lascamento*”. Na Figura 3.16 apresenta-se, de forma esquemática, os modelos de propagação de fendas descritos.

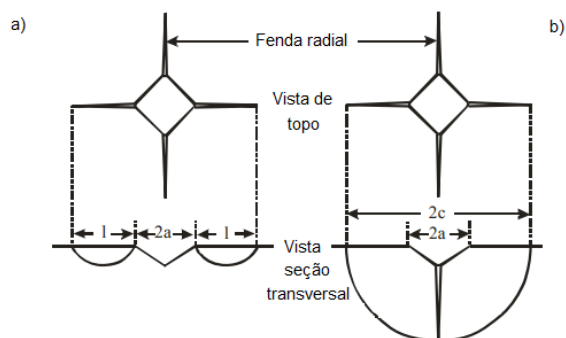


Figura 3.16: Representação esquemática da geometria das fendas obtidas por indentação *Vickers*. a) Fendas radiais b) Fendas de *Palmqvist*, baseado da norma ASTM C 1327-03.

Implícito na análise é a suposição que os padrões de trinca (fenda) permaneçam geometricamente bem comportados o tempo todo. Na cerâmica real vários fatores contribuem contra essa suposição. Uma preposição deste método é que o material em baixo do indentador deforma facilmente a volume constante. Porém, nem todos os sólidos se comportam deste modo: para materiais com valores baixos de “H/E” o material tende a encruar em redor do indentador (caso dos metais macios); em sólidos com estrutura de rede relativamente aberta, o material tende a densificar (vidros de silicato). Nestes casos as formas das fendas como também do tamanho podem ser afetadas significativamente.

Contudo, dadas as características do nosso material, estas possíveis desvantagens não parecem ter uma influência relevante sobre a modificação da configuração do meio círculo que forma a base do nosso modelo, sendo ainda assim, possível de validar em função dos comprimentos similares de todos os comprimentos de fendas.

## Capítulo 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados, obtidos através dos diferentes testes descritos no capítulo anterior. Por forma a facilitar a comparabilidade de resultados entre os três materiais (A:  $1450^\circ\text{C}$  - 2h, B:  $1450^\circ\text{C}$  - 3h, C:  $1500^\circ\text{C}$  - 2h) foi privilegiada a sua apresentação na forma de figuras e tabelas. Na segunda parte deste capítulo os resultados são discutidos de modo a compreender os diferentes comportamentos dos materiais, comparados com outros materiais da literatura e averiguar a sua viabilidade para cerâmica estrutural de grande responsabilidade, em particular a sua aplicabilidade em *TBCs*.

### 4.1 Granulometria dos materiais

Com o procedimento de moagem, naturalmente, as partículas vão diminuindo de tamanho. A partir dos resultados da figura 3.5, determinou-se o  $d_{50}$  e  $d_{90}$  da mistura. Assim, os resultados da evolução da distribuição granulométrica da mistura  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$  em função do tempo de moagem, obtidos por difração laser no *coulter LS 200* são apresentados na Figura 4.1, em função do  $d_{50}$  e  $d_{90}$ . Para facilitar a análise faz-se um resumo dos tamanhos de partícula mais relevantes na Tabela 4.1.

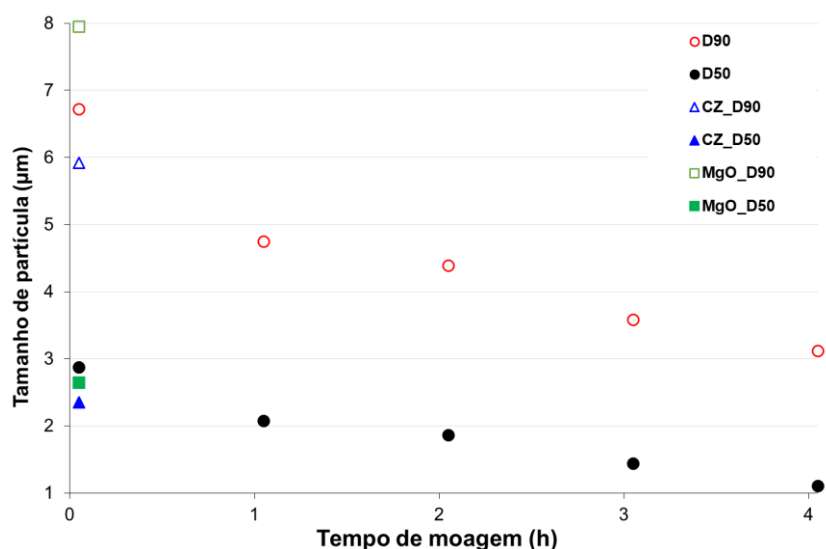


Figura 4.1: Evolução do  $d_{50}$  e  $d_{90}$  da mistura CZM ( $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ ) em função do tempo (0h, 1h, 2h, 3h e 4h) de moagem.

Tabela 4.1: Valores do d<sub>50</sub> e d<sub>90</sub> das matérias-primas e da mistura ao longo do tempo de moagem (0, 1 e 4 horas).

Material	Tempo de moagem [h]	d <sub>50</sub> [μm]		d <sub>90</sub> [μm]	
CaZrO <sub>3</sub>	0	2,35		5,92	
MgO		2,65		7,95	
CaZrO <sub>3</sub> -MgO (CZM)		2,87		6,72	
	1	2,07	(-28%) <sup>a</sup>	4,75	(-29%) <sup>a</sup>
	2	1,86	(-10%) <sup>a</sup>	4,39	(-35%) <sup>a</sup>
	3	1,44	(-23%) <sup>a</sup>	3,58	(-19%) <sup>a</sup>
	4	1,10	(-23%) <sup>a</sup>	3,12	(-13%) <sup>a</sup>

Nota: <sup>a</sup> redução percentual em função do tamanho imediatamente anterior.

Analisando a Figura 4.1, como seria de esperar, observa-se que com o aumento do tempo de moagem, o tamanho da partícula da mistura CZM diminui. Esta diminuição do tamanho das partículas permite obter uma mistura de CaZrO<sub>3</sub>:MgO com tamanho mais uniforme e regular e com maior reatividade. Ou seja, ao trabalhar com uma mistura com um pó mais fino (< 4 μm), é possível obter da sua sinterização corpos de prova mais homogêneos e garantir resultados mais confiáveis (com menos defeitos microestruturais).

Comparando os dados iniciais (0 horas) do “d<sub>50</sub>” das matérias-primas é semelhante (~2,5 μm). Por outro lado, o “d<sub>90</sub>” apresenta uma pequena diferença sendo superior o tamanho de partícula para o óxido de magnésio em ~2 μm. Durante as 4 horas de moagem da mistura observa-se uma sucessiva redução do tamanho de partícula, em relação ao d<sub>50</sub>, há uma redução do tamanho de partícula de 1,77 μm, o que corresponde a uma diminuição total de ~62%. Para o d<sub>90</sub> obteve-se uma redução de partícula de ~54%, que corresponde a 3,12 μm. Para não correr o risco de se formarem aglomerados optou-se por não continuar o processo de moagem.

O tamanho médio do grão obtido é relativamente semelhante ao utilizado em outros trabalhos. Por exemplo, o valor médio do tamanho do grão na literatura para cerâmicas avançadas são da mesma ordem de grandeza como é o caso de (Soares, 2007), que utiliza partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tamanho de ~3 μm e para La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> com 8 μm (Liu et al., 2016).

## 4.2 Composição química dos materiais

Da análise da Tabela 3.1 e Tabela 3.2, referentes à composição química fornecidas pelo fabricante, observa-se que a presença de impurezas é reduzida (total inferior a 1%). Acresce que de entre as impurezas do zirconato de cálcio, as que estão em maior percentagem são o óxido de magnésio e o óxido de silício. O teor de 0,29% de MgO é bastante interessante, pois coincide com a composição do outro constituinte utilizado na mistura,

tornando-o também um ingrediente adicionável à composição da mistura. Já a presença de 0,23% de SiO<sub>2</sub> pode introduzir algumas preocupações, pois poderá dar origem a fases vítreas a temperaturas relativamente baixas, fruto da sua reação com o CaO (formando silicatos de cálcio como a *larnite*: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) ou da reação com o CaO e MgO dando origem a *merwinite*: Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e/ou *monticellite*: MgCaSiO<sub>4</sub>. Estas fases secundárias podem ser responsáveis por um aumento da porosidade durante a sinterização dos materiais, reduzindo a resistência estrutural dos materiais.

Da composição do óxido de magnésio (*dead burned*) tem-se que a principal impureza é CaO com um teor de 0,8%. Desta forma também este composto é um dos constituintes da mistura. Assim, os principais constituintes estimados, numa análise em óxidos, da mistura equimolar 1:1 de CaZrO<sub>3</sub> e MgO são o CaO (~26 wt.%), ZrO<sub>2</sub> (~56 wt.%) e o MgO (~18 wt.%).

Através do procedimento descrito na secção 3.2 (microestrutura) efetuou-se uma análise da composição microestrutural por óxidos e obteve-se a composição na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Composição dos três materiais após sinterização (análise EDX).

	Global	Aglomerados negros	Aglomerados brancos
<b>Material A (1450°C, 2 horas)</b>			
MgO	18,7 ± 0,6	59,8	3,8
CaO	25,2 ± 0,4	11,2	31,1
ZrO <sub>2</sub>	56,1 ± 0,2	29,0	65,2
<b>Material B (1450°C, 3 horas)</b>			
MgO	17,7 ± 0,3	45,4 ± 6,7	3,2 ± 1,0
CaO	25,7 ± 0,6	16,7 ± 2,7	30,7 ± 0,2
ZrO <sub>2</sub>	56,6 ± 0,9	37,9 ± 4,0	66,1 ± 1,1
<b>Material C (1500°C, 2 horas)</b>			
MgO	16,4 ± 0,1	49,1 ± 21,2	1,1 ± 0,7
CaO	24,0 ± 0,3	14,7 ± 7,0	31,5 ± 0,8
ZrO <sub>2</sub>	57,8 ± 0,4	36,2 ± 14,2	67,4 ± 0,1

Da análise da microestrutura na Figura 4.2 e do sumário da Tabela 4.2 verifica-se que os aglomerados negros consistem maioritariamente em MgO, enquanto os aglomerados brancos são maioritariamente constituídos por ZrO<sub>2</sub>. A composição global é muito semelhante à composição teórica estimada. O processamento a 1500°C, 2 horas (material C) origina o aparecimento de aglomerados negros (tamanho até 40 - 50 µm) com grande frequência na composição. Isto é, uns aglomerados permanecem negros, devido ao elevado teor de MgO (~78 wt.%), mas outros apresentam grande difusão e o teor de MgO reduz-se consideravelmente ficando com valores semelhantes aos da composição global (~18 wt.%).

Observa-se ainda que a sinterização a  $1500^\circ\text{C}$  diminui significativamente o número de aglomerados brancos.

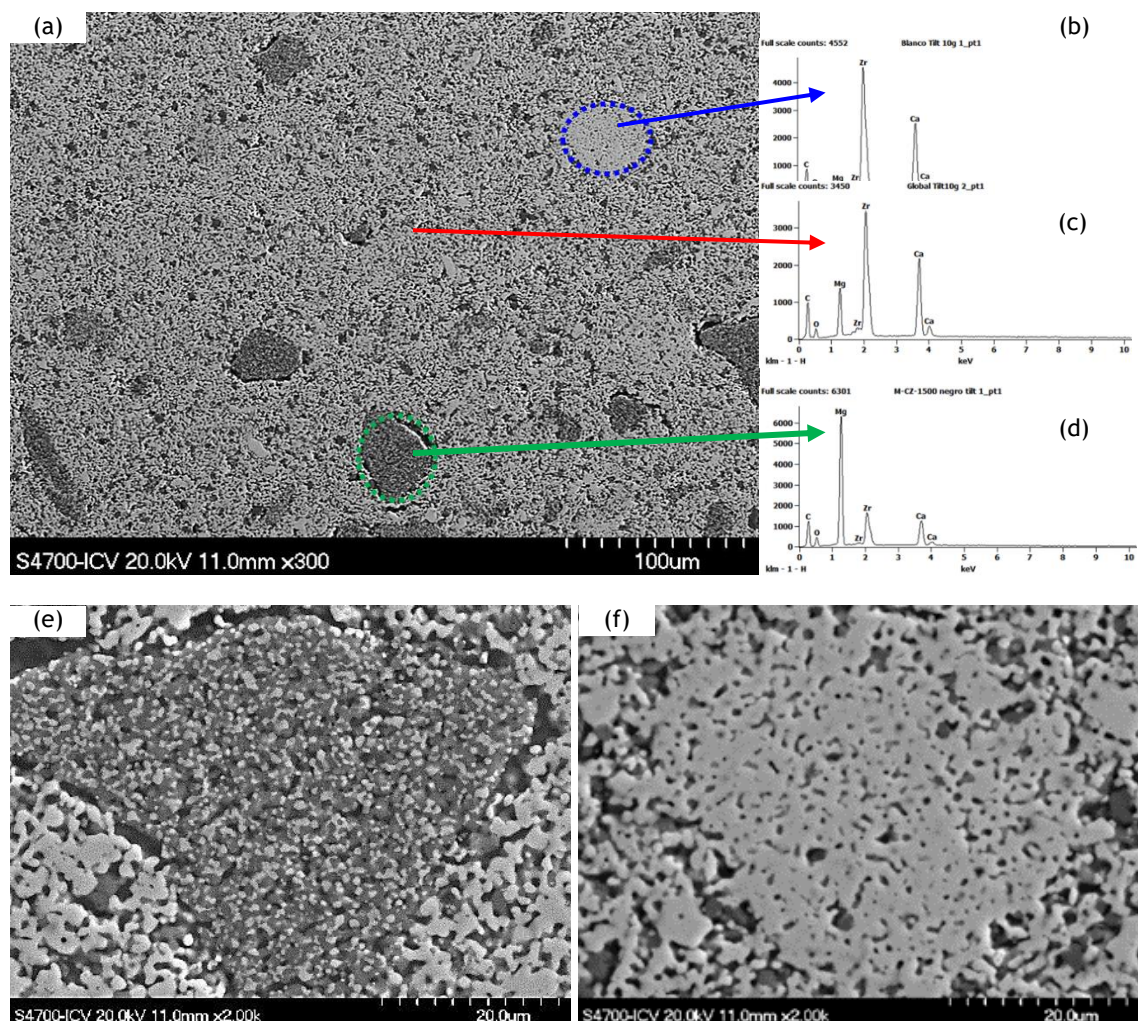


Figura 4.2: Microestrutura típica do material sinterizado a  $1450^\circ\text{C}$  durante 2 horas. a) Microestrutura típica global. b) Espectrograma para o aglomerado branco, rico em Zr e Ca. c) Espectrograma para a composição global. d) Espectrograma para o aglomerado negro, rico em Mg. e) Detalhe do aglomerado negro. f) Detalhe do aglomerado branco.

### 4.3 Análise da microestrutura

As temperaturas escolhidas para a sinterização dos materiais permitem obter microestruturas com elevada densidade (Figura 3.7). Com o aumento da temperatura ( $T=1450^\circ\text{C}$ ), mas também o tempo de sinterização influencia a porosidade. Isto é, dá-se o “fecho” da porosidade em redor dos aglomerados. Assim, nas Figuras 4.3 e 4.4 apresenta-se a evolução da microestrutura com o tempo do patamar de sinterização a  $1450^\circ\text{C}$ . Desta forma, observa-se a influência da microestrutura de como o material “chega” a esta temperatura

(tempo de patamar de sinterização de 0 horas) e após um tempo de sinterização de 1, 2 e 3 horas.

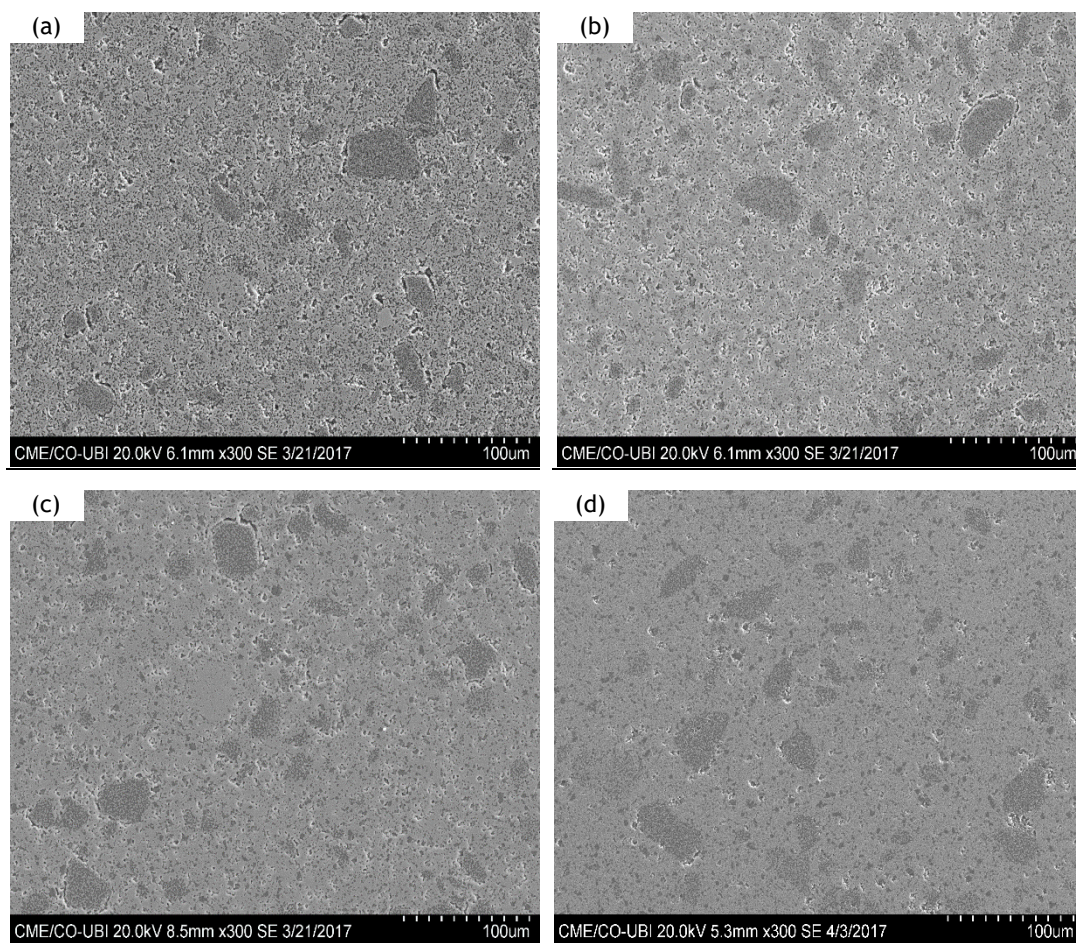


Figura 4.3: Evolução da microestrutura com diferentes tempos de sinterização a 1450 °C (0 horas - (a), 1 hora - (b); 2 horas - (c); 3 horas - (d)); micrografias com ampliação de 300x.

Observa-se uma microestrutura “dual - phase” constituída por aglomerados ricos em MgO e aglomerados brancos com elevado teor  $\text{ZrO}_2$  dispersos numa matriz de  $\text{CaO-ZrO}_2\text{-MgO}$ . Os aglomerados negros e brancos parecem ser consequência do processo de moagem e tem dimensões semelhantes (40 - 50  $\mu\text{m}$ ). Os grãos constituintes dos aglomerados tem dimensões muito pequenas ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) e com o aumento do tempo de sinterização não se observa a coalescência desses grãos. Os aglomerados negros apresentam porosidade em seu redor, mas nos aglomerados brancos não é visível o mesmo grau de porosidade. A porosidade na fronteira dos aglomerados negros deve-se a uma sinterização diferencial. Como os aglomerados são constituídos por partículas muito finas e consequentemente mais reativas, estas sinterizam a temperatura mais baixa do que a matriz contraindo e formando em seu redor uma porosidade aberta. Posteriormente, com a sinterização da matriz essa porosidade é gradualmente fechada. Com o aumento do tempo de sinterização muitos dos aglomerados

brancos deixam de ser perceptíveis (Figura 4.3d e Figura 4.5a) sinal da existência de difusão com a matriz.

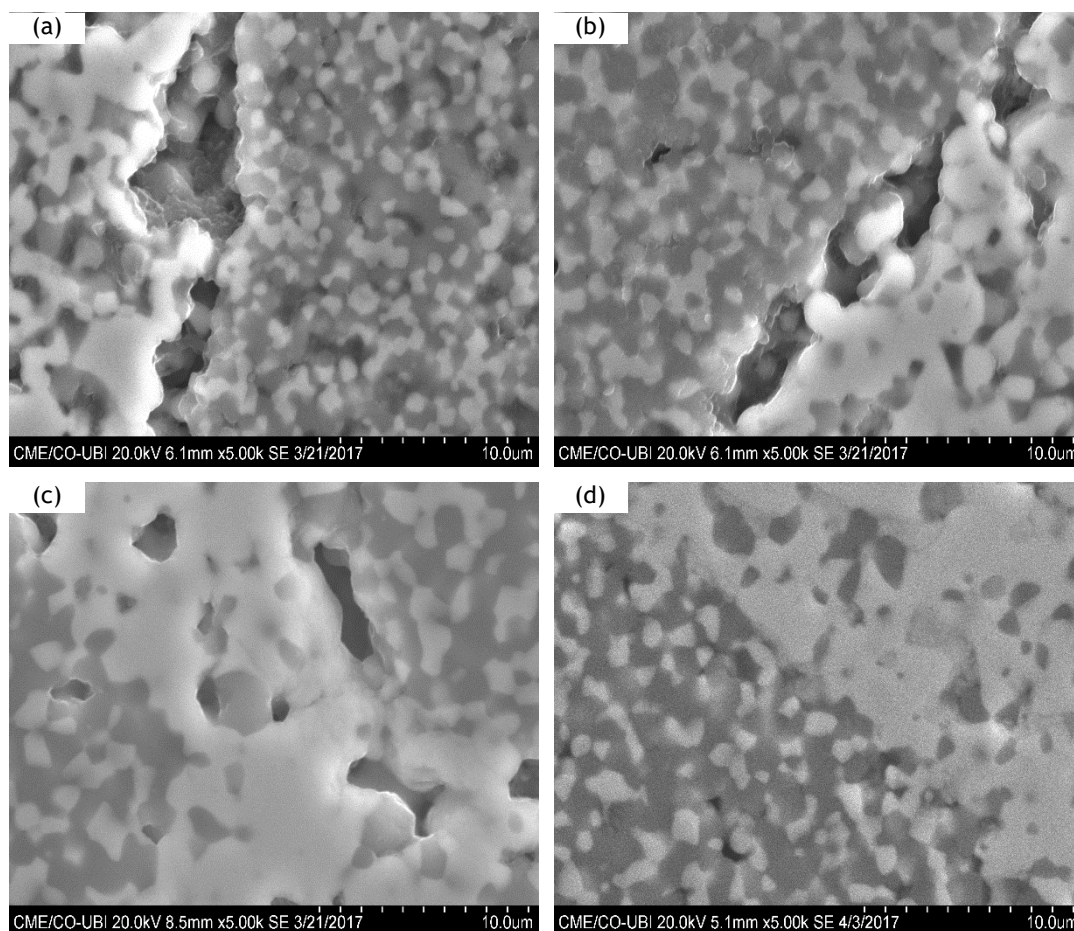


Figura 4.4: Evolução da microestrutura com diferentes tempos de sinterização a  $1450^\circ\text{C}$  (0 horas - (a), 1 hora - (b); 2 horas - (c); 3 horas - (d)), ampliação de 5000x.

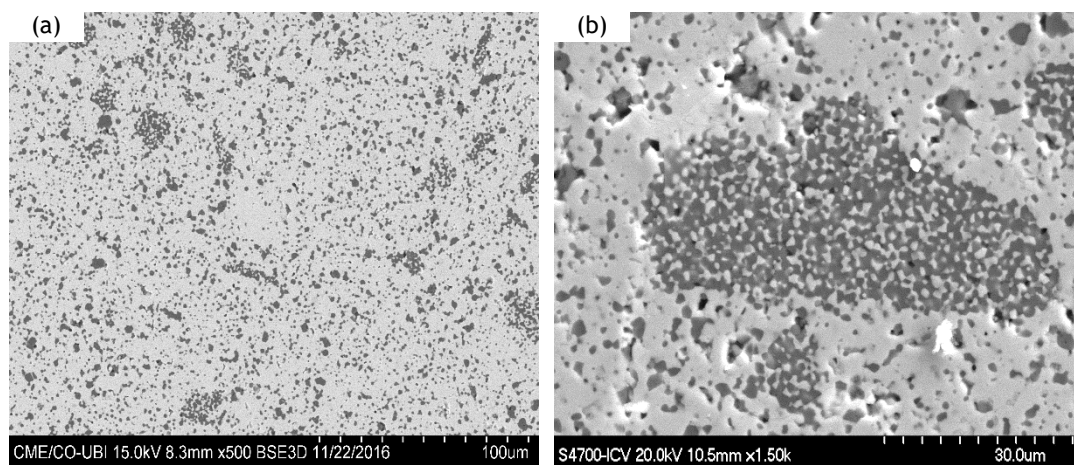


Figura 4.5: Microestrutura do material sinterizado a  $1500^\circ\text{C}$  durante 2 horas, com baixa ampliação (a) e com elevada ampliação (b).

Após a sinterização a 1500°C é visível que com o aumento da temperatura o material fica mais homogêneo em resultado de uma maior difusão entre os aglomerados e a matriz. Por outro lado, a fronteira entre os aglomerados e a matriz é contínua.

Comparando as microestruturas apresentadas na Figura 4.4 com as da Figura 4.5 é visível que com o aumento da temperatura de sinterização existe a diminuição significativa da porosidade e será esperado que ocorra um aumento na densidade da amostra. Também é de frisar que a “porosidade” em redor dos aglomerados diminui com o aumento da temperatura. Como se pretende desenvolver uma composição para aplicações para a função de TBC, os casos de menor porosidade e de maior densidade serão mais favoráveis.

A existência de uma microestrutura “duplex” com os aglomerados dispersos na matriz pode potenciar a melhoria das propriedades se os aglomerados “funcionarem” como elementos de reforço (Harmer et al., 1992)

#### 4.4 Densidade, porosidade e absorção de água

Na Tabela 4.3 apresenta-se uma síntese das propriedades físicas dos materiais sinterizados (A, B e C). Verifica-se que, com o aumento da temperatura de sinterização a densidade aumenta, o mesmo é observado no teor de água absorvido, e naturalmente a porosidade diminui.

Tabela 4.3: Porosidade, densidade e absorção de água dos materiais A, B e C.

Material	Porosidade [%]	Absorção de água [%]	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade [%]
A	4,6 ± 0,6	1,1 ± 0,2	4,1 ± 0,02	92,8 ± 0,4
B	2,0 ± 0,8	0,5 ± 0,2	4,2 ± 0,03	94,9 ± 0,6
C	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,1	4,3 ± 0,01	98,9 ± 0,1

Os valores da densidade relativa [%] e absoluta [g/cm<sup>3</sup>] apresentam o mesmo tipo de comportamento em função da temperatura de sinterização. O material que apresenta maior densidade é o C, para uma temperatura de sinterização de 1500°C que corresponde um material próximo da densidade máxima (porosidade relativa  $\cong$  0,3%) e densidade muito semelhante (-99%) ao valor teórico calculado para o compósito cerâmico de 4,387 g/cm<sup>3</sup>.

Para a **Porosidade aparente** utilizou-se a equação (2) e através da Tabela 4.3, observa-se a evolução da porosidade para cada material, sendo que a porosidade aparente decresce com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização.

A **absorção de água** determinou-se através da equação (3), sendo influenciada pelo aumento da massa em relação à sua massa inicial, para cada provete, verifica-se que a maior

absorção de água ocorre para o material com a temperatura de sinterização menor, 1450°C, durante 2 horas. Como esperado a diminuição de porosidade também se traduz na menor absorção de água. Na Tabela 4.4 apresenta-se uma comparação entre os três materiais revendo a influência da temperatura e do tempo de sinterização.

Tabela 4.4:Resumo comparativo da influência do tempo e da temperatura nos resultados para os três materiais.

Parâmetros de estudo	Amostra A (referência)	Amostra B [↑tempo]	Amostra C [↑temperatura]
Porosidade	4,6	↓ 57%	↓ 93%
Absorção de água	1,1	↓ 55%	↓ 91%
Densidade	4,1 g/cm <sup>3</sup>	↑ 2%	↑ 5%

Comparando com a densidade de outros materiais referida em outros trabalhos verifica-se uma grande dependência da composição, como o caso da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 3,97g/cm<sup>3</sup> (Soares et al., 2007), da Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> com 2.98 g/cm<sup>3</sup> (García-Páez et al., 2013,) e/ou da mulite 3,1 g/cm<sup>3</sup> (Cascales et al., 2015). Contudo, a porosidade típica para revestimentos de cerâmicas avançadas quando aplicadas sobre substratos metálicos (TBCs) está entre 4 e 20% (Zhang et al., 2005; Pytel et al., 2016; Cernuchi et al.,2015). Embora nestes casos o processo de deposição, a espessura e a rugosidade do revestimento também tenha significativa influência.

## 4.5 Comportamento mecânico

### 4.5.1 Resistência a compressão diametral

Através dos resultados obtidos, respeitando a norma DNIT 001/2009- PRO, e o procedimento descrito na literatura (Jonsén et al., 2007), obteve-se a evolução da resistência mecânica apresentada na Figura 4.6, em função da probabilidade de falha à tração, para os três diferentes materiais (A, B e C) e resumida na Tabela 4.5.

Na Figura 4.6 é visível que as amostras seguem o mesmo comportamento. Com o aumento da temperatura entre o material A e C, os valores de resistência à tração aumentam significativamente (duplicam). Com o aumento de tempo na sinterização de duas para três horas os valores do material B também são superiores aos valores do material A, com um aumento de 30%.

Tabela 4.5: Valor médio da tensão ( $\sigma_{med}$ ), tensão característica de *Weibull* ( $\sigma_0$ ) e módulo de *Weibull* ( $m$ ), obtidos através de pelo menos de 15 ensaios válidos para cada tipo amostra.

Amostras	$\sigma_{med}$ [MPa]	$\sigma_0$ [MPa]	$m$
A	28,2 ± 3,76	29,96	+2,86 <sup>a</sup> -6,36 <sup>a</sup>
B	36,7 ± 4,35	36,24	+6,45 <sup>a</sup> -4,74 <sup>a</sup>
C	58,2 ± 4,71	60,53	+4,04 <sup>a</sup> -9,48 <sup>a</sup>

Nota: <sup>a</sup> limite superior e inferior para o intervalo de confiança de 90%.

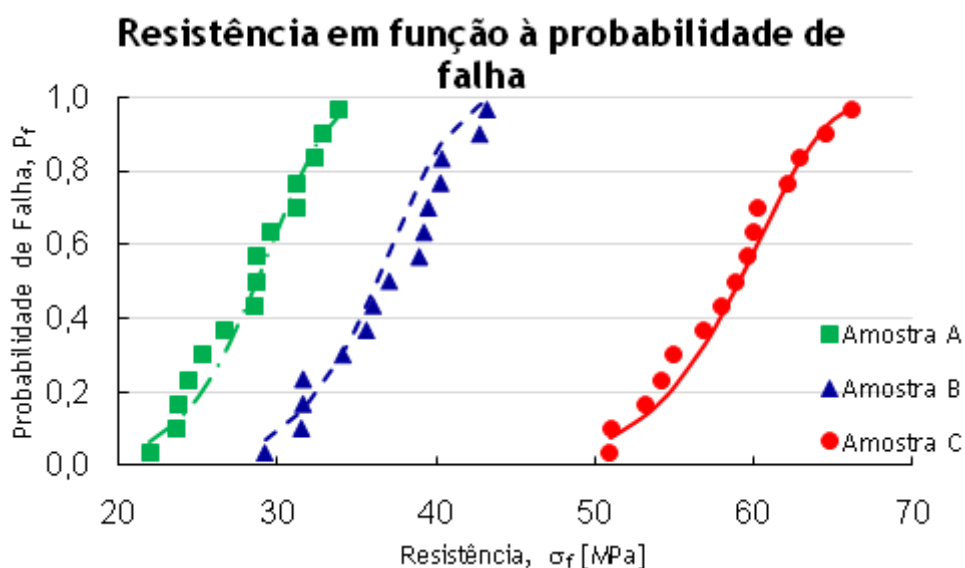


Figura 4.6: Gráfico comparativo dos três tipos de amostras sobre as resistências à compressão diametral em função da probabilidade de falha de Weibull.

Através da análise dos limites superior e inferior, para o intervalo de confiança de 90%, da tensão característica de *Weibull*, indicados na tabela 4.5, é visível uma tendência semelhante para os materiais A e C, onde o limite inferior é maior que o limite superior. Tal fato parece indicar que o valor da tensão característica está estimado por defeito. Também o parâmetro  $m$  (módulo de *Weibull*) aumenta de forma gradual do material A para os materiais B e C. Consequentemente tal facto promove maior confiança nos resultados obtidos para o material C.

Os valores de resistência mecânica também dependem muito da composição química dos materiais. Com composições semelhantes (Booth et al., 2016) refere valores de 108 e 148 MPa, bastante superiores aos valores encontrados e que potenciam o desenvolvimento microestrutural da composição em estudo.

Tabela 4.6: Resumo comparativo da influência do tempo e da temperatura na resistência à compressão diametral para os três materiais.

Parâmetro de estudo	Amostra A (referência)	Amostra B [↑tempo]	Amostra C [↑temperatura]
Resistência à compressão diametral	28,2 MPa	↑ 20%	↑ 50%

#### 4.5.2 Superfícies de fratura

As superfícies de fratura resultantes dos ensaios de compressão diametral foram observadas de forma a analisar o modo de fratura, a comparabilidade entre os planos e os modos de fratura granular dos diferentes grãos (fases) presentes na composição dos três materiais A, B e C. Na Figura 4.7, apresentam-se as superfícies de fratura características com baixa ampliação da região central da superfície de fratura (região onde a tensão de tração foi máxima) e pormenores da fratura dos grãos constituintes. Na Figura 4.8 mostram-se as superfícies de fratura com mais detalhe de modo a permitir analisar pormenores da superfície e da fronteira dos grãos.

Através das micrografias de baixa ampliação observa-se para o material A (Figura 4.7 a) algumas alterações relevantes no plano principal de fratura, no entanto as superfícies são homogêneas e não são visíveis defeitos e porosidade significativa.

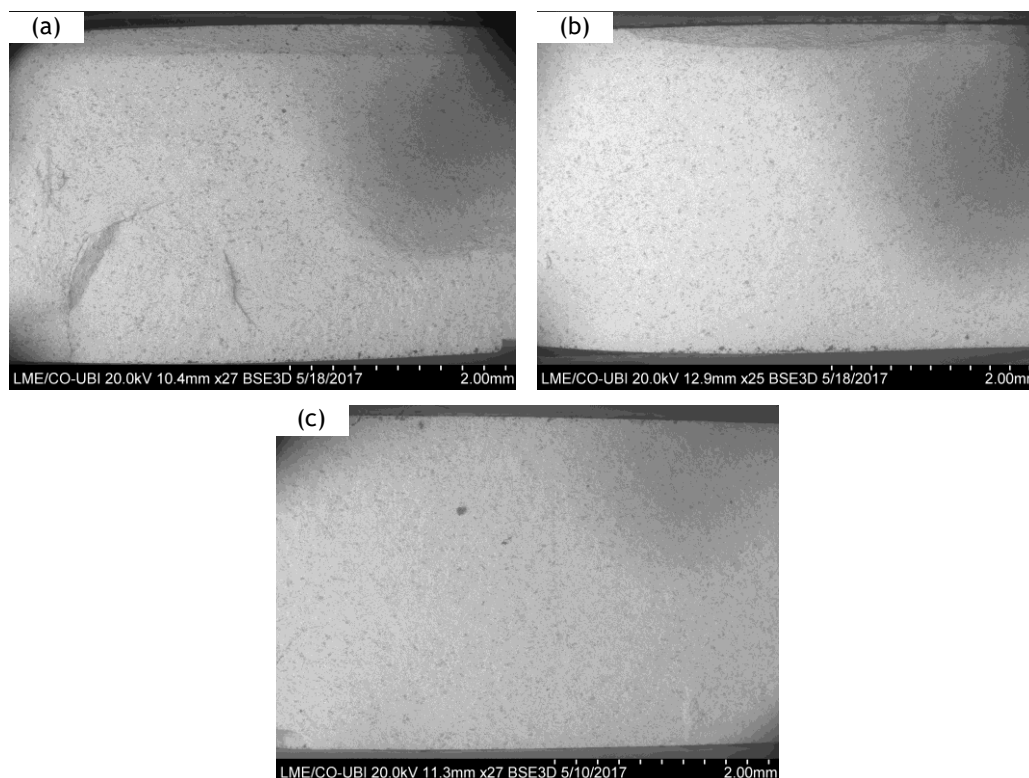


Figura 4.7: Superfícies de fratura características dos materiais A, B e C obtidas por SEM com baixa ampliação na região central da amostra. Material A (a). Material B (b). Material C (c).

Nas micrografias com ampliação média (Figuras 4.8 a, c e e) observa-se no material A uma maior porosidade, resultado de uma sinterização incompleta. No entanto, em todos os materiais, os aglomerados não parecem influenciar os planos de fratura sendo “cortados” de igual forma como a matriz. Nas regiões côncavas observam-se algumas partículas soltas, mas não são visíveis fissuras significativas. Deste modo, a fratura é relativamente pouco tortuosa e segue uma direção planar.

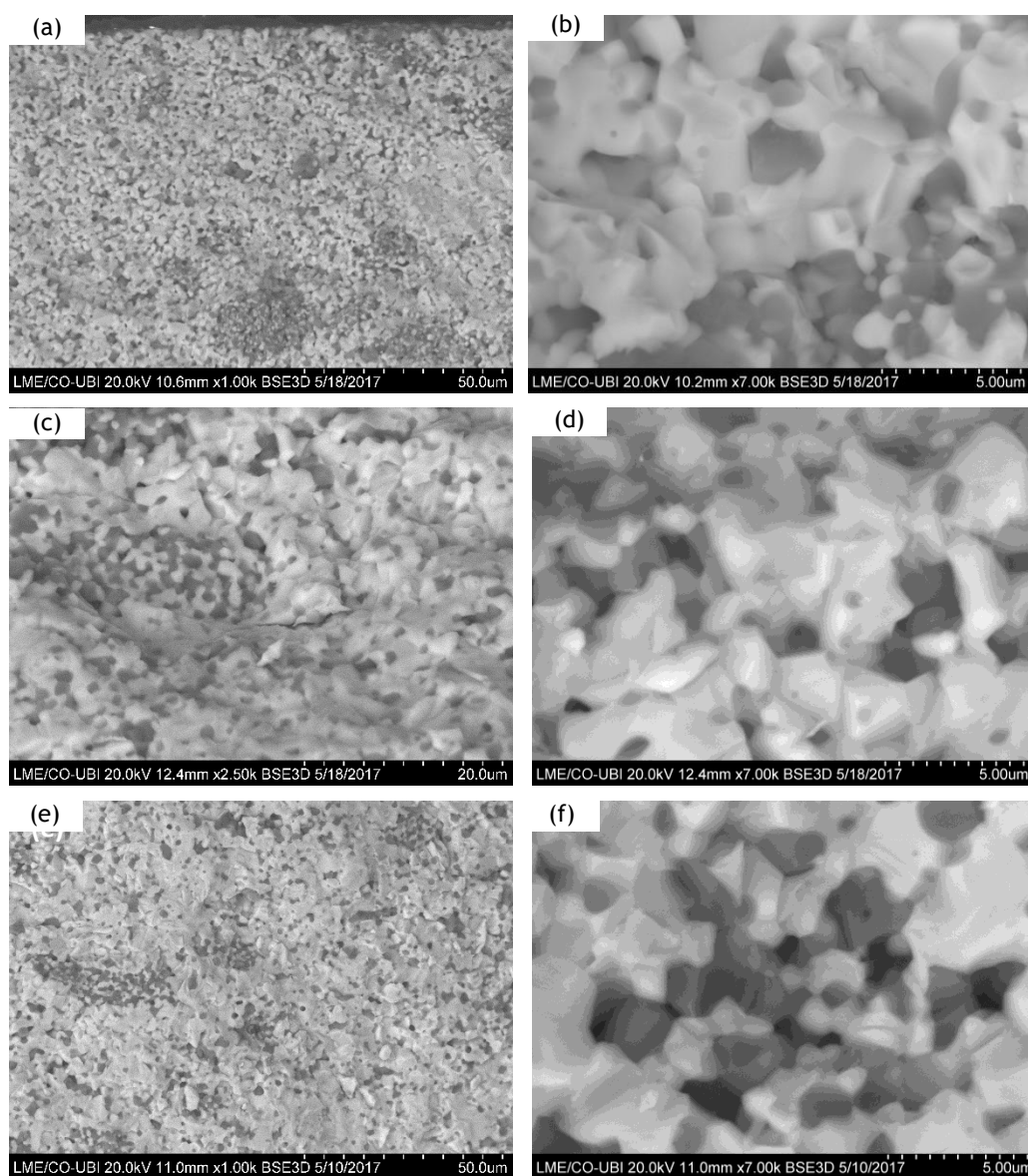


Figura 4.8: Superfícies de fratura características dos materiais A, B e C obtidas por SEM. Material A com média ampliação (a) e com elevada ampliação (b). Material B com média ampliação (b) e com elevada ampliação (c). Material C com média ampliação (e) e com ampliação elevada (f).

Nas micrografias com maior ampliação (Figuras 4.8 b, d e f), observa-se em grande pormenor o modo de fratura dos grãos constituintes do material. Em todos os materiais a densidade é elevada e não se observam fendas. Nas superfícies dos três materiais observa-se tanto fratura do tipo misto em resultado da ocorrência de fratura tanto transgranular como

intergranular. No entanto, são visíveis grãos de  $\text{MgO}$  cortados resultado de uma fratura transgranular enquanto os grãos de  $\text{CaZrO}_3$  estão facetados. Ao que parece preferencialmente os grãos de  $\text{MgO}$  não foram totalmente arrancados ficando distribuídos pelas duas superfícies de fratura enquanto os grãos de  $\text{CaZrO}_3$  ficam totalmente numa das superfícies de fratura formando uma face negativa e outra positiva.

#### 4.5.3 Dureza

Na Tabela 4.7 resume-se os resultados obtidos para a dureza dos três materiais A, B e C. As medidas das diagonais das indentações impressas na superfície dos três materiais foram determinadas a partir das imagens obtidas por análise SEM. Exemplos das marcas residuais, em cada um dos materiais, são apresentadas na Figura 4.9.

Os resultados obtidos através da indentação de *Vickers*, respeitando o procedimento descrito na norma ASTM C 1327-03 e o método descrito por Sergejev (Sergejev et al., 2006).

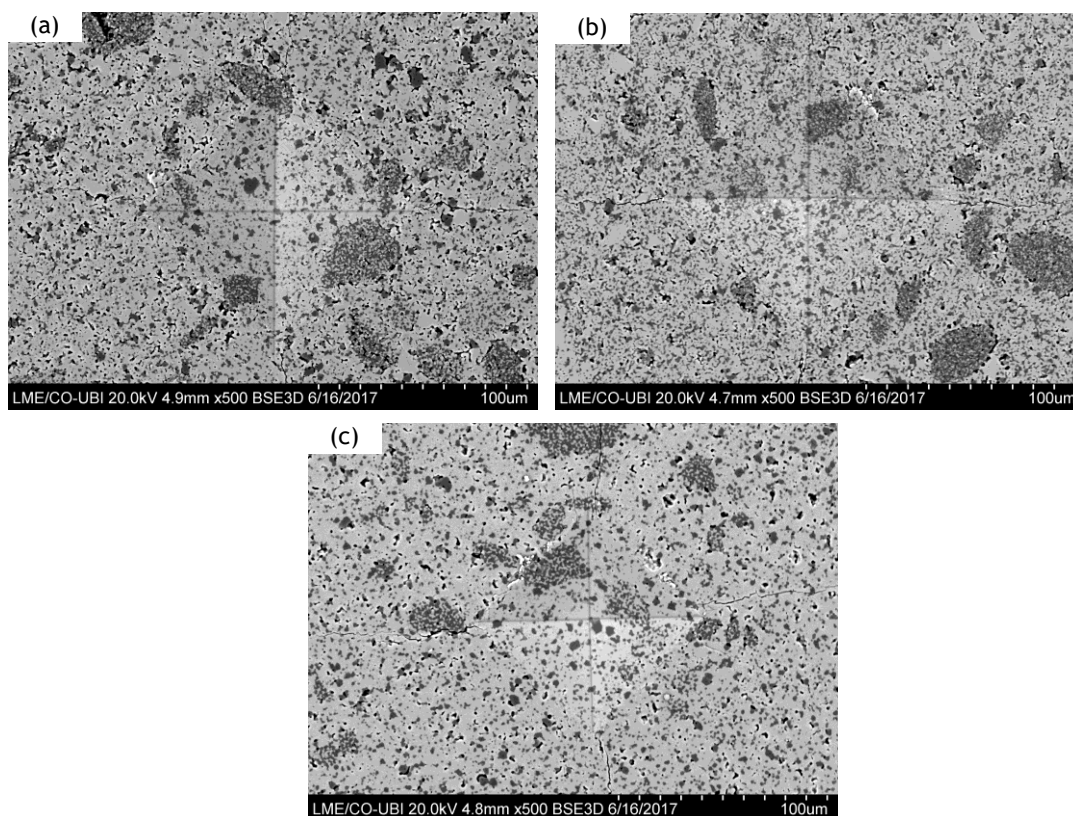


Figura 4.9: Micrografias das indentações válidas nos três materiais. Material A (a). Material B (b). Material C (c).

As marcas das indentações não demonstram dependência de ficarem sob aglomerados negros ou brancos. Assim, nos ensaios de dureza não há “reforço” pela presença dos aglomerados. A dureza é claramente superior para o material C (sinterizado a  $1500^{\circ}\text{C}$  - 2

horas), enquanto que os materiais A (1450°C - 2 horas) e B (1450°C - 3 horas) apresentam valores idênticos com intervalos de confiança intercetáveis.

Tabela 4.7 Valores de dureza para os três materiais.

Materiais	H [GPa]
A	5,8 ± 1,1
B	5,5 ± 0,7
C	7,9 ± 1,2

A comparação com valores reportados na literatura, os resultados são inferiores aos de outras composições como a mulite (12.5 GPa) em Cascales (Cascales et al., 2015) ou 3YSZ - 40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,3 GPa) em (Abden et al., 2014), e estão próximos dos valores reportados por Booth (Booth et al., 2016), 5,2 - 8 GPa para composições similares.

Na Figura 4.10 apresentam-se exemplos de indentações que não foram consideradas válidas. No caso da Figura 4.10 a) observa-se uma das fronteiras arrancada (*“pull out”*), originando uma das faces da marca desprendida, no caso da figura 4.10 b) tem-se fissuras com início irregular que se propagam de forma radial através de um início de fenda grande (*“large tip cracks”*).

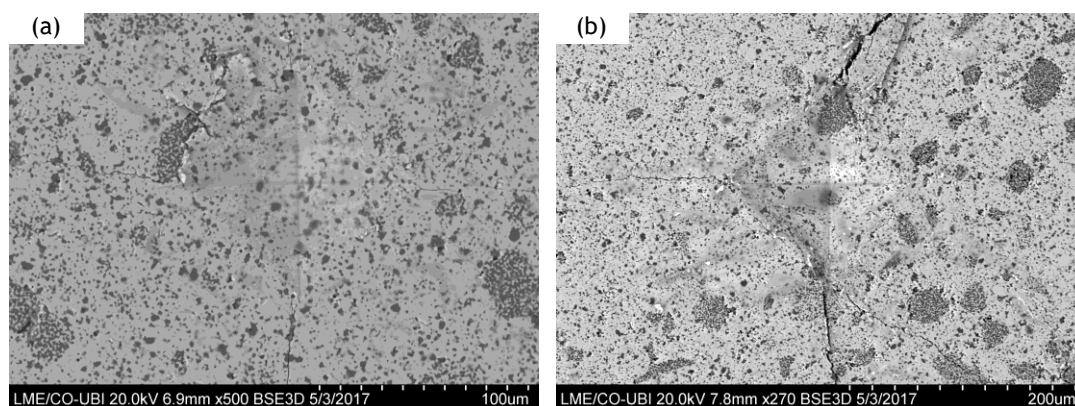


Figura 4.10: Indentações impressas nas superfícies do material exemplos de casos não válidos.

#### 4.5.4 Tenacidade à fratura

A energia absorvida pelos materiais (tenacidade à fratura) foi calculada pelas dimensões dos comprimentos das fissuras que partem dos vértices das marcas de indentações *Vickers*. Para tal usaram-se as imagens obtidas no SEM como as apresentadas na Figura 4.11. Os resultados são resumidos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Tenacidade à fratura para os três materiais.

Materiais	K <sub>c</sub> [MPa.m <sup>1/2</sup> ]
A	2,4 ± 0,2
B	2,5 ± 0,5
C	2,5 ± 0,1

Nos valores da tenacidade à fratura, apresentados na tabela 4.8, é visível um comportamento semelhante aos obtidos na dureza de *Vickers*. Entre as amostras A e C há um aumento do trabalho (energia) de fratura, do qual podemos referir que com o aumento da temperatura de sinterização, diminui a porosidade e naturalmente ocorre um aumento da tenacidade à fratura dos materiais. O valor obtido para os materiais em estudo encontra-se na ordem de grandeza de diversos materiais cerâmicos reportados pela literatura. Por exemplo em (Vaßen et al., 2010) obteve para YSZ valores de 1-2 MPa.m<sup>1/2</sup>, (Soares, 2007) descreve para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.5-4 MPa.m<sup>1/2</sup>, e (Cascales et al., 2015) para a mulite ~1.4 MPa.m<sup>1/2</sup>.

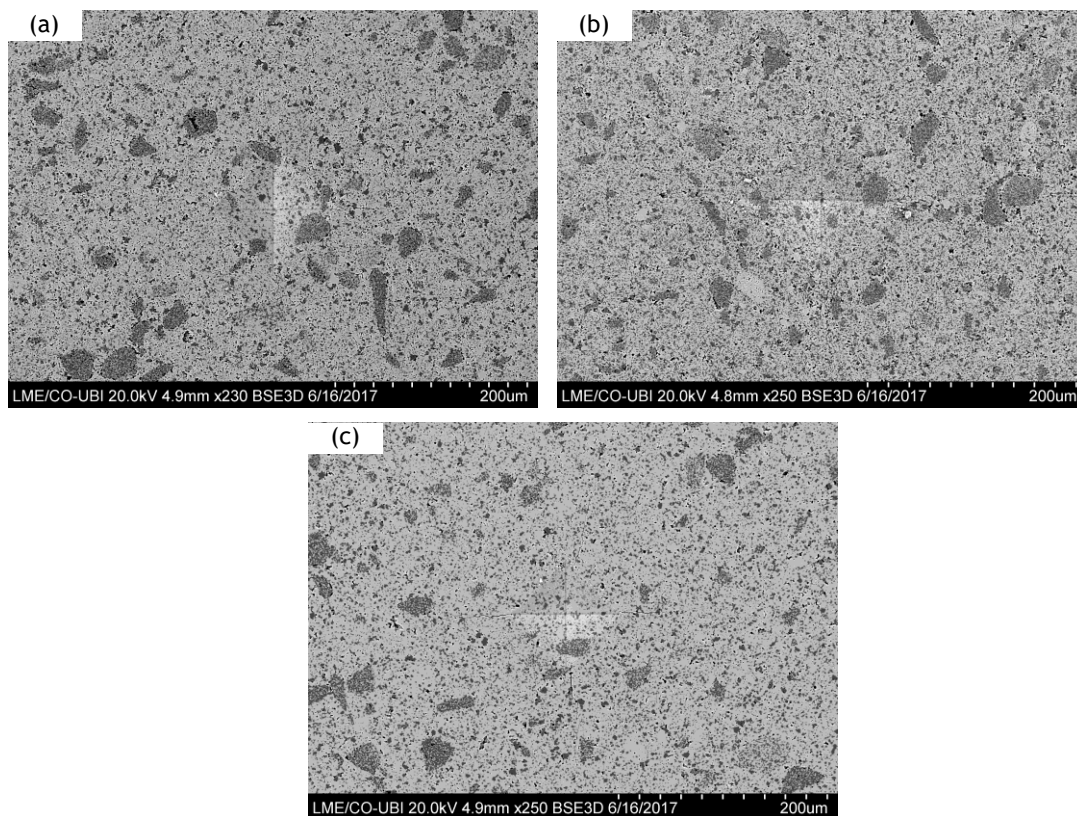


Figura 4.11: Marcas impressas resultantes de indentação *Vickers* representativas do comportamento de cada um dos materiais: A (a), B (b) e C (c). Observa-se a propagação das fissuras a partir dos vértices.

Na Figura 4.12 apresenta-se uma análise da propagação e da paragem das fendas. O início e o desenvolvimento (propagação) das fendas é quase linear a partir de cada um dos vértices (Figura 4.12a). A paragem da fenda é preferencialmente em poros arredondados, mas verifica-se que a linearidade é quase mantida (ver pontos 1, 2 e 3 na Figura 4.12b), mesmo

quando a fenda passa na fronteira de um aglomerado negro, e depois de um primeiro poro gera-se uma microfissura na direção de um segundo poro.

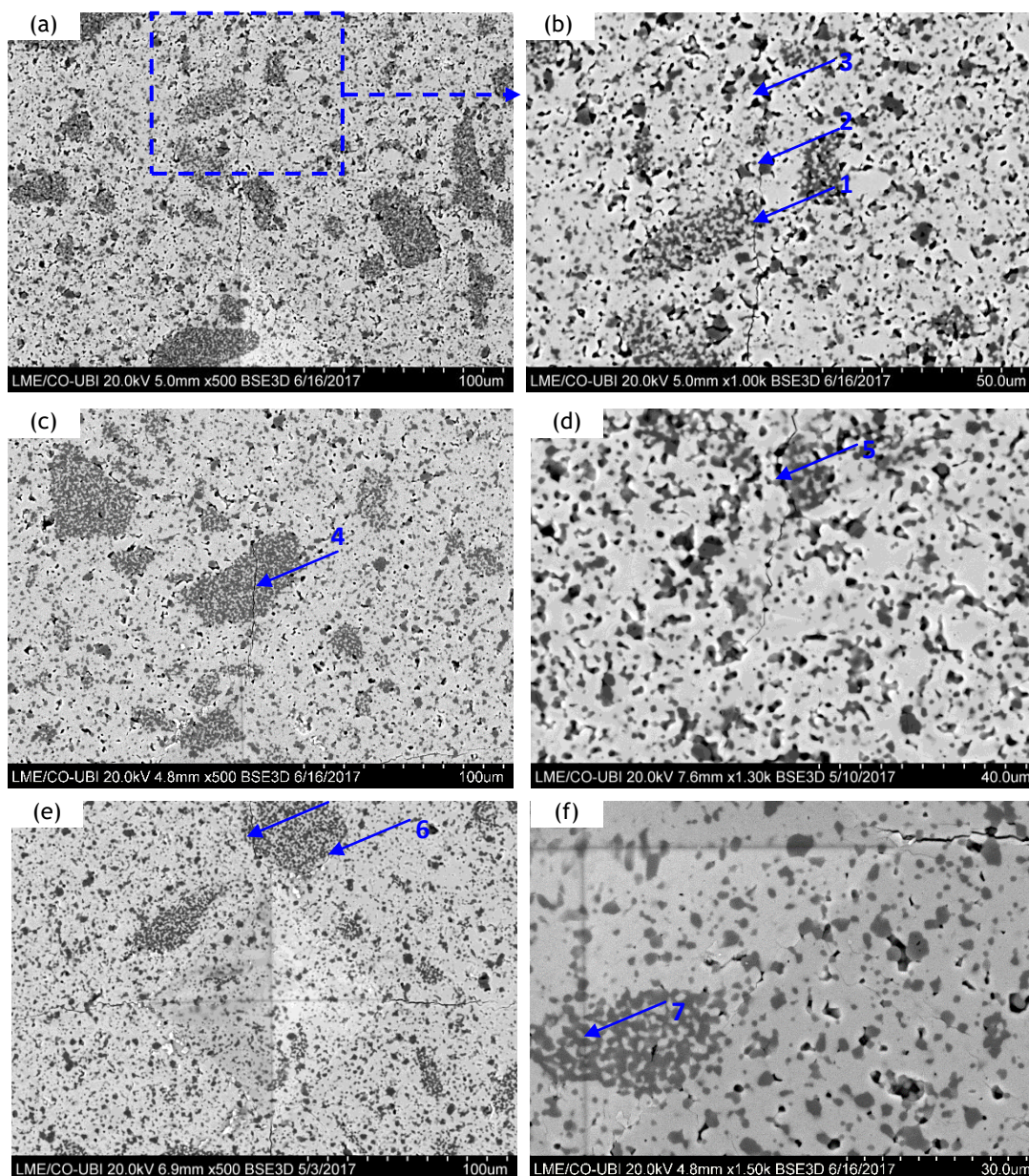


Figura 4.12: Propagação e paragem de uma fenda num material. Propagação quase linear de uma fenda a partir de um vértice (norte) no material A (a). Paragem da fenda no material A num poro mantendo a linearidade (b). Propagação de uma fenda atravessando linearmente um aglomerado no material C (c). Desvio de uma fenda no material B, através da porosidade em redor de um aglomerado negro (d). Início de fenda com desvio num aglomerado negro (e). Aglomerado negro vincado durante a indentação (f).

Observa-se que alguns aglomerados são totalmente atravessados pela fenda, sem alteração da direção, e aparentemente sem interferência na dissipação de energia (ver ponto 4 na Figura 4.12c). Pontualmente, observaram-se alguns aglomerados que influenciaram a propagação das fendas, desviando a sua direção. No caso do ponto 5 na Figura 4.12d, a fenda propaga-se através da porosidade aberta em redor de um aglomerado negro, mas a direção de

crescimento da fenda é pouco afetada. No início da fenda, um aglomerado negro posicionado junto a um vértice (ponto 6 na Figura 4.12c) promove uma subdivisão da fenda em dois caminhos.

Da observação sistemática das imagens não se pode afirmar que a presença de aglomerados no interior das impressões residuais das indentações (isto é, aglomerados que foram “pisados” pelo indentador) alteram as dimensões da marca e conseqüentemente dos valores da dureza. Da mesma forma a presença dos aglomerados não influencia significativamente os comprimentos das fendas.

Adicionalmente, é relevante comentar que das inúmeras imagens analisadas, observam-se situações de exceção cuja singularidade da sua interferência no comportamento da propagação das fendas nos leva a destacar a sua presença. Por exemplo, na aresta da Figura 4.13a observa-se o fenômeno “*pull out*” com diversas partículas arrancadas da região de interface aglomerado/matriz. Na Figura 4.13b observa-se que a interferência de aglomerados negros nas fendas com origem nos vértices “norte” e “sul” (que atravessam aglomerados negros) têm comprimento inferior ao das fendas com origem nos vértice “este” e “oeste” da mesma marca. Esta análise permite perceber o mecanismo de interferência de aglomerados na melhoria da resistência mecânica do material e eventual influência na forma de aplicação da força.

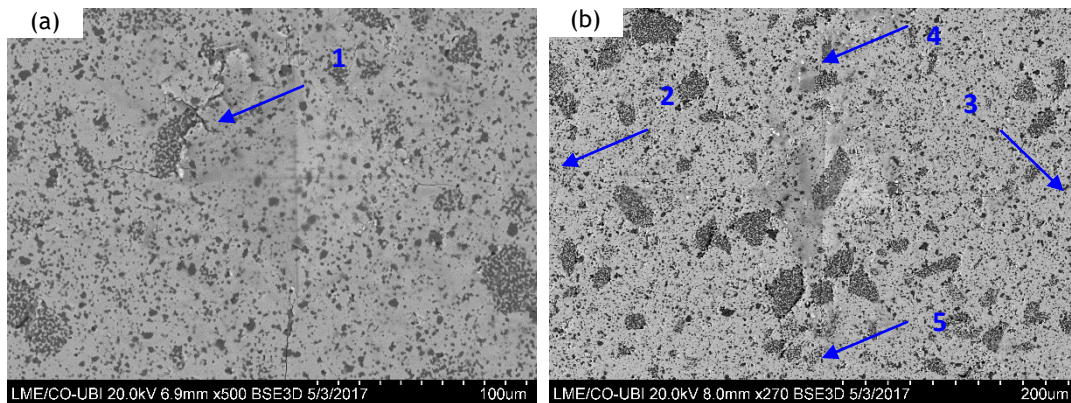


Figura 4.13: Imagens ilustrativas da influência de aglomerados. “Pull out” devido à presença de um aglomerado negro, indicado pelo ponto 1 (a). Interferência dos aglomerados negros no comprimento das fendas (b). Pontos 2 e 3 indicando a paragem da fenda sem interferência e pontos 4 e 5 indicando a paragem da fenda com interferência de aglomerados negros.

## Capítulo 5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

A realização do trabalho de pesquisa, o seu enquadramento na área da Engenharia Aeronáutica e Aeroespacial, o desenvolvimento de uma metodologia de caracterização experimental e de análise de resultados permitiram retirar conclusões sobre a importância dos revestimentos cerâmicos avançados. A potencialidade das técnicas de caracterização e o comportamento da composição considerada (CaZrO<sub>3</sub>-MgO) são comentados ao longo deste capítulo de forma a sumariar a discussão dos resultados.

### 5.1 Conclusões

As cerâmicas avançadas são essenciais para componentes da indústria Aeronáutica e Aeroespacial sujeitos a condições de serviço severas como temperatura e tensões elevadas, desgaste, corrosão, erosão, etc. O desempenho de uma aeronave (alcance e autonomia) pode ser otimizado com a melhoria da eficiência de uma turbina a gás, com o aumento da temperatura dos gases à entrada, na câmara de combustão e nas lâminas do compressor, e consequentemente é necessário usar materiais mais resistentes e duradouros. A utilização da composição cerâmica proposta (CaO-ZrO<sub>2</sub>-MgO) como revestimento de barreira térmica de substratos metálicos poderá permitir o aumento da temperatura atual (~1200 °C) para ~1500 °C.

Da análise da literatura e dos ensaios da matéria-prima verificou-se que o sistema CaO-ZrO<sub>2</sub>-MgO apresenta baixa condutividade térmica, elevada inércia química, baixa taxa de sinterização a temperaturas inferiores a 1500 °C, ausência de transformação de fases na fase sólida e coeficiente de expansão térmico similar às ligas metálicas usadas habitualmente como substrato. A concretização da campanha experimental permitiu o domínio de técnicas de interpretação de diagramas, preparação e caracterização de materiais e de análise e discussão de resultados.

As propriedades mecânicas da composição estudada são modestas (dureza de ~8 GPa, compressão diametral de 60 MPa, tenacidade à fratura de ~2,5 MPa.m<sup>1/2</sup>) quando comparadas com outras composições usadas, mas evidenciam um potencial de melhoria através da diminuição do tamanho de partícula e do controlo das condições de fabrico. A utilização da distribuição de *Weibull* mostrou-se uma “ferramenta” útil na validação dos ensaios de compressão diametral, pois facilitou a identificação dos modos de fratura por tração,

obrigando ao ensaio de um maior número de amostras para se alcançar o mínimo de pelo menos 15 resultados válidos.

A utilização de condições diferentes de fabrico permitiu verificar a influência do aumento da temperatura e do aumento do tempo de sinterização. O material A (1450°C, 2 horas) ainda apresenta uma baixa taxa de sinterização e porosidade relativamente elevada (~4%). Com o aumento do tempo de sinterização o material B (1450°C, 3 horas) diminui a porosidade (2%) mas as suas propriedades mecânicas não melhoram significativamente (compressão diametral de 36 MPa e dureza de 5,5 GPa). O aumento da temperatura de sinterização, material C (1500°C, 2 horas) foi o que apresentou os resultados mecânicos mais interessantes (compressão diametral de 60 MPa e dureza de 8 GPa, tenacidade à fratura de  $-2,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) com porosidade inferior a 1%. Desta forma, a influência da temperatura (material C) na microestrutura e nas propriedades mecânicas é mais significativa que o aumento do tempo de sinterização (difusão) ilustrado pelo material B.

A densificação do material C, resultado de uma sinterização mais homogênea, em contraponto com os materiais A e B, permitem obter uma maior dureza, embora não sejam visíveis melhorias significativas na tenacidade à fratura.

Os aglomerados resultantes do processo menos eficiente de moagem, constituídos por grãos muito pequenos ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) influenciam a microestrutura dando origem a uma microestrutura “duplex” com um acréscimo de porosidade para temperaturas mais baixas. Os aglomerados brancos, maioritariamente constituídos por  $\text{ZrO}_2$ , são gradualmente difundidos com o aumento da temperatura sendo pouco distinguíveis a 1500°C. Os aglomerados negros (ricos em MgO) também reduzem o seu tamanho com a temperatura, mas ainda são observáveis a 1500°C. No entanto, a presença dessa fase dupla (aglomerados e matriz) não influencia os valores de dureza e de tenacidade à fratura, e assim sendo não atua como reforço.

Da observação das superfícies de fratura verifica-se a ocorrência de fratura do tipo misto em resultado da fratura transgranular e intergranular. No entanto, observaram-se que preferencialmente os grãos de MgO são cortados, em resultado de uma fratura transgranular, enquanto os grãos de  $\text{CaZrO}_3$  ficam maioritariamente facetados devido ao arranque por fratura intergranular.

A melhoria das condições de moagem e de processamento e conseqüentemente o aumento da resistência à compressão diametral, da dureza e da tenacidade à fratura pode tornar esta composição uma alternativa para os revestimentos cerâmicos de grande responsabilidade estrutural como são os *TBC's*.

## 5.2 Trabalhos futuros

Da análise e discussão dos resultados sumariadas nas conclusões pode salientar-se que, a partir do trabalho preliminar efetuado, há um conjunto de sugestões a concretizar:

- Otimizar a técnica de moagem por forma a evitar a presença de aglomerados;
- Analisar a influência do tamanho de partícula (e do tamanho de grão) na microestrutura e nas propriedades dos materiais finais;
- Analisar o comportamento de outras composições baseadas no mesmo sistema ( $\text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ );
- Realizar outros ensaios de caracterização do comportamento mecânico dos materiais cerâmicos, como por exemplo desgaste e erosão;
- Realizar outros ensaios de caracterização do comportamento físico (densidade, porosidade, etc), corrosão (oxidação) e termodinâmico através de sucessivos ciclos térmicos em alta temperaturas;
- Estudar o reforço da matriz ( $\text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ ) através da adição de ou micro partículas de reforço ou nano fibras cerâmicas;
- Implementar um estudo da adesão desta cerâmica avançada como *topcoat* de superliga(s) metálica(s).



## Referências

- A. Cascales et al., "Processing and Mechanical Properties of Mullite and Mullite-Alumina Composites Reinforced with Carbon Nanofibers," *Journal of the European Ceramic Society* 35, no. 13 (2015): 3613-21, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.011.
- A. Silva et al., "Influence of Phase Composition on the Sliding Wear of Composites in the System CaZrO<sub>3</sub>-MgO-ZrO<sub>2</sub> against ZrO<sub>2</sub> and Steel," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 85 (2016): 125-33, doi:10.1016/j.tafmec.2016.08.017.
- A. Silva et al., "Sliding Wear of CaZrO<sub>3</sub>-MgO Composites against ZrO<sub>2</sub> and Steel," *Journal of the European Ceramic Society* 37, no. 1 (2017): 297-303, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.029.
- A.K. Saini, Debasish Das, and M. K. Pathak, "Thermal Barrier Coatings - Applications, Stability and Longevity Aspects," *International Conference on Modelling Optimization and Computing* 38 (2012): 3173-79, doi:10.1016/j.proeng.2012.06.368.
- B. K. Kandola and P. Luangtriratana, "Evaluation of Thermal Barrier Effect of Ceramic Microparticulate Surface Coatings on Glass Fibre-Reinforced Epoxy Composites," *Composites Part B: Engineering* 66 (2014), doi:10.1016/j.compositesb.2014.06.002.
- Boch, P. and Nièpce, J. C., (2007), "Ceramic Materials - Processes, Properties and Applications", *ISTE*, London, UK doi: 10.1002/9780470612415.fmatter
- Bogas, J. A. (2013), "Materiais de Construção - Materiais Cerâmicos", *IST*, Lisboa.
- C. Lamuta, G. Di Girolamo, and L. Pagnotta, "Microstructural, Mechanical and Tribological Properties of Nanostructured YSZ Coatings Produced with Different APS Process Parameters," *Ceramics International* 41, no. 7 (2015), doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.148.
- Carter, C. B. and Norton, M. G. (2007), "Ceramic Materials - Science and Engineering", *Springer*, New York, USA, doi:10.1007/978-1-4614-3523-5.
- D. R. Clarke and S. R. Phillpot, "Thermal Barrier Coating Materials," *Materials Today* 8, no. 6 (2005): 22-29, doi:10.1016/S1369-7021(05)70934-2.
- D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, "Thermal-Barrier Coatings for More Efficient Gas-Turbine Engines," *MRS Bulletin* 37, no. 10 (2012): 891-98, doi:10.1557/mrs.2012.232.
- E. A. Rodríguez et al., "MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel as an Effective Ceramic Bonding in a MgO-CaZrO<sub>3</sub> Refractory," *Journal of the European Ceramic Society* 33, no. 13-14 (2013): 2767-74, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.027.
- F. Booth et al., "CaZrO<sub>3</sub>-MgO Structural Ceramics Obtained by Reaction Sintering of Dolomite-Zirconia Mixtures," *Journal of the European Ceramic Society* 36, no. 10 (2016): 2611-26, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.027.
- F. Cernuschi, "Can TBC Porosity Be Estimated by Non-Destructive Infrared Techniques? A Theoretical and Experimental Analysis," *Surface and Coatings Technology* 272 (2015): 387-94, doi:10.1016/j.surfcoat.2015.03.036.
- F. Sergejev and M. Antonov, "Comparative Study on Indentation Fracture Toughness Measurements of Cemented Carbides," *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng* 12, no. 4 (2006): 388-98.

- G. Azevedo and Freire, “Caracterização Microestrutural de Compósitos Al ( c . P . )/ Fe Manufaturados Pela Metalurgia Do Pó Para Aplicação Aeronáutica” 2012 (2015): 2015.
- G. R. Antis et al., “A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements,” *Journal of the American Ceramic Society* 64, no. 9 (1981): 533-38, doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x.
- I. H. García-Páez et al., “Effect of Mg and Si Co-Substitution on Microstructure and Strength of Tricalcium Phosphate Ceramics,” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 30 (2014): 1-15, doi:10.1016/j.jmbbm.2013.10.011.
- J. D. Osorio, A. Toro, and J. P. Hernandez-Ortiz, “Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications: Failure Mechanisms and Key Microstructural Features,” *Dyna* 79, no. 176 (2012): 149-58.
- J. L. Rodríguez-Galicia et al., “The Mechanism of Corrosion of MgO{single bond}CaZrO<sub>3</sub>-Calcium Silicate Materials by Cement Clinker,” *Journal of the European Ceramic Society* 27, no. 1 (2007): 79-89, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.01.014.
- J. Zhang and V. Desai, “Evaluation of Thickness, Porosity and Pore Shape of Plasma Sprayed TBC by Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Surface and Coatings Technology* 190, no. 1 (2005): 98-109, doi:10.1016/j.surfcoat.2004.06.019.
- J. Zhu and K. Ma, “Microstructural and Mechanical Properties of Thermal Barrier Coating at 1400°C Treatment,” *Theoretical and Applied Mechanics Letters* 4, no. 2 (2014): 21008, doi:10.1063/2.1402108.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., and Uhlmann, D.R. (1976), “Introduction to Ceramics”, 2nd edition, Wiley, New York, USA, ISBN: 10:8126539992
- M. Belmonte, “Advanced Ceramic Materials for High Temperature Applications,” *Advanced Engineering Materials* 8, no. 8 (2006): 693-703, doi:10.1002/adem.200500269.
- M. Gupta et al., “Design of next Generation Thermal Barrier Coatings - Experiments and Modelling,” *Surface and Coatings Technology* 220 (2013), doi:10.1016/j.surfcoat.2012.09.015.
- M. J. Abden et al., “Microstructure and Mechanical Properties of 3YSZ Ceramics Rainforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles,” *International Journal of Materials Engineering* 4, no. 4 (2014): 129-35, doi:10.5923/j.ijme.20140404.02.
- 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* 75, no. 7 (1992): 1715-28, doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb07188.x.
- M. Pytel, M. Góral, and A. Nowotnik, “The Porosity Assessment of Ceramic Topcoat in Thermal Barrier” 40, no. 2 (2016), doi:10.2478/amst-2016-0010.
- N. P. Padture, “Advanced Structural Ceramics in Aerospace Propulsion,” *Nature Materials* 15, no. 8 (2016), doi:10.1038/nmat4687.
- P. Jonsén, H. Å Häggblad, and K. Sommer, “Tensile Strength and Fracture Energy of Pressed Metal Powder by Diametral Compression Test,” *Powder Technology* 176, no. 2-3 (2007): 148-55, doi:10.1016/j.powtec.2007.02.030.

- R. Darolia, *Thermal Barrier Coatings Technology: Critical Review, Progress Update, Remaining Challenges and Prospects, International Materials Reviews*, vol. 58, 2013, doi:10.1179/1743280413Y.0000000019.
- R. G. Carrodeguas, A. H. de Aza, P.N. de Aza, C. Baudín, J. Jiménez, A. López-Bravo, P. Pena, S. De Aza, "Assessment of natural and synthetic wollastonite as source for bioceramics preparation," *Wiley InterScience* (2007), doi:10.1002/jbm.a.31216
- R. M. Soares, (2007), "Cerâmicas de mulita obtida do topázio, fabricação por sinterização, caracterização microestrutural, elétrica e mecânica", Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 137 pp.
- R. Vaßen et al., "Overview on Advanced Thermal Barrier Coatings," *Surface and Coatings Technology* 205, no. 4 (2010): 938-42, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.
- Richerson, D.W. (2005), *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and use in Design*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, ISBN: 9781574446937.
- S. Deville and a.J. Adam J. Stevenson, "Mapping Ceramics Research and Its Evolution," *Journal of the American Ceramic Society* 9, no. 8 (2015): n/a-n/a, doi:10.1111/jace.13699.
- S. Serena et al., "Thermodynamic Assessment of the System ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO Using New Experimental Results Calculation of the Isolethal Section MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>," *Journal of the European Ceramic Society* 25, no. 5 (2005): 681-93, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.011.
- S. Serena, M. A. Sainz, and A. Caballero, "Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Zirconia-Calcia-Magnesia System at 1600°, 1700°, and 1750°C" 2274 (2004): 2268-74.
- V. Stathopoulos et al., "Design of Functionally Graded Multilayer Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Application," *Surface and Coatings Technology* 295 (2015): 20-28, doi:10.1016/j.surfcoat.2015.11.054.
- W. Weibull, "A Statistical Distribution Function of Wide Applicability," *Journal of Applied Mechanics*, 1951, doi:citeulike-article-id:8491543.
- X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, "Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings," *Journal of the European Ceramic Society* 24, no. 1 (2004): 1-10, doi:10.1016/S0955-2219(03)00129-8.
- Z. Huda and P. Edi, "Materials Selection in Design of Structures and Engines of Supersonic Aircrafts: A Review," *Materials and Design* 46 (2013): 552-60, doi:10.1016/j.matdes.2012.10.001.

#### Normas:

- ASTM, "Standard Test Methods for Apparent Porosity , Water Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water," *Astm C20-00* 0, no. Reapproved 2015 (2015): 1-3, doi:10.1520/C0020-00R10.2.
- ASTM, "Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of advanced Ceramics," *Astm C1327-03*, no. Reapproved 2003 (2003): 1-8, doi: 10.1520/C1327-03.

DNIT, “Pavimentos flexíveis - Mistura betuminosas- Determinação da resistência à tração por compressão diametral - Método de ensaio,” DNER- ME 138/94, (2009): 1-6.