

Otimização de compósitos multifásicos de zircónia para aplicações termomecânicas aeronáuticas

(versão final após defesa)

Filipa Alexandra Barbosa Balça

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Aeronáutica
(Mestrado Integrado)

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva
Co-orientador: Prof. Doutor Francisco Miguel Ribeiro Proença Brojo

fevereiro de 2022

“Here's to the crazy ones, the misfits, the rebels, the troublemakers, the round pegs in the square holes... the ones who see things differently... they're not fond of rules, and they have no respect for the status quo... You can quote them, disagree with them, glorify, or vilify them, but the only thing you can't do is ignore them because they change things... They push humans forward, and while some may see them as the crazy ones, we see genius, because the people who are crazy enough to think that they can change the world, are the ones who do.”

Steve Jobs, campanha da Apple “*Think Different*”, 1997

Agradecimentos

A execução desta dissertação de mestrado é o “apogeu” de uma extensa caminhada, a qual só foi exequível com o apoio dos seguintes, a quem presto o meu profundo agradecimento:

À minha família, em especial aos meus avôs, pais e irmã a quem sou extremamente grata, não só pelo apoio incondicional, sempre dispostos a ajudar-me a superar os obstáculos da vida, mas também pela paciência com que sempre me escutaram, e sobretudo por proporcionarem-me todas as condições para alcançar este sonho de menina.

Ao Professor Doutor Abílio Manuel Pereira Silva, em que o seu entusiasmo pelo mundo cerâmico inspirou-me e sugeriu este tema fascinante, o qual agradeço pela oportunidade. Enquanto orientador, agradeço a transmissão da sua sapiência, o seu parecer sobre múltiplos assuntos referentes à engenharia, como pela sua prontidão e disponibilidade, quer na parte experimental, quer no esclarecimento de dúvidas relativas à escrita. Por último, agradecer a sua tranquilidade que me transmitiu ao longo de todo o processo.

Ao Professor Doutor Francisco Miguel Ribeiro Proença Brojo, pelo esclarecimento de dúvidas relativas à propulsão.

À Universidade da Beira Interior, em concreto a todos os membros do Departamento de Ciências Aeroespaciais e Engenharia Eletromecânica por concederem-me conhecimentos que contribuíram de forma significativa para o meu desenvolvimento intelectual, cujos revelaram-se imprescindíveis para a concretização desta dissertação.

Ao C-MAST-UBI (*Centre for Mechanical and Aerospace Science and Technologies*, www.aerospace.ubi.pt) pela disponibilização dos meios laboratoriais, nomeadamente equipamentos e matérias-primas, bem como pelo apoio a serviços externos.

Ao Centro de Ótica da UBI, em particular à Doutora Ana Paula Gomes, pela preparação de amostras, disponibilização dos equipamentos e realização de ensaios de difração de Raios-X e microscopia eletrónica de varrimento.

Aos meus amigos e companheiros universitários, o meu caloroso agradecimento pela partilha de saberes e de momentos maravilhosos. Um especial agradecimento à Liliana Domingues que me acompanhou sempre ao longo desta última jornada escolar. A todos que me inspiraram, estimularam e auxiliaram de certa forma para a realização desta dissertação, o meu sentido bem-haja!

Resumo

Perante as crescentes demandas energéticas e de recursos, é imperativo desenvolver turbinas a gás para a indústria aeronáutica cada vez mais eficientes e duráveis. A elevada eficiência térmica do motor de turbina a gás, devido ao aumento da temperatura de operação, é possível ser alcançada através da camada cerâmica do sistema revestimento de barreira térmica, cujo aplica-se sobre os componentes metálicos.

A zircónia estabilizada com ítria (YSZ) é a cerâmica predileta para proteção térmica de substratos metálicos da turbina a gás, dado que é detentora de baixa condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica similar à superliga de níquel e boa resistência à propagação do dano. Novas arquiteturas baseadas em YSZ têm sido estudadas, para desenvolver novos materiais com propriedades superiores. Assim, a presente dissertação consistiu no fabrico como respetiva caracterização microestrutural, física, mecânica e térmica de sete distintos compósitos cerâmicos multifásicos que tiveram como base a zircónia pura ZrO_2 (fase monoclinica), 3YSZ (fase tetragonal) e 8YSZ (fase cúbica). Com recurso à metodologia de experiências com misturas obteve-se a superfície de resposta estimada de cada propriedade, para qualquer combinação das três matérias-primas.

De acordo com as estimativas, os compósitos detêm resistência à tração superior a 104 MPa, à exceção dos constituídos somente pela fase cúbica e monoclinica. No que se refere à tenacidade à fratura, materiais somente com a fase tetragonal e compósitos binários em que a fase monoclinica está presente atingem aproximadamente de 5 MPa.m^{1/2}. A presença de cristais referentes à fase monoclinica é um admirável reforço para a tenacidade à fratura devido à deflexão de fissuras. A fase cúbica sobrepõe-se quando é desejável alta dureza, cerca de 11 GPa, e baixa condutividade térmica, inferior a 2 W/m.K.

Palavras-chave

compósitos cerâmicos multifásicos; TBC; ZrO_2 ; 3YSZ; 8YSZ; monoclinica; tetragonal; cúbica; SEM; DRX; compressão diametral; distribuição de Weibull; dureza Vickers; tenacidade à fratura; experiências com misturas; superfícies de resposta.

Abstract

Faced with growing energy and resource demands, it is imperative to develop increasingly efficient and durable gas turbines for the aeronautical industry. The high thermal efficiency of the gas turbine engine, due to the increase in operating temperature, is possible to be achieved through the ceramic layer belonging to the thermal barrier coating system, which is applied over the metal components.

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is the favourite ceramic for thermal protection of metal substrates of the gas turbine, since it has low thermal conductivity, thermal expansion coefficient like nickel superalloy and good resistance to propagation damage. New architectures based on YSZ have been studied to develop new materials with superior properties. Thus, the present dissertation consisted in the fabrication as well as the microstructural, physical, mechanical and thermal characterization of seven different multiphase ceramic composites based on pure zirconia ZrO_2 (monoclinic phase), 3YSZ (tetragonal phase) and 8YSZ (cubic phase). Using the methodology of experiments with mixtures, the estimated response surface of each property was obtained for any combination of the three raw materials.

According to estimates, the composites have a tensile strength above 104 MPa, except for those constituted only by the cubic and monoclinic phase. Regarding fracture toughness, materials with only the tetragonal phase and binary composites in which the monoclinic phase is present reach approximately $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. The presence of monoclinic phase crystals is an admirable reinforcement to fracture toughness due to crack deflection. The cubic phase overlaps when high hardness, around 11 GPa, and low thermal conductivity, less than $2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, is desirable.

Keywords

multiphase ceramic composites; TBC; ZrO_2 ; 3YSZ; 8YSZ; monoclinic; tetragonal; cubic; SEM; DRX; diametral compression; Weibull distribution; Vickers hardness; fracture toughness; experiments with mixtures; response surfaces.

Índice

Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Questões de investigação	4
1.4. Organização da dissertação	5
Capítulo 2. Estado da arte	7
2.1. Motor de turbina a gás	7
2.1.1. Componentes e materiais	7
2.1.2. Ciclo ideal de Joule-Brayton- trabalho e eficiência térmica	8
2.2. Revestimento de barreira térmica	11
2.2.1. Definição e benefícios conferidos ao motor de turbina a gás.....	11
2.2.2. Camada de topo	14
2.2.3. Camada de ligação e óxido crescido a alta temperatura	21
2.3. Metodologia de superfície de resposta	23
2.3.1. Experiências com misturas.....	23
2.3.2. Teste de significância da regressão	28
2.3.3. Análise de resíduos.....	30
2.3.4. Decomposição do erro e teste para a falta de ajuste	30
2.3.5. Teste aos coeficientes da regressão	31
Capítulo 3. Materiais e metodologia	33
3.1. Matérias-primas	33
3.2. Materiais	37
3.2.1. Planeamento experimental de misturas.....	37
3.2.2. Fabrico das amostras.....	38
3.2.3. Preparação da superfície	41
3.3. Propriedades microestruturais	42
3.3.1. Difração de raios-X.....	42
3.3.2. Microscopia eletrónica de varrimento.....	43
3.4. Propriedades físicas	44
3.4.1. Porosidade e densidade	44
3.5. Propriedades mecânicas	46
3.5.1. Resistência à tração	46
3.5.2. Dureza.....	49
3.5.3. Tenacidade à fratura.....	50

3.6.	Propriedades térmicas.....	51
3.6.1.	Condutividade térmica.....	51
3.7.	Modelação e validação estatística.....	53
Capítulo 4.	Resultados e discussão.....	55
4.1.	Distribuição do tamanho de partícula.....	55
4.2.	Propriedades microestruturais.....	56
4.2.1.	Difração de raios-X.....	56
4.2.2.	Microscopia eletrônica de varrimento.....	58
4.3.	Propriedades físicas.....	61
4.3.1.	Contração linear diametral.....	61
4.3.2.	Porosidade e densidade.....	63
4.4.	Propriedades mecânicas.....	65
4.4.1.	Resistência à tração.....	65
4.4.2.	Dureza.....	69
4.4.3.	Tenacidade à fratura.....	70
4.5.	Propriedades térmicas.....	73
4.5.1.	Condutividade térmica.....	73
Capítulo 5.	Considerações finais.....	77
5.1.	Conclusão.....	77
5.2.	Proposta de trabalhos futuros.....	79
	Referências bibliográficas.....	81
	Apêndice I	91
	Apêndice II	95
	Contração linear diametral.....	95
	Porosidade aparente.....	97
	Densidade relativa.....	99
	Densidade aparente.....	101
	Densidade do corpo.....	103
	Resistência à tração.....	105
	Dureza.....	107
	Tenacidade à fratura.....	109
	Condutividade térmica.....	111

Lista de Figuras

Figura 2.1 a) Sistema esquemático simplificado do motor de turbina a gás; b) Diagrama de pressão vs. volume do ciclo a-b-c-d-a; c) Diagrama temperatura vs. entropia do ciclo a-b-c-d-a e a-b'-c'-d'-a, adaptado de [9] [13].	9
Figura 2.2. Evolução temporal da temperatura de serviço da turbina, adaptado de [17]..	10
Figura 2.3. Seção transversal de um sistema TBC, com identificação das camadas típicas e suas características principais, adaptado de [20].	11
Figura 2.4. Modelo unidimensional de transferência de calor numa pá de turbina com o gradiente de temperatura ao longo da seção da mesma, adaptado de [22].	12
Figura 2.5. Evolução da condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica de diversas cerâmicas. As ligas de níquel são indicadas como referência, adaptado de [27]. ..	15
Figura 2.6. Esquema da técnica de deposição de projeção plasma, adaptado de [29].	17
Figura 2.7. a) Ilustração do motor a jato, identificando os principais componentes; b) Detalhe do TBC e suas camadas. Na camada de topo observa-se a estrutura lamelar associada à técnica APS, adaptado de [19].	18
Figura 2.8. Representação esquemática do processo de deposição física de vapores assistida por feixe de elétrons.	18
Figura 2.9. a) Esquema do motor <i>turbofan</i> e seus componentes; b) destaque do TBC de uma pá de turbina com deposição do <i>top coat</i> por EB-PVD conferindo-lhe estrutura colunar, adaptado de [17].	19
Figura 2.10. Pá revestida de YSZ com fissuras provocadas pelo CMAS, adaptado de [6]. ..	20
Figura 2.11. Materiais da camada de ligação em relação à resistência à oxidação e corrosão [30].	21
Figura 2.12. Procedimento geral relativo à implementação da metodologia da superfície de resposta [32] [33].	23
Figura 2.13. Domínios de misturas com: a) dois constituintes; b) três constituintes [31].	24
Figura 2.14. Arranjos simplex e as respetivas combinações: a) (3, 2); b) (3, 3) [31].	25
Figura 2.15. Arranjo <i>simplex</i> -centroide para três constituintes com sete composições [31].	27
Figura 2.16. Exemplo de arranjo com restrições impostas nas proporções dos constituintes [31].	28
Figura 2.17. Exemplo de: a) gráfico de probabilidade normal dos resíduos; b) gráfico dos resíduos em função das respostas previstas, adaptado de [31].	30
Figura 3.1. Representação esquemática das células unitárias de ZrO ₂ : a) monoclinica (badelite); b) tetragonal; c) cúbica (fluorite), com indicação dos grupos espaciais, eixos,	

ângulo e temperaturas de transição. As esferas azuis e laranjas representam átomos de O e Zr, respetivamente [41].	33
Figura 3.2. Diagrama de fases parcial da zircónia estabilizada com ítria, em que m, t, c, t' e l representam a fase monoclinica, tetragonal, cúbica, tetragonal metaestável, e líquida, respetivamente, adaptado de [43, 44].	34
Figura 3.3. Ilustração do endurecimento por transformação induzida por tensão. A fissura propaga-se através do material e no redor da ponta da fissura os grãos transformam-se da fase tetragonal em monoclinica [46].	35
Figura 3.4. Vida útil do TBC (tempo até a primeira fissura do TBC) em função do percentual da fração mássica de Y_2O_3 [% wt]. Teste cíclico num forno durante 1 h a 1110°C. A camada de ligação é Ni-16Cr-6Al-0,2Y, adaptado de [47].	35
Figura 3.5. Efeito da fração molar de ítria [% mol] sobre a condutividade térmica da YSZ [W/m.K]. Teste realizado à temperatura ambiente. As fases são indicadas, em que m representa a monoclinica, t a tetragonal e c a cúbica [48].	36
Figura 3.6. Arranjo ternário com a indicação dos sete pontos (misturas experimentais) considerados no cálculo da superfície da propriedade de interesse.	37
Figura 3.7. Sistema ótico básico de um analisador de tamanho de partícula de difração a laser [51].	39
Figura 3.8. Ilustração do sistema de prensagem uniaxial de duplo efeito: a) colocação da mistura no interior da matriz; b) aplicação de pressão uniaxial de duplo efeito c) amostra cilíndrica.	39
Figura 3.9. Ciclo térmico correspondente à sinterização para cada compósito cerâmico multifásico.	40
Figura 3.10. Esquema das etapas do fabrico dos corpos de prova de P1 a P7.	41
Figura 3.11. Esquematização da geometria de difração de raios-X [57].	42
Figura 3.12. Diferentes sinais gerados a partir da interação do feixe de elétrões e a amostra [50].	44
Figura 3.13. a) Ilustração do ensaio de compressão diametral; b) aspeto de uma amostra válida, ou seja, depois de realizar o teste de compressão visualizar uma linha contínua ao longo do plano do diâmetro [65].	47
Figura 3.14. Ensaio de dureza Vickers: a) indentação; b) diagonais de impressão [50].	49
Figura 3.15. Formação de fissura provocada pela indentação de Vickers [71].	50
Figura 4.1. Distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas.	55
Figura 4.2. Distribuição do tamanho de partículas das misturas P1 a P7 após a moagem.	55
Figura 4.3. Difractogramas de XRD de P1, P2, P3 P7 e dos cartões teóricos referentes à fase monoclinica (m, cartão XRD; #37-1484), fase tetragonal (t, cartão XRD: #50-1089) e fase cúbica (c, cartão XRD: #49-1642).	57

Figura 4.4. Microestrutura característica obtidas por SEM a) P1 5000x; b) P1 10000x; c) P2 5000x; d) P2 10000x; e) P3 5000x; f) P3 10000x; g) P4 5000x; h) P4 10000x; i) P5 5000x; j) P5 10000x; k) P6 5000x; l) P6 10000x; m) P7 5000x; l) P7 10000x.....	60
Figura 4.5. Superfície de resposta da contração linear diametral, C_d [%].....	62
Figura 4.6. a) Superfície de resposta da porosidade aparente, P_a [%]; b) densidade relativa, D_r [%]; c) densidade aparente, D_a [g/cm ³]; d) densidade do corpo, D_c [g/cm ³].....	64
Figura 4.7. Distribuições de probabilidade acumuladas de Weibull P_f em função da resistência à tração obtida por compressão diametral σ_t para cada compósito de P1 a P7.	66
Figura 4.8. Superfície de resposta da resistência à tração obtida por compressão diametral, σ_t [MPa].....	68
Figura 4.9. Superfície de resposta da dureza, H_v [GPa].....	70
Figura 4.10. Microestrutura obtida por SEM das indentações a diferentes ampliações a) P4 2000x b) P4 5000x; c) P5 1000x; d) P5 5000x; e) P6 2000x, f) P6 5000x.	72
Figura 4.11. Superfície de resposta da tenacidade à fratura, K_{Ic} [MPa.m ^{1/2}].....	73
Figura 4.12 Superfície de resposta da condutividade térmica, k [W/m.K].	74
Apêndice II	
Figura 0.1. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à contração linear diametral.	96
Figura 0.2. Resíduo em função do valor previsto da contração linear diametral [%].	96
Figura 0.3. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à porosidade aparente.	98
Figura 0.4. Resíduo em função do valor previsto da porosidade aparente [%].....	98
Figura 0.5. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à densidade relativa.	100
Figura 0.6. Resíduo em função do valor previsto da densidade relativa [%].....	100
Figura 0.7. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à densidade aparente.	102
Figura 0.8. Resíduo em função do valor previsto da densidade aparente [g/cm ³].....	102
Figura 0.9. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à densidade do corpo.	104
Figura 0.10. Resíduo em função do valor previsto da densidade aparente [g/cm ³].....	104
Figura 0.11. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à resistência à tração.	106
Figura 0.12. Resíduo em função do valor previsto da resistência à tração [MPa].	106
Figura 0.13. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à dureza.	108
Figura 0.14. Resíduo em função do valor previsto da dureza[GPa].....	108

Figura 0.15. Probalidade normal [%] em função do resíduo referente à tenacidade à fratura.	110
Figura 0.16. Resíduo em função do valor previsto da tenacidade à fratura [MPa.m ^{1/2}]....	110
Figura 0.17. Probalidade normal [%] em função do resíduo referente à condutividade térmica.....	112
Figura 0.18. Resíduo em função do valor previsto da condutividade térmica [W/m.K]...	112

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Requisitos dos materiais da camada de topo e sua justificação [22].	14
Tabela 2.2. Materiais e suas características, adaptado de [28].	16
Tabela 2.3. Número de coeficientes dos modelos polinomiais em função do número de constituintes [32].	26
Tabela 2.4. ANOVA típica do modelo.	31
Tabela 3.1. Composição química comercial das três matérias-primas, em que t-3YSZ e c-8YSZ ambos fornecidos pelo fabricante TOSOH e m-ZrO ₂ pela Acros Organics.	37
Tabela 3.2 Coordenadas (fração mássica de cada matéria-prima) dos pontos.	38
Tabela 3.3. Etapas do polimento executado na máquina automática Struers, RotoPol-21.	41
Tabela 4.1. Matérias-primas e misturas P1 a P7 com os respetivos d50 e d90.	56
Tabela 4.2. Média e incerteza da contração linear diametral, C _d , de cada compósito cerâmico multifásico.	61
Tabela 4.3. Valores médios e respetiva incerteza da porosidade aparente, P _a , densidade aparente, D _a , densidade do corpo, D _c , e densidade relativa, D _r .	63
Tabela 4.4. Equação quadrática em termos de pseudo-constituintes da porosidade aparente, P _a , densidade relativa, D _r , densidade aparente, D _a , e densidade do corpo, D _c , em que x ₁ é à fração mássica percentual de t-3YSZ, x ₂ de m-ZrO ₂ e x ₃ de c-8YSZ.	64
Tabela 4.5. Parâmetros da distribuição de Weibull, resistência mecânica característica, σ ₀ , e módulo de Weibull, m. Limite superior e inferior para um nível de confiança de 90%.	66
Tabela 4.6. Valor médio e incerteza da dureza, H _v , para os compósitos de P1 a P7.	69
Tabela 4.7. Valor médio e incerteza da tenacidade à fratura, K _c , para cada compósito.	70
Tabela 4.8. Limites de Wiener (k _s , k _p) e de Hashin – Shtrikman (k _{L_H-S} , k _{U_H-S}) como o modelo Carson para cada compósito (k _{Carson}).	74
Apêndice I	
Tabela 0.1. Cartão teórico #50-1089 correspondente à fase tetragonal da zircónia.	91
Tabela 0.2. Cartão teórico #49-1642 correspondente à fase cúbica da zircónia.	91
Tabela 0.3. Cartão teórico 37-1484 correspondente à fase monoclinica da zircónia.	92
Apêndice II	
Tabela 0.1. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à contração linear diametral*.	95
Tabela 0.2. ANOVA do modelo cúbico especial referente à contração linear diametral*.	95
Tabela 0.3. Coeficientes (constituintes originais) do modelo cúbico especial referente à contração linear diametral*.	95

Tabela 0.4. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo cúbico especial referente à contração linear diametral*.	95
Tabela 0.5. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à porosidade aparente*.	97
Tabela 0.6. ANOVA do modelo quadrático referente à porosidade aparente*.	97
Tabela 0.7. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à porosidade aparente*.	97
Tabela 0.8. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à porosidade aparente*.	97
Tabela 0.9. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à densidade relativa*.	99
Tabela 0.10. ANOVA do modelo quadrático referente à densidade relativa*.	99
Tabela 0.11. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à densidade relativa*.	99
Tabela 0.12. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à densidade relativa*.	99
Tabela 0.13. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à densidade aparente*.	101
Tabela 0.14. ANOVA do modelo quadrático referente à densidade aparente*.	101
Tabela 0.15. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à densidade aparente*.	101
Tabela 0.16. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à densidade aparente*.	101
Tabela 0.17. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à densidade do corpo*.	103
Tabela 0.18. ANOVA do modelo quadrático referente à densidade do corpo*.	103
Tabela 0.19. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à densidade do corpo*.	103
Tabela 0.20. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à densidade do corpo*.	103
Tabela 0.21. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à resistência à tração*.	105
Tabela 0.22. ANOVA do modelo quadrático referente à resistência à tração*.	105
Tabela 0.23. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à resistência à tração*.	105
Tabela 0.24. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à resistência à tração*.	105

Tabela 0.25. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à dureza*	107
Tabela 0.26. ANOVA do modelo quadrático referente à dureza*	107
Tabela 0.27. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à dureza*	107
Tabela 0.28. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à dureza*	107
Tabela 0.29. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à tenacidade à fratura*	109
Tabela 0.30. ANOVA do modelo quadrático referente à tenacidade à fratura*	109
Tabela 0.31. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à tenacidade à fratura*	109
Tabela 0.32. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à tenacidade à fratura*	109
Tabela 0.33. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à condutividade térmica*	111
Tabela 0.34. ANOVA do modelo linear referente à condutividade térmica*	111
Tabela 0.35. Coeficientes (constituintes originais) do modelo linear referente à condutividade térmica*	111
Tabela 0.36. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo linear referente à condutividade térmica*	111

Lista de Abreviaturas

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Alumina, óxido de alumínio
ANOVA	Análise da variância (<i>Analysis of variance</i>)
APS	Projeção plasma atmosférica (<i>Air Plasma Spray</i>)
ASTM	Sociedade americana para testes e materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
BSE	Elétrões retrodifundidos (<i>Backscattered electrons</i>)
c	Fase cúbica da zircónia
c-8YSZ	Zircónia estabilizada com 8% mol de ítria, ou seja, fase cúbica
CaO	Cálcia, óxido de cálcio
CeO ₂	Céria, óxido de cério
CMAS	Cálcio-magnésio-alumínio-silicato (<i>Calcium – Magnesium – Alumino – Silicate</i>)
C-MAST	Centro de ciências e tecnologias mecânicas e aeroespaciais (<i>Centre for Mechanical and Aerospace Science and Technologies</i>)
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
Cr	Crómio
CVD	Deposição química em fase de vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
d ₅₀	50% do total das partículas apresentam tamanho inferior
d ₉₀	90% do total das partículas apresentam tamanho inferior
df	Graus de liberdade (<i>Degrees of freedom</i>)
EB-PVD	Deposição física de vapores assistida por feixe de elétrões (<i>Electron Beam - Physical Vapor Deposition</i>)
EDX	Radiação-X característica (<i>Energy Dispersive X-Ray</i>)
Fe	Ferro
FEM	Método dos elementos finitos (<i>Finite element method</i>)
FSZ	Zircónia completamente estabilizada (<i>Full Stabilized Zirconia</i>)
ICDD	Centro internacional de dados de difração (<i>International Centre for Diffraction Data</i>)
La ₂ Ce ₂ O ₇	Cerato de lantânio
La ₂ Zr ₂ O ₇	Zirconato de lantânio
m	Fase monoclinica da zircónia

MCrAlY	Liga metálica de alta temperatura à base de crómio, alumínio e ítrio, em que M se refere a uma ou mais dos elementos Fe, Co, e Ni
MgO	Óxido de magnésio
MS	Média dos quadrados
MSE	Média dos quadrados dos erros (<i>Mean of Squares Error</i>)
MSLF	Média dos quadrados devido à falta de ajuste (<i>Mean of Squares Lack of Fit</i>)
MSPE	Média dos quadrados devido ao erro puro (<i>Mean of Squares Pure Error</i>)
MSR	Média dos quadrados da regressão (<i>Mean of Squares Regression</i>)
m-ZrO ₂	Zircónia pura, ou seja, na fase monoclinica
Ni	Níquel
NO _x	Óxidos de azoto
PS	Projeção plasma (<i>Plasma Spray</i>)
PSZ	Zircónia parcialmente estabilizada (<i>Partially Stabilized Zirconia</i>)
Pt	Platina
PtNiAl	Aluminato de níquel-platina
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SiC	Carboneto de silício
SiO ₂	Sílica, óxido de silício
SrZrO ₃	Óxido de estrôncio e zircónio
SS	Soma dos quadrados
SSE	Soma dos quadrados devido ao erro (<i>Sum of Squares Error</i>)
SSLF	Soma dos quadrados devido à falta de ajuste (<i>Sum of Squares Lack of Fit</i>)
SSPE	Soma dos quadrados devido ao erro puro (<i>Sum of Squares Pure Error</i>)
SSR	Soma dos quadrados devido a regressão (<i>Sum of Squares Regression</i>)
SST	Soma dos quadrados totais (<i>Sum of Squares Total</i>)
t	Fase de equilíbrio tetragonal da zircónia
t'	Fase metaestável tetragonal da zircónia
t-3YSZ	Zircónia estabilizada com 3% mol de ítria, ou seja, fase tetragonal
TBC	Revestimento de barreira térmica (<i>Thermal Barrier Coating</i>)
TGO	Óxido crescido a alta temperatura (<i>Thermally Grown Oxide</i>)
TIT	Temperatura de admissão da turbina (<i>Turbine Inlet Temperature</i>)
TZP	Policristais de zircónia tetragonal (<i>Tetragonal Zirconia Polycrystals</i>)
V	Vanádio
XRD	Difração de raios-X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
Y	Ítrio

Y_2O_3	Ítria, óxido de ítrio
YSZ	Zircónia estabilizada com ítria (<i>Yttria-stabilized zirconia</i>)
ZrO_2	Zircónia, óxido de zircónio
% mol	Percentagem molar
% wt	Percentagem em peso
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	Mulite

Lista de Símbolos

A	Área da seção transversal do revestimento de barreira térmica [m ²]
A _{ind}	Área de indentação [mm ²]
C	Número de níveis das variáveis independentes
C _d	Contração linear diametral [%]
\bar{c}	Média dos comprimentos das fissuras da indentação [mm]
D	Massa a seco [g]
D _a	Densidade aparente [g/cm ³]
D _c	Densidade do corpo [g/cm ³]
D _r	Densidade relativa [%]
D _t	Densidade teórica [g/cm ³]
\bar{d}	Média dos comprimentos das diagonais da indentação [mm]
d _d	Diâmetro do disco [mm]
d _f	Diâmetro final, ou seja, depois da sinterização [mm]
d _{hkl}	Distância entre os planos dos cristais de índices de Miller
d _i	Diâmetro inicial, ou seja, antes da sinterização [mm]
E	Módulo de elasticidade [GPa]
e _u	Resíduos ou erros
F	Força Aplicada [N]
f	Função aproximada
g	Grau do modelo polinomial
H _V	Dureza de Vickers [GPa]
K _c	Tenacidade à fratura [MPa.m ^{1/2}]
k	Condutividade térmica [W/m.K]
k _{Carson}	Condutividade térmica do modelo de Carson [W/m.K]
k _{L_H-S}	Condutividade térmica Hashin-Shtrikman inferior [W/m.K]
k _p	Condutividade térmica do modelo paralelo [W/m.K]
k _S	Condutividade térmica do modelo série [W/m.K]
k _{U_H-S}	Condutividade térmica Hashin-Shtrikman superior [W/m.K]
L	Soma de todos os limite inferiores para cada constituinte
L _i	Limite inferior da restrição para o i-ésimo constituinte
l	Fase líquida
m	Módulo de Weibull

N	Número de observações
N_k	Número de respostas observadas no k-ésimo nível das variáveis independentes
N_S	Número de pontos do arranjo <i>simplex</i>
N_{SC}	Número de pontos do arranjo <i>simplex-centroide</i>
n	Ordem de difração
P	Número de coeficientes do modelo polinomial
P_a	Porosidade aparente [%]
P_f	Probabilidade de falha [%]
p	Pressão [Pa]
p_a	Pressão à entrada do compressor [Pa]
p_b	Pressão à saída do compressor [Pa]
\dot{Q}	Fluxo de calor unidimensional [W]
q	Número de constituintes da mistura
R^2	Coefficiente de determinação
R^2_{adj}	Coefficiente de determinação ajustado
r_p	Razão de pressão do compressor
S	Massa imersa [g]
s	Entropia [J/K]
T	Temperatura [K]
T_c	Temperatura de entrada da turbina do ciclo de Joule Brayton a-b-c-d-a [K]
$T_{c'}$	Temperatura de entrada da turbina do ciclo de Joule Brayton a-b'-c'-d'-a [K]
t_d	Espessura do disco [mm]
U_i	Limite superior da restrição para o i-ésimo constituinte
V	Volume [m ³]
V_e	Volume exterior da amostra [cm ³]
v	Fração volúmica
W	Massa saturada [g]
w	Fração mássica
X_i	Proporção do i-ésimo do pseudo-constituinte da mistura
x_i	Proporção do i-ésimo do constituinte original da mistura
x_1	Fração mássica percentual de t-3YSZ
x_2	Fração mássica percentual de m-ZrO ₂
x_3	Fração mássica percentual de c-8YSZ
\bar{y}	Média das N observações
\bar{y}_k	Média das respostas observadas no k-ésimo nível das variáveis independentes

y_{kj}	Resposta observada j-ésima no k-ésimo nível das variáveis independentes
\widehat{y}_{kj}	Resposta prevista j-ésima para o k-ésimo nível das variáveis independentes.
y_u	Resposta observada/ obtida
\widehat{y}_u	Resposta prevista/estimada
Z	Número total de amostras testadas no ensaio de compressão diametral
z	Ordem crescente da resistência à tração da amostra
α_t	Coefficiente de expansão térmica [$10^{-6} \cdot K^{-1}$]
α	Nível de significância
β	Coefficiente do modelo polinomial
γ	Razão dos calores específicos
ΔT	Gradiente de temperatura [K]
Δx	Espessura do revestimento de barreira térmica [mm]
ε	Erro
η	Eficiência térmica do motor de turbina a gás [%]
θ	Ângulo da radiação incidente [°]
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
ρ	Densidade [g/cm^3]
σ_0	Resistência característica [MPa]
σ_t	Resistência à tração [MPa]
φ	Resposta estimada

Capítulo 1. Introdução

Neste capítulo realiza-se o enquadramento do problema, em concreto é exposto o estado atual do revestimento de barreira térmica no contexto da indústria aeronáutica. Definem-se os objetivos do trabalho como as questões de investigação, e enunciam-se os conteúdos referentes a cada capítulo.

1.1. Enquadramento

Desde sempre que o Homem procurou desenvolver novos conceitos tecnológicos, de modo a atender as exigências e dificuldades da sociedade contemporânea, conjugando sempre as características de desempenho com os custos de processamento. Em virtude dos sérios desafios que o ser humano tem confrontado no que respeita à manutenção da sustentabilidade do planeta, os avanços científicos devem ter em atenção a conservação e proteção ambiental, com vista a reduzir emissões de gases nocivos para a atmosfera. No caso particular do setor aeronáutico, as inquietações diárias dos fabricantes e equipas de manutenção são certificar que a durabilidade dos componentes da aeronave não seja comprometida, dado que a segurança da tripulação depende de tal facto, e garantir o melhor desempenho possível dos mesmos, de forma a conceber aeronaves mais leves, rápidas e eficientes. Como forma de obter eventuais soluções é fundamental compreender, de forma precisa, as especificações e condições de serviço de cada estrutura/componente constituinte da aeronave.

Devido à sua robustez e rápida capacidade de geração de potência, o motor de turbina a gás é descrito como uma parte integrante fundamental da aviação moderna. Tal é responsável pela compressão do ar e queima do combustível, produzindo gases quentes de elevada pressão, expelidos a alta velocidade pelo bocal propulsivo. Os componentes do motor de turbina a gás estão sujeitos às temperaturas de serviço mais severas, de facto esses devem ser capazes de funcionar sob altas temperaturas e tensões mecânicas por longos períodos, enquanto expostos a gases altamente corrosivos e oxidantes gerados pela combustão. Logo são requeridos materiais com elevada resistência à tração, resistência à fadiga e fluência, notável tenacidade à fratura como excelente resistência contra corrosão e oxidação a altas temperaturas. Os materiais ditos tradicionais/convencionais, entre as quais as ligas metálicas ferrosas, não apresentam essa peculiar combinação de propriedades termomecânicas, e efetivamente não resistem às condições hostis nas seções mais quentes. Nos dias de hoje, a câmara de combustão e a turbina são produzidas em superligas à base de níquel, cobalto e ferro-níquel, as quais operam a temperaturas cerca de 1100 °C [1, 2].

Dado que a elevada eficiência térmica do motor de turbina a gás é alcançada em virtude do aumento da temperatura de admissão da turbina existe uma constante necessidade de desenvolver novos materiais que consigam suportar elevados gradientes térmicos. Diversos autores [3] defendem que a próxima geração de aeronaves em direção a uma maior eficiência operacional dependerá dos progressos tecnológicos dos motores de turbina a gás, na área da aerodinâmica (*design* da câmara de combustão e turbina), combustão e na implementação de novas tecnologias de materiais.

Recentemente, materiais com uma gama de propriedades superiores estão a emergir. Destaca-se o compósito de matriz cerâmica reforçada com fibras contínuas SiC/SiC (carboneto de silício) que confere alta resistência específica e boa resistência à fluência à temperatura de 1250 °C [2]. Deste modo são bastante atraentes para aplicações estruturais de alta temperatura, como o motor de turbina a gás. Contudo, o elevado custo de produção e a dificuldade tecnológica associada à obtenção de determinados componentes dos motores de turbina a gás nos materiais mais adequados na sua forma volumétrica e com as propriedades requeridas, leva a que na maioria sejam ainda produzidos com as triviais superligas [4]. No entanto, é exequível e vantajoso a aplicação de revestimentos avançados sobre os componentes capazes de proporcionar incrementos significativos nos seus ciclos de vida, conferir-lhes desempenhos de elevado rendimento, e em específicas ocasiões conceder-lhes funcionalidades adicionais, como é o caso do revestimento de barreira térmica [5].

O revestimento de barreira térmica consiste num sistema de multicamadas, em que a camada metálica estrutural confere elevada resistência à fluência e corrosão, a camada de ligação protege o substrato metálico dos efeitos corrosivos dos gases de combustão, enquanto a parte cerâmica concede isolamento térmico devido a sua baixa condutividade térmica. Através do maior gradiente de temperatura suportado pela camada cerâmica, obtém-se melhores eficiências térmicas e, por conseguinte, reduz-se determinadas emissões poluentes, sem que exista qualquer alteração das propriedades das superligas estruturais. Além do que, a redução da temperatura superficial do componente metálico evita o seu desgaste prematuro prolongando a sua vida útil [6]. Dessa forma, este revestimento sobretudo a camada cerâmica continua a ser foco de atenção por parte da comunidade científica.

A zircônia estabilizada com ítria apresenta baixa condutividade térmica, boa tolerância à deformação e devido à sua compatibilidade com os metais (coeficiente de expansão térmica similar), é considerada a cerâmica de eleição para aplicações de revestimento de barreira térmica no motor de turbina a gás [6]. As correntes direções de investigação científica

continuam a analisar os mecanismos de transferência de calor ao longo desta cerâmica, descobrir métodos com o intuito de diminuir a sua condutividade térmica, bem como desenvolver novos materiais à base de zircónia estabilizada com ítria, sempre com a finalidade de permitir que os componentes metálicos do motor de turbina a gás consigam operar a temperaturas de serviço superiores [3].

No domínio da investigação científica, a metodologia de superfície de resposta assume-se como uma ferramenta de estatística promissora, dado o seu impacto económico positivo como as consequências benéficas que advém. Na sua génese, a metodologia de superfície de resposta estima o modelo que relaciona as variáveis independentes e a resposta de interesse, o que só é alcançável por um conjunto de procedimentos sequenciais, que se contempla no essencial por: definição do planeamento experimental, realização da experiência e ajuste do modelo. Esta metodologia de simulação tem como finalidade advir de que forma as variáveis independentes afetam a resposta e quais produzem o valor ótimo de resposta. De facto, o objetivo primordial da metodologia consiste na otimização e subjacente caracterização de novos produtos, sendo por isso predominante nas mais diversas engenharias [7].

1.2. Objetivos

Nesta dissertação propõe-se o fabrico, a caracterização e análise de compósitos cerâmicos multifásicos baseados nas três fases cristalinas da zircónia para aplicações termomecânicas, como o revestimento de barreira térmica, em componentes submetidos a elevada temperatura de serviço, em particular no motor de turbina a gás. A fim de obter estimativas das propriedades de interesse para qualquer composição, bem como advir a influência na propriedade em função das três fases cristalinas da zircónia, sugere-se a utilização da metodologia de superfície de resposta. Em suma, os objetivos específicos desta dissertação são:

- enquadrar a importância do revestimento de barreira térmica no sector aeronáutico, isto é, reconhecer que este possui um papel relevante no aumento da eficiência térmica do motor de turbina a gás;
- definir o conceito de revestimento de barreira térmica, enunciando a sua estrutura, as múltiplas funções e os vastos benefícios conferidos ao motor de turbina a gás;
- identificar os requisitos que os materiais do revestimento de barreira térmica devem possuir, como expor os principais materiais utilizados em cada respetiva camada e descrever as técnicas de deposição dos mesmos em componentes do motor de turbina a gás;

- enunciar os frequentes mecanismos de danos associados ao revestimento de barreira térmica;
- explicitar a justificação das matérias-primas utilizadas no decorrer do trabalho, cujas são referentes às fases cristalinas da zircónia: monoclinica, tetragonal e cúbica, em que as duas últimas são obtidas por estabilização da zircónia com o óxido de ítrio;
- fabricar os corpos de prova e proceder à caracterização microestrutural (XRD; SEM), física (contração linear diametral, densidade e porosidade) e mecânica (resistência à compressão diametral, dureza e tenacidade à fratura), de modo experimental;
- determinar a condutividade térmica de forma analítica dos compósitos multifásicos cerâmicos;
- compreender e utilizar técnicas de estatística, como a distribuição estatística de Weibull para efetuar a análise dos dados;
- utilizar um sistema de otimização estatística, em particular a metodologia de superfície de resposta, o qual a partir de resultados estima, desde que exista validação do modelo, as propriedades de interesse para qualquer combinação das três fases cristalinas da zircónia, por conseguinte analisar os diversos compósitos cerâmicos multifásicos;
- equiparar e discutir os dados obtidos com materiais similares reportados pela literatura.

1.3. Questões de investigação

Para a concretização dos objetivos é necessário responder às seguintes questões:

- Qual o impacto do revestimento de barreira térmica no desempenho de um motor de turbina a gás?
- Quais os materiais utilizados em cada respetiva camada do sistema revestimento de barreira térmica e quais as suas propriedades típicas?
- Quais as diretrizes e normas de ensaios que permitem o fabrico dos corpos de prova e a caracterização microestrutural, física e mecânica?

- Quais os modelos analíticos mais adequados para a determinação da condutividade térmica de compósitos cerâmicos multifásicos?
- Qual a influência na propriedade de interesse em função das três fases cristalinas da zircónia?
- Quais as diferenças entre os valores experimentais e os valores citados na literatura?
- Quais as linhas de orientação para trabalhos futuros?

1.4. Organização da dissertação

A subsequente dissertação divide-se em cinco capítulos, a sua estrutura e indicação do conteúdo dos diversos capítulos é explicitada em seguida.

No primeiro capítulo é apresentado o enquadramento do tema, expressando a sua importância no contexto da indústria aeronáutica atual. Além do que são enunciados os objetivos e as questões de investigação necessárias para alcançar tais objetivos. Efetua-se ainda uma descrição clara e concisa da estrutura da dissertação.

O segundo capítulo resulta da pesquisa de artigos científicos referentes ao tema da dissertação, ou seja, realiza-se a revisão da literatura, enunciando as bases científicas e teóricas que sustentam este trabalho. A princípio é realizada uma abordagem sobre o motor de turbina a gás, mencionando a sua configuração e o seu ciclo termodinâmico ideal de funcionamento. Posteriormente é introduzido o conceito de revestimento de barreira térmica. De modo geral são identificados os principais materiais que constituem esse sistema, apresentando as propriedades fundamentais dos mesmos. Descrevem-se também as técnicas de deposição em componentes do motor de turbina a gás e os mecanismos de dano associados a tal sistema. Por último expõem-se os princípios da metodologia de superfície de resposta, em particular as experiências com misturas.

No capítulo três são enunciadas as estruturas cristalinas da zircónia, os diversos modos de obter à temperatura ambiente as fases de alta temperatura, com particular ênfase no estabilizador de óxido de ítrio, bem como se realçam as excepcionais propriedades mecânicas e térmicas associadas à zircónia parcial e completamente estabilizada com ítria. Além do que engloba o planeamento experimental das misturas e os procedimentos, quer do fabrico dos corpos de prova, quer da caracterização microestrutural (difração de raios-X e microscopia eletrónica de varrimento), física (contração linear diametral, densidade e porosidade), mecânica (resistência à compressão diametral, dureza e tenacidade à fratura) como térmica (condutividade térmica). De igual modo são expostas, com detalhe, as

técnicas estatísticas com vista ao tratamento dos dados como as ferramentas utilizadas para a modelação e validação estatística.

No quarto capítulo revelam-se os resultados experimentais e numéricos, bem como a sua análise e discussão comparativa com outros trabalhos de investigação.

No quinto capítulo realiza-se uma súpula das principais conclusões sobre o projeto desenvolvido relativo a compósitos cerâmicos multifásicos para aplicações de termomecânicas em componentes do motor de turbina. Por último apresentam-se as propostas relevantes para trabalhos futuros.

Capítulo 2. Estado da arte

Neste capítulo apresenta-se uma abordagem sucinta sobre o motor de turbina a gás, com foco no seu ciclo termodinâmico de funcionamento ideal. Abordam-se diversos conceitos sobre o revestimento de barreira térmica, ressaltando a zircónia estabilizada com ítria como o material cerâmico de referência para a camada de topo. A título de estudo efetua-se uma concisa apresentação das bases teóricas sobre a metodologia de superfície de resposta.

2.1. Motor de turbina a gás

2.1.1. Componentes e materiais

Para movimentar uma aeronave pelo ar é imprescindível um sistema de propulsão capaz de produzir tração. Diferentes sistemas de propulsão concebem tração de formas distintas, contudo a tração gerada tem sempre como base a terceira lei de Newton, a qual enuncia que para cada ação existe uma reação oposta de igual intensidade. Independentemente do sistema de propulsão, o fluido circundante é acelerado pelo sistema, e a reação a essa aceleração gera uma força (tração) no sistema [8].

Durante a Segunda Guerra Mundial surgiu o tão proclamado motor de turbina a gás constituindo uma grande mudança do paradigma da indústria aeronáutica, devido ao seu *design* compacto e à sua alta potência específica [9]. O motor de turbina a gás apresenta diversos modelos, entre os quais turbojato, turbohélice e turbofan, em que cada modelo apresenta diferenças notórias relativas à sua configuração, não obstante, todos possuem: ducto de admissão, compressor, câmara de combustão, turbina e bocal propulsivo [8].

O ducto de admissão de ar permite a entrada do ar para o motor e pode apresentar uma variedade de formas de acordo com as especificações para condições subsónicas ou supersónicas. Após o ducto de admissão situa-se o compressor que executa um papel fundamental no aumento da pressão e temperatura do ar, com o propósito de providenciar à câmara de combustão as condições apropriadas ao processo de combustão. O motor pode ser constituído por compressores de estágios múltiplos como também por vários compressores. Por sua vez, os compressores são compostos por conjuntos de pás conectadas ao eixo central, cujas estão alternadamente em movimento rotativo (rotor) ou estacionárias (estator). Ressalta-se que, o rotor desempenha a função de acelerar o ar e transferir o trabalho, enquanto o estator é responsável por desacelerar o ar e aumentar a pressão. Além do mais, os compressores são classificados como axiais ou radiais, sendo que os compressores axiais são utilizados sobretudo em gamas de média a alta tração [8].

Em seguida localiza-se a câmara de combustão, onde se sucede a mistura do combustível com o ar de alta pressão. Prossegue-se a combustão da mistura transformando-se em gases a alta de temperatura. Salienta-se que, o aumento da temperatura dos gases depende do tipo de combustível utilizado e da relação combustível-ar. As câmaras de combustão dividem-se em tubulares, anelares ou tubo-anelares [8].

A turbina tem como função extrair parte da energia dos gases provenientes da combustão, convertendo-a em trabalho do eixo e, por conseguinte, acionar o compressor e outros auxiliares [10]. Como a turbina e o compressor se situam no mesmo eixo, o trabalho realizado na turbina iguala o trabalho realizado pelo compressor (menos as perdas mecânicas). Tal como o compressor, a turbina é composta por conjuntos de pás estacionárias ou em movimento rotacional, e dependendo das necessidades, turbinas de alta e baixa pressão [11]. À exceção do bocal propulsivo com reaquecimento, a turbina é considerada o componente que suporta temperaturas mais elevadas [10].

A função do bocal propulsivo é direcionar os gases queimados para o exterior do motor e produzir tração. O bocal propulsivo permite reduzir a pressão dos gases expelidos pela câmara de combustão produzindo tração através do aumento da velocidade do fluido. Tal fenómeno rege-se pela equação de Bernoulli, a qual remete à relação entre a pressão e a velocidade do escoamento incompressível [11]. Em relação à configuração do bocal propulsivo, essa pode ser divergente, convergente ou ambas dependendo da velocidade à saída do motor pretendido [8].

Conforme explícito, as condições no motor de turbina a gás variam amplamente, portanto são requeridos diferentes materiais para dissemelhantes componentes. Em relação ao compressor é utilizado titânio, o qual é ideal pela sua excelente resistência específica e baixa densidade, todavia não é utilizado para temperaturas superiores a 800 °C, deste modo é substituído pela superliga à base de níquel nas seções como a câmara de combustão e turbina [12].

2.1.2. Ciclo ideal de Joule-Brayton- trabalho e eficiência térmica

O princípio de trabalho associado aos motores de turbina a gás tem por base o ciclo termodinâmico ideal de Joule-Brayton que é composto por quatro processos. Na Figura 2.1 exhibe-se um esquema com os principais componentes do motor de turbina de gás de um eixo, em concreto o compressor, a câmara de combustão e a turbina, de forma a descrever a sequência do ciclo de Joule-Brayton ideal (a-b-c-d) [13].

Inicialmente ocorre a admissão do ar em condições ambiente. Em seguida, o ar é dirigido para o compressor, onde se sucede uma compressão isentrópica (processo: a-b), verificando-se um aumento da temperatura e pressão. Salienta-se que, um processo isentrópico é adiabático reversível. Após o ar ser comprimido, esse direciona-se à câmara de combustão, na qual se verifica a queima de combustível a pressão constante (processo: b-c). Nesta fase constata-se um aumento significativo da temperatura e de volume. Prossegue-se a expansão isentrópica na turbina (processo: c-d), em que os gases queimados expandem, provocando uma diminuição de temperatura e de pressão, bem como um acréscimo de volume. Por último dá-se a rejeição de calor a pressão constante no exaustor (processo: d-a). Os gases de escape fluem em direção à atmosfera voltando às condições ambiente, deste modo o ciclo Joule-Brayton descrito é classificado como aberto. No caso de o ciclo ser fechado, os gases de escape que saem da turbina entram diretamente para o compressor. Na figura 2.1 apresentam-se os diagramas de e pressão vs. volume, fig. 2.1 b), temperatura vs. entropia, fig. 2.1 c), relativos ao ciclo de Joule-Brayton fechado [13].

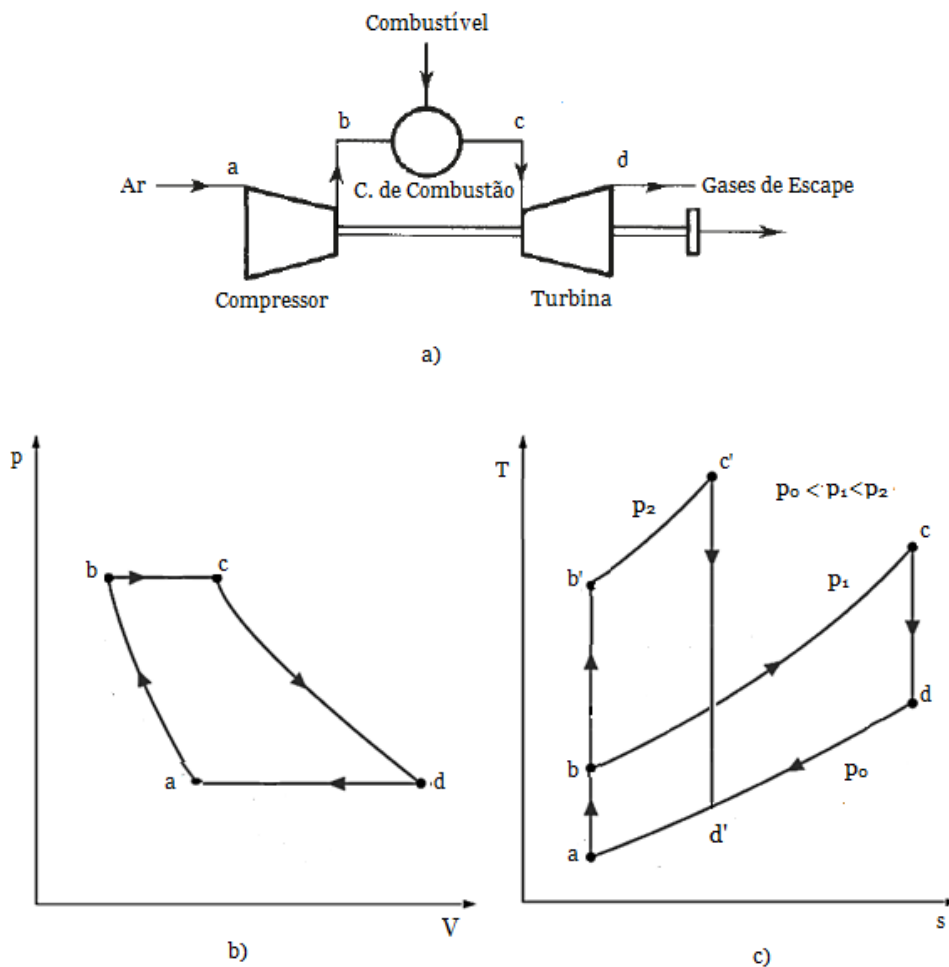


Figura 2.1 a) Sistema esquemático simplificado do motor de turbina a gás; b) Diagrama de pressão vs. volume do ciclo a-b-c-d-a; c) Diagrama temperatura vs. entropia do ciclo a-b-c-d-a e a-b'-c'-d'-a, adaptado de [9] [13].

O trabalho útil associado ao ciclo ideal de Joule-Brayton é expresso por $\int p dV$ que corresponde à área delimitada pelas curvas do gráfico pressão em função do volume. No que concerne à eficiência térmica, η , essa pode ser expressa como função da razão de pressão do compressor, r_p , e da razão dos calores específicos, γ , pela equação 2.1 [13].

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}, r_p = \frac{p_b}{p_a} \quad (2.1)$$

A equação 2.1 indica que para obter elevada eficiência térmica a razão de pressão do compressor deve aumentar. O incremento da razão de pressão do compressor conduz a um aumento da temperatura de entrada da turbina, (*TIT-Turbine Inlet Temperature*). A figura 2.1 c) demonstra tal ciclo alternativo a-b'-c'-d'-a que opera numa razão de pressão mais elevada, e a sua temperatura de entrada da turbina T_c , é superior à do ciclo inicial T_c [9].

Desde a invenção da turbina a gás até aos dias de hoje, a temperatura de entrada da turbina tem aumentado a fim de proporcionar uma melhoria da eficiência térmica [14] [15]. Na figura 2.2 está representada a evolução temporal da TIT como consequência de diversos desenvolvimentos tecnológicos, em particular: a descoberta de superligas metálicas, as quais são conhecidas pela sua aclamada elevada resistência à fluência e corrosão, entre as quais se destaca a liga à base de níquel; progressos relativos a processos de fundição, permitindo o fabrico dos canais intrínsecos das pás rotacionais e estacionárias, possibilitando o arrefecimento convectivo através das permutas de calor com fluidos; o desenvolvimento do revestimento de barreira térmica (*TBC-Thermal Barrier Coating*) e de técnicas de deposição [3, 16].

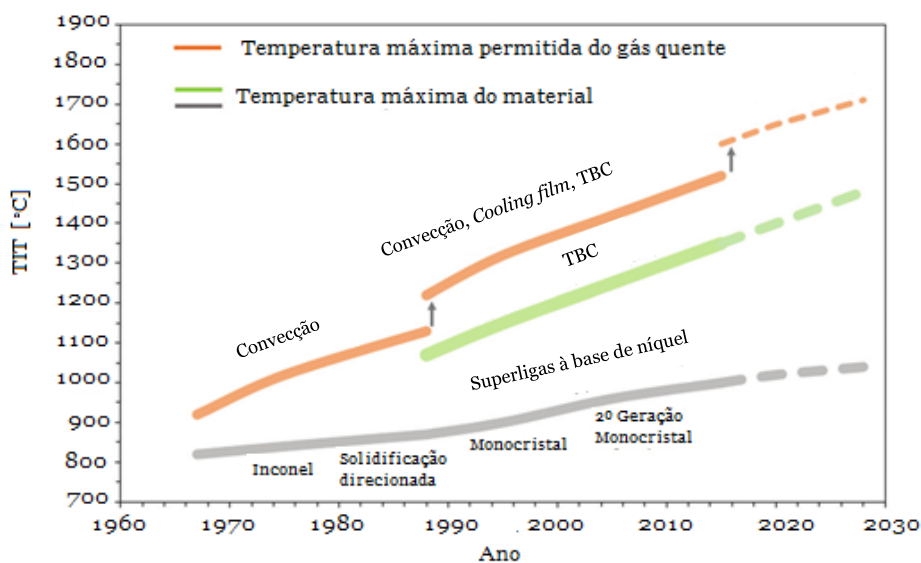


Figura 2.2. Evolução temporal da temperatura de serviço da turbina, adaptado de [17].

2.2. Revestimento de barreira térmica

2.2.1. Definição e benefícios conferidos ao motor de turbina a gás

Segundo a perspetiva de engenharia, o revestimento de barreira térmica (TBC) consiste num “sistema de materiais integrados” depositado em superfícies metálicas em zonas de elevada temperatura, o qual desempenha múltiplas funções em simultâneo, sendo considerado como um excelente exemplo de material multifuncional [3, 18].

A estrutura típica do TBC é composta por duas camadas: camada de topo (*top coat*) e camada de ligação (*bond coat*). Durante o serviço, em particular quando o componente está submetido a elevada temperatura, o revestimento de barreira térmica é constituído por três camadas para além da superliga do componente (substrato), em virtude do aparecimento de uma terceira camada definida como óxido crescido a alta temperatura (TGO-*Thermally Grown Oxide*) [6, 19]. Na figura 2.3 apresenta-se a seção transversal típica do TBC, a qual ilustra a sua natureza de múltiplas camadas após exposição a alta temperatura, e onde são exibidas as principais características esperadas de cada camada.

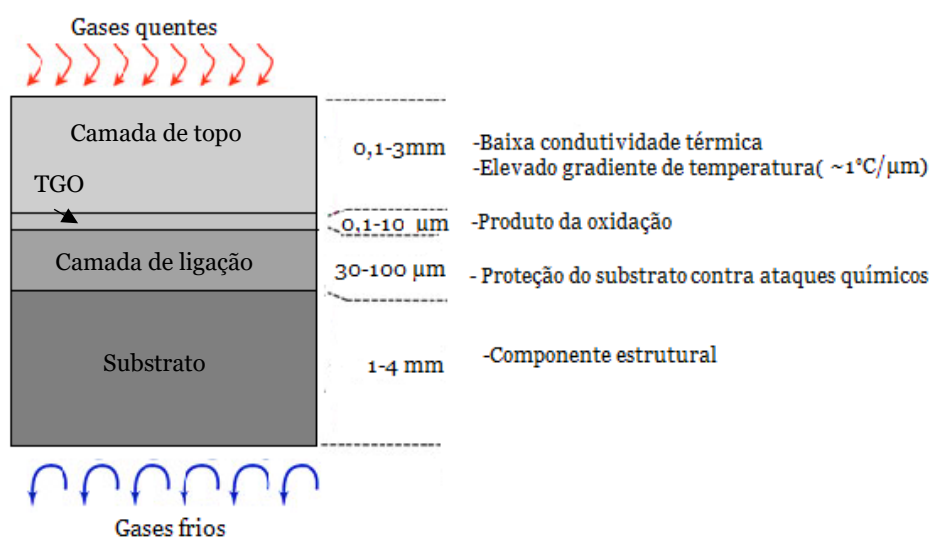


Figura 2.3. Seção transversal de um sistema TBC, com identificação das camadas típicas e suas características principais, adaptado de [20].

Cada camada apresenta propriedades físicas, mecânicas e térmicas dissemelhantes entre si, portanto cada uma desempenha funções específicas. A camada de topo cerâmica fornece excelente isolamento térmico às restantes camadas, em especial ao substrato metálico, reduzindo a temperatura superficial do mesmo. O TGO previne a difusão do oxigénio, protegendo o componente estrutural da oxidação e corrosão. A camada de ligação metálica permite a formação do TGO em ambiente oxidante, reduz a incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica entre a camada de topo e o substrato, prolongando a vida

útil do componente, e confere aderência entre as camadas subjacentes. O substrato metálico corresponde ao componente estrutural capaz de suportar a fluência e fadiga [20].

No decorrer do fabrico e serviço, as camadas referentes ao TBC interagem entre si química e mecanicamente, portanto, a composição como a microestrutura das camadas alteram-se de modo permanente [20]. Além do que, no revestimento de barreira térmica acontece uma panóplia de processos em paralelo, entre os quais ressalta-se a: transferência de calor, difusão, expansão térmica, sinterização, transformação de fase, oxidação, deformação por fluência, fadiga, fratura [19]. Posto isto, é deveras importante realçar que o TBC é descrito como um sistema de materiais em constante evolução, em que as interações dinâmicas entre camadas, a complexidade de processos associados bem como as condições operacionais comprometem a sua vida útil e, por consequência, o seu potencial [20].

Dada à multiplicidade de funções desempenhadas pelo revestimento de barreira térmica, e o facto das superligas apresentarem um limite máximo de temperatura capaz de suportarem, nas últimas décadas constatou-se um progresso descomunal do TBC, com especial ênfase nas aplicações em motores de turbina a gás, entre as quais câmaras de combustão, pás estacionárias e rotativas [21]. O sistema TBC revela-se totalmente eficaz na redução da temperatura da superfície dos componentes de substrato metálico quando esses são arrefecidos intrinsecamente de forma contínua [22]. A título de exemplo de tal mecanismo complexo de transferência de calor exhibe-se na figura 2.4 a seção longitudinal da pá de turbina revestida com um sistema de barreira térmica, evidenciando os fluxos de calor e a evolução da temperatura ao longo da sua secção.

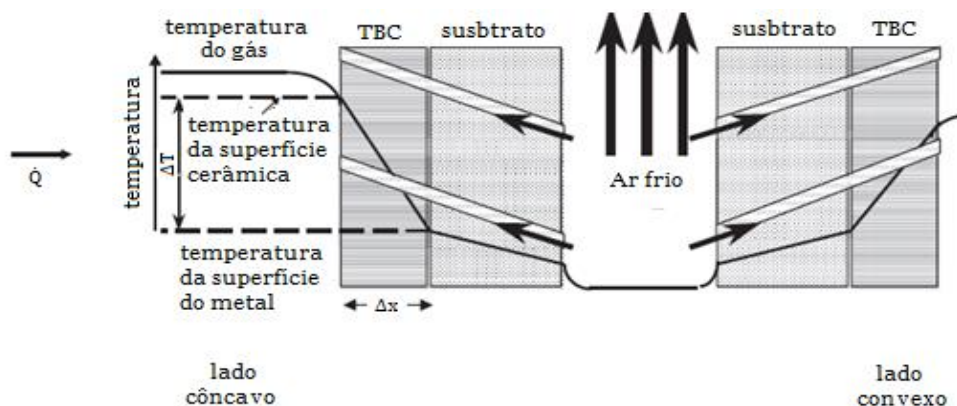


Figura 2.4. Modelo unidimensional de transferência de calor numa pá de turbina com o gradiente de temperatura ao longo da seção da mesma, adaptado de [22].

A superfície da pá é exposta à convecção e radiação dos gases de elevada temperatura resultantes da combustão [22]. Apesar de determinadas camadas de topo serem transparentes a específicas radiações eletromagnéticas, dada a atual temperatura dos gases de combustão, a taxa de transferência de calor por radiação ao longo da parede da pá

apresenta uma contribuição bastante diminuta, por causa da dispersão ótica no interior do TBC [3]. Considera-se assim apenas a transferência de calor por condução térmica ao longo da pá. O ar frio procedente do compressor é direcionado para o interior da pá com o intuito de remover o calor por convecção. A temperatura da superfície da pá reduz-se também devido ao *film cooling* criado pelo ar frio que sai através dos orifícios. Salienta-se ainda que, o lado côncavo da pá é exposto a pressões mais elevadas, logo, a sua temperatura é superior em relação ao lado convexo [22].

Em aplicações de barreira térmica, a contribuição mais relevante em termos de taxa transferência de calor é a condução térmica ao longo do TBC, a qual rege-se pela conceituada lei de Fourier, equação 2.2, onde \dot{Q} é o fluxo de calor unidimensional, A a área da seção transversal, ΔT o gradiente de temperatura, Δx a espessura do TBC e k a condutividade térmica, que é uma propriedade inerente ao material em relação à sua capacidade de conduzir calor [22].

$$\dot{Q} = kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.2)$$

A equação 2.2 pode ser reescrita em função da variação de temperatura sob a seguinte forma:

$$\Delta T = \frac{\Delta x}{kA} \dot{Q} \quad (2.3)$$

Através da equação 2.3 diversas conclusões respeitantes ao TBC são inferidas. Quanto menor for a condutividade térmica, maior será a redução de temperatura da superfície do componente revestido. Por sua vez, a diminuição de temperatura é proporcional à espessura do revestimento. É desejável que, a camada de topo possua elevada espessura, todavia o aumento ilimitado da espessura não é concretizável. Quanto maior a espessura, maior é o peso dito parasita, o qual é desfavorável no desempenho aerodinâmico, sobretudo em componentes rotativos, dado que é desejável uma menor densidade para minimizar a força centrífuga [23]. Por último, o diferencial da temperatura é proporcional ao fluxo de calor, razão pela qual a pá do primeiro estágio sofre maior redução de temperatura do que a do segundo estágio, considerando ambas com espessuras idênticas [22].

O gradiente de temperatura provocado sobretudo pela camada de topo permite não só a redução dos sistemas de arrefecimento, como também o aumento da temperatura de serviço da turbina sem o conseqüente incremento da temperatura da superfície do substrato metálico [15]. Como exposto na subseção anterior, com o aumento da TIT é possível desempenho termodinâmico superior, que por sua vez reduz o consumo de combustível,

bem como determinadas emissões gasosas, sobretudo hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono (CO). Todavia, o aumento da temperatura dos gases de combustão promove a formação de óxidos de azoto (NO_x). As emissões de NO_x podem ser diminuídas com a injeção de água ou vapor de água na câmara de combustão [5]. A aplicação do TBC sobre componentes de superliga do motor de turbina a gás é vista ainda como uma potencial forma de prolongar a vida útil do mesmo, por causa da camada de topo providenciar a diminuição da temperatura da superfície metálica e, por conseguinte, a redução de mecanismos de falha, como fadiga e fluência térmica [5, 22].

2.2.2. Camada de topo

A própria estrutura do TBC como o ambiente operacional do motor de turbina a gás impõem restrições específicas aquando da seleção da camada de topo. A tabela 2.1 evidencia não só os requisitos que os materiais da camada de topo devem possuir para desempenhar adequadamente a sua função de isolamento térmico sem a ocorrência de mecanismos de dano, como também a justificação de tais exigências.

Tabela 2.1. Requisitos dos materiais da camada de topo e sua justificação [22].

Propriedade	Requisito	Justificação
Ponto de Fusão	Alto	Ambiente operacional a elevada temperatura
Condutividade térmica	Baixo	A redução da temperatura é inversamente proporcional à condutividade térmica
Coefficiente de expansão térmica	Alto	Similar à do substrato e camada de ligação de forma a evitar tensões com origem térmica
Fase	Estável	Transformação de fase no cíclico térmico pode provocar danos estruturais
Inércia química	Alta	Alteração da composição química pode ser prejudicial estruturalmente
Resistência à oxidação	Alta	Ambiente operacional altamente oxidante
Resistência à corrosão	Moderada a alta	Ambiente operacional pode ser corrosivo
Tolerância à deformação	Alta	Ambiente operacional impõe uma ampla faixa de deformação

Devido aos requisitos expostos na tabela 2.1, o número de materiais que são utilizados na camada de topo do TBC é limitado. Um revestimento cerâmico baseado em zircónia estabilizada com cálcia (ZrO₂-CaO) aplicado num bocal propulsivo na década de 60 consistiu o primeiro TBC utilizado em voos tripulados [24], todavia essa cerâmica revelou-se pouco interessante em aplicações mais exigentes. Apesar de a cálcia ser adicionada à zircónia com a intenção de estabilizar a fase cúbica à temperatura ambiente, a inconveniência desta cerâmica está relacionada com a transformação da fase cúbica para a

fase monoclínica, a qual processa-se abaixo de 1140 °C. Cerâmicas à base de zircónia em que a fase monoclínica é predominante não são adequáveis como materiais estruturais devido à mudança de volume associada à transformação da fase tetragonal para a fase monoclínica que pode induzir possíveis fissuras e, por conseguinte, a falha catastrófica no TBC [24]. As características estruturais e a estabilidade de fase dos vários polimorfos da zircónia serão discutidas em pormenor na seção 3.1.

Na década de 80 ocorreu uma melhoria significativa do TBC, em virtude do aparecimento da zircónia estabilizada com ítria ($ZrO_2-Y_2O_3$), abreviada por YSZ (*Yttria-Stabilized Zirconia*) [21]. Atualmente, a YSZ é a cerâmica de referência para a camada de topo devido ao conjunto de propriedades mecânicas e térmicas excepcionais que detém. Na generalidade, a YSZ apresenta excelente tenacidade à fratura, elevada resistência à erosão e impacto, como baixa condutividade térmica a altas temperaturas [19]. O coeficiente de expansão térmica da YSZ assemelha-se ao do substrato de superliga à base de níquel, evitando tensões decorrentes da incompatibilidade de expansão térmica entre ambas as camadas. Contudo, a YSZ aquando de exposições prolongadas a temperaturas superiores a 1200 °C ocorre a transformação para a fase monoclínica, a qual pode ser devastadora no TBC. Além do que, acima de 1200 °C dá-se a sinterização (coalescência de grãos), a porosidade diminui, e são induzidas tensões que podem provocar delaminação [25]. A YSZ possui também elevada difusão de oxigénio, acelerando a formação do TGO e baixa resistência à corrosão a quente [20, 26]. Na figura 2.5 exibem-se as faixas referentes ao coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica de distintos materiais. Como é notável, a YSZ destaca-se pela baixa condutividade térmica e compatibilidade expansiva com as ligas de níquel. As vantagens e limitações de alguns materiais utilizados como *top coat* são apresentadas na tabela 2.2.

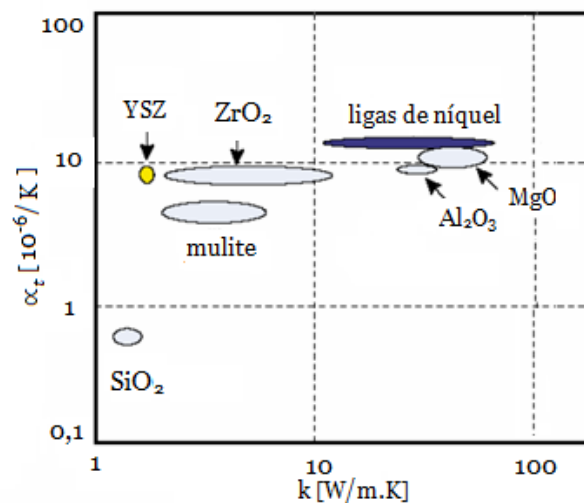


Figura 2.5. Evolução da condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica de diversas cerâmicas. As ligas de níquel são indicadas como referência, adaptado de [27].

Tabela 2.2. Materiais e suas características, adaptado de [28].

Material	Vantagens	Desvantagens
YSZ	-alto coeficiente de expansão térmica -baixa condutividade térmica -alta resistência ao choque térmico	-sinterização e transformação de fase (1200 °C) - baixa resistência à corrosão -transparência ao oxigênio
Mulite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	-alta resistência à corrosão -baixa condutividade térmica -boa resistência ao choque térmico (<1000 °C) -não é transparente ao oxigênio	-cristalização (750-1000 °C) -coeficiente de expansão térmica muito baixo
Alumina (Al_2O_3)	-alta resistência à corrosão -alta dureza -não é transparente ao oxigênio	-transformação de fase (1000 °C) -alta condutividade térmica -coeficiente de expansão térmica muito baixo
YSZ+CeO ₂	-alto coeficiente de expansão térmica -baixa condutividade térmica -alta resistência à corrosão -alta resistência ao choque térmico	-aumento da taxa de sinterização -precipitação de CeO ₂ (>1100 °C) -perda de CeO ₂ durante a pulverização
Piroclo ($La_2Zr_2O_7$)	-estabilidade térmica muito alta -baixa condutividade térmica e taxa de sinterização -não é transparente ao oxigênio	-coeficiente de expansão térmica baixo
Piroclo ($La_2Ce_2O_7$)	-estabilidade térmica bastante alta -alto coeficiente de expansão térmica -baixa condutividade térmica -alta resistência à corrosão	-perda de CeO ₂ durante a pulverização -taxa de sinterização alta (> 1523 K)
Silicatos	-barato, disponibilidade imediata -alta resistência à corrosão	-decomposição em ZrO ₂ e SiO ₂ durante pulverização térmica -coeficiente de expansão térmica muito baixo
Perovskite (SrZrO ₃)	-alto coeficiente de expansão térmica -baixa condutividade térmica e taxa de sinterização	-transformação de fase -perda de SrO durante a pulverização

As propriedades da camada de topo estão do mesmo modo interligadas com os seus processos de deposição, sendo que os mais relevantes são a projeção plasma (*PS-Plasma Spray*) e a deposição física de vapores assistida por feixe de elétrons (*EB-PVD- Electron Beam- Physical Vapor Deposition*) [5, 6].

A projeção plasma caracteriza-se por ser uma das variantes da projeção térmica bastante económica com elevada taxa de deposição [6]. A cerâmica sob a forma de pó é injetada por uma pistola, onde é criado um plasma de elevada temperatura que o funde total ou parcialmente. Subsequentemente, esse jato de plasma que transporta as partículas fundidas é projetado a elevada velocidade contra a superfície a revestir, a qual se encontra a baixa temperatura. Ao chocar com a superfície, as partículas arrefecem de forma rápida, formando o revestimento [5]. É usual a deposição de revestimentos através de projeção plasma atmosférica (*APS- Air Plasma Spray*), figura 2.6.

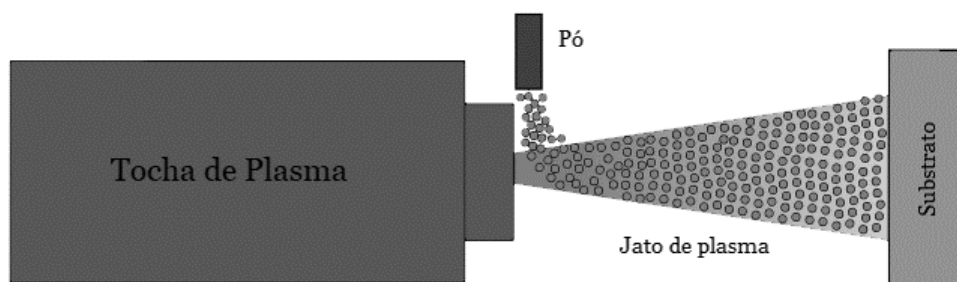


Figura 2.6. Esquema da técnica de deposição de projeção plasma, adaptado de [29].

O arrefecimento rápido das partículas em contacto com a superfície origina espaços vazios, proporcionando uma microestrutura porosa à camada (efeito da têmpera). A camada de topo depositada por APS descreve-se ainda como uma microestrutura lamelar, ou seja, os grãos encontram-se paralelamente ao revestimento em crescimento, logo perpendiculares ao gradiente de temperatura, figura 2.7. Ambos os factos permitem a redução da condutividade térmica. Contudo, a estrutura lamelar confere baixa tolerância à deformação quando comparado com outros processos de deposição, o que resulta num alto volume de microfissuras. Os poros interlamelares, microfissuras e defeitos microestruturais aumentam a possibilidade de delaminação e fragmentação. A técnica de deposição APS confere ainda baixa adesão entre as camadas, condicionando a vida útil do próprio revestimento de barreira térmica. O revestimento de topo APS é bastante oportuno em aplicações de motores de turbina a gás, sobretudo em peças volumosas que requerem baixas exigências mecânicas, como componentes estáticos, em concreto as câmaras de combustão, vaporizadores de combustível e pás do estator [6, 20], figura 2.7.

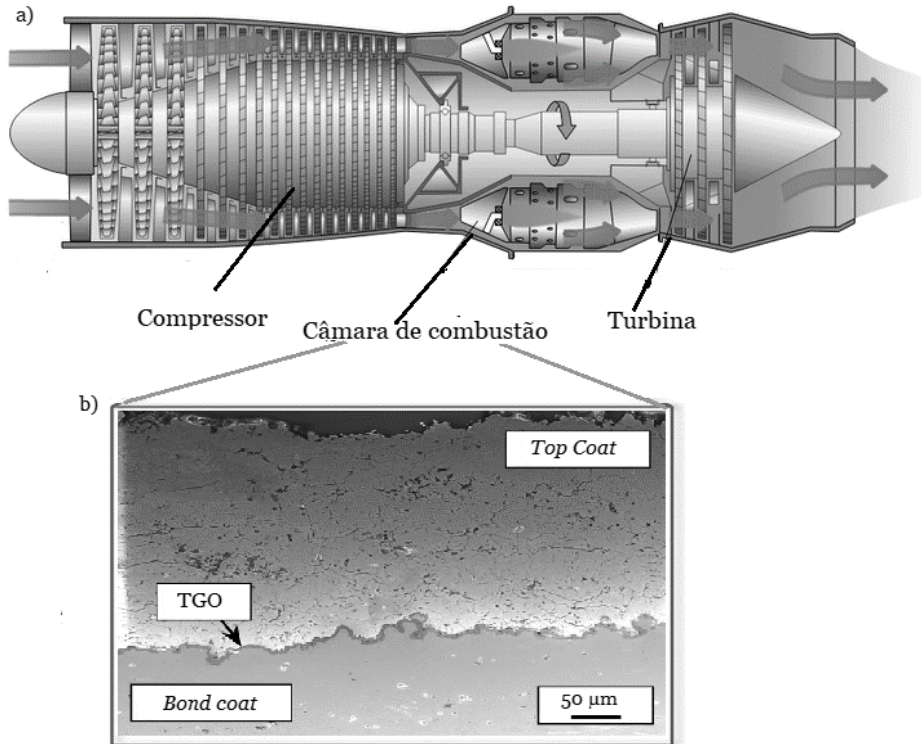


Figura 2.7. a) Ilustração do motor a jato, identificando os principais componentes; b) Detalhe do TBC e suas camadas. Na camada de topo observa-se a estrutura lamelar associada à técnica APS, adaptado de [19].

Apesar da projeção plasma atmosférica ser vastamente utilizada no setor aeronáutico, na década de 90 surgiu a deposição física de vapores assistida por feixe de eletrões, com vista a ultrapassar os obstáculos associados à técnica de deposição APS [5]. Tal método efetua-se numa câmara de vácuo, na qual um canhão de eletrões emite um feixe de eletrões de elevada velocidade com o propósito de fundir e, de seguida, vaporizar o lingote de cerâmica. Por fim, essa cerâmica vaporizada deposita-se sobre o revestimento em crescimento [5, 6]. Na figura 2.8 apresenta-se um esquema do processo EB-PVD.

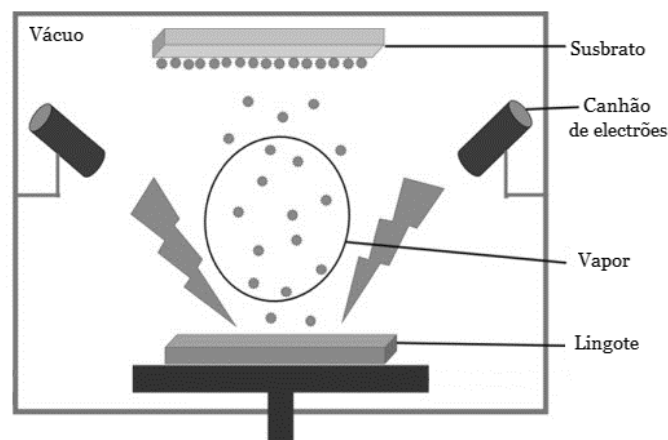


Figura 2.8. Representação esquemática do processo de deposição física de vapores assistida por feixe de eletrões.

A microestrutura típica do revestimento EB-PVD, exibida na figura 2.9, é do tipo colunar, por outras palavras, os cristais formam-se e crescem paralelamente à direção do fluxo de calor por condução térmica. Tal microestrutura possibilita o aumento da resistência ao impacto térmico do sistema TBC. O facto de as colunas encontrarem-se desconectadas confere tolerância à deformação à camada de topo, na medida em que acomoda tensões de incompatibilidade de expansão térmica. Portanto, a vida útil da camada topo produzida por deposição física de vapores assistida por feixe de eletrões é bastante elevada. Porém, esse processo de deposição proporciona à camada de topo elevada condutividade térmica devido à baixa porosidade quando comparado com o processo projeção de plasma. Nos componentes rotativos, em específico pás de turbinas sujeitas a esforços termomecânicos elevados, a possibilidade de fragmentação da cerâmica é bastante propícia de acontecer, logo, a camada de topo deve apresentar elevada tolerância à deformação, portanto, o EB-PVD é considerado uma excelente opção [6, 20], figura 2.9.

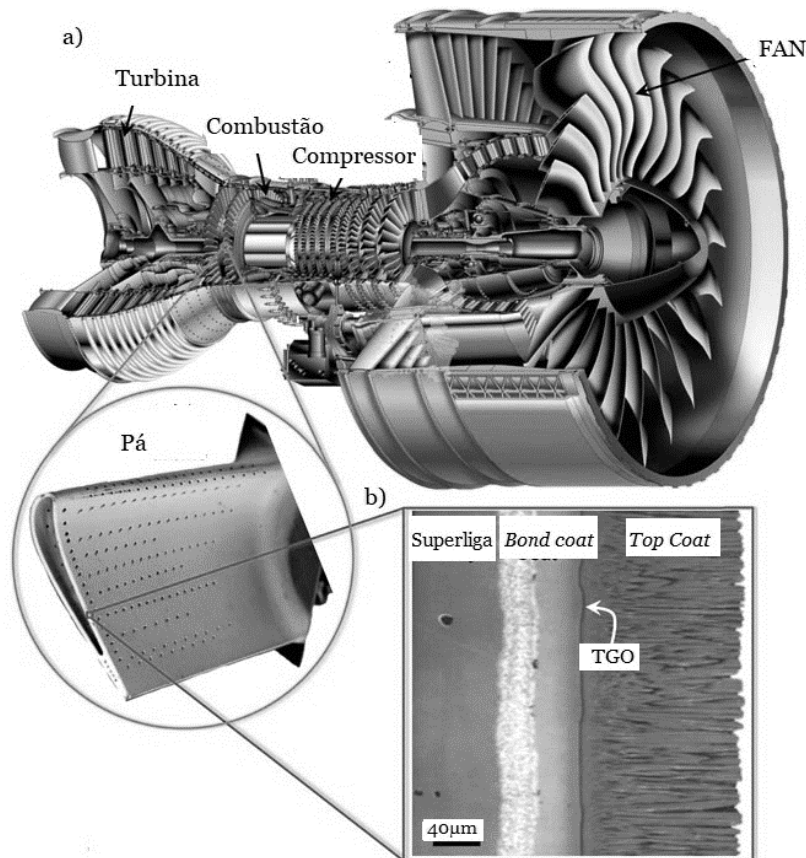


Figura 2.9. a) Esquema do motor *turbofan* e seus componentes; b) destaque do TBC de uma pá de turbina com deposição do *top coat* por EB-PVD conferindo-lhe estrutura colunar, adaptado de [17].

Apesar do revestimento de barreira térmica ser depositado com bastante rigor, o ambiente de serviço da turbina a gás pode provocar severos problemas na camada cerâmica de topo, tendo como exemplo os combustíveis ricos em vanádio (V) que provocam sérios efeitos de corrosão [3]. Por outro lado, nas regiões costeiras ou no Médio Oriente, a falha do TBC

provocada pelos sedimentos ambientais é deveras preocupante. Esses sedimentos ambientais incluem poeira, areia, cinzas volantes e vulcânicas, cujos são $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, por isso designados por CMAS (*Calcium – Magnesium – Alumino – Silicate*). Quando tais sedimentos apresentam dimensões consideráveis causam severos danos por erosão. Em determinados casos, os sedimentos ambientais depositam-se sobre a camada de topo, sobretudo em superfícies com elevada temperatura, como o lado côncavo da pá da turbina. Se a temperatura da superfície da camada de topo ultrapassar o ponto de fusão dos sedimentos ambientais, estes fundem e penetram no seu interior através de poros e fissuras interconectadas. Por consequência ocorre a alteração das propriedades mecânicas da camada de topo como o aumento da tendência de fissuras e delaminação do TBC [3]. A figura 2.10 exhibe a falha de uma pá causada pelo CMAS após serviço a elevada temperatura. É visível na figura 2.10 que, após a reação com CMAS, a camada de YSZ apresenta fissuras ao longo da sua espessura que se propagam na interface entre YSZ e a camada de ligação (*bond coat*) [6].

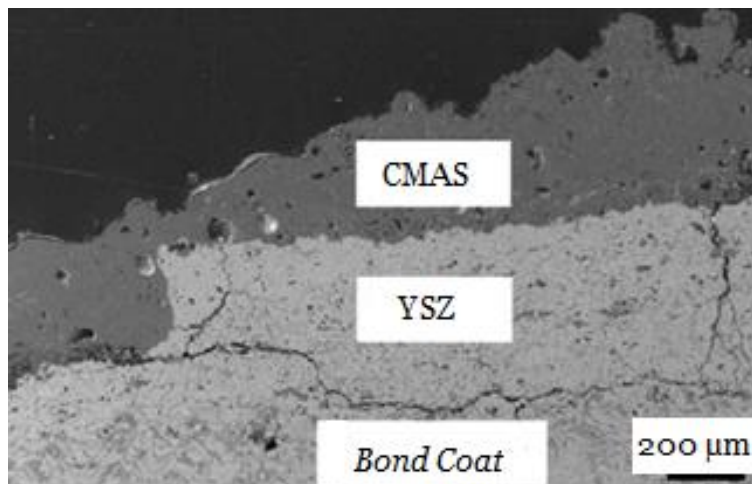


Figura 2.10. Pá revestida de YSZ com fissuras provocadas pelo CMAS, adaptado de [6].

Os mecanismos de danos explicitados na camada de topo são independentes da temperatura [20]. Contudo, no decorrer do ciclo térmico, sobretudo a temperaturas elevadas pode ocorrer uma eventual sinterização da cerâmica da camada de topo. Durante este processo de densificação são geradas tensões que podem originar microfissuras, bem como a porosidade da camada de topo diminui de forma significativa devido a redistribuição dos poros, resultando num incremento da condutividade térmica [6]. Tal fenómeno é indesejável em aplicações de turbina a gás, uma vez que a elevada condutividade térmica da camada de topo implica redução do isolamento térmico e, por consequência, os gases de combustão a alta temperatura danificam o substrato de superliga.

Ressalta-se ainda que, a camada de topo está sujeita a elevadas tensões residuais provocadas não só pelo próprio processo de deposição, como também do desajuste de coeficientes de expansão térmica existente entre os materiais que constituem as camadas subjacentes, tais tensões podem comprometer a vida útil do sistema do TBC [16].

2.2.3. Camada de ligação e óxido crescido a alta temperatura

Em virtude do ambiente de serviço do motor turbina a gás ser extremamente oxidante, da existência de porosidade na camada de topo e da severa difusão iônica do oxigênio apresentada pela zircônia (cerâmica base comum da camada de topo), a camada de ligação tem que ser hábil para originar um óxido protetor de crescimento lento, com o intuito de prevenir a oxidação. Por sua vez, a camada de ligação deve possuir estabilidade morfológica, para que ao longo dos ciclos térmicos não distorça nem introduza incompatibilidades que possam provocar defeitos na interface, promovendo o aumento da vida útil do componente revestido [3]. No essencial existem duas classes de ligas metálicas utilizadas como camada de ligação: o aluminato de níquel-platina (PtNiAl) e a liga MCrAlY, onde M refere-se a um ou mais dos elementos Co, Ni e Fe [6]. A seleção da liga é baseada sobretudo na resistência à oxidação e corrosão conferida, a qual é explícita na figura 2.11.

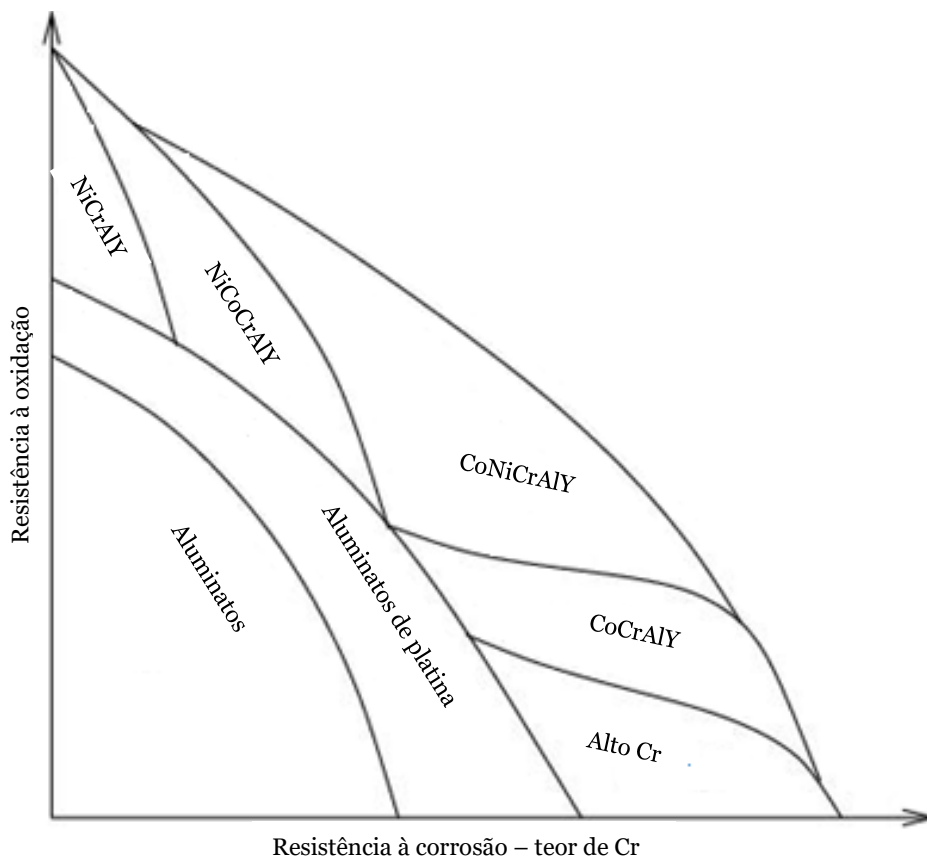


Figura 2.11. Materiais da camada de ligação em relação à resistência à oxidação e corrosão [30].

A camada de ligação PtNiAl forma-se através da eletrodeposição da platina (Pt) no componente de superliga, em seguida sofre recozimento numa atmosfera de vapor rica em alumínio (Al). O alumínio pode ser obtido num reator de deposição química em fase de vapor (CVD- *Chemical Vapor Deposition*) e difundido na direção superficial da liga, enquanto o níquel (Ni) difunde na direção oposta, o qual reage com o alumínio e a platina, formando o PtNiAl [3]. A platina apesar de ser bastante dispendiosa e não apresentar resistência adequada a alta temperatura, esta reduz a interdifusão entre a camada de ligação e o substrato metálico, proporcionando a aderência entre camadas [6]. Em contraste, a camada de ligação MCrAlY é depositada por projeção de plasma [3]. No que diz respeito ao crómio (Cr), este oferece resistência à corrosão a quente, e o alumínio confere elevada resistência à oxidação. A oxidação é controlada pela disponibilidade do alumínio, deste modo é bastante atraente aumentar o seu teor, no entanto tal situação resultaria numa redução de ductilidade significativa. Quanto ao ítrio (Y), este aumenta a aderência do TGO, assim como a resistência ao impacto térmico [6].

No que concerne aos mecanismos de dano associados à camada de ligação é enunciado pela literatura que, no decurso do funcionamento de motores de turbina a gás, sobretudo a elevada temperatura, a difusão de elementos de elevada concentração pode acontecer entre o substrato metálico e a camada de ligação, originando uma zona de interdifusão, influenciando de forma profunda na falha do TBC por fragmentação [3].

Em condições de operação de pico dos motores de turbina a gás dá-se a formação do óxido a elevada temperatura que surge como consequência da difusão do alumínio e do oxigénio através da camada ligação e de topo, respetivamente. Apesar da formação deste óxido ser inevitável, as duas ligas principais da camada de ligação após a exposição a elevada temperatura garantem a formação da alumina, cuja apresenta baixa difusão iónica de oxigénio, retardando a oxidação da camada de ligação. A alumina fornece ainda uma boa aderência entre as camadas adjacentes, bem como exhibe um crescimento lento quando comparado com outros óxidos [3].

A espessura do TGO aumenta com o aumento dos ciclos térmicos de serviço dos componentes. A expansão volumétrica desenvolve tensões internas compressivas, potenciando o aumento de microfissuras paralelas à interface. Quando é alcançada uma determinada espessura crítica do óxido de alta temperatura pode ocorrer falha da camada de topo através de delaminação [5]. Por outro lado, durante o ciclo térmico a incompatibilidade de expansão térmica existente entre o TGO e as camadas adjacentes gera extremas tensões residuais compressivas, as quais atingem um máximo à temperatura ambiente podendo provocar falhas severas no sistema TBC [16].

2.3. Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta consiste num conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas que assenta no pressuposto de que a resposta, φ , de um produto, processo, ou sistema é função das variáveis independentes/fatores, x_1, x_2, \dots, x_i , e que esta pode ser aproximada por uma função f , tal como enunciado na equação 2.4 [31].

$$\varphi = f(x_1, x_2, \dots, x_i) + \varepsilon \quad (2.4)$$

A função aproximada f obtém-se por um modelo empírico que tem por base um conjunto de pontos experimentais. Os modelos empíricos utilizados são os modelos polinomiais com grau reduzido, cujos obtêm-se por regressão matemática. O termo ε corresponde a uma componente de erro que representa fontes de variação não contempladas em f , entre os quais erros de medida, ruídos e efeitos de outras variáveis não consideradas. Considera-se que ε é normalmente distribuído com média zero e variância constante. A resposta pode ser representada num espaço tridimensional, superfície, ou por curvas de nível a duas dimensões, referidas na literatura por *contour plot* [31].

Na figura 2.12 são enunciados os múltiplos passos referentes à implementação da metodologia da superfície de resposta.

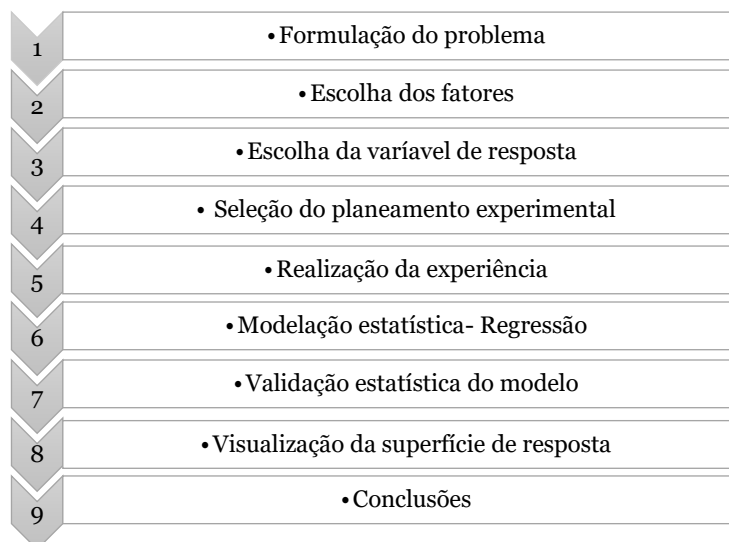


Figura 2.12. Procedimento geral relativo à implementação da metodologia da superfície de resposta [32] [33].

2.3.1. Experiências com misturas

As experiências com misturas são consideradas um caso particular de amostragem para o cálculo da superfície de resposta, em que as variáveis independentes correspondem às proporções de cada constituinte da mistura expressas em fração mássica, volúmica ou molar. Segundo Cornell [34], o objetivo primordial das experiências com mistura é

“modelar a dependência da variável de resposta nas proporções dos constituintes através de um modelo matemático”, de modo que a previsão da resposta de qualquer mistura seja realizada empiricamente, a influência das misturas na resposta seja reconhecível, as misturas que produzem os valores desejáveis da resposta sejam identificáveis. A metodologia de superfície de resposta associada às experiências com misturas são essenciais na engenharia, em concreto na análise de novos materiais compósitos (mistura de dois ou mais materiais com dissemelhantes proporções, cujas propriedades finais dependem da mistura e são superiores às dos seus constituintes individuais), dado que tal metodologia permite prever as suas propriedades finais, reduzindo os custos e o tempo associados aos métodos de fabrico e caracterização experimental [31].

Considerando uma mistura composta por q constituintes, com a proporção do i -ésimo constituinte da mistura x_i tem-se:

$$0 \leq x_i \leq 1; i = 1, 2, \dots, q \quad (2.5)$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (2.6)$$

As restrições apresentadas nas equações 2.5 e 2.6 condicionam os níveis dos fatores, dando origem a diversas regiões de misturas. O domínio experimental de misturas de dois constituintes é representado por um segmento de reta. A região de misturas de três constituintes é apresentada segundo um triângulo equilátero, em que os vértices dos triângulos correspondem aos constituintes puros, cada lado representa uma mistura binária, e no seu interior estão situadas as misturas ternárias. Na figura 2.13 são exibidos os domínios das misturas de dois e três constituintes [31].

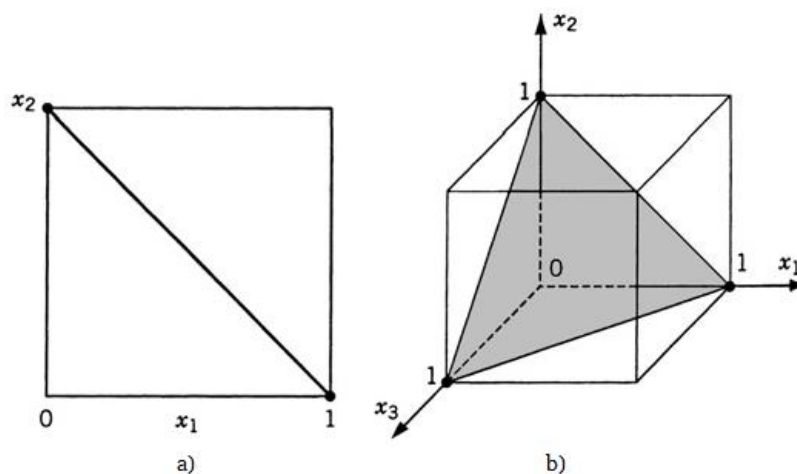


Figura 2.13. Domínios de misturas com: a) dois constituintes; b) três constituintes [31].

Para estimar os parâmetros de um modelo polinomial, é necessário adquirir um conjunto de pontos experimentais nos quais a resposta é observada, a tal conjunto é nomeado por planeamento experimental de misturas. Selecionar o planeamento adequado é imprescindível para que a experiência se revele eficaz, de facto deve-se conferir informação relativa sobre a maioria das proporções dos constituintes, com o intuito de proporcionar o ajuste de diversos modelos polinomiais. A aspiração de alcançar tanta informação quanto possível sobre as relações do par fator/resposta deve ser equilibrada com os custos e a eficiência da experiência [7]. Scheffé [35, 36] introduziu o arranjo *simplex* (q, g), q constituintes para o ajuste do modelo polinomial de grau g, o qual consiste num conjunto de pontos uniformemente espaçados no domínio experimental. As suas possíveis combinações das proporções dos constituintes são dadas pela equação 2.7, por sua vez o número de pontos, N_S , é expresso pela equação 2.8 [31].

$$x_i = 1, \frac{1}{g}, \frac{2}{g}, \dots, \frac{g-1}{g}, 1 \quad (2.7)$$

$$N_S = \frac{(q + g - 1)!}{g! (q - 1)!} \quad (2.8)$$

Os arranjos simplex (3, 2) e (3, 3) são exibidos na figura 2.14.

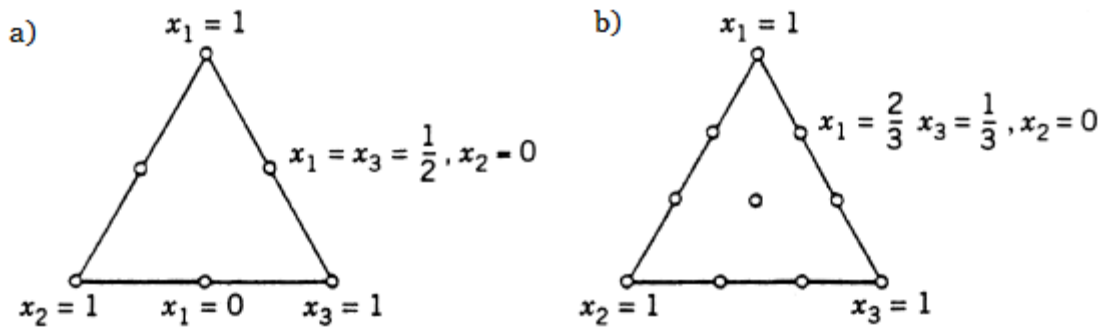


Figura 2.14. Arranjos simplex e as respetivas combinações: a) (3, 2); b) (3, 3) [31].

Após a recolha de N observações, é possível a determinação dos coeficientes do polinómio pelo método dos mínimos quadrados [37]. Scheffé [35] sugeriu os seguintes modelos polinomiais para experiências com misturas expressos na forma canónica:

Linear:

$$\varphi = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (2.9)$$

Quadrático:

$$\varphi = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_{j=2}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.10)$$

Cúbico-especial:

$$\varphi = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_{j=2}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j} \sum_{k=3}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.11)$$

Cúbico-completo:

$$\varphi = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_{j=2}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j} \sum_{j=2}^q \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i<j} \sum_{k=3}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.12)$$

O modelo linear desconsidera a interação entre as variáveis independentes, na verdade o coeficiente β_i representa a resposta para a substância pura. Por outro lado, o modelo quadrático ou de grau superior tem em conta o efeito sinérgico ou antagônico. O coeficiente β_{ij} corresponde à sinergia ou antagonismo binário. No modelo cúbico-completo, o termo $\delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)$ permite modelar a combinação sinérgica e antagônica ao longo da aresta $(x_i - x_j)$. O termo $\beta_{ijk} x_i x_j x_k$ é responsável pela mistura ternária entre os três constituintes no interior do triângulo [31, 37]. O número de coeficientes associados a cada modelo polinomial em função do número de constituintes é enunciado na tabela 2.3.

Tabela 2.3. Número de coeficientes dos modelos polinomiais em função do número de constituintes [32].

Nº de constituintes	Modelo			
	Linear	Quadrático	Cúbico-especial	Cúbico-completo
2	2	3	-	-
3	3	6	7	10

A obtenção de modelos cúbicos completos é possível através do arranjo *simplex* (3, 3). Contudo, o arranjo *simplex* apresenta algumas limitações, entre as quais a carência de mais pontos experimentais, à medida que o grau do polinómio aumenta, tornando a sua aplicação experimental bastante dispendiosa. Com o intuito de ultrapassar esses obstáculos surgiu o arranjo *simplex*-centroide, o qual coloca um ponto no centro da malha do arranjo *simplex*. Esta alternativa permite a construção de modelos cúbicos especiais, conferindo uma redução do número de coeficientes do polinómio e, por conseguinte, o número de pontos experimentais exigidos [37]. O número de pontos N_{SC} num arranjo *simplex*-centroide é

expresso pela equação 2.13 [38]. Na figura 2.15 é exposto o arranjo *simplex*-centroide para três constituintes.

$$N_{SC} = 2^q - 1 \quad (2.13)$$

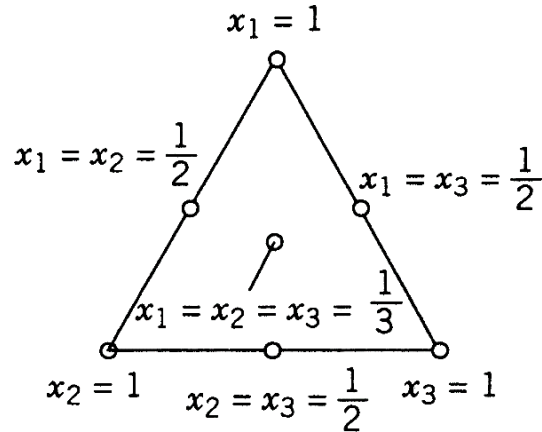


Figura 2.15. Arranjo *simplex*-centroide para três constituintes com sete composições [31].

Se o objetivo é obter as estimativas sobre as propriedades de todas as misturas, é aconselhável possuir mais pontos experimentais no interior do arranjo *simplex* padrão ou centroide, os quais são posicionados à mesma distância entre o centroide e cada um dos vértices. Os pontos axiais são designados também por pontos de verificação, uma vez que é comum excluí-los do ajuste do modelo, e utilizar as respostas desses pontos para confirmar a adequação do modelo [31].

Em diversos arranjos de misturas existem restrições nas proporções dos constituintes. De modo geral, a mistura restrita é expressa pela seguinte forma:

$$L_i \leq x_i \leq U_i; \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (2.14)$$

onde L_i e U_i são os limites inferior e superior para o i -ésimo constituinte, respectivamente, com $L_i \geq 0$ e $U_i \leq 1$. Na figura 2.16 apresenta-se um exemplo de um arranjo com as seguintes restrições: $x_1 \geq 0,3$; $x_2 \geq 0,4$; $x_3 \geq 0,1$. Observa-se na figura 2.16 que apesar da existência de limites, a nova região da experiência é ainda um arranjo *simplex*, deste modo é possível definir um novo conjunto de constituintes, designados por pseudo-constituintes, X_1, X_2, X_3 , os quais assumem valores de 0 a 1. A transformação dos pseudo-constituintes a partir dos constituintes originais é efetuada através da equação 2.15, onde L corresponde à soma dos limites inferiores para cada constituinte [31].

$$X_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L_i}, L = \sum_{i=1}^q L_i \quad (2.15)$$

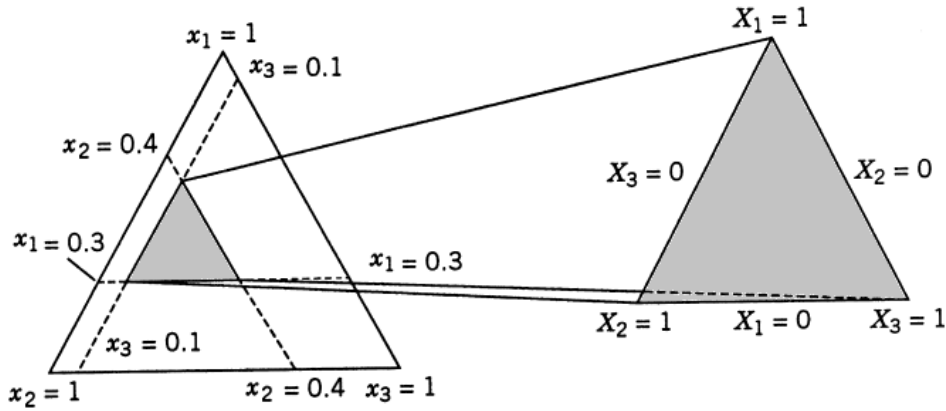


Figura 2.16. Exemplo de arranjo com restrições impostas nas proporções dos constituintes [31].

2.3.2. Teste de significância da regressão

A variação total de um conjunto de dados é denotada pela soma dos quadrados totais (*SST-Sum of Squares Total*) que corresponde à soma dos quadrados dos desvios entre a resposta observada/obtida, y_u , e a média das N observações totais, \bar{y} , equação 2.16. A soma dos quadrados totais detém $N - 1$ graus de liberdade [34].

$$SST = \sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2, \bar{y} = \frac{\sum_{u=1}^N y_u}{N} \quad (2.16)$$

A soma dos quadrados devido ao erro (*SSE-Sum of Squares Error*) consiste na soma dos quadrados dos desvios das observações, y_u , e das respostas obtidas através do modelo polinomial ajustado, ou seja, respostas previstas/estimadas, \hat{y}_u , equação 2.17. O SSE tem $N - P$ graus de liberdade, onde P corresponde ao número de coeficientes do modelo polinomial ajustado [34].

$$SSE = \sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2 \quad (2.17)$$

A diferença entre as somas de quadrados totais e a soma dos quadrados devido ao erro é expressa pela soma dos quadrados devido a regressão (*SSR-Sum of Squares Regression*), equação 2.18, com $P - 1$ graus de liberdade [34].

$$SSR = SST - SSE = \sum_{u=1}^N (\hat{y}_u - \bar{y})^2 \quad (2.18)$$

O teste de significância da regressão determina se existe ou não uma relação entre a resposta e as variáveis independentes. Para tal testa-se a hipótese nula, que é o pressuposto padrão. No caso das experiências com misturas hipótese nula indica que a resposta não depende dos constituintes da mistura. O teste à hipótese nula baseia-se no cálculo da função estatística F, expresso pela equação 2.19, onde MSR (*Mean of Squares Regression*) é a média dos quadrados da regressão e MSE (*Mean of Squares Error*) a média dos quadrados dos erros [34].

$$F = \frac{SSR/(P - 1)}{SSE/(N - P)} = \frac{MSR}{MSE} \quad (2.19)$$

A hipótese nula é rejeitada se $F > F_{P-1, N-P, \alpha}$, em que α corresponde ao nível de significância, isto é, representa a probabilidade de rejeitar a hipótese nula quando é verdadeira. O nível de significância é usualmente definido como 5%. Em alternativa, utiliza-se a função estatística p e rejeita-se a hipótese nula caso: $p \leq \alpha$ [34].

O coeficiente de determinação, R^2 , avalia a proporção de dados explicada pela expressão de regressão em relação ao conjunto total de dados [31]. De facto, o R^2 é uma medida de o quão bem o modelo se ajusta às respostas observadas, este é assim definido como:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST}; 0 < R^2 < 1 \quad (2.20)$$

Um elevado coeficiente de determinação não implica necessariamente que o modelo de regressão seja considerado bom. A inclusão de uma variável independente ao modelo aumentará sempre o R^2 mesmo que a variável adicional seja estatisticamente significativa ou não. Devido a tal evidência, é considerado mais conveniente utilizar o coeficiente de determinação ajustado, R^2_{adj} , definido pela equação 2.21, o qual nem sempre aumenta com a adição de variáveis independentes ao modelo. Na verdade, se termos desnecessários forem adicionados, R^2_{adj} diminui [31].

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SSE/(N - P)}{SST/(N - 1)}; 0 < R^2_{adj} < 1 \quad (2.21)$$

2.3.3. Análise de resíduos

Os resíduos ou erros do ajuste dos mínimos quadrados, e_u , consistem na diferença entre as respostas observadas e previstas, equação 2.22 [31].

$$e_u = y_u - \widehat{y}_u, u = 1, 2, \dots, N \quad (2.22)$$

O modelo é considerado adequado, se a distribuição dos erros é normal com média nula e variância constante. A verificação da suposição da distribuição normal do erro é realizada através da visualização de um gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Caso a curva dos resíduos aproxime-se de uma reta, a conjectura da normalidade é satisfeita, como representado na figura 2.17 a). Por sua vez, a distribuição dos resíduos em função das respostas previstas deve ser aleatória, figura 2.17 b), a fim de garantir que a variância das observações originais é constante [31].

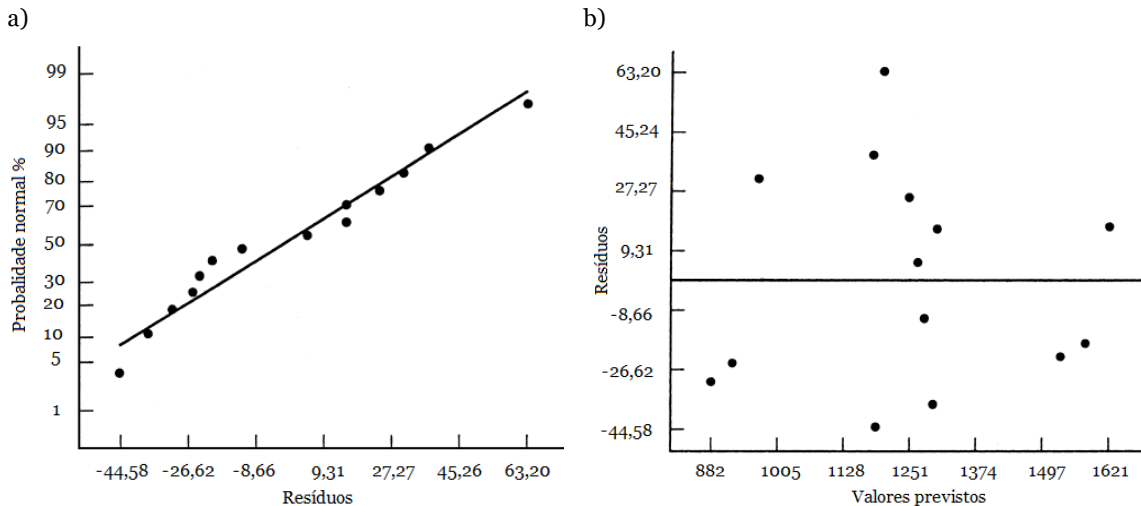


Figura 2.17. Exemplo de: a) gráfico de probabilidade normal dos resíduos; b) gráfico dos resíduos em função das respostas previstas, adaptado de [31].

2.3.4. Decomposição do erro e teste para a falta de ajuste

Na metodologia de superfície de resposta pretende-se ajustar um modelo de regressão aos dados. É usual a repetição da resposta observada, as quais são denotadas por réplicas, para os mesmos valores das variáveis independentes. Quando se executam réplicas, a soma dos quadrados devido ao erro, equação 2.23, é explícita como a soma entre a soma dos quadrados devido ao erro puro (SSPE-*Sum of Squares Pure Error*) e a soma dos quadrados devido à falta de ajuste (SSLF-*Sum of Squares Lack of Fit*) [39].

$$SSE = SSPE + SSLF \Leftrightarrow \sum_{k=1}^C \sum_{j=1}^{N_k} (y_{kj} - \widehat{y}_{kj})^2 = \sum_{k=1}^C \sum_{j=1}^{N_k} (y_{kj} - \bar{y}_k)^2 + \sum_{k=1}^C \sum_{j=1}^{N_k} (\bar{y}_k - \widehat{y}_{kj})^2 \quad (2.23)$$

Por analogia:

$$SSPE = \sum_{k=1}^C \sum_{j=1}^{N_k} (y_{kj} - \bar{y}_k)^2; \quad SSLF = \sum_{k=1}^C \sum_{j=1}^{N_k} (\bar{y}_k - \widehat{y}_{kj})^2 \quad (2.24)$$

em que, C: número de níveis das variáveis independentes, isto é, no caso das experiências com misturas corresponde ao número de misturas dissemelhantes entre si; N_k : número de respostas observadas no k-ésimo nível das variáveis independentes; y_{kj} : j-ésima resposta observada no k-ésimo nível das variáveis independentes; \bar{y}_k : média das respostas observadas no k-ésimo nível das variáveis independentes; \widehat{y}_{kj} : j-ésima resposta prevista para o k-ésimo nível das variáveis independentes.

Considerando a hipótese nula como, a relação assumida no modelo de regressão é razoável, ou seja, não há falta de ajuste. A análise do teste de hipóteses para a falta de ajuste do modelo de regressão baseia-se no cálculo da função F^* expresso pela equação 2.25, onde MSLF (*Mean of Squares Lack of Fit*) corresponde à média dos quadrados devido à falta de ajuste e MSPE (*Mean of Squares Pure Error*) à média dos quadrados devido ao erro puro [39].

$$F^* = \frac{SSLF/(C - P)}{SSPE/(N - C)} = \frac{MSLF}{MSPE} \quad (2.25)$$

A hipótese nula é rejeitada se $F^* > F_{P-1, N-P, \alpha}$. Como alternativa, utiliza-se também a função estatística p no teste de falta de ajuste. Caso $p \leq \alpha$, isto é, conclui-se que há falta de ajuste no modelo de regressão [39].

Em suma, as variações pronunciadas podem ser apresentadas em forma da tabela 2.4, a qual é denominada por análise da variância ANOVA (*Analysis of variance*).

Tabela 2.4. ANOVA típica do modelo.

Fonte	df	SS	MS	Função
Regressão	P - 1	SSR	MSR	F = MSR/MSE
Erro	N - P	SSE	MSE	
Falta de ajuste	C - P	SSLF	MSLF	F* = MSLF/MSPE
Erro puro	N - C	SSPE	MSPE	
Total	N - 1	SST		

2.3.5. Teste aos coeficientes da regressão

A fim de determinar se um determinado coeficiente é estatisticamente significativo, compara-se o valor da função p com o nível de significância a fim de avaliar a hipótese nula.

A hipótese nula indica que o coeficiente é igual a zero. Se o valor de p for menor ou igual ao nível de significância, a hipótese nula é rejeitada, logo existe uma associação estatisticamente significativa entre a variável de resposta e o coeficiente, e esse não pode ser eliminado [31].

Capítulo 3. Materiais e metodologia

Neste capítulo apresentam-se as matérias-primas de estudo, mencionando as respetivas propriedades. De seguida é exposto o planeamento experimental de misturas. Descreve-se ainda, o processo de fabrico de amostras bem como os métodos de caracterização microestrutural, física, mecânica e térmica dos compósitos cerâmicos multifásicos. Finaliza-se o capítulo, enunciando as técnicas utilizadas para a modelação das propriedades de interesse e a validação estatística dos modelos.

3.1. Matérias-primas

A cerâmica de base de estudo é a zircónia (ZrO_2) que exhibe três fases polimorfas em função da temperatura: monoclinica, m, tetragonal, t, cúbica, c, figura 3.1. À temperatura ambiente é estável a fase monoclinica até os 1170 °C. No caso da fase tetragonal, esta é estável no intervalo de temperaturas entre 1170 °C a 2370 °C, acima dessa temperatura forma-se a fase cúbica até aos 2680 °C [40].

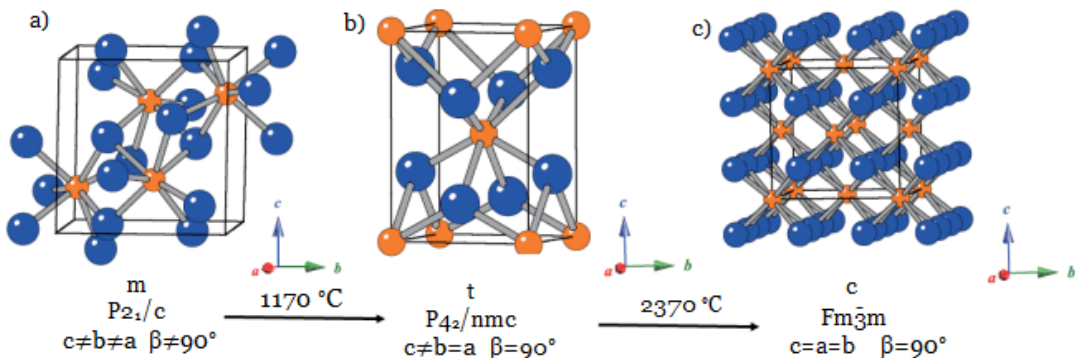


Figura 3.1. Representação esquemática das células unitárias de ZrO_2 : a) monoclinica (badelite); b) tetragonal; c) cúbica (fluorite), com indicação dos grupos espaciais, eixos, ângulo e temperaturas de transição. As esferas azuis e laranjas representam átomos de O e Zr, respetivamente [41].

Devido às mudanças estruturais que se sucedem durante o arrefecimento, a zircónia pura possui um número reduzido de aplicações no domínio tecnológico. A transição martensítica da fase tetragonal para a monoclinica é acompanhada por uma expansão de volume de cerca 3 a 4%, originando microfissuras que podem provocar danos catastróficos, em particular na camada cerâmica do revestimento de barreira térmica, conseqüentemente a falha completa dos componentes metálicos. Para evitar a transformação de fase referida é desejado a estabilização das fases de alta temperatura, como a tetragonal e cúbica, à temperatura ambiente, de modo que a ocorrência da fase monoclinica da zircónia seja reprimida. Tal estabilização é possível através de estabilizadores, os quais se compreendem o óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO), o óxido de ítrio (Y_2O_3) e o óxido de cério (CeO_2)

[42]. Dos inúmeros estabilizadores estudados até ao momento, devido ao seu excelente desempenho mecânico e térmico, como referido na seção 2.2, a zircónia estabilizada com ítria é a cerâmica de referência para componentes de motores de turbina a gás.

O diagrama de fases parcial de YSZ está representado na figura 3.2, onde é notável que a estrutura cristalina da zircónia depende da fração molar de Y_2O_3 e da temperatura. Na presença de uma pequena quantidade de óxido de ítria, em concreto até cerca de 2% mol, é possível obter a fase monoclinica. A cerâmica TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*), ou seja, a fase tetragonal, é estabelecido com teores de 3% mol de Y_2O_3 . A zircónia parcialmente estabilizada (PSZ- *Partially Stabilized Zirconia*) contém estabilizante suficiente para permitir a formação de precipitados de zircónia tetragonal numa matriz cúbica, cuja consiste em quantidades superiores a 4% mol de Y_2O_3 , usualmente entre 5 e 8% mol. Acima dos 8% mol de Y_2O_3 (14,8% mol $YO_{1,5}$) encontra-se a fase cúbica, sendo por isso designados por FSZ (*Full Stabilized Zirconia*) [43, 44].

Em oposição à fase tetragonal, t , a fase metaestável tetragonal, t' , é obtida através de uma transformação displaciva resultante da têmpera da fase líquida ou cúbica, tal é possível devido à rápida solidificação conferida pelas técnicas de deposição como APS ou EB-PVD [44]. A fase metaestável tetragonal é desejável, em virtude da não transformação para a fase monoclinica em circunstâncias normais até pelo menos 1200 °C, o que é adequado no uso camada de topo de um TBC, sendo por isso, designada como fase não – transformável [20].

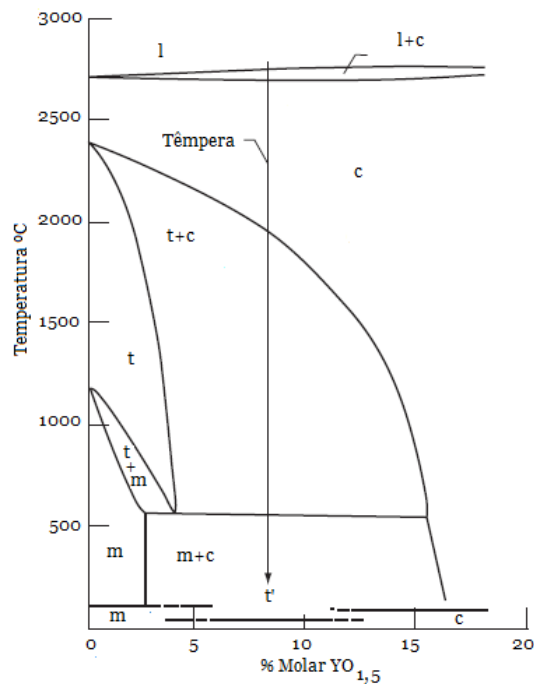


Figura 3.2. Diagrama de fases parcial da zircónia estabilizada com ítria, em que m , t , c , t' e l representam a fase monoclinica, tetragonal, cúbica, tetragonal metaestável, e líquida, respetivamente, adaptado de [43, 44].

No que concerne às propriedades mecânicas, dois fenômenos são utilizados para explicar a natureza de YSZ. A fase tetragonal *t* apresenta elevada resistência e dureza. Esse mecanismo de endurecimento consiste na transformação da fase tetragonal em monoclinica induzida por tensões na ponta da fissura. Tal transformação implica uma expansão de volume, prevenindo a propagação da fenda devido às tensões compressivas geradas, figura 3.3 [45].

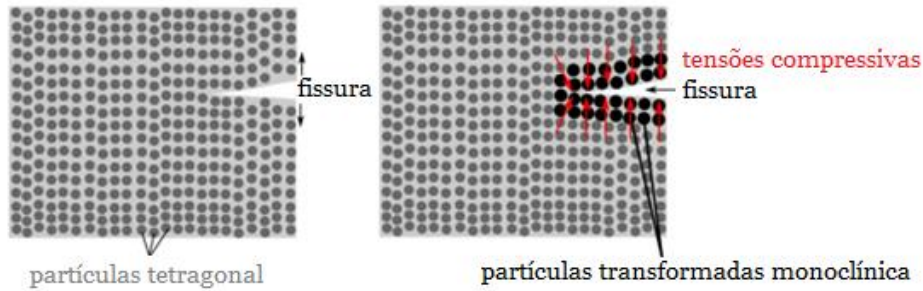


Figura 3.3. Ilustração do endurecimento por transformação induzida por tensão. A fissura propaga-se através do material e no redor da ponta da fissura os grãos transformam-se da fase tetragonal em monoclinica [46].

Por sua vez, a PSZ com 3,4-4,5% mol (6-8% wt) de ítria obtida através da APS, ou seja, a fase metastável, *t'*, potencia o maior ciclo de vida térmico ao TBC, como é ilustrado na figura 3.4. A sua elevada tenacidade à fratura está associada à troca do domínio ferroelástico entre fases tetragonais quando tensões são aplicadas. Na verdade, a energia associada às concentrações de tensão nas pontas das fissuras é dissipada pela troca de domínio, ao invés do crescimento da fissura [22]. Ao contrário do endurecimento oriundo da transformação de fase tetragonal para monoclinica, o endurecimento ferroelástico opera a altas temperaturas, o que é relevante em aplicações do motor de turbina a gás [17].

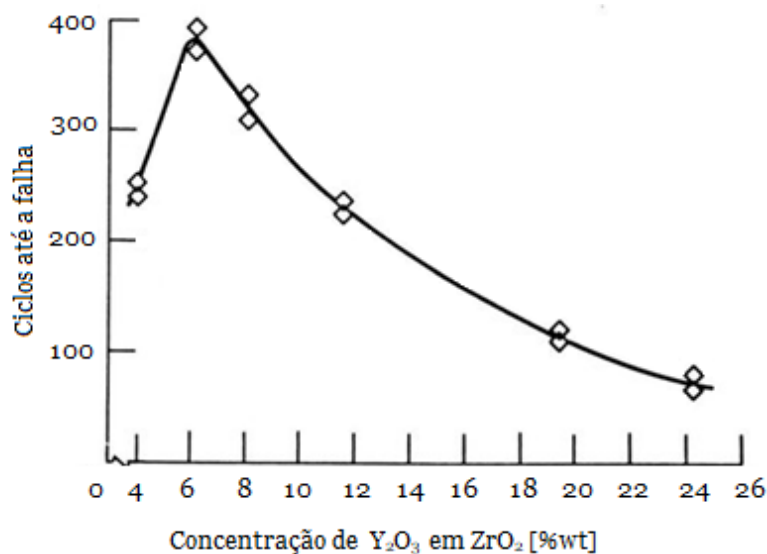


Figura 3.4. Vida útil do TBC (tempo até a primeira fissura do TBC) em função do percentual da fração mássica de Y₂O₃ [% wt]. Teste cíclico num forno durante 1 h a 1110°C. A camada de ligação é Ni-16Cr-6Al-0,2Y, adaptado de [47].

No caso das propriedades térmicas, os defeitos de oxigénio presentes na YSZ permitem que os fotões condutores de calor se redistribuam, conferindo baixa condutividade. Por outro lado, diferentes estruturas cristalinas apresentam parâmetros de rede e propriedades físicas, entre as quais a densidade teórica, dissemelhantes entre si, o que pode ter um impacto positivo na condutividade térmica. Deste modo, a mudança de estrutura cristalina da zircónia, como consequência do aumento da concentração de ítria, é considerada também uma das explicações da possível redução da condutividade térmica da YSZ. O efeito da fração molar sobre a condutividade térmica da YSZ é apresentado na figura 3.5. Os resultados experimentais demonstram que a baixa condutividade térmica é alcançada quando a fração molar de ítria é 8-9% mol [48].

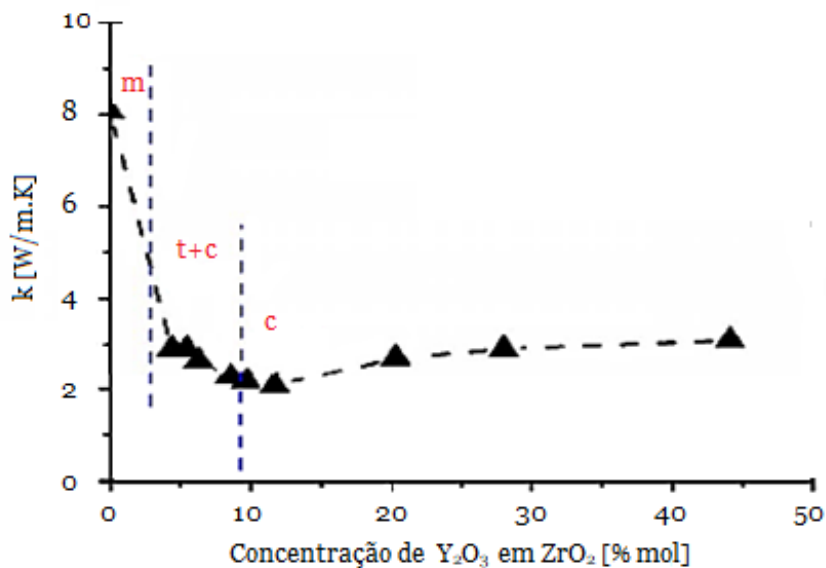


Figura 3.5. Efeito da fração molar de ítria [% mol] sobre a condutividade térmica da YSZ [W/m.K]. Teste realizado à temperatura ambiente. As fases são indicadas, em que m representa a monoclínica, t a tetragonal e c a cúbica [48].

Tendo em consideração que a decorrente dissertação tem como principal objetivo desenvolver e analisar compósitos cerâmicos multifásicos a fim de serem utilizados como camada de topo do sistema TBC em componentes do motor de turbina a gás, é fundamental garantir que os mesmos suportem elevados gradientes de temperatura sem comprometer a sua integridade estrutural. Para tal, conforme as razões explicitadas, selecionou-se as seguintes matérias-primas: zircónia monoclínica, m-ZrO₂; zircónia estabilizada com 3% mol de ítria, ou seja, fase tetragonal é preponderante, t-3YSZ; zircónia estabilizada com 8% mol de ítria, isto é, fase cúbica é predominante, c-8YSZ. Na tabela 3.1 é apresentado a composição química das três matérias-primas disponibilizadas pelos fabricantes (Acros Organics, USA e TOSOH, Japão). Através da análise da composição química comercial das matérias-primas infere-se que sobretudo t-3YSZ e c-8YSZ são altamente puras.

Tabela 3.1. Composição química comercial das três matérias-primas, em que t-3YSZ e c-8YSZ ambos fornecidos pelo fabricante TOSOH e m-ZrO₂ pela Acros Organics.

Matéria-prima	Substância química [% wt]						
	ZrO ₂ + HfO ₂ + Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Perdas por ignição
t-3YSZ	>99,8	5,15±0,20	≤0,1	≤0,02	≤0,01	≤0,04	≤1,2
c-8YSZ	>99,7	13,3±0,6	≤0,1	≤0,02	≤0,01	≤0,12	≤1,5
m-ZrO ₂	>95	-	-	-	-	-	-

3.2. Materiais

3.2.1. Planeamento experimental de misturas

A modelação estatística baseou-se num planeamento experimental de misturas gerado pelo módulo *design of mixture experiments* do software STATISTICA [49]. O arranjo (design) teve como pressuposto que todas as misturas têm sempre na sua composição as três matérias – primas. Acresce que o centroide permite obter uma mistura onde o teor das três matérias-primas é igual. No total, o arranjo ternário integra sete misturas com dissemelhantes frações mássicas de m-ZrO₂, t-3YSZ e c-8YSZ.

A figura 3.6 exhibe o domínio experimental em conjunto com a identificação dos sete pontos (misturas experimentais). Na tabela 3.2 estão sumarizadas a nomenclatura de cada ponto como as respetivas coordenadas (fração mássica em percentagem, w_i , de cada matéria-prima).

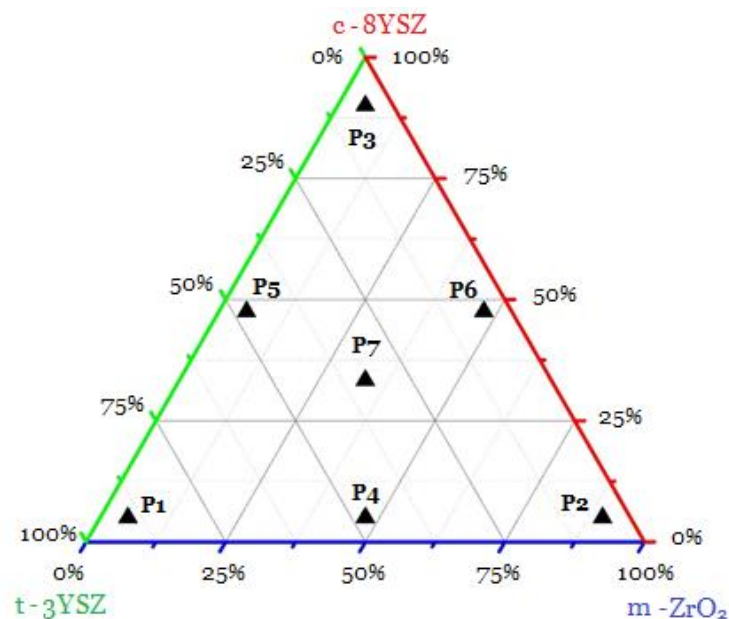


Figura 3.6. Arranjo ternário com a indicação dos sete pontos (misturas experimentais) considerados no cálculo da superfície da propriedade de interesse.

Tabela 3.2 Coordenadas (fração mássica de cada matéria-prima) dos pontos.

Ponto	w_i [%]		
	t-3YSZ	m-ZrO ₂	c-8YSZ
P1	90	5	5
P2	5	90	5
P3	5	5	90
P4	47,5	47,5	5
P5	47,5	5	47,5
P6	5	47,5	47,5
P7	33,3	33,3	33,3

3.2.2. Fabrico das amostras

A princípio efetuou-se a pesagem do pó (matérias-primas) com o auxílio de uma balança analítica (Oertling, capacidade máxima: 200g, resolução: 0,001g). Após procedeu-se à seguinte mistura num vaso de zircónia: 50 g das respetivas três matérias-primas, 100 g de esferas de YSZ e 100 g de álcool isopropílico. A moagem realizou-se num moinho de bolas de alta energia (Fritsch, Pulverisette 6, Alemanha) a 500 rpm durante 2h e 30 min, sendo que se executou uma paragem em cada 30 min de modo a garantir um não sobreaquecimento da mistura no interior do vaso. Para efetuar a secagem das respetivas misturas, estas foram colocadas numa estufa (Carbolite, NR200-F, Reino Unido) a 40 °C durante 12 horas. De seguida, as múltiplas misturas foram peneiradas (Retsch, AS200, Alemanha) utilizando diversos peneiros com malhas de 63 µm, 106 µm e 212 µm. A peneiração vibratória permitiu remover as esferas e eliminar eventuais impurezas e/ou aglomerados presentes na mistura.

A fim de avaliar a eficiência do processo de moagem determinou-se o d_{50} e d_{90} , isto é, 50% e 90% do total de partículas apresentam tamanho inferior do que o indicado, respetivamente, quer das matérias-primas (antes da moagem), como das misturas (depois da moagem). A distribuição do tamanho de partículas obteve-se através de um analisador de partículas (Beckman Coulter, LS 200, Estados Unidos da América), utilizando o princípio de difração laser, o qual baseia-se na análise da variação angular da luz difratada à medida que um feixe de laser interage com a amostra de partículas dispersas. Usualmente as partículas de maiores dimensões dispersam a luz em pequenos ângulos e vice-versa. Quando desconhecidas as propriedades óticas dos pós, recorre-se à teoria ótica Fraunhofer para a determinação do tamanho das partículas [50]. Na figura 3.7 é ilustrado o sistema ótico de um analisador de tamanho de partícula de difração a laser. No presente caso, as amostras foram suspensas em água, e a medida realizada durante 60 segundos com dispersão por ultrassons.

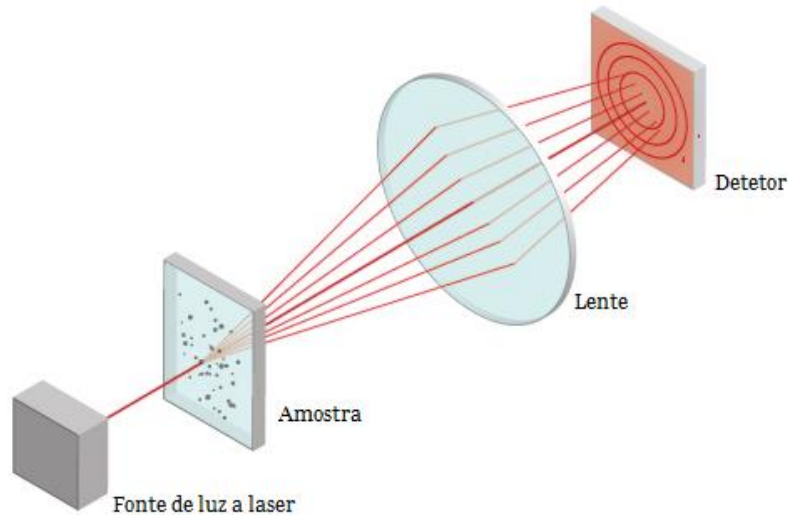


Figura 3.7. Sistema óptico básico de um analisador de tamanho de partícula de difração a laser [51].

De modo a obter amostras cilíndricas utilizou-se a técnica de prensagem uniaxial para a compactação da mistura contida numa matriz através da aplicação de uma pressão axial com recurso a dois punções. No caso da prensagem uniaxial de duplo efeito, o punção superior tal como o inferior exercem pressão sobre a mistura inserida na matriz, como é demonstrado na figura 3.8, sendo que o movimento ascendente do punção inferior extrai a amostra cilíndrica. Na prensagem uniaxial de duplo efeito a distribuição de densidades ao longo da amostra é simétrica [52]. As amostras cilíndricas de 0,6 g foram obtidas com o auxílio de uma matriz em aço inoxidável de diâmetro de 13 mm e prensadas unidireccionalmente em duplo efeito com pressão de 50 MPa e velocidade de compactação de 5 mm / min através de uma máquina universal de testes (Shimadzu, AGS-X, Japão, célula de carga de 10 kN.).

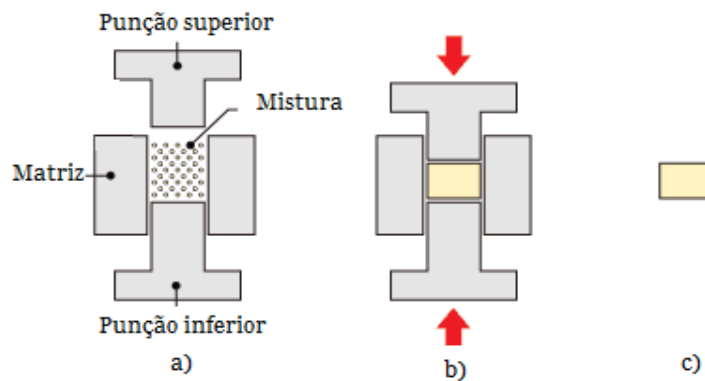


Figura 3.8. Ilustração do sistema de prensagem uniaxial de duplo efeito: a) colocação da mistura no interior da matriz; b) aplicação de pressão uniaxial de duplo efeito c) amostra cilíndrica.

Na fase seguinte, efetuou-se a sinterização, a qual define-se como um processo físico e químico de consolidação, em que um material adquire a resistência mecânica por difusão

atómica e coalescência aquando da presença de temperaturas elevadas. Tal processo elimina os espaços vazios entre as partículas, resultando um corpo rígido e denso [53]. A sinterização das amostras cilíndricas realizou-se numa mufla (Termolab, MLR, Portugal) com as seguintes etapas: taxa de aquecimento de 5 °C/min desde a temperatura ambiente à de sinterização, 1450 °C, na qual permaneceu-se 2 h, seguida de taxa de arrefecimento de 5 °C/min (2 °C/min para P2) até à temperatura ambiente, figura 3.9. Destaca-se que a taxa de arrefecimento das amostras referentes a P2 foi sensivelmente mais lenta, como forma de mitigar a formação de fissuras. A eleição da temperatura de sinterização teve como fundamento estudos científicos, cujos revelam que o crescimento do grão ocorre como consequência do aumento da temperatura de sinterização de 1400 °C para 1600 °C [54]. Por sua vez, a temperatura de sinterização entre 1350 e 1550 °C potencia uma diminuição da porosidade e da corda média dos poros. Em contrapartida, tais mudanças têm uma influência positiva na resistência mecânica à compressão, o que é desejável em potenciais aplicações de TBC no motor de turbina a gás [55].

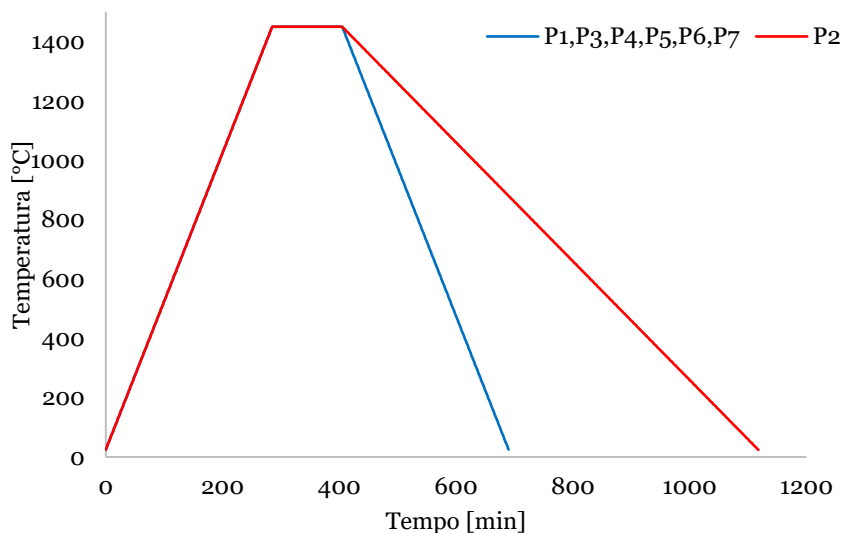


Figura 3.9. Ciclo térmico correspondente à sinterização para cada compósito cerâmico multifásico.

Em virtude das reações termoquímicas associadas à sinterização, o material sofre variações dimensionais. Assim sendo, após a sinterização determinou-se a contração linear diametral C_d utilizando a equação 3.1, onde d_f corresponde ao diâmetro final e d_i ao diâmetro da matriz. Os resultados considerados são a média de sete amostras, e os erros são o resultado da propagação do erro.

$$C_d = \frac{d_f - d_i}{d_i} \times 100\% \quad (3.1)$$

Na figura 3.10 é exposto um esquema ilustrativo das etapas do processo de fabrico dos sete compósitos cerâmicos multifásicos. No total, de P1 a P7 produziram-se 20 amostras que tiveram por base o mesmo processo de fabrico descrito.

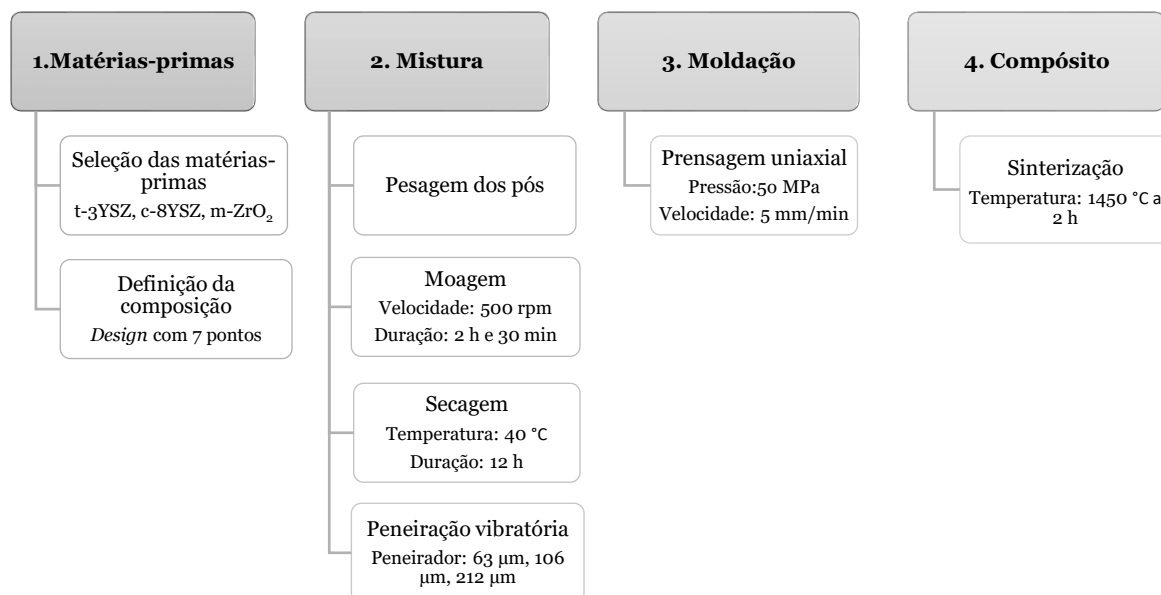


Figura 3.10. Esquema das etapas do fabrico dos corpos de prova de P1 a P7.

3.2.3. Preparação da superfície

Para a obtenção de imagens de microscopia eletrónica de varrimento, como para a execução dos ensaios de indentação, dado que a dureza e a tenacidade à fratura são expressas em função da área de contacto projetada na superfície da amostra, realizou-se um polimento superficial nas amostras de P1 a P7 como forma de diminuir a rugosidade.

As amostras foram embutidas em resina epóxi (EpoxiCure™ 2, Buehler, Estados Unidos da América). Com o intuito de remover a resina epóxi em excesso até que a amostra fosse visível à superfície, submeteu-se o impregnado a uma máquina de polimento manual (Struers, DAP-V) com lixa de 400. Por último, as amostras foram polidas numa máquina de polimento automática (Struers, RotoPol-21, Estados Unidos da América) com uma sequência de etapas explícitas na tabela 3.3.

Tabela 3.3. Etapas do polimento executado na máquina automática Struers, RotoPol-21.

	Lixa 1000	Lixa 2000	MD-Plan 6 µm+ Metadi Fluid	MD-DAC 3 µm+ Metadi Fluid	MD-DUR 1 µm + Metadi Fluid	MD-CHEN + Metadi Fluid
Força [N]	5	5	25	20	15	10
Tempo [min]	30	30	60	60	10	20

3.3. Propriedades microestruturais

3.3.1. Difração de raios-X

A difração de raios-X (XRD- *X-Ray Diffraction*) consiste num ensaio versátil, cujas principais aplicações são a análise qualitativa e quantitativa das fases cristalinas presentes num vasto tipo de amostras.

Quando os átomos constituintes de um material cristalino, como a cerâmica, são irradiados por um feixe de raios-X com um específico ângulo ocorre a dispersão da radiação em todas as direções. As ondas de raios-X dispersas pelos dissemelhantes planos cristalinos interferem entre si dando origem a interferências construtivas (aumento da intensidade da onda), ou destrutivas (diminuição ou extinção da intensidade da onda). A interferência construtiva dos raios-X dispersos dá origem a difração. Tal interferência somente se verifica quando a relação expressa pela lei de Bragg é satisfeita, a qual enuncia que a diferença no percurso percorrido pelas duas ondas difratadas pelos átomos O e G tem de ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. A lei de Bragg, equação 3.2, relaciona assim o ângulo da radiação incidente, θ , a distância entre os planos dos cristais de índices de Miller, d_{hkl} , o comprimento de onda da radiação incidente, λ , e a ordem de difração, n . Na figura 3.11 está representado o esquema da geometria associada à difração de raios-X. Ressalta-se que, o ângulo da radiação incidente é igual ao ângulo do feixe difratado [56].

$$n\lambda = FG + GH = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (3.2)$$

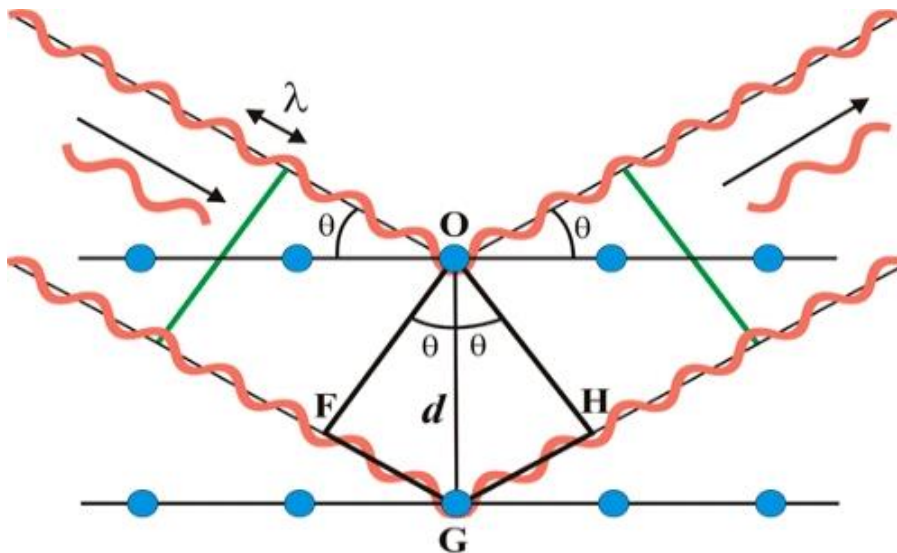


Figura 3.11. Esquemática da geometria de difração de raios-X [57].

Quando a amostra é submetida a raios-X com um específico comprimento é exequível a obtenção de um difractograma com a representação da intensidade da radiação difratada em função do ângulo de difração 2θ . Identificando os ângulos cuja difração é máxima (lei de Bragg é satisfeita) é possível calcular a(s) distância(s) interplanare(s) das fases cristalinas. Dado que cada cristal possui distâncias interplanares, logo, é possível identificá-los por comparação com valores tabelados [56].

No presente caso, a técnica difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases cristalinas de P1, P2, P3 e P7, cujos foram reduzidos a pó manualmente com o auxílio de um conjunto pilão/almofariz. Os ensaios de XRD foram realizados através de um difratómetro de raios-X (DMAX III / C, Rigaku, Japão), o qual utiliza a geometria horizontal Bragg – Brentano ($\theta|2\theta$). O tubo de raios-X operou a 40 kV a 30 mA. A intensidade da radiação difratada em função do ângulo de difração 2θ foi obtida numa gama entre 20° e 80° . Os difractogramas obtidos foram comparados com os cartões teóricos disponíveis na base de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) do software de análise MDI/JADE 6, em que #37-1484 refere-se à zircónia monoclinica, #50-1089 à tetragonal e #49-1642 à cúbica, Apêndice I.

3.3.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (*SEM-Scanning Electron Microscopy*) caracteriza-se por ser uma poderosa técnica para a observação de superfícies e análise de características morfológicas, microestruturais, entre as quais tamanho de grão, porosidade e presença de diferentes fases, e topografias. Tal técnica consiste na utilização de um feixe de eletrões que percorre a superfície da amostra em forma de varrimento. A interação entre o feixe de eletrões e o material possibilita a obtenção de um amplo conjunto de informação, que após processamento transforma-se em imagens de elevada ampliação referentes à superfície da amostra [58]. Quando é pretendido observar o interior das amostras, essas devem ser fraturadas. Os diferentes sinais gerados pela interação entre a amostra e o feixe de eletrões são exibidos na figura 3.12.

A observação da superfície dos compósitos cerâmicos multifásicos P1 a P7 requereu uma preparação prévia das amostras: polimento, tratamento térmico e superficial. Quanto ao polimento, este foi explicado na subsecção anterior denominada por preparação da superfície. Como forma de obter o contraste de fases ou grão, as amostras polidas foram submetidas a um ataque térmico a 1305°C (10% inferior da temperatura de sinterização) durante 30 minutos, com taxa de aquecimento e arrefecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Em virtude da zircónia não apresentar elevada condutividade elétrica [50], as amostras foram

revestidas superficialmente com ouro através de pulverização catódica (Quorum Technologies, Q150 T Plus, Reino Unido). As imagens da superfície de P1 a P7 com ampliações de 5000x e 10000x, como das indentações relativas a P4, P6 e P5 a 1000X, 2000X e 5000X, de forma a avaliar eventuais mecanismos de endurecimento, foram obtidas no microscópio eletrónico de varrimento (Hitachi, S-3400 N, Japão) no modo BSE 3D (*Backscattered electrons*) com tensão de 20kV.

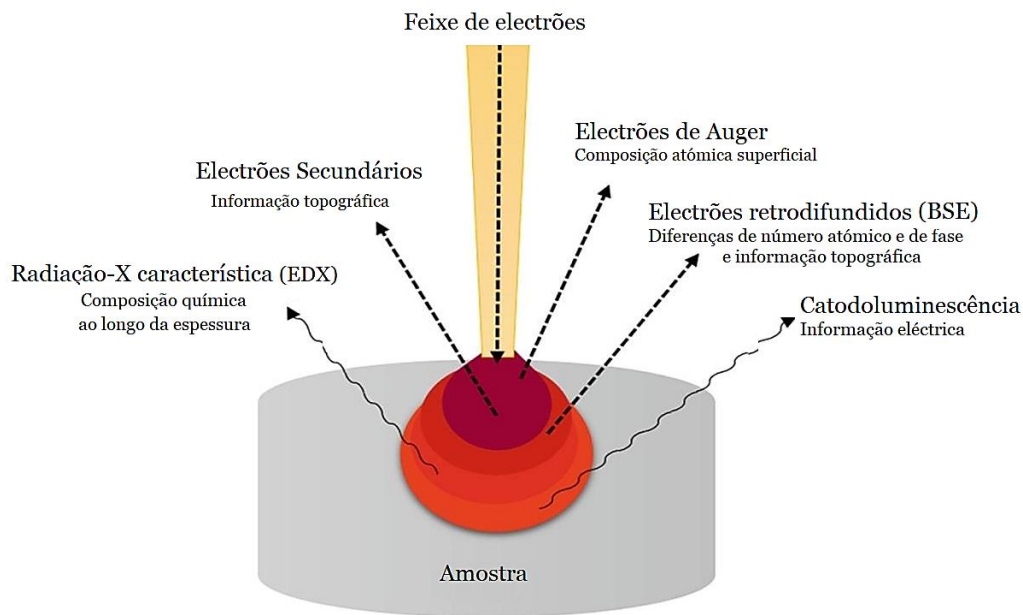


Figura 3.12. Diferentes sinais gerados a partir da interação do feixe de elétrons e a amostra [50].

3.4. Propriedades físicas

3.4.1. Porosidade e densidade

Apesar de a porosidade ser benéfica para algumas propriedades térmicas como o isolamento térmico, esta também condiciona parâmetros mecânicos, em concreto pode proporcionar uma menor resistência mecânica aos materiais que estão sobre proteção dos revestimentos. A porosidade condiciona assim a durabilidade das cerâmicas multifásicas, sendo assim deveras pertinente a sua análise [5].

De acordo com o procedimento descrito na norma ASTM C20-00 [59] determinou-se as seguintes propriedades físicas: porosidade aparente, densidade aparente e densidade do corpo através da massa de cada amostra a seco, D, saturada, W, e imersa, S. Em todas as pesagens utilizou-se sempre a mesma balança (Oertling, capacidade máxima: 200g, resolução: 0,001g).

No que concerne à massa a seco das amostras, essa foi obtida após as amostras serem retiradas diretamente da mufla, de forma a garantir a inexistência de qualquer vestígio de água no interior das amostras. De seguida, as amostras permaneceram imersas durante 2 horas em água quente. Com o auxílio de um papel removeu-se as gotas de água à superfície, e procedeu-se à determinação da massa saturada. Para a obtenção da massa suspensa, as amostras foram imersas em água com a ajuda de um fio de cobre localizado abaixo da balança Oertling. Ressalta-se que, o valor exibido na balança demora a estabilizar-se, por causa dos poros do material imerso estarem de forma progressiva a serem preenchidos com água. Tal medição tem como base o princípio de Arquimedes, o qual afirma: “Todo o corpo mergulhado num fluido recebe, da parte deste, uma impulsão vertical de baixo para cima e de intensidade igual ao peso do volume de fluido deslocado pelo corpo” [60]. Qualquer corpo imerso num fluido apresenta um peso inferior ao seu peso real, por isso designado por peso aparente.

O volume exterior da amostra, V_e , é dada pela diferença da massa saturada e imersa, equação 3.3.

$$V_e = W - S \quad (3.3)$$

A porosidade aparente, P_a , consiste no volume de poros abertos em percentagem do volume total, portanto, é determinado pelo quociente entre a diferença da massa saturada e a seco e o volume exterior, equação 3.4.

$$P_a = \frac{W - D}{V_e} \times 100\% \quad (3.4)$$

A densidade aparente, D_a , determina-se pelo quociente entre a massa a seco e a diferença entre a massa a seco e a massa imersa, equação 3.5, o que significa que inclui o volume do material bem como dos poros fechados.

$$D_a = \frac{D}{D - S} \quad (3.5)$$

A densidade do corpo, D_c , determina-se pelo quociente entre a massa a seco e o volume exterior das amostras, equação 3.6, ou seja, o volume do material, dos poros fechados e abertos.

$$D_c = \frac{D}{V_e} \quad (3.6)$$

A densidade teórica, D_t , é obtida pela equação 3.7, onde v representa a fração volúmica das respetivas matérias-primas e ρ_{m-ZrO_2} corresponde a 5,817 g/cm³ (cartão XRD #37-1484), ρ_{t-3YSZ} a 6,134 g/cm³ (cartão XRD #50-1089), e ρ_{c-8YSZ} a 6,069 g/cm³ (cartão XRD #49-1642).

$$D_t = v_{m-ZrO_2}\rho_{m-ZrO_2} + v_{t-3YSZ}\rho_{t-3YSZ} + v_{c-8YSZ}\rho_{c-8YSZ} \quad (3.7)$$

A densidade relativa, D_r , é obtida pelo quociente entre a densidade do corpo e a densidade teórica, equação 3.8, o que permite avaliar de forma percentual a porosidade total.

$$D_r = \frac{D_c}{D_t} \times 100\% \quad (3.8)$$

Para cada compósito cerâmico multifásico de P1 a P7, os resultados correspondem à média de sete medições e os erros calculados através da propagação do erro.

3.5. Propriedades mecânicas

3.5.1. Resistência à tração

O estudo da resistência mecânica é deveras pertinente, sobretudo em aplicações de TBC em componentes rotativos do motor de turbina a gás, na medida em que baixa resistência à tração aumenta a possibilidade de ocorrência de mecanismos de dano como fissuras, condicionando a vida útil do TBC, por consequência a do componente metálico.

A caracterização mecânica de materiais frágeis, como é o caso das cerâmicas, revela-se experimentalmente uma tarefa complexa, dado que a fragilidade e a dureza associada a tais complicam a maquinação de amostras. Na verdade, é desafiante obter amostras com o formato de “osso de cão” requeridas para os ensaios de tração padrão [61]. De forma a determinar a resistência à tração de materiais cerâmicos surgiu os ensaios de tração indireta: flexão e compressão diametral [62, 63, 64].

A técnica de compressão diametral, também denominada por ensaio brasileiro, apresenta determinados aspetos positivos como: a resistência à tração é derivada de forma direta, e considera-se que a fratura se inicia no interior [61]. O procedimento experimental do ensaio brasileiro implica a compressão diametral de um disco cilíndrico através de duas placas planas até a rutura, como é observável na figura 3.13 a). O ensaio produz um estado de tensão de tração no corpo de prova que é máximo e praticamente constante ao longo do diâmetro. Portanto, a rutura por tração ocorre ao longo do plano diametral e as amostras são quebradas em duas peças semelhantes, figura 3.13 b) [61, 62, 65]. Nas zonas próximas

da área de carregamento são geradas tensões de compressão e corte. As ruturas provocadas por tensões de compressão são esperadas na área de contacto, como fenda localizada, já as tensões de corte provocam uma superfície de fratura irregular [63].

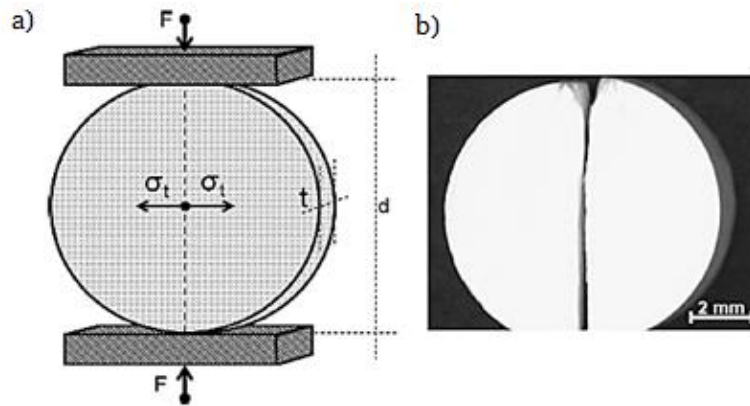


Figura 3.13. a) Ilustração do ensaio de compressão diametral; b) aspeto de uma amostra válida, ou seja, depois de realizar o teste de compressão visualizar uma linha contínua ao longo do plano do diâmetro [65].

Como forma de obter rutura por tração é necessário que um máximo comprimento do diâmetro esteja sob tensão de tração constante associado a valores mínimos de tensões de corte e compressão imediatamente abaixo da área de carregamento. A distribuição de carga sob a superfície é assim fundamental para o ensaio de compressão diametral, no sentido de reduzir as tensões de compressão e de corte na área de contacto entre a amostra e os pratos de prensa o suficiente, de forma a garantir a rutura por tração no centro do disco. Caso os materiais tendam a romper devido a tensões de corte, pode proporcionar-se uma distribuição de carga correta com a introdução de um “filme” macio entre a amostra e os pratos da prensa [62, 63, 64]. A fim de garantir condições de tensão plana os discos cilíndricos devem possuir espessura não superior a um quarto do seu diâmetro. Ressalta-se que, discos bastantes finos devem ser evitados porque exigem um alinhamento muito preciso [62, 64]. Caso as condições explícitas sejam obedecidas, o ensaio é considerado válido, e a resistência à tração σ_t é calculada pela equação 3.9, onde F é a força máxima aplicada, ou seja, antes da rutura, d_d o diâmetro e t_d a espessura do disco cilíndrico.

$$\sigma_t = \frac{2F}{\pi d_d t_d} \quad (3.9)$$

Os ensaios de compressão diametral efetuaram-se com uma máquina universal de testes (Shimadzu, AGS-X, Japão, célula de carga de 10 kN) com o deslocamento do travessão de prensa de 0,5 mm / min de acordo com a norma [62]. Para cada compósito cerâmico multifásico foram executados pelo menos 15 ensaios válidos de compressão diametral.

No que se refere ao tratamento estatístico dos dados de compressão diametral, salienta-se que, é insuficiente considerar a sua média. Numa cerâmica a resistência mecânica depende da microestrutura, em particular da distribuição e dimensão dos defeitos, a qual é assumida aleatória. Sendo assim, a resistência à tração avaliada de forma experimental possui uma elevada dispersão [66]. Tendo em consideração a tipologia da microestrutura das amostras em estudo, utilizou-se à distribuição de Weibull que se revela adequada para a análise dos valores de resistência mecânica de cerâmicas [65]. A função acumulada da distribuição de Weibull é expressa pela equação 3.10, onde P_f é a probabilidade de falha acumulada, σ_0 é a resistência característica, ou seja, tensão cuja probabilidade de falha é de 63,2%, e m é o módulo de Weibull que corresponde ao parâmetro da forma da distribuição. Quanto maior for m , menor a dispersão dos dados adquiridos de resistência à tração. Portanto, o módulo de Weibull igual a 100 representa uma tensão de rotura única e bem definida [65, 67, 68].

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (3.10)$$

Frequentemente é necessário linearizar a função acumulada da distribuição de Weibull na forma $y = ax + b$. A equação anterior é assim reescrita na forma da equação 3.11.

$$\ln \left(\ln \frac{1}{1 - P_f} \right) = m \ln(\sigma_t) - m \ln(\sigma_0) \quad (3.11)$$

Por analogia:

$$y = \ln \left(\ln \frac{1}{1 - P_f} \right) \quad (3.12)$$

$$x = \ln(\sigma_t) \quad (3.13)$$

A fim de estimar a probabilidade de falha acumulada, utilizou-se o seguinte estimador:

$$P_f = \frac{z - 0,5}{Z} \quad (3.14)$$

onde Z é o número total de amostras testadas e z corresponde à ordem crescente da amostra por resistência à tração por compressão diametral. Para determinar os parâmetros de Weibull recorreu-se à forma linearizada da função acumulada da distribuição de Weibull, equação 3.14, ou seja, traçando a função $\ln(\ln(1/(1 - P_f)))$ versus $\ln(\sigma_t)$, o m corresponde ao declive, e σ_0 é obtido por intermédio da interseção com o eixo y . O procedimento descrito teve por base a norma ENV 843-5 [69] e de acordo com [66].

3.5.2. Dureza

A dureza descreve-se como a resistência do material à deformação plástica da sua superfície por aplicação de uma força [1]. Trata-se, assim, de uma propriedade intrínseca do material dependente da força aplicada no ensaio, resultando em denominações como nano-dureza, micro-dureza e macro-dureza. A micro-dureza é utilizada para saber a resistência ao desgaste, analisar a resistência mecânica através de tabelas de correlação, com controlar a qualidade em procedimentos de conformação plástica e ligação [5, 50].

Devido à simplicidade de execução, rapidez, baixo custo em termos de equipamentos, como por ser um ensaio não-destrutivo, as medidas de dureza foram efetuadas através da técnica de micro-dureza de Vickers. Este ensaio baseia-se na penetração, ou seja, produzir uma deformação permanente na superfície transversal da amostra por um indentador de diamante com forma de uma pirâmide quadrangular de ângulo entre faces de 136° sob a ação de determinada força aplicada. A micro-dureza Vickers H_V é dada pelo quociente entre a força aplicada, F , e a área da indentação, A_{ind} , de acordo com a equação [5, 50].

$$H_V = \frac{F}{A_{ind}} \quad (3.15)$$

A área da indentação obtém-se a partir da dimensão das diagonais da marca deixada pelo indentador por intermédio de um microscópio ótico de acordo com a equação 3.16, em que \bar{d} é a média das diagonais d_1 e d_2 , como é notável na figura 3.14.

$$A_{ind} = \frac{\bar{d}^2}{2\sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \approx \frac{\bar{d}^2}{1,8544} \quad (3.16)$$

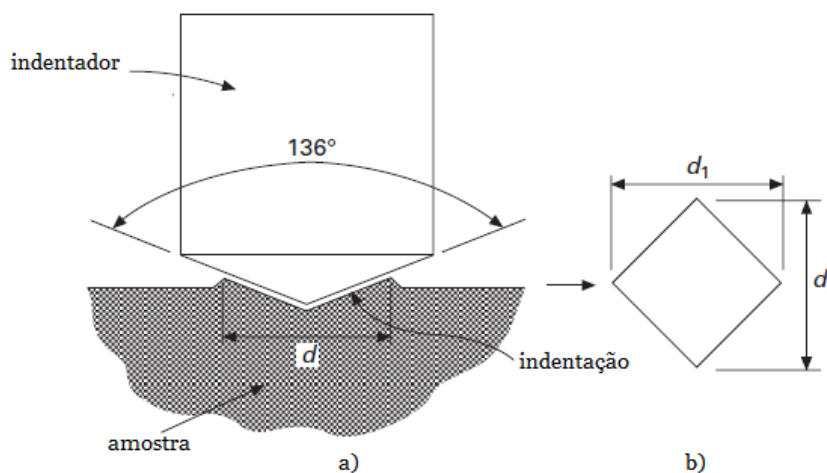


Figura 3.14. Ensaio de dureza Vickers: a) indentação; b) diagonais de impressão [50].

Na execução do ensaio de micro-dureza Vickers utilizou-se um microdurómetro (Mitutoyo, AVK-C2, Japão) com aplicação de 5 kgf durante 15 segundos, cumprindo com a norma ASTM C 1327-03 [70]. Recordar-se que, as amostras foram previamente polidas de acordo com o procedimento descrito na subsecção anterior preparação da superfície. Os resultados são a média de três medições para cada compósito cerâmico multifásico, e os erros calculados através da propagação do erro.

3.5.3. Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura descreve a resistência da propagação de fissuras no material, sendo uma característica relevante na avaliação da fiabilidade das estruturas, na medida em que, alta tenacidade à fratura confere resistência ao impacto e à erosão, como também à fragmentação [1].

A indentação de Vickers sobre uma superfície plana de cerâmica desenvolve fissuras ao redor da mesma, sendo que os comprimentos dessas são inversamente proporcionais à tenacidade à fratura. Dessa forma, a medição do comprimento das fissuras, permite determinar a tenacidade à fratura [71]. Na generalidade admite-se que, as fissuras resultantes da indentação de Vickers são propagadas por dois modos: mediano-radial, ou Palmqvist. As fissuras medianas-radiais são geradas no interior das amostras abaixo da zona de deformação plástica em segmentos circulares até ao limite da zona de deformação. Por outro lado, as fissuras Palmqvist ocorrem na interface entre a região deformada plástica e elasticamente, contudo a sua propagação localiza-se próxima à superfície da amostra, na direção da diagonal do indentador [72, 73]. A vista de cima fornece padrões de fissuras semelhantes, portanto é impraticável a distinção dos dois modos de propagação de fissuras, como é visível na figura 3.15.

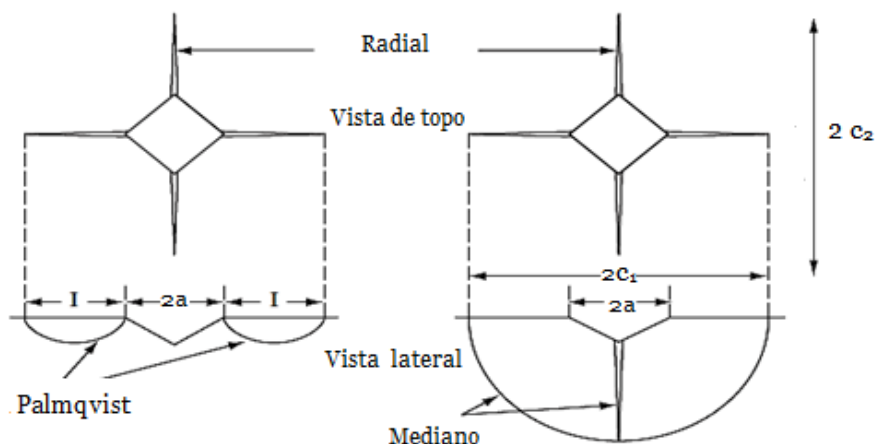


Figura 3.15. Formação de fissura provocada pela indentação de Vickers [71].

Para o cálculo da tenacidade à fratura, K_c , recorreu-se à equação 3.17, referente ao sistema da fissura mediana-radial que é utilizado para determinar a tenacidade à fratura de materiais duros e frágeis, em particular cerâmicas [74].

$$K_c = 0,016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left(\frac{F}{\bar{c}^{3/2}} \right) \quad (3.17)$$

onde E corresponde ao módulo de elasticidade longitudinal do compósito cerâmico multifásico, F a força aplicada e \bar{c} é a média do comprimento das fissuras c_1 e c_2 . O módulo de elasticidade longitudinal de cada compósito cerâmico multifásico obteve-se com base na condição isodeformação, equação 3.18.

$$E = v_{m-ZrO_2} E_{m-ZrO_2} + v_{t-3YSZ} E_{t-3YSZ} + v_{c-8YSZ} E_{c-8YSZ} \quad (3.18)$$

onde v corresponde à fração volúmica das respetivas matérias-primas. Para os valores de módulo de elasticidade foram considerados os seguintes $E_{m-ZrO_2} = 168$ GPa [75], $E_{t-3YSZ} = 210$ GPa [76], $E_{c-8YSZ} = 210$ GPa [77]. Para cada compósito cerâmico multifásico foram executados pelo menos três ensaios de dureza.

3.6. Propriedades térmicas

3.6.1. Condutividade térmica

A condução térmica é um dos modos de transferência de calor nos materiais sólidos aquando da existência de diferença de temperatura entre diferentes pontos do mesmo, provocando fluxos de calor das regiões de alta temperatura para as de baixa. Este modo de transferência de calor também acontece em líquidos e gases, todavia está relacionada com a convecção ou possivelmente com a radiação no caso dos gases. Em relação aos materiais, a condução térmica tem por base mecanismos de natureza atómica, como vibrações atómicas [78, 79].

Para a caracterização da transferência de calor por condução térmica utiliza-se a grandeza escalar denotada por condutividade térmica. Esta define-se como a quantidade de calor transferido ao longo do material, em virtude de um gradiente de temperatura. De facto, a condutividade térmica refere-se à capacidade intrínseca de um material em conduzir o calor [78].

De modo geral, a condutividade térmica k referente aos compósitos multifásicos depende dos seguintes fatores: condutividade térmica e fração volúmica dos respetivos constituintes, tamanho e morfologia das partículas, microestrutura do material e interações entre fases

dos constituintes [80]. A título de exemplo, a condutividade térmica da cerâmica é diminuta aquando da presença de porosidade. O gás presente nos poros possui uma condutividade térmica baixa, conferindo uma baixa condutividade térmica à microestrutura geral. Por outro lado, este parâmetro térmico depende da temperatura do meio envolvente, em concreto a condutividade térmica da maioria das cerâmicas diminui com o aumento da temperatura devido à crescente desordem causada pelo aumento do grau de vibração atômica [79].

A modelação matemática de forma a prever a condutividade térmica de compósitos multifásicos é ainda preferível devido ao baixo custo, simplicidade e utilização rápida associada a tal metodologia. Diversos cientistas propuseram múltiplos modelos teóricos para estimar a condutividade térmica de compósitos multifásicos, cujos têm por base equações empíricas, na regra da mistura de fases como soluções analíticas de leis da física [80].

O caso mais simples de um compósito multifásico em que as condutividades térmicas dos q constituintes são dadas por $k_1, k_2, \dots, k_i, \dots, k_q$, e as frações volúmicas denotadas por $v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_q$, respetivamente, ocorre quando este é formado por camadas paralelas. As camadas podem ser alinhadas com a direção do fluxo de calor em paralelo, modelo paralelo, ou perpendicular, modelo série. O modelo paralelo e série constituem o limite superior e inferior, respetivamente, para a condutividade térmica de compósitos multifásicos heterogéneos isotrópicos e anisotrópicos e são citados como os limites de Wiener. Tais modelos são válidos desde que a condução térmica seja o único modo de transferência de calor envolvido [81, 82]. No caso do modelo paralelo, a condutividade térmica, k_p , é expressa pela regra direta das misturas, equação 3.19. Em contrapartida, a condutividade térmica do modelo série, k_s , é dada pela regra inversa das misturas, equação 3.20.

$$k_p = \sum_{i=1}^q v_i k_i \quad (3.19)$$

$$k_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^q \frac{v_i}{k_i}} \quad (3.20)$$

Os limites de Hashin-Shtrikman fornecem uma faixa mais estrita, e são eficazes para a condutividade térmica de materiais macroscopicamente homogéneos e isotrópicos. Esse intervalo encontra-se sempre no interior dos limites Wiener independentemente das frações volúmicas ou condutividades térmicas dos constituintes [81, 82]. Os limites superior

e inferior de Hashin-Shtrikman são expressos pelas equações 3.21 e 3.22, respetivamente, considerando que $k_1 < k_2 < \dots < k_q$.

$$k_{S_{H-S}} = k_q + \frac{qk_q \sum_{i=1}^{q-1} v_i / (1 + c_i^U)}{v_q + \sum_{i=1}^{q-1} v_i c_i^U / (1 + c_i^U)}, c_i^U = \frac{qk_q}{k_i - k_q} \quad (3.21)$$

$$k_{L_{H-S}} = k_1 + \frac{qk_1 \sum_{i=2}^q v_i / (1 + c_i^L)}{q_1 + \sum_{i=2}^q v_i c_i^L / (1 + c_i^L)}, c_i^L = \frac{qk_1}{k_i - k_1} \quad (3.22)$$

Carson et al. [81] desenvolveram a equação 3.23 para a condutividade térmica de compósitos multifásicos. A equação baseia-se na solução analítica da equação de transferência de calor de Laplace referente a uma esfera incorporada num meio contínuo.

$$\sum_{i=1}^q v_i \frac{k_i - k_{\text{Carson}}}{k_i + 2k_{\text{Carson}}} = 0 \quad (3.23)$$

Para os valores de condutividade térmica foram considerados os seguintes: $k_{m-ZrO_2} = 7 \text{ W/m.K}$ [83], $k_{t-3YSZ} = 3 \text{ W/m.K}$ [84], $k_{c-8YSZ} = 1,8 \text{ W/m.K}$ [85].

3.7. Modelação e validação estatística

A partir da informação finita recolhida para os sete compósitos estimou-se a função que descreve matematicamente a propriedade em análise com o auxílio do módulo *analysis of mixture experiments* do software STATISTICA, obtendo qualquer valor da mesma para qualquer combinação das três matérias-primas, m-ZrO₂, t-3YSZ e c-8YSZ. Logo foi possível advir a influência das três fases cristalinas da zircónia sobre as concomitantes propriedades.

Para todas as propriedades testaram-se os diversos modelos polinomiais canónicos como o linear, quadrático e cúbico especial. O modelo cúbico completo não foi testado, dado que o arranjo (*design*) adotado apenas contém sete pontos não permitindo conceder o mesmo. A adequação do modelo foi examinada através da análise da variância para testar a bondade de ajustamento do modelo (avaliando o valor da função estatística p tendo em consideração um valor de significância de 5%), dos coeficientes de determinação, bem como da análise de resíduos (erros), a fim de avaliar as pressuposições assumidas sobre os erros.

Capítulo 4. Resultados e discussão

4.1. Distribuição do tamanho de partícula

A distribuição granulométrica das matérias-primas m-ZrO₂, t-3YSZ, c-8YSZ e misturas P1 a P7, após o processo de moagem, é exibida nas figuras 4.1 e 4.2, respetivamente.

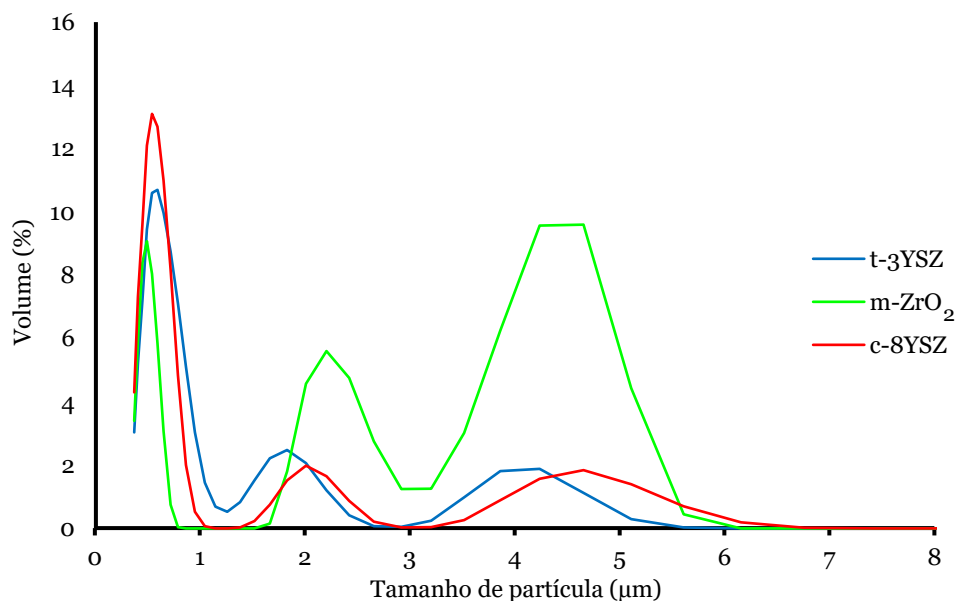


Figura 4.1. Distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas.

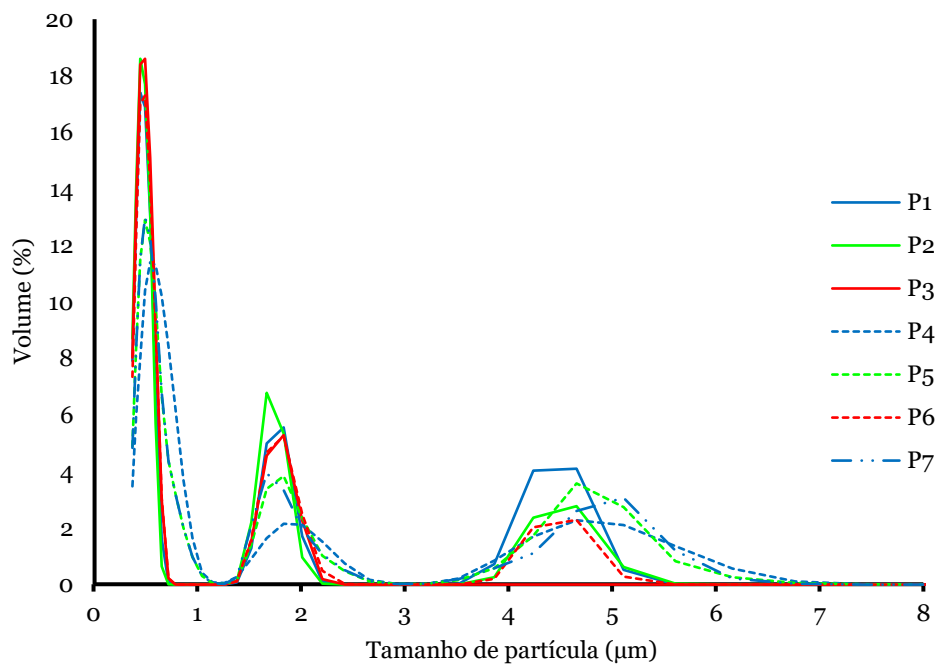


Figura 4.2. Distribuição do tamanho de partículas das misturas P1 a P7 após a moagem.

Depreende-se que ambas as distribuições granulométricas são multimodais, exceto P3 que apenas detém dois picos (distribuição bimodal), o que significa, que há coexistência de distintos tamanhos de partículas, cujos são inferiores a 8 μm . Devido à não-uniformidade da distribuição do tamanho de partícula, a propensão para o crescimento anormal de grão durante a sinterização poderá ser superior [50]. O maior pico corresponde sempre a partículas de tamanho inferior a 1 μm , à exceção da matéria-prima m-ZrO₂ que apresenta maior quantidade de partículas grossas do que finas, figura 4.1. Na generalidade, P1 a P7 detêm distribuições granulométricas bastantes similares entre si e os três tamanhos mais frequentes são 0,5 μm , 1,8 μm , e 4-5 μm , com a supressão do último pico em P3.

Na tabela 4.1 são exibidas os d_{50} e d_{90} das matérias-primas como das misturas P1 a P7.

Tabela 4.1. Matérias-primas e misturas P1 a P7 com os respetivos d_{50} e d_{90} .

	m-ZrO ₂	t-3YSZ	c-8YSZ	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
d_{50} [μm]	2,16	0,68	0,61	0,53	0,52	0,53	0,65	0,60	0,53	0,60
d_{90} [μm]	4,86	2,03	2,18	2,15	1,91	1,75	2,46	2,92	1,93	2,36

Analisando com detalhe o d_{50} e o d_{90} , constata-se uma diminuição do tamanho da partícula das misturas de P1 a P7 em relação às matérias-primas, sobretudo a m-ZrO₂. Essa tal redução do tamanho da partícula indica que o processo de moagem desaglomerou com sucesso as partículas. Em específico, P1, P2, P3 e P6 possuem uma notável quantidade de partículas finas com d_{50} na ordem do 0,5 μm e d_{90} aproximadamente 2 μm . A presença de partículas finas é extremamente positiva, na medida que, tais possuem uma área superficial específica elevada, gerando assim uma maior número de contactos e uma maior força motriz para a sinterização. Logo é possível reduzir a temperatura e duração da sinterização. Porém, as partículas de tamanhos baixos podem causar inconveniências como a contaminação superficial [86]. Em síntese, a distribuição do tamanho de partícula é altamente aconselhável para o controlo da qualidade do processo de moagem.

4.2. Propriedades microestruturais

4.2.1. Difração de raios-X

A fim de confirmar a presença das três fases cristalinas da zircónia, monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c) nos compósitos cerâmicos multifásicos P1, P2, P3 e P7 efetuou-se ensaios de difração de raios-X. Os resultados de XRD são exibidos na figura 4.3 que representa a intensidade da radiação difratada em função de 2θ , juntamente com os dados dos cartões teóricos utilizados para a identificação das fases.

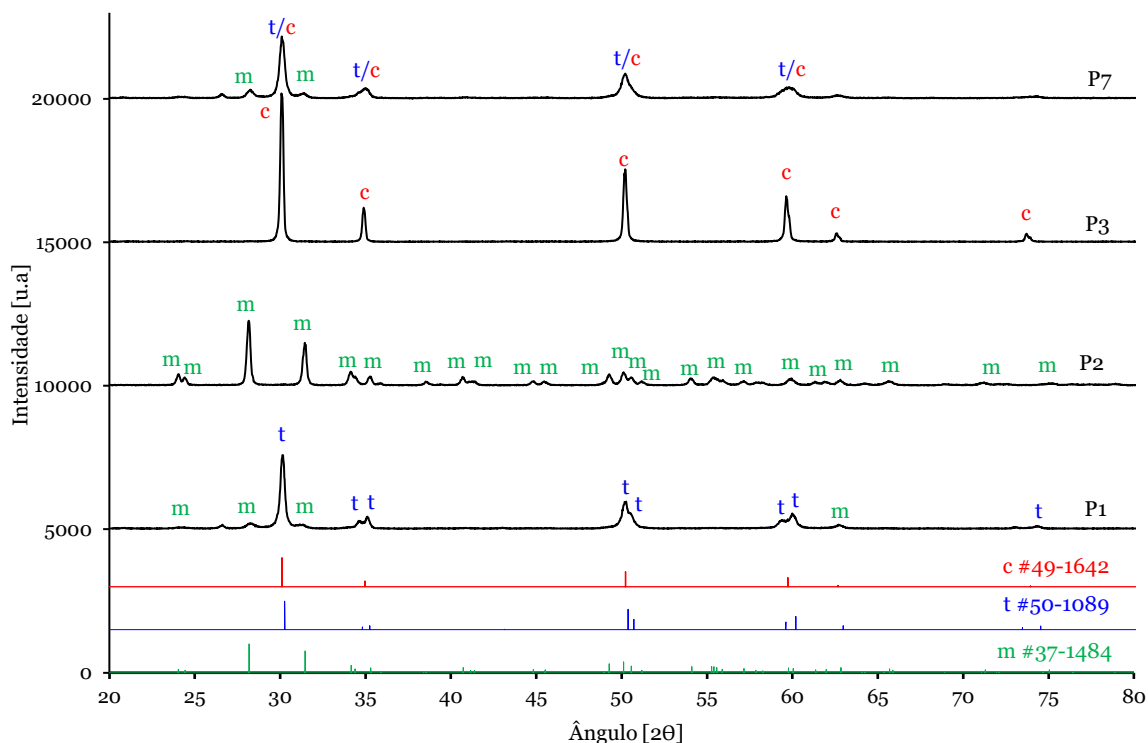


Figura 4.3. Difractogramas de XRD de P1, P2, P3 P7 e dos cartões teóricos referentes à fase monoclinica (m, cartão XRD; #37-1484), fase tetragonal (t, cartão XRD: #50-1089) e fase cúbica (c, cartão XRD: #49-1642).

Os picos com maior intensidade associados a P1 correspondem à fase tetragonal da zircónia. Denota-se também em P1 a presença da fase monoclinica, porém os respetivos picos são de baixa intensidade quando comparados com os dos cartões teóricos. Tal evidência advém da redução a pó da amostra de P1 com o auxílio do conjunto pilão-almofariz para efetuar o ensaio de XRD, o que não deveria ter sido executado, a fim de evitar a transformação de fase t-m induzida por tensões mecânicas. Recorreu-se ao método do pó, pelo simples facto de ser altamente recomendável pela comunidade científica [56], dado que o seu princípio consiste na redução de uma amostra num pó bastante fino, criando assim um elevado número de cristalites com orientações distintas. Sugere-se a execução de um novo ensaio de difração de raios-X sobretudo em relação a P1, porém sobre a forma de sólido, em que a amostra deve possuir superfície plana e paralela ao plano superior do porta-amostra. Lembra-se que, os porta-amostras não são adaptáveis para qualquer tipo de formato e poderá necessitar de uma eventual adaptação, caso a amostra sólida não obedeça os requisitos mencionados.

No essencial, a composição de P2 e P3 consiste na fase monoclinica e cúbica, respetivamente, uma vez que cada difractograma está em concordância com o respetivo padrão. No caso de P7 são observáveis picos largos a 30°, 35°, 50° e 60°, cujos são atribuídos à sobreposição da fase cúbica e tetragonal, sendo extremamente difícil identificar que específico pico se refere a qual fase, como também os principais picos referentes à zircónia

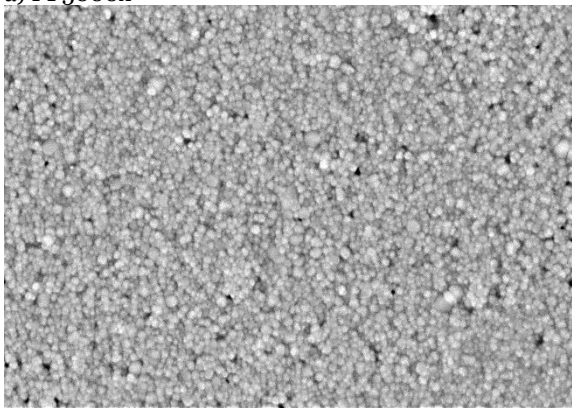
monoclínica são detetáveis a 28° e 31° . Para além disso ambos os difractogramas de XRD revelam a ausência de picos extras, sugerindo a inexistência de qualquer fase secundária de impureza. Na generalidade, os resultados qualitativos de XRD para ambos os compósitos cerâmicos multifásicos são coerentes com as frações mássicas teóricas das composições, a exceção de P1 devido ao motivo explícito anteriormente.

A análise qualitativa dos difractogramas de XRD confirma que a variação da fração molar de ítria na rede da zircónia controla a fase resultante. Na ausência de estabilizador a fase originária é a monoclínica. Por sua vez, P1 que se procedeu essencialmente de 3YSZ, a sua fase predominante é tetragonal. O compósito P3 resultou na maioria de 8YSZ, dando origem à fase cúbica. De facto, à medida que a fração molar de ítria aumenta, a fase monoclínica extingue-se e surge a fase tetragonal e cúbica.

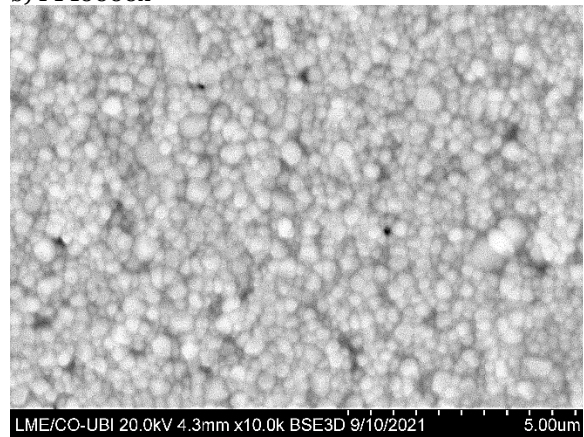
4.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento

Na figura 4.4 exhibe-se a microestrutura típica da secção transversal dos compósitos cerâmicos multifásicos em estudo com uma gama de ampliação de 5000x e 10000x obtidas por microscopia eletrónica de varrimento.

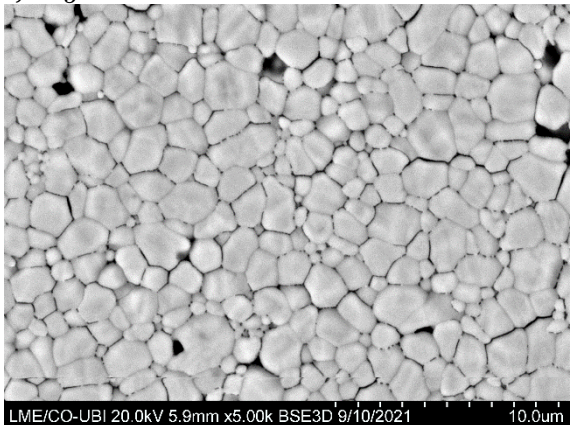
a) P1 5000x



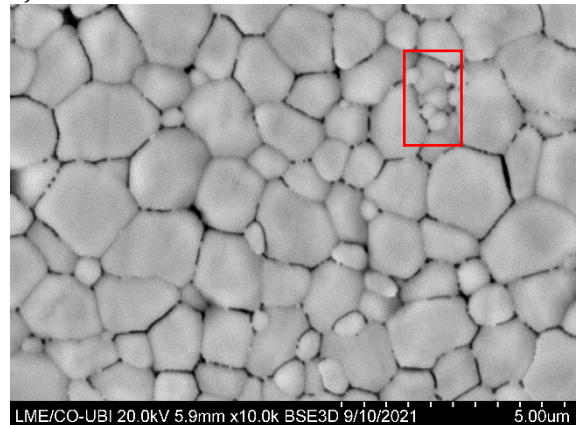
b) P1 10000x



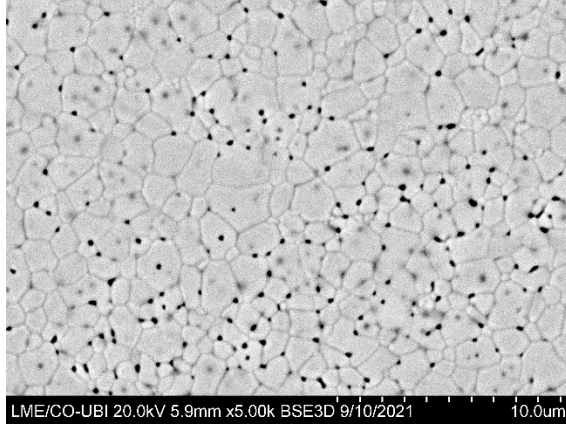
c) P2 5000x



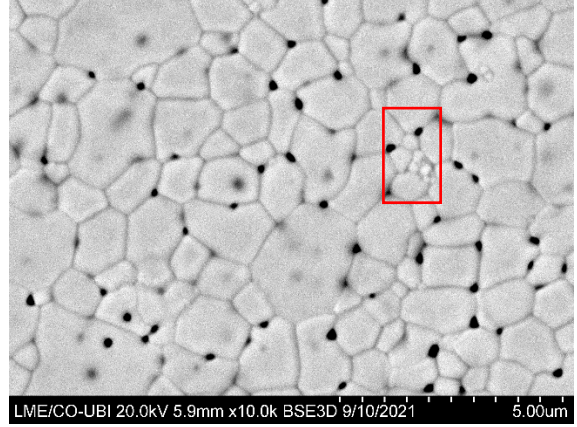
d) P2 10000x



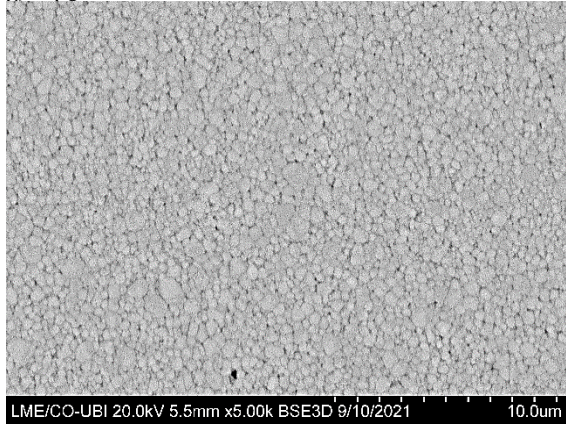
e) P3 5000x



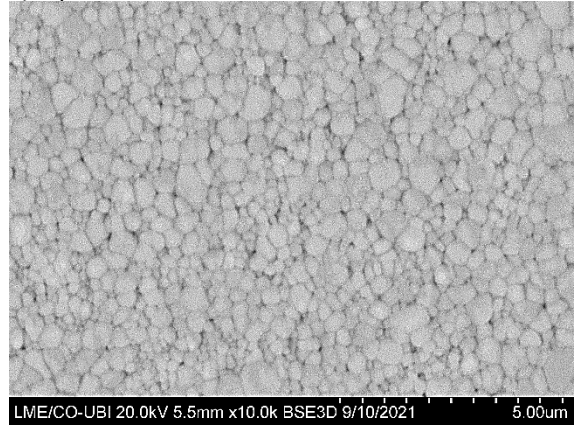
f) P3 10000x



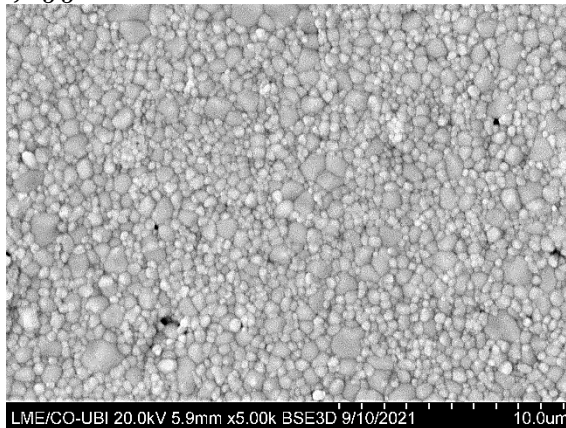
g) P4 5000x



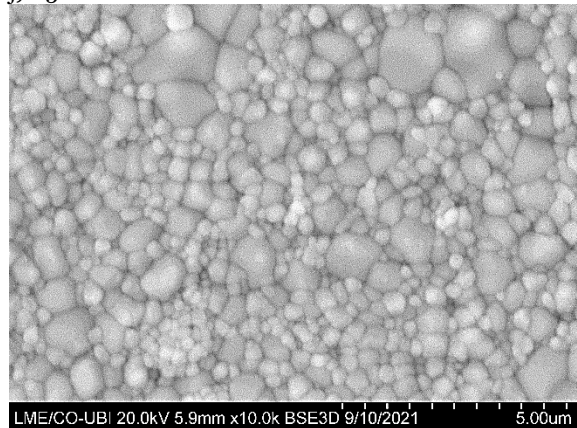
h) P4 10000x



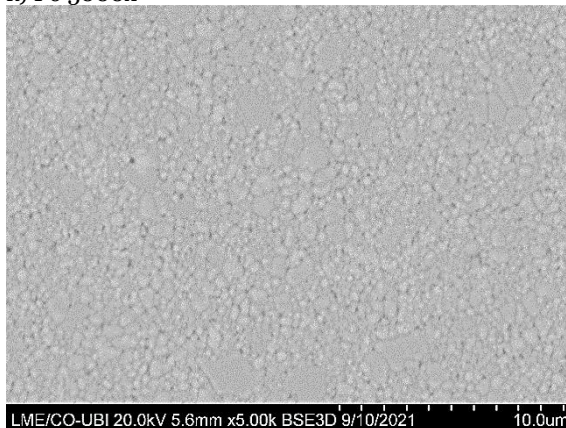
i) P5 5000x



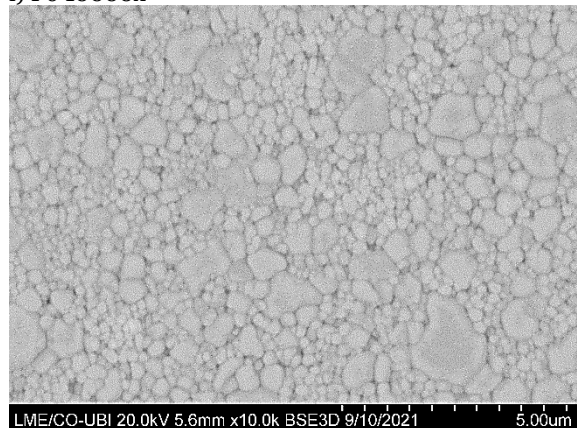
j) P5 10000x



k) P6 5000x



l) P6 10000x



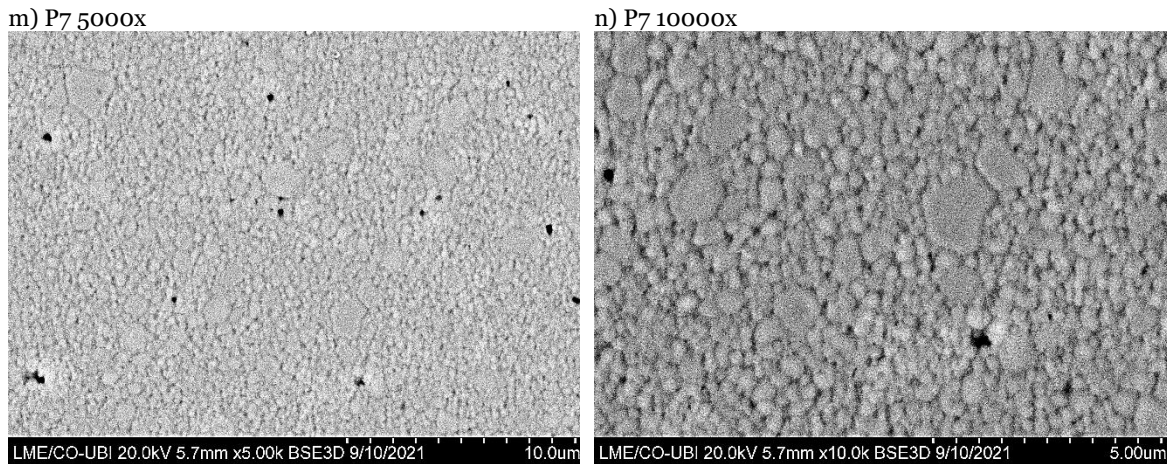


Figura 4.4. Microestrutura característica obtidas por SEM a) P1 5000x; b) P1 10000x; c) P2 5000x; d) P2 10000x; e) P3 5000x; f) P3 10000x; g) P4 5000x; h) P4 10000x; i) P5 5000x; j) P5 10000x; k) P6 5000x; l) P6 10000x; m) P7 5000x; l) P7 10000x.

Nas imagens obtidas por SEM de P1 a P7 observa-se que esses são policristalinos, na medida em que é perceptível a distinção de grão e o seu contorno (fronteira entre dois grãos adjacentes) e multifásicos, uma vez que o contraste de cores, ou seja, os diversos tons de cinza existentes nas imagens indica a presença de diferentes fases cristalinas. A fase tetragonal corresponde possivelmente à mais brilhante, uma vez que átomos mais pesados (ou com maior número atômico) aparecem mais brilhantes/claros neste tipo de imagem [58]. Nos compósitos cerâmicos multifásicos desenvolvidos não estão presentes fases vítreas, dada a alta pureza das matérias-primas utilizadas. Em relação à distribuição dos constituintes é homogênea.

O compósito P3 apresenta uma estrutura porosa, cujos poros, que surgem a preto em imagens de SEM, são de baixa dimensão, $<0,5 \mu\text{m}$ e com forma esférica ou esferoidal. No caso de P2 são visíveis apenas alguns poros, também esféricos ou alongados, contudo com cordas máximas de $1 \mu\text{m}$. Acresce-se que, o compósito P1 possui regiões com porosidade e outras regiões densas, a qual é reconhecida sobretudo na imagem a baixa ampliação. É notável também porosidade pontual nos restantes compósitos cerâmicos multifásicos P4, P5, P6 e P7. Em P2 denota-se ainda uma elevada concentração de fissuras intergranulares. Esse compósito resultou fundamentalmente de zircônia pura, e as respectivas amostras foram sinterizados a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, o que significa que, durante o arrefecimento da temperatura de sinterização até à temperatura ambiente deu-se a transformação da fase tetragonal para a monoclinica, a qual é acompanhada por expansão de volume, originando as tais desastrosas fissuras ao longo do contorno de grão. A dificuldade do fabrico de zircônia não estabilizada sem severas fissuras é reconhecida pela comunidade científica [87].

Pela observação das imagens de SEM são identificáveis distintos tamanhos de grão, em que o grão correspondente à fase tetragonal é o mais diminuto, abaixo de $0,5 \mu\text{m}$ em P1, segue-

se a fase monoclínica com corda máxima de 2 μm em P2, por último a fase cúbica com valor máximo de 3 μm em P3, o que era presumível. Lange [88] afirma que com uma temperatura de sinterização de 1400 °C, a zircónia pura apresenta grãos de 1,8 μm , com a adição de ítria até 1% mol, o tamanho do grão decai para 0,4 μm , onde permanece constante até 4,5% mol de ítria, e a partir de tal existe um aumento do grão, atingindo valores de 2,4 μm para 6% mol de ítria. A discrepância entre o tamanho do grão de cada fase da zircónia é mencionada também por Kondoh et al. [89]. No que diz respeito ao formato do grão, os respeitantes à fase tetragonal assemelham-se a esferas, por sua vez os da fase cúbica e monoclínica apresentam contornos com forma quadrangular. Além do que, P2 e P3 apresentam aglomerados de grãos, delimitados a vermelho, o que revela que a temperatura de sinterização de 1450 °C é inadequada para tais compósitos.

No que concerne à topografia das superfícies, é demonstrado que os compósitos cerâmicos multifásicos P1, P3, P5 e P7 apresentam uma superfície com relevo. Ambos têm em comum a fase cúbica e/ou tetragonal em abundância, as quais estão associadas a altos valores de dureza. Logo, o polimento foi extremamente difícil de ser bem-sucedido. Como resultado as imagens de SEM têm uma aparência tridimensional, semelhante a uma da superfície irregular, o que faz com que o contraste topográfico seja notório. Para contornar esta ocorrência propõem-se alterar o procedimento referente ao polimento, como recomenda-se a avaliação da rugosidade da superfície, pois quanto maior a rugosidade, maior será a resistência associada ao efeito da parede aquando da passagem dos gases na superfície da pá da turbina.

4.3. Propriedades físicas

4.3.1. Contração linear diametral

Na tabela 4.2 é exposto o valor médio da contração linear diametral para cada compósito cerâmico multifásico e a respetiva incerteza adquiridos por via experimental.

Tabela 4.2. Média e incerteza da contração linear diametral, C_d , de cada compósito cerâmico multifásico.

Compósito	C_d [%]
P1	-24,5 \pm 0,1
P2	-19,1 \pm 0,3
P3	-24,6 \pm 0,2
P4	-23,5 \pm 0,2
P5	-25,2 \pm 0,3
P6	-23,9 \pm 0,3
P7	-24,4 \pm 0,2

É desejável que a camada de topo do TBC quando aplicada em componentes do motor de turbina a gás seja capaz de suportar altos gradientes de temperatura sem contrair ou expandir, dado que essas alterações dimensionais são prejudiciais em termos mecânicos quando os materiais são submetidos à temperatura de serviço. Contudo, durante a sinterização dos corpos de prova ocorreu uma contração linear diametral bastante acentuada de 19 a 25% em todos os compósitos desenvolvidos, sendo que o valor mais baixo corresponde a P2 e o mais alto a P5. Não obstante, os resultados experimentais da contração linear são plausíveis pela comunidade científica, dada a temperatura de sinterização, 1450 °C, utilizada no fabrico dos corpos de prova. Segundo o estudo científico de LiangFa Hu et al. [90], a contração linear é de 24% para amostras processadas a partir de zircónia estabilizada com 8% mol de ítria a 1450 °C. No caso da zircónia pura é enunciado uma contração linear de 18,7% para temperatura de sinterização de 1500 °C [87].

A equação do modelo especial cúbico em termos de pseudo-constituintes relativa à contração linear diametral é apresentada na equação 4.1, em que x_1 corresponde à fração mássica percentual de t-3YSZ, x_2 a m-ZrO₂ e x_3 a c-8YSZ. A respetiva superfície exhibe-se na figura 4.5. No Apêndice II são esclarecidos os motivos da seleção de tal modelo.

$$\varphi = -24,5x_1 - 19,1x_2 - 24,7x_3 - 6,9x_1x_2 - 2,3x_1x_3 - 8,1x_2x_3 + 7,0x_1x_2x_3 \quad (4.1)$$

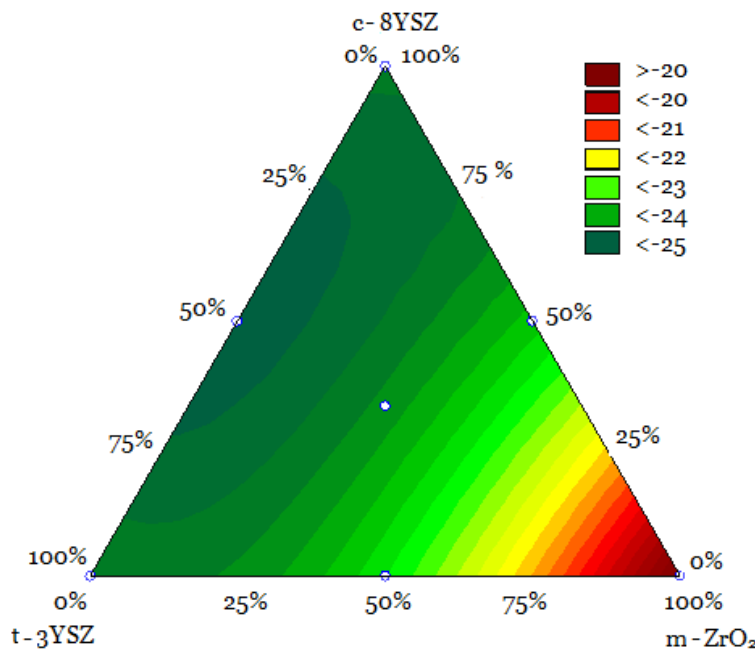


Figura 4.5. Superfície de resposta da contração linear diametral, C_d [%].

É notório que a contração linear diametral aumenta com a redução de m-ZrO₂, sendo que o seu máximo, <-25%, é atingível com compósitos em que m-ZrO₂ é praticamente inexistente e o percentual de c-8YSZ e t-3YSZ varia de 75 a 25%.

4.3.2. Porosidade e densidade

Na tabela 4.3 indicam-se os distintos resultados experimentais da porosidade aparente, densidade aparente, densidade do corpo e densidade relativa de cada compósito em estudo.

Tabela 4.3. Valores médios e respetiva incerteza da porosidade aparente, P_a , densidade aparente, D_a , densidade do corpo, D_c , e densidade relativa, D_r .

Compósito	P_a [%]	D_a [g/cm ³]	D_c [g/cm ³]	D_r [%]
P1	0,34 ± 0,07	5,91 ± 0,26	5,89 ± 0,40	96,31
P2	2,85 ± 0,05	5,57 ± 0,15	5,41 ± 0,23	92,63
P3	0,14 ± 0,04	5,74 ± 0,13	5,73 ± 0,22	94,57
P4	0,14 ± 0,07	5,87 ± 0,23	5,86 ± 0,36	98,14
P5	0,17 ± 0,02	5,93 ± 0,08	5,92 ± 0,13	97,30
P6	0,03 ± 0,03	5,95 ± 0,12	5,94 ± 0,20	99,87
P7	0,04 ± 0,07	5,97 ± 0,23	5,96 ± 0,38	99,34

Na generalidade constata-se que, os compósitos cerâmicos multifásicos apresentam uma diminuta porosidade aparente, quer isto dizer baixa porosidade aberta, e alta densidade relativa, cuja tem em consideração ambas as porosidades. Contudo, existem dissemelhanças evidentes entre ambos, como é o caso de P2 que possui a maior porosidade aparente, 2,85%, e a menor densidade relativa, 92,63%. Destaca-se ainda P3 que apesar de apresentarem uma porosidade aparente bastante baixa de 0,14 %, a sua densidade relativa é 94,57%, o que significa que, detém elevada porosidade fechada, o mesmo acontece em P1. De facto, a temperatura de sinterização de 1450 °C revelou-se inadequada para P2 e P3, resultando num aumento da porosidade total, ou seja, num decréscimo da densidade relativa, tal como comprovado pelos aglomerados de grãos visíveis na figura 4.4 d) e f). Em relação à densidade relativa, todos os compósitos não atingem os 100%, o que significa que, existe sempre uma percentagem de poros abertos e fechados, o que é concordante com a análise da porosidade efetuada nas imagens de microscopia eletrónica de varrimento, figura 4.4.

A densidade aparente de todos os compósitos é superior à respetiva densidade do corpo, apesar de tais variações serem mínimas. Este facto advém de a densidade aparente apenas considerar o volume do sólido e dos poros fechados, por sua vez a densidade de corpo inclui o volume relativo à porosidade aberta. O compósito P7, que resulta de uma mistura onde o teor das três matérias-primas é igual, apresenta a densidade do corpo mais elevada, 5,96 g/cm³. Por contraste, os valores mais baixos são de P2, 5,41 g/cm³, e P3, 5,73 g/cm³, cujos são constituídos na maioria pela fase monoclinica e cúbica, respetivamente. Os dados adquiridos da densidade estão em conformidade com os reportados pela literatura. Kondoh et al. [89] refere que a densidade da YSZ está entre 5,96 e 6,02 g/cm³ para a temperatura

de sinterização de 1450 °C, condição idêntica ao do estudo decorrente. Tendo como base outras cerâmicas utilizadas no TBC, a densidade dos compósitos cerâmicos multifásicos em estudo é superior em relação à alumina, 3,97 g/cm³ e à mulite, 3,1 g/cm³ [91]. Na tabela 4.4 indica-se a equação quadrática em termos de pseudo-constituintes para as diversas propriedades físicas em função da fração mássica, em percentagem, das três matérias-primas. Na figura 4.6 são exibidas as respectivas superfícies. No Apêndice II apresenta-se a informação que fundamenta a fiabilidade dos modelos polinomiais adotados.

Tabela 4.4. Equação quadrática em termos de pseudo-constituintes da porosidade aparente, P_a, densidade relativa, D_r, densidade aparente, D_a, e densidade do corpo ,D_c, em que x₁ é à fração mássica percentual de t-3YSZ, x₂ de m-ZrO₂ e x₃ de c-8YSZ.

Propriedade	Equação do modelo
P _a	$\varphi = 0,32x_1 + 2,83x_2 + 0,12x_3 - 5,45x_1x_2 + 0,09x_1x_3 - 5,50x_2x_3$
D _r	$\varphi = 96,34x_1 + 92,66x_2 + 94,60x_3 + 14,11x_1x_2 + 6,89x_1x_3 + 24,54x_2x_3$
D _a	$\varphi = 5,91x_1 + 5,57x_2 + 5,74x_3 + 0,52x_1x_2 + 0,42x_1x_3 + 1,15x_2x_3$
D _c	$\varphi = 5,89x_1 + 5,42x_2 + 5,73x_3 + 0,82x_1x_2 + 0,42x_1x_3 + 1,45x_2x_3$

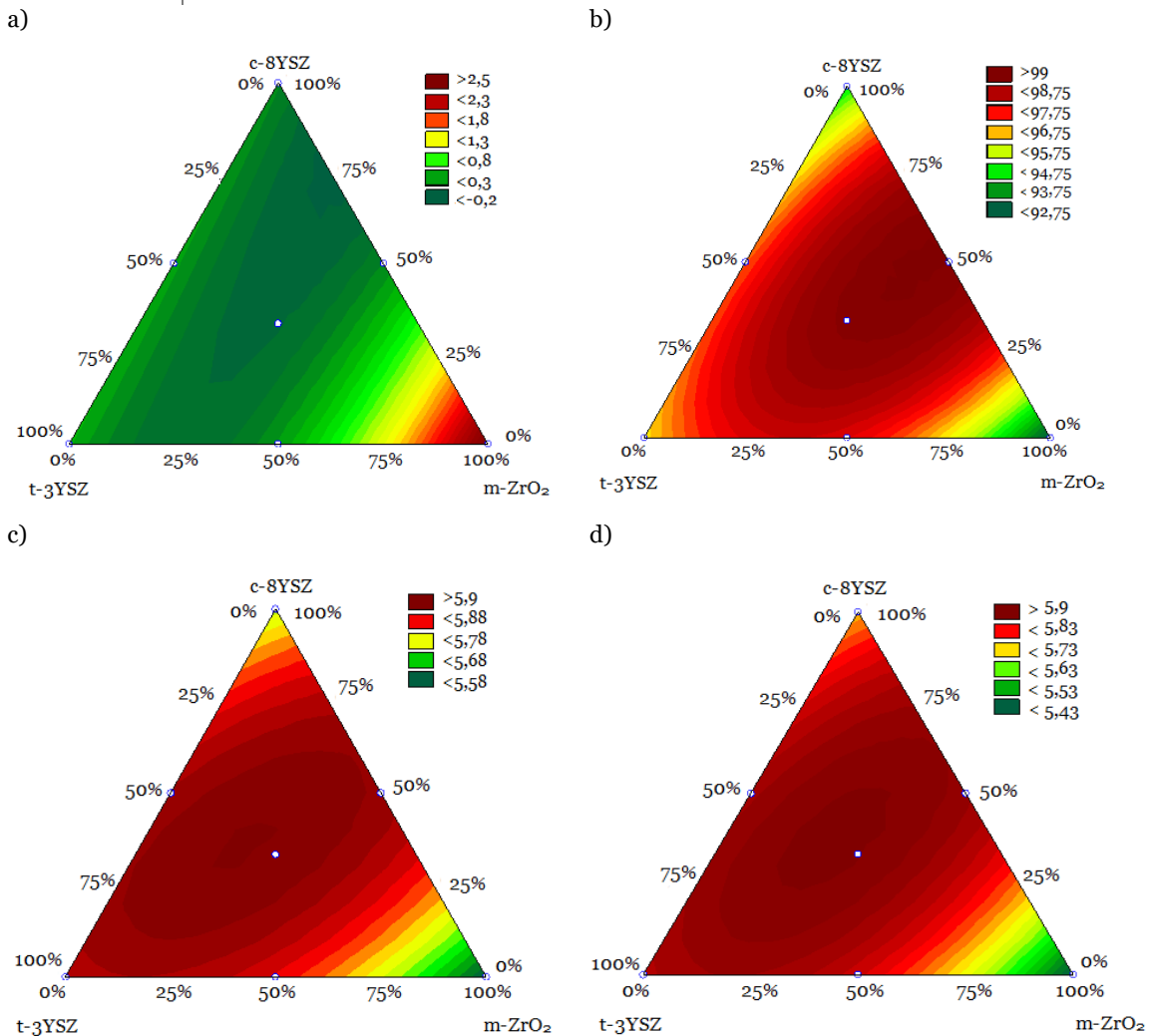


Figura 4.6. a) Superfície de resposta da porosidade aparente, P_a [%]; b) densidade relativa, D_r [%]; c) densidade aparente, D_a [g/cm³]; d) densidade do corpo ,D_c [g/cm³].

Na superfície referente à porosidade aparente, figura 4.6 a), é notável uma vasta região cujo valor é baixo, <0,3%, a qual é alcançável com compósitos em que m-ZrO₂ varia entre 0% a 50%, e o percentual de t-3YSZ e c-8YSZ é indiferente. Quando o material é somente constituído por m-ZrO₂ atinge-se porosidade aparente superior a 2,5%.

O resultado negativo da porosidade aparente na respetiva superfície, figura 4.6 a), é possível matematicamente, no sentido em que, consiste numa estimativa obtida por um modelo matemático polinomial. Todavia, a porosidade aparente negativa é irreal, em virtude de a massa saturada ser sempre superior à massa a seco, na medida em que, na massa saturada os “vazios” são preenchidos com água, por sua vez na massa a seco com ar.

No que concerne à superfície da densidade relativa, figura 4.6 b), são distinguíveis duas zonas cujo valor é inferior a <95,75% que é o caso dos materiais integralmente constituídos por c-8YSZ ou m-ZrO₂. Apesar de tais materiais conceberem os valores mais baixos de densidade relativa, a combinação de ambos promove a mais baixa porosidade total, o que corresponde à zona delimitada a vermelho-escuro. Acresce-se ainda que a zona central do triângulo confere valores satisfatórios de densidade relativa que variam entre 97,75% a 99%. Caso as estimativas de densidade relativa calculadas através da respetiva equação serem superiores a 100%, esses resultados são inválidos fisicamente, dado que a densidade do corpo é impossível ser superior à densidade teórica.

De modo a obter materiais densos, > 5,9 g/cm³, verifica-se nas superfícies respetivas da densidade aparente e do corpo, figura 4.6 c) e 4.6 d), uma supremacia dos compósitos centrais do triângulo.

4.4. Propriedades mecânicas

4.4.1. Resistência à tração

A razão entre a espessura e o diâmetro dos corpos de prova sinterizados foi de 0,14-0,15, garantindo assim condição de tensão plana, deste modo prosseguiu-se com a execução do ensaio de compressão diametral [62, 64].

Na figura 4.7 apresenta-se as distribuições de probabilidade acumuladas de Weibull em função da resistência à tração obtida por compressão diametral. Os parâmetros da distribuição de Weibull utilizados para a construção do gráfico apresentado na figura 4.7, como os seus limites superior e inferior para um nível de confiança de 90% são exibidos na tabela 4.5 para P1 a P7.

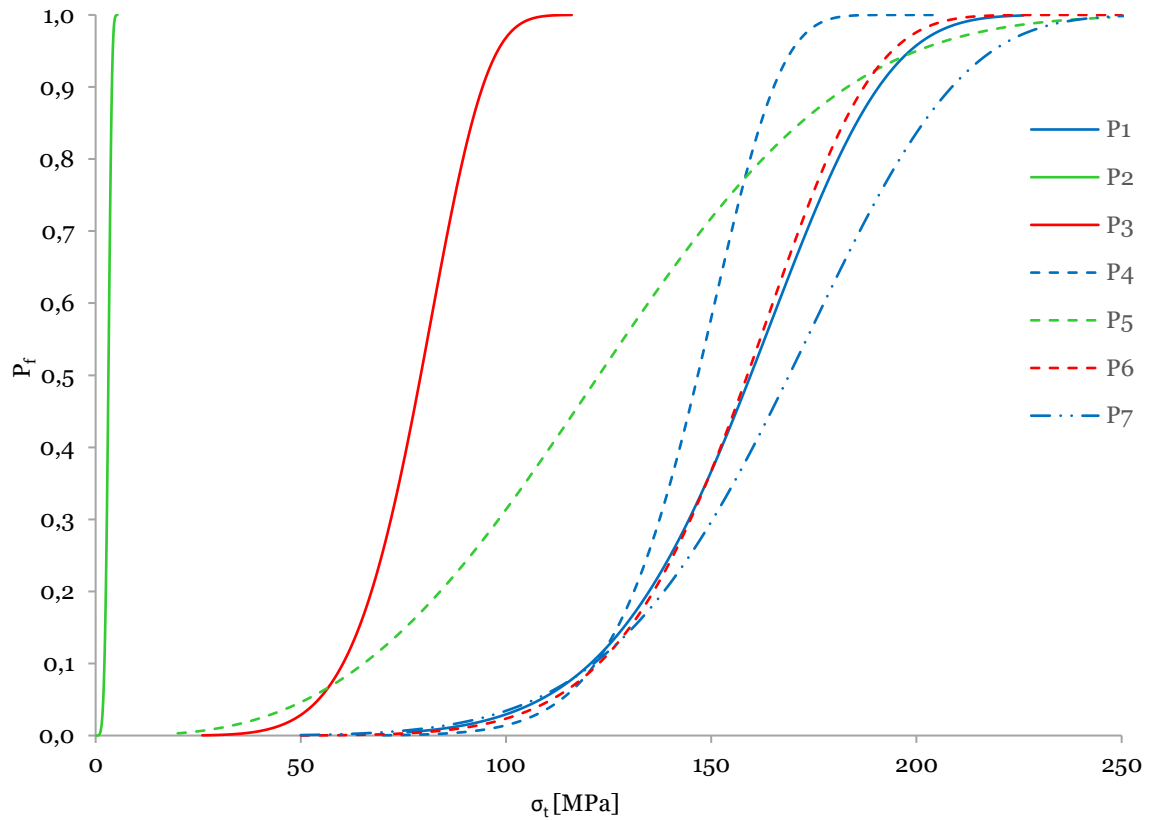


Figura 4.7. Distribuições de probabilidade acumuladas de Weibull P_f em função da resistência à tração obtida por compressão diametral σ_t para cada compósito de P1 a P7.

Tabela 4.5. Parâmetros da distribuição de Weibull, resistência mecânica característica, σ_0 , e módulo de Weibull, m . Limite superior e inferior para um nível de confiança de 90%.

Compósito	σ_0 [MPa]	Limite superior e inferior de σ_0	m	Limite superior e inferior de m
P1	169	+13,3 -12,1	6,73	+2,01 -2,43
P2	3,35	+0,36 -0,32	5,00	+1,49 -1,80
P3	83,5	+6,40 -5,83	6,90	+2,06 -2,49
P4	152	+7,85 -7,33	10,1	+3,02 -3,65
P5	139	+25,7 -21,3	2,99	+0,89 -1,08
P6	167	+12,1 -11,0	7,29	+2,18 -2,63
P7	180	+16,9 -15,1	5,69	+1,7 -2,05

Verifica-se que, a faixa da resistência mecânica característica obtida por via experimental, é bastante ampla. Os compósitos P2 e P3 são inadequados para aplicações mecânicas mais exigentes estruturais, dada a diminuta resistência característica, 3,35 e 83,5 MPa, respetivamente. Esses valores estão correlacionados com o elevado percentual de defeitos como poros apresentados por ambos os compósitos, e de fissuras no caso de P2. Em contrapartida, o compósito P7, cujo resulta da mistura igualitária das três matérias-primas, superou as expectativas, uma vez que a sua resistência característica, 180 MPa, é maior que P1, 169 MPa, o qual é essencialmente composto pela fase tetragonal da zircónia que é descrita como a predileta para aplicações de TBC em motores de turbina a gás [19]. Apesar da densidade relativa do compósito P1 ser 96,31%, este atinge um valor de resistência característica de 169 MPa, salientando que a presença da fase tetragonal é responsável por conferir alta resistência à tração. Averigua-se ainda que, os compósitos provenientes de composições próximas do centro do triângulo, como P4, P5 e P6 conferem resistências características satisfatórias entre 139 e 167 MPa.

Kulkov et al. [92] realizaram um estudo experimental para amostras cilíndricas de zircónia estabilizada com 3% mol de ítria, cujo enuncia que após o ensaio de compressão diametral existe microtensões internas em diferentes superfícies de fratura na faixa de 245-320 MPa. Ressalta-se que, os autores efetuaram recozimento a baixa temperatura subsequente à prensagem e utilizaram 1600 °C como temperatura de sinterização, o que difere do processo de fabrico em estudo. É ainda notável uma significativa discrepância da resistência à tração quando obtida por outros ensaios. A título de exemplo, esta propriedade mecânica determinada através do ensaio de tração atinge valores cerca de 700 e 200 MPa, por sua vez para o ensaio de flexão são alcançados valores aproximadamente de 1000 e 400 MPa para zircónia estabilizada com 3% e 8% mol de ítria, respetivamente [89]. Esta disparidade de resistências à tração obtidas por distintos testes é também comprovada por Dinesh [93]. Relembra-se que, o ensaio de compressão diametral, como o de flexão correspondem a testes de tensão de tração indireta, o que significa que, a tração não é testada diretamente. De facto, os resultados da resistência à tração são inconsistentes e depende de diversos fatores, entre os quais, das condições de fabrico, do tipo de ensaio, e de como é efetuada a sua análise. Portanto, a comparação dos resultados adquiridos com outros reportados é deveras difícil de ser executada. Somente menciona-se que, à exceção de P2 e P3, os compósitos desenvolvidos exibem o dobro da resistência característica por compressão diametral do que composições à base de $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$, fabricadas em condições similares a do estudo, que possuem 81,4 MPa [94].

No que diz respeito ao módulo de Weibull, que indica a fiabilidade do próprio material, constata-se que, na maioria os compósitos possuem valores semelhantes, todavia o de P5 é extremamente baixo, revelando assim uma grande variabilidade dos resultados.

A equação 4.2 representa a equação quadrática em termos de pseudo-constituintes da resistência à tração resultante da modelação estatística, em que x_1 corresponde à fração mássica percentual de t-3YSZ, x_2 a m-ZrO₂ e x_3 a c-8YSZ. Na figura 4.8 é exposta a superfície relativa a tal propriedade mecânica. No Apêndice II apresenta-se a informação que valida o modelo polinomial adotado.

$$\varphi = 156,9x_1 + 2,8x_2 + 77,8x_3 + 264,6x_1x_2 + 30,5x_1x_3 + 469,7x_2x_3 \quad (4.2)$$

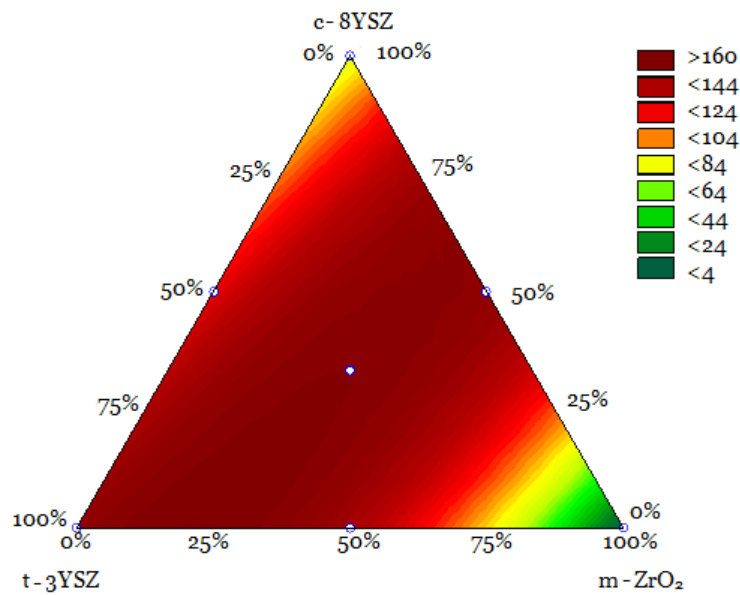


Figura 4.8. Superfície de resposta da resistência à tração obtida por compressão diametral, σ_t [MPa].

Os valores da modelação estatística relativos à compressão diametral indicam que, aquando da seleção do material mais resistente exclui-se de imediato os constituídos apenas com a fase cúbica, devido à resistência à tração dos mesmos ser inferior a 84 MPa, como também os constituídos maioritariamente com a fase monoclinica. De facto, a presença individual da fase monoclinica é deveras desastrosa em termos mecânicos, podendo mesmo atingir valores irrisórios de 4 MPa. Em contrapartida, as restantes composições apresentam resistência à tração superior a 104 MPa. É digno de destaque a faixa central delimitada a vermelho-escuro que corresponde a uma resistência à tração superior a 160 MPa, que provém não de um material completamente composto pela fase tetragonal, mas sim do compósito com combinação igualitária das três matérias-primas ou elevado percentual da fração mássica de t-3YSZ com baixo m-ZrO₂ e c-8YSZ (por exemplo, composições aproximadas de: 60% de t-3YSZ+25% m-ZrO₂+15% c-8YSZ).

4.4.2. Dureza

Na tabela 4.6 estão sumarizados os valores médios obtidos por via experimental relacionados com a dureza como as respetivas incertezas para os distintos compósitos em estudo.

Tabela 4.6. Valor médio e incerteza da dureza, H_v , para os compósitos de P1 a P7.

Compósito	H_v [GPa]
P1	10,09 ± 0,63
P2	5,59 ± 0,12
P3	10,57 ± 0,26
P4	8,09 ± 0,15
P5	10,99 ± 0,24
P6	9,94 ± 0,17
P7	9,79 ± 0,18

Os resultados experimentais de dureza apresentam notórias disparidades entre si, tabela 4.6, o que é justificável pela presença de diferentes fases entre os compósitos. A dureza é nitidamente alta para P1, P3 e P5 (10,09 a 10,99 GPa), o que quer dizer que, a adição de 3% e/ou 8% mol de ítria na rede de zircónia possibilita um considerável aumento da dureza, sendo que a combinação de t-3YSZ e c-8YSZ, ou seja, P5 detém a maior dureza, 10,99 GPa. A alta dureza de tais compósitos impossibilitou a execução correta do polimento, conferindo o alto contraste de relevo visível na imagem de SEM, figura 4.4. Em oposição, os compósitos resultantes de misturas construídas parcialmente com m-ZrO₂, P4, P6 e P7, averigua-se uma ligeira diminuição da dureza de 1 a 2 GPa, sendo que o compósito principalmente constituído por tal matéria-prima, P2, exhibe uma acentuada redução da dureza para 5,59 GPa. De acordo com Babu et al. [77], cerâmicas à base de 8YSZ atingem 11,5 GPa para densidades relativas de 95%, portanto os dados adquiridos são semelhantes com os citados na literatura. Não obstante a alumina (22 GPa [95]) como a mulite (12,5 GPa [91]) são mais duras em relação aos compósitos cerâmicos multifásicos em estudo.

A equação do modelo quadrático em termos de pseudo-constituintes da dureza em função da fração mássica em percentagem de t-3YSZ (x_1), m-ZrO₂ (x_2), e c-8YSZ (x_3), utilizando o *software* STATISTICA é apresentada na equação 4.3. A informação mais relevante na seleção do modelo é exibida no Apêndice II. Na figura 4.9 está representada a superfície relativa à dureza.

$$\varphi = 10,1x_1 + 5,6x_2 + 10,6x_3 + 0,7x_1x_2 + 2,4x_1x_3 + 7,2x_2x_3 \quad (4.3)$$

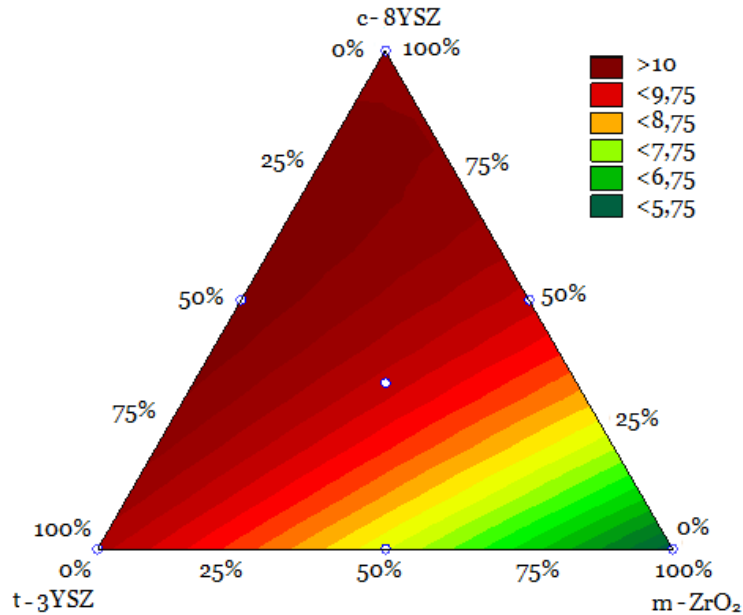


Figura 4.9. Superfície de resposta da dureza, H_v [GPa].

As estimativas alusivas à dureza concebidas pela modelação estatística demonstram que, para obter um compósito otimizado, ou seja, com dureza superior a 10 GPa, é necessária uma combinação de alta fração mássica em percentagem de c-8YSZ entre 50% a 100%, t-3YSZ de 0 a 50% e m-ZrO₂ entre 0 e 25%. Existe assim uma preponderância evidente de t-3YSZ e c-8YSZ em detrimento de m-ZrO₂ quando é desejável alta dureza. É ainda digno de realce os compósitos binários de c-8YSZ e m-ZrO₂ que alcançam dureza superior aos constituídos por t-3YSZ e m-ZrO₂, pressupondo que a presença da fase cúbica tem um maior impacto positivo do que a fase tetragonal no que se refere à dureza.

4.4.3. Tenacidade à fratura

Os valores médios da tenacidade à fratura adquiridos através do ensaio de indentação de Vickers e as relativas incertezas são exibidos na tabela 4.7.

Tabela 4.7. Valor médio e incerteza da tenacidade à fratura, K_c , para cada compósito.

Compósito	K_c [MPa.m ^{1/2}]
P1	5,20 ±0,18
P2	2,42 ±0,17
P3	1,67 ±0,13
P4	4,55 ±0,20
P5	2,65 ±0,15
P6	4,64 ±0,11
P7	4,09 ±0,11

A significativa discrepância entre os dados experimentais da tenacidade à fratura está associada a diferentes mecanismos de endurecimento sucedidos devido à presença de distintas fases nos compósitos de estudo. Como pressuposto, P1 apresenta a maior tenacidade à fratura, $5,20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, em virtude da sua composição ser no essencial a fase zircónia tetragonal que provém da estabilização de 3% mol de ítria. A zircónia estabilizada com ítria, sobretudo 3YSZ, é uma cerâmica deveras interessante, em virtude do endurecimento por transformação aquando da aplicação de uma tensão, sendo por isso a predileta para fins de revestimento de barreira térmica em motores de turbina a gás [96].

Destaca-se ainda P4, P6 e P7 que detêm tenacidade à fratura em torno de 4 a 5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, e ambos resultam de pelo menos 33,3% de m-ZrO₂. A presença de zircónia pura (fase monoclinica) aumenta a tenacidade à fratura de forma eficaz devido à deflexão de fissura. Quando a fissura é desviada do seu caminho reto, maior é energia para a sua propagação, aumentando a tenacidade à fratura do material [66]. Este desvio das fissuras pode ser proveniente do facto da zircónia pura apresentar um módulo de elasticidade inferior aos restantes constituintes ($E_{m\text{-ZrO}_2} = 168 \text{ GPa}$ [75], $E_{t\text{-3YSZ}} = 210 \text{ GPa}$ [76], $E_{c\text{-8YSZ}} = 210 \text{ GPa}$ [77]), quer da existência de tensões residuais, em que as forças compressivas inibam a propagação das fissuras. Essas tensões residuais podem ser resultado da transformação t-m no arrefecimento durante a sinterização ou da significativa incompatibilidade entre o coeficiente expansão térmica entre os constituintes ($\alpha_{t\text{-m-ZrO}_2} = 15,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{t\text{-3YSZ}} = 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{t\text{-c-8YSZ}} = 10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valores a 1000 °C [28]). A deflexão de fissuras foi comprovada com recurso a imagens de SEM da indentação de Vickers de P4, P6, onde são visíveis fendas curtas com percurso tortuoso, em contrapartida P5 exibiu fissuras longas bastantes lineares, logo está associado a uma menor tenacidade à fratura, figura 4.10. Diversos autores [97, 98] confirmam também que, devido à fase monoclinica estar comprimida dentro de cristais de outras fases, as forças expansivas associadas a tais grãos sobrepõem-se às forças da frente de fenda, revelando ser um excelente reforço da tenacidade à fratura.

O compósito P2, o qual a fase monoclinica é preponderante, revela-se inútil para aplicações de revestimento de barreira térmica, dada a sua insignificante tenacidade à fratura. Obteve-se o valor mais baixo com P3, o que resulta da fase não-transformável cúbica. Ambas as evidências são citadas por Chevalier et al. [99] na sua revisão literatura sobre a zircónia estabilizada com ítria.

Os valores da tenacidade à fratura adquiridos são coerentes quando confrontados com a literatura. Kondoh et al. [89] enunciam que a tenacidade à fratura em função da fração molar de ítria varia aproximadamente entre 2- 6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Por sua vez, os valores K_c dos

compósitos P1 a P7 são superiores comparativamente com outras cerâmicas indicadas para isolamento térmico, como é o caso da alumina ($4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), e cerâmicas estruturais, entre as quais SiC ($3,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) [100].

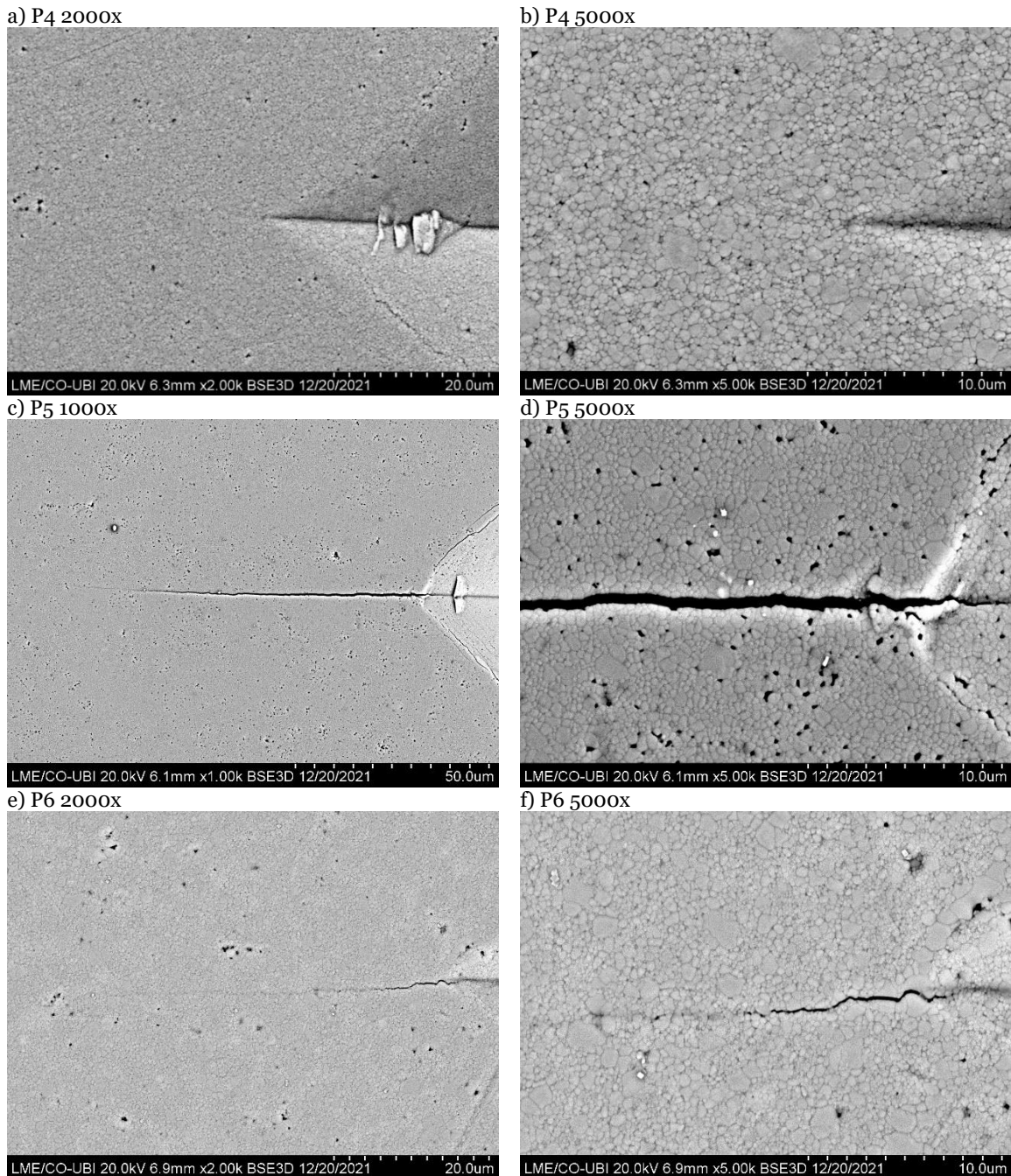


Figura 4.10. Microestrutura obtida por SEM das indentações a diferentes ampliações a) P4 2000x b) P4 5000x; c) P5 1000x; d) P5 5000x; e) P6 2000x, f) P6 5000x.

Na equação 4.4 é exposta a equação quadrática em termos de pseudo-constituintes da tenacidade à fratura, em que x_1 corresponde à fração mássica percentual de t-3YSZ, x_2 a m-ZrO₂ e x_3 a c-8YSZ, por sua vez, na figura 4.11 apresenta-se a sua superfície. No Apêndice II indicam-se as informações mais relevantes na seleção do modelo.

$$\varphi = 5,2x_1 + 2,4x_2 + 1,7x_3 + 2,8x_1x_2 - 3,3x_1x_3 + 10,2x_2x_3 \quad (4.4)$$

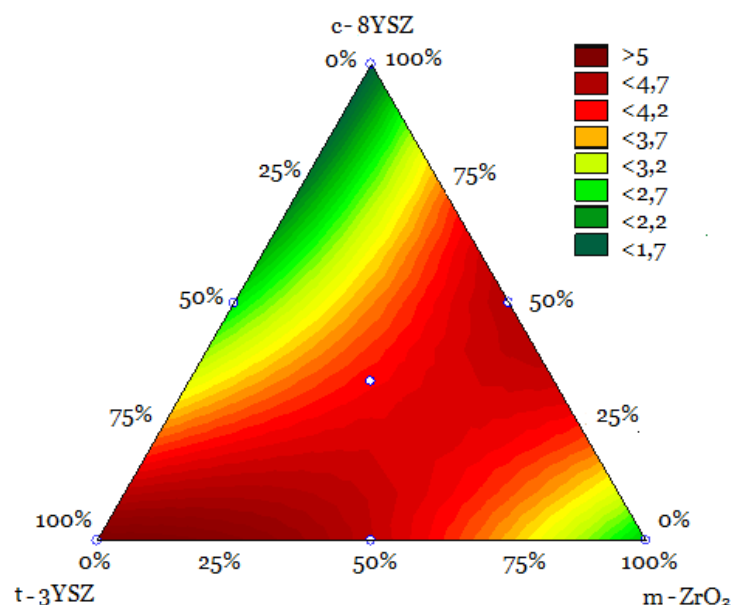


Figura 4.11. Superfície de resposta da tenacidade à fratura, K_c [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$].

Através da superfície referente à tenacidade à fratura, deduz-se que sobretudo os materiais somente com a fase tetragonal e os compósitos binários, como t-3YSZ e m-ZrO₂ ou c-8YSZ e m-ZrO₂ atingem 5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Referente à primeira composição binária, m-ZrO₂ deve ser inferior a 33,3%, e na segunda ambas as matérias-primas devem possuir cerca de 50%. Novamente depreende-se que, a presença de uma certa quantidade de zircónia monoclinica nos compósitos cerâmicos multifásicos desenvolvidos é um bom promotor da tenacidade à fratura. Em regiões afetadas pelo impacto, como zonas de alta concentração de tensão mecânica, o que é típico num motor de turbina a gás, requerem materiais com elevada tenacidade à fratura de forma a aumentar a resistência à propagação de fissuras. Deste modo, esse resultado positivo da tenacidade à fratura pode viabilizar o aumento da vida útil do revestimento de barreira térmica. No que concerne aos compósitos centrais do triângulo revelam também valores satisfatórios, em particular inferior a 4,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Além de materiais somente com m-ZrO₂ e c-8YSZ existe também uma zona de diminuta tenacidade à fratura, em concreto inferior a 2,7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com as seguintes restrições: c-8YSZ >50%, t-3YSZ <50% e m-ZrO₂ <12,5%.

4.5. Propriedades térmicas

4.5.1. Condutividade térmica

Os valores da condutividade térmica teóricos são expostos na tabela 4.8. As estimativas da condutividade térmica, cujas tiveram por base os dados teóricos obtidos, são apresentadas

sobre a forma de superfície na figura 4.12 e a respetiva equação linear em termos de pseudo-constituintes na equação 4.5, em que x_1 corresponde à fração mássica percentual de t-3YSZ, x_2 a m-ZrO₂ e x_3 a c-8YSZ. No Apêndice II exibe toda a informação fundamental para a escolha do modelo quadrático.

Tabela 4.8. Limites de Wiener (k_s , k_p) e de Hashin – Shtrikman (k_{L-H-S} , k_{U-H-S}) como o modelo Carson para cada compósito (k_{Carson}).

Compósito	k_s [W/m.K]	k_p [W/m.K]	k_{L-H-S} [W/m.K]	k_{U-H-S} [W/m.K]	k_{Carson} [W/m.K]
P1	2,99	3,15	3,06	3,11	3,08
P2	5,82	6,56	6,26	6,45	6,44
P3	1,91	2,13	1,99	2,06	2,00
P4	3,98	4,89	4,38	4,67	4,59
P5	2,33	2,64	2,48	2,57	2,50
P6	2,90	4,38	3,57	4,03	3,85
P7	2,93	3,98	3,40	3,72	3,57

$$\varphi = 3,02x_1 + 6,10x_2 + 1,88x_3 \quad (4.5)$$

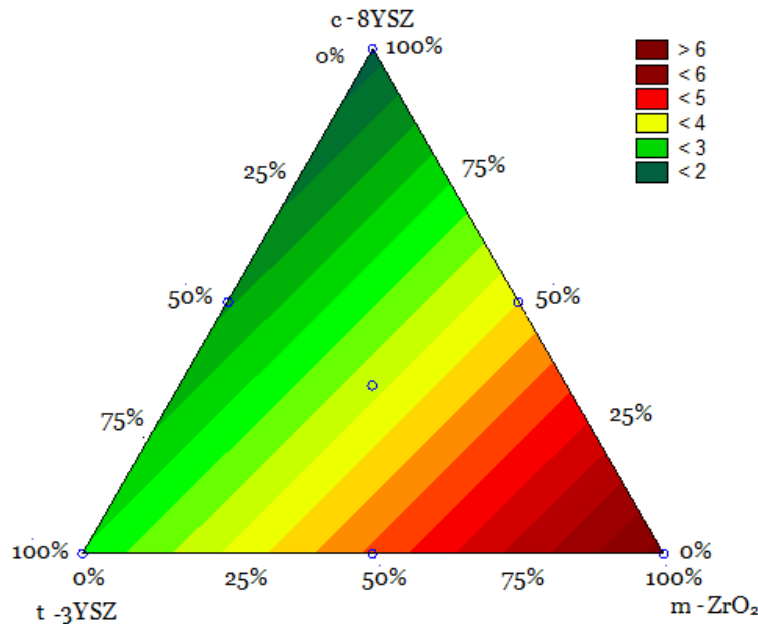


Figura 4.12 Superfície de resposta da condutividade térmica, k [W/m.K].

Conforme se pode detetar na tabela, os limites teóricos da condutividade térmica de Hashin – Shtrikman estão incorporados nos limites de Wiener (modelo de série e paralelo). Por sua vez, os valores teóricos do modelo Carson encontram-se dentro de ambos os limites, o que era pressuposto. Observando os dados teóricos da condutividade, é evidente a influência positiva da matéria-prima c-8YSZ, no sentido que, quanto maior o teor de c-8YSZ, menor é a condutividade térmica do compósito, por isso P3 corresponde ao compósito cerâmico multifásico com menor condutividade térmica, na ordem dos 2 W/m.K. Isto ocorre, devido

à zircónia pura possuir uma condutividade térmica de 7 W/m.K, em contrapartida 3YSZ e 8YSZ detêm condutividade térmica de 3 W/m.K e 1,8 W/m.K, respetivamente, valores à temperatura ambiente [83, 84, 85]. A diminuição da condutividade térmica aquando do aumento de c-8YSZ é ainda realçada pela variação gradual de cores na superfície da condutividade térmica, figura 4.12, sendo que compósitos com percentual de 8YSZ superior a 75% apresentam condutividade térmica abaixo de 2 W/m.K.

Aquando da comparação da condutividade térmica dos compósitos em estudo com outras cerâmicas utilizadas em TBC's, estes valores são inferiores. A título de exemplo, a alumina possui condutividade térmica de 30 W/m.K [95] e a mulite 4,6 W/m.K [101], valores à temperatura ambiente.

Capítulo 5. Considerações finais

5.1. Conclusão

Face à iminente necessidade de desenvolver novos materiais cerâmicos a fim de serem utilizados em aplicações de grande responsabilidade termomecânica, como o sistema revestimento de barreira térmica num motor de turbina a gás, no sentido de aumentar a temperatura de operação e, conseqüentemente, a eficiência térmica do próprio, a presente dissertação restringiu-se ao fabrico e caracterização de distintos compósitos cerâmicos multifásicos. Com base em estudos científicos, as matérias-primas consistiram na zircónia estabilizada com ítria, em específico 3% e 8% mol de ítria, ou seja, a fase tetragonal (t-3YSZ) e cúbica (c-8YSZ), respetivamente, e a zircónia pura, isto é, fase monoclinica (m-ZrO₂). Mantendo os parâmetros de fabrico idênticos produziu-se sete compósitos cerâmicos multifásicos com quantidades das três fases cristalinas da zircónia diferenciadas, facto comprovado pela técnica de difração de Raios-X, que se demonstrou bastante idónea na identificação de fases. Para a análise fez-se uso da metodologia de experiência com misturas obtendo-se as superfícies de resposta para as diferentes propriedades.

A porosidade total foi determinada pelo princípio de Arquimedes, e a fim de obter mais informações referentes à geometria, tamanho e distribuição dos poros recorreu-se à microscopia de eletrónica de varrimento. A concentração de defeitos microestruturais visíveis em P2 e a estrutura porosa de P3 contribuíram de forma significativa para a porosidade total avaliada pelo princípio de Arquimedes. Na generalidade, os compósitos desenvolvidos revelaram-se bastante densos, na ordem dos 6 g/cm³, apesar da sinterização realizada em atmosfera oxidante (ar). A superfície referente à densidade do corpo indicou que os compósitos centrais atingem os valores mais elevados. Logo é proposto uma possível aplicação dos mesmos em componentes estacionários do motor de turbina a gás, em virtude da elevada densidade não minimizar cargas centrífugas.

Em termos de resistência à tração obtida por ensaio de compressão diametral inferiu-se sobretudo que a fase monoclinica da zircónia é catastrófica devido à existência de microfissuras provocadas pela expansão de volume aquando da transformação de fase ocorrida durante o arrefecimento da temperatura de sinterização até a do ambiente. Dada a significativa porosidade total, o compósito P3 apresenta valores inferiores a 100 MPa. A distribuição de Weibull revelou ser uma ferramenta estatística útil na compreensão dos valores dos ensaios de compressão diametral, porém foi necessário para cada compósito a fabricação de pelo menos 15 ensaios validos, de forma a avaliar corretamente a dispersão dos dados. Destaca-se o compósito com combinação igualitária das três matérias-primas ou

de elevado percentual da fração mássica de t-3YSZ, que segundo as estimativas resultantes da modelação estatística atingem valores superiores a 160 MPa, superando as composições individuais. Tais resultados positivos previnem a ocorrência de eventuais falhas no TBC. Em suma, efetivamente a presença de diferentes fases da zircónia como os defeitos microestruturais afetam a resistência à tração.

Do ponto de vista das estimativas de dureza concebidas pela modelação estatística, que teve por base os resultados experimentais do ensaio de indentação de Vickers, esta propriedade mecânica diminui de forma notória quando a fase monoclinica é preponderante. Pelo contrário, compósitos binários constituídos pela fase tetragonal e cúbica conferem valores extraordinários na ordem dos 11 GPa.

Por ter uma influência determinante na vida útil do revestimento de barreira térmica, determinou-se a tenacidade à fratura com recurso à medição do comprimento das fissuras consequentes da indentação de Vickers, de seguida obteve-se a correspondente superfície de resposta. Os compósitos cerâmicos multifásicos constituídos essencialmente pela fase tetragonal detêm elevada tenacidade à fratura, o que possivelmente advém do mecanismo de endurecimento por transformação de fase aquando da aplicação de tensões mecânicas. Inesperadamente constatou-se que, a fase monoclinica reforça a tenacidade à fratura quando combinada com as restantes fases, o que deriva da deflexão de fissuras que inibe a propagação da fissura, aumentando o valor de K_{Ic} . Contudo, tais compósitos atingem somente 5 MPa.m^{1/2}, portanto é aconselhável que sejam aplicados em componentes estáticos do motor de turbina ao gás, dado que tais estão sujeitos a esforços termomecânicos inferiores em comparação com os rotativos.

Para a análise térmica, utilizou-se os limites teóricos de Wiener e Hashin-Shtrikman como o modelo concebido por Carson para calcular a condutividade térmica dos compósitos cerâmicos multifásicos desenvolvidos, e projetou-se a respetiva superfície. Esta análise demonstrou com clareza a importância da presença da fase cúbica quando é desejável baixa condutividade térmica, inferior a 2 W/m.K.

A metodologia da superfície de resposta direcionada a experiências com misturas consistiu numa excelente técnica estatística de otimização de materiais compostos por múltiplas matérias-primas, inferindo no presente caso que, as fases da zircónia condicionam de forma evidente as propriedades em análise. A elevada taxa de acontecimentos repetitivos, isto é, réplicas revelou-se essencial para obter veracidade dos resultados da modelação estatística.

Em síntese, para a camada cerâmica do sistema TBC ser altamente eficaz, a sua condutividade térmica deve ser a mais baixa possível, conjugada com elevada resistência à

propagação do dano, com o intuito de conferir resistência ao impacto à estrutura. Deste modo são sugeridas as seguintes composições, as quais respondem simultaneamente a tais peculiares exigências: compósito com elevado percentual de t-3YSZ entre 75% e 100 %, como é o caso de P1, o central, ou seja, P7 e, por último, o resultante de uma mistura binária entre a matéria-prima c-8YSZ e m-ZrO₂. Ambos os compósitos detêm: elevada resistência à tração, superior a 144 MPa, alta dureza, na ordem dos 10 GPa, elevada tenacidade à fratura, a variar de 4,7 a 5 MPa.m^{1/2}, e faixa da condutividade térmica entre os 3 e 4 W/m.K, pelo que poderão ser altamente viáveis em aplicações de revestimentos de barreira térmica em componentes estáticos das turbinas a gás de aeronaves.

5.2. Proposta de trabalhos futuros

Como sugestões para investigações futuras e com o objetivo de compreender melhor o comportamento dos compósitos cerâmicos concebidos nesta dissertação, dado que esses apresentam elevado potencial de utilização no sistema TBC, sugere-se as seguintes propostas:

- Otimizar o processo de fabrico sobretudo dos compósitos P2 e P3;
- Alterar as etapas do polimento e, de seguida, efetuar uma análise topográfica superficial, de forma a analisar a rugosidade;
- Comprovar o fenómeno de transformação de fase t-m como promotor da tenacidade à fratura dos materiais, ou seja, quantificar o percentual da fase monoclinica numa superfície de fratura;
- Determinar o módulo de elasticidade, por exemplo com recurso a ensaios não-destrutivos, como o de frequência de ressonância;
- Obter imagens microscópicas das superfícies de fraturas de modo a investigar a causa;
- Analisar de forma experimental a resistência ao choque térmico para distintas temperaturas, em particular superior a 1200 °C;
- Efetuar ensaios experimentais relativos à condutividade térmica e ao coeficiente de expansão térmica a diferentes temperaturas;
- Avaliar a resistência à corrosão e oxidação de forma a verificar a estabilidade a esse nível;

- Efetuar a análise da energia de superfície, uma vez que é deveras importante compreender se os compósitos são favoráveis ao estabelecimento de adesão;
- Implementar um modelo numérico (FEM-*finite element method*) que permita simular o comportamento de diferentes propriedades;
- Comprovar experimentalmente os compósitos cerâmicos multifásicos sugeridos como meio de validação prática e, por conseguinte, efetuar a aplicação dos mesmos como camada de topo de superligas metálicas.

Referências bibliográficas

- [1] A. P. Mouritz, Introduction to aerospace materials, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [2] J. A. DiCarlo, Advances in SiC/SiC Composites for Aero-Propulsion, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio: National Aeronautics and Space Administration, 2013.
- [3] D. Clarke e C.GLevi, “Materials design for the next generation thermal barrier coatings,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, p. 383–417, 2003.
- [4] O. G. Diaz, G. G. Luna, Z. Liao e D. Axinte, “The new challenges of machining Ceramic Matrix Composites (CMCs):Review of surface integrity,” *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 139, pp. 24-36, 2019.
- [5] A. J. F. Portinha, “Desenvolvimento de revestimentos multicamada para aplicações mecânicas,” Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2011.
- [6] Q. Liu, S. Huang e A. He, “Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines,” *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 35, n° 12, pp. 2814-2823, 2019.
- [7] M. Leal, “Fundamentos e Aplicações da Metodologia de Superfície de Resposta,” Dissertação de Mestrado, Univeridade da Nova, 2015.
- [8] R. Storm, M. Skor, L. Koch, T. Benson e C. Galica, Pushing the Envelope: A NASA Guide to Engines, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio: National Aeronautics and Space Administration, 2015.
- [9] M. A. Hossain, “Sweeping Jet Film Cooling,” Tese de Doutoramento , Universidade Estadual de Ohio, 2020.
- [10] F. Romão e F. Brojo, “Estudo paramétrico do motor Eurojet EJ200 para velocidades supersónicas e altas altitudes,” Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, 2018.

- [11] H. S. Hansraj e F. Brojo, “Análise CFD de modelos de turbulência durante a combustão no motor CFM56-3,” Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, 2019.
- [12] I.Gurrappa e I. Yashwanth, “Design and Development of Smartcoatings for Gas Turbines,” em *Gas Turbine*, Sciyo, 2010.
- [13] G. Rogers, P. Straznicky, H. Cohen e H. Saravanamuttoo, “Gas Turbine cycles for aircraft propulsion,” em *Gas Turbine Theory*, Londres, Pearson Education, 2009.
- [14] P. Kaviyarasu e M. Revathi, “Cooling of gas turbine blades by yttria stabilized zirconia based Thermal barrier coating-A review,” *International Journal of Engineering Research & Technology*, vol. 3, nº 4, 2015.
- [15] B. Rapp, “Coatings improve efficiency. The hotter the gas, the greater the turbine efficiency. But high temperatures require a thermal barrier coating to shield metal parts,” *Materials Today*, vol. 9, nº 7-8, p. 6, 2006.
- [16] J. D.Osorio, A. Toro e J. P.Hernández-Ortiz, “Thermal Barrier Coatings For Gas Turbine Applications: Failure Mechanisms And Key Microstructural Features,” *Dyna*, vol. 79, nº 176, pp. 149-158, 2012.
- [17] D. Clarke, M. Oechsner e N. Padture, “Thermal-barrier coatings for more efficient gas turbine,” *MRS Bulletin*, vol. 37, nº 10, 2012.
- [18] D. R. Clarke e S. R. Phillpot, “Thermal Barrier Coating Materials,” *Materials Today*, vol. 8, nº 6, pp. 22-29, 2005.
- [19] N. P. Padture, M. Gell e E. H. Jordan, “Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications,” *Science's Compass*, vol. 296, nº 5566, pp. 280-284, 2002.
- [20] R. Darolia, “Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects,” *International Materials Reviews*, vol. 58, nº 6, pp. 315-348, 2013.
- [21] J. P. Oliveira e J. F. Duarte, “Revestimentos cerâmicos utilizados como barreira térmica,” *Cerâmica*, vol. 59, pp. 186-191, 2013.

- [22] S. Bose, “Thermal Barrier Coatings (TBCs),” em *High Temperature Coatings*, Butterworth-Heinemann , 2018, pp. 199-299.
- [23] V. Brederode, *Aerodinâmica Incompressível: Fundamentos*, Lisboa: IST PRESS, 2014.
- [24] R. Miller, “Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions,” *Thermal Spray Technology*, vol. 6, nº 1, pp. 35-42, 1997.
- [25] S. Tailor, R. M. Mohanty e A. V. Doub, “Development of a new TBC system for more efficient gas turbine,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, pp. 2725-2734, 2016.
- [26] R. L. Jones, R. F. Reidy e D. Mess, “Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings,” *Surface and Coatings Technology* , vol. 82, pp. 70-76, 1996.
- [27] X. Wang, H. Xiang, X. Sun, J. Liu, F. Hou e Y. Zhou, “Thermal properties of a prospective thermal barrier material: $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$,” *Journal of Materials Research*, vol. 29, nº 22, pp. 2673-2681, 2014.
- [28] X. Cao, R. Vassenb e D. Stoeverb, “Ceramic materials for thermal barrier coatings,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 1-10, 2004.
- [29] “Thermal Barrier Coatings (TBCs): Materials, Manufacturing Methods, and Applications,” Materials Science & Engineering Student, [Online]. Available: <https://mstudent.com/what-are-thermal-barrier-coatings-tbcs-materials-manufacturing-methods-and-applications/>. [Acedido em Abril 2021].
- [30] “Coatings for Turbine Blades,” University of Cambridge, [Online]. Available: <http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2003/Superalloys/coatings/index.html>. [Acedido em Abril 2021].
- [31] R. H. Myers, D. C. Montgomery e C. M. Anderson-Cook, “Experiments with Mixtures,” em *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons, 2016, pp. 693-731.
- [32] R. D.Snee, “Design and Analysis of Mixture Experiments,” *Journal of Quality Technology*, vol. 4, nº 3, 1971.

- [33] G. Piepel e J. Cornell, "Mixture Experiment Approaches: Examples, Discussion, and Recommendations," *Journal of Quality Technology*, vol. 26, n° 3, pp. 177-196, 1994.
- [34] J. Cornell, *Experiments with Mixtures, Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data*, John Wiley & Sons, 2002.
- [35] H. Scheffé, "Experiments with Mixtures," *Journal of Royal Statistical Society*, vol. 20, pp. 334-360, 1958.
- [36] H. Scheffé, "The Simplex-Centroid Design for Experiments," *Journal of Royal Statistical Society*, vol. 25, pp. 235-263, 1965.
- [37] C. G. Novaes, R. T. Yamaki, V. F. d. Paula, B. B. d. N. Junior, J. A. Barreto, G. S. Valasques e M. A. Bezerra, "Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies de Resposta - Parte II: Variáveis de Mistura," *Revista Virtual de Química*, vol. 10, n° 2, 2018.
- [38] "e-Handbook of Statistical Methods," NIST, [Online]. Available: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/index.htm>. [Acedido em Julho 2021].
- [39] "Decomposing The Error When There Are Replicates," Pennsylvania State University, 2018. [Online]. Available: <https://online.stat.psu.edu/stat462/node/111/>. [Acedido em Julho 2021].
- [40] J. Ballard, J. Davenport, C. Lewis, W. Nelson, R. Doremus e L. Schadler, "Phase Stability of Thermal Barrier Coatings Made From 8 wt.% Ytria Stabilized Zirconia: A Technical Note," *Thermal Spray Technology*, vol. 12, n° 1, 2003.
- [41] H. Ikeno, M. Krause, H. Thomas e C. Patzig, "Variation of Zr-L 2,3 XANES in tetravalent zirconium oxides," *Physics Condensed Matter*, vol. 25, n° 16, 2013.
- [42] I. Žmak, "Hardness and Indentation Fracture Toughness of Slip Cast Alumina and Alumina-Zirconia Ceramics," *Materials*, vol. 13, n° 122, 2020.
- [43] M. Raza, "Oxygen vacancy stabilized zirconia synthesis and properties," Tese de Doutorado, Universidade de Mons, 2017.

- [44] R. A. Miller, J. L. Smialek e R. G. Garlick, “Phase Stability in Plasma-Sprayed, Partially Stabilized Zirconia-Yttria,” *Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramics*, vol. 3, pp. 241-253, 1981.
- [45] C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart e A. Barnab, “Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route,” *Alloys and Compounds*, vol. 452, n^o 2, pp. 377-383, 2008.
- [46] R. M. Nunes Soares, “Development of Zirconia based phosphors for application in lighting and as luminescent bioprobes,” Dissertação de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2013.
- [47] S. Stecura, Optimization of NiCrAl e Y/ZrO₂ e Y₂O₃ Thermal Barrier System, Cleveland, Ohio: NASA, 1985.
- [48] F. Yang, “Electrical And Thermal Properties Of Yttria-Stabilised Zirconia (YSZ)-Based Ceramic Materials,” Tese de Doutoramento, Universidade de Manchester, 2011.
- [49] “TIBCO Data Science / Statistica,” StatSoft Europe, [Online]. Available: <https://www.statistica.com/en/software/tibco-data-science/-/tibco-statistica>. [Acedido em Agosto 2021].
- [50] L. I. V. Holz, “Zircónia estabilizada com ítria com coloração bege,” Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2017.
- [51] “Laser Diffraction,” Particle Technology Labs, [Online]. Available: <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/particle-size-distribution-analyses/laser-diffraction>. [Acedido em Agosto 2021].
- [52] J. A. Albaro, “A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem,” *Cerâmica Industrial*, vol. 6, n^o 3, 2001.
- [53] D. Babo, “Projeto e caracterização de um material gradiente funcional para escudos térmicos aeroespaciais,” Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, 2018.

- [54] T. Talebi, M. Haji e B. Raissi, “Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, nº 17, 2010.
- [55] P. Timakul, S. Jinawath e P. Aungkavattana, “Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cells by tape-casting,” *Ceramics International*, vol. 34, p. 867–871, 2008.
- [56] H. T. C. Fonseca, “Quantificação de fases por difração de raios X dum cerâmico,” Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2011.
- [57] “Scattering and diffraction. The Bragg's Law,” [Online]. Available: https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html. [Acedido em Setembro 2021].
- [58] H. H. Ferreira, “Importância do estudo em Microscopia Eletrónica de Varrimento de amostras incluídas em parafina para fins de diagnóstico,” Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico, 2016.
- [59] ASTM, “Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water,” *ASTM C20-00*, pp. 1-3, 2015.
- [60] M. Ferreira, “Impulsão e Lei de Arquimedes,” *Revista de Ciência Elementar*, vol. 2, nº 4, 2014.
- [61] M. Scapin, L. Peroni e M. Avalle, “Dynamic Brazilian Test for Mechanical Characterization of Ceramic Ballistic Protection,” *Hindawi*, vol. 2017, pp. 1-10, 2017.
- [62] P. Jonsén, H.-Å. Häggblad e K. Sommer, “Tensile strength and fracture energy of pressed metal powder diametral compression test,” *Powder Technology*, vol. 176, nº 2-3, pp. 148-155, 2007.
- [63] J. T. Fell e J. M. Newton, “Determination of Tablet Strength by the Diametral-Compression Test,” *Pharmaceutical Sciences*, vol. 59, nº 5, pp. 688-691, 1970.

- [64] M. K. Fahad, “Stresses and failure in the diametral compression test,” *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 3723-3729, 1996.
- [65] I. H. García-Páez, R. G. Carrodegua, A. H. D. Aza, C. Baudín e P. Pena, “Effect of Mg and Si co-substitution on microstructure and strength of tricalcium phosphate ceramics,” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 30, 2014.
- [66] J. Rösler, H. Harders e M. Bäker, *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [67] S. González, B. Ferrari, R. Moreno e C. Baudínw, “Strength Analysis of Self-Supported Films Produced by Aqueous Electrophoretic Deposition,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, nº 9, pp. 2645-2648, 2005.
- [68] J. Villora, P. Callejas e M. Barba, “Statistical analysis of the fracture behaviour of porous ceramic Raschig rings,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 589-594, 2004.
- [69] ASTM, “Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of advanced Ceramics,” *ASTM C1327-03*, pp. 1-8, 2003.
- [70] N. E. Experimental, “Cerâmicas técnicas avanzadas Cerâmicas monolíticas Propiedades mecánicas a temperatura ambiente Parte 5: Análisis estadístico,” *ENV 843-5*, 1996.
- [71] K. Strecker, S. Ribeiro e M.-J. Hoffmann, “Fracture Toughness Measurements of LPS-SiC: A Comparison of the Indentation Technique and the SEVNB Method,” *Journal of Materials Research*, vol. 8, nº 2, pp. 121-124, 2005.
- [72] P. Larsson e A. E. Giannakopoulos, “Tensile stresses and their implication to cracking at pyramid indentation of pressure-sensitive hard metals and ceramics,” *Materials Science and Engineering*, vol. A254, p. 268–281, 1998.
- [73] A. Dias, G. Godoy e P. Modenesi, “Análise numérica do ensaio de indentação em materiais com comportamento frágil,” *Revista Matéria*, vol. 15, nº 1, p. 56–69, 2010.
- [74] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. Lawn e D. B. Marshall, “A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack

- Measurements,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, n° 9, pp. 533-538, 1981.
- [75] R. Wellman, A. Dyer e J. Nicholls, “Nano and Micro indentation studies of bulk zirconia and EB PVD TBCs,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 176, n° 2, pp. 253-260, 2004.
- [76] D. Ragurajan, M. Golieskardi, M. Satgunam, M. Hoque, A. Ng, M. Ghazali e A. Ariffin, “Advanced 3Y-TZP bioceramic doped with Al₂O₃ and MnO₂ particles potentially for biomedical applications: study on mechanical and degradation properties,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 7, n° 4, pp. 432-442, 2017.
- [77] P. G. Babu e P. Manohar, “Mechanical properties of microwave sintered 8 mol% yttria stabilized zirconia,” *International Journal of Physical Sciences*, vol. 8, n° 7, pp. 817-824, 2013.
- [78] J. Barata, Propulsão: Transferência de Calor e Massa, Serviços Gráficos da Universidade da Beira Interior, 1998.
- [79] J. F. Shackelford, Introduction to materials science for engineers, Pearson Education Limited, 2015.
- [80] R. Singh, “Predictions of Effective Thermal Conductivity of Complex Materials,” em *Heat Transfer in Multi-Phase Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, pp. 235-273.
- [81] J. K. Carson, S. J. Lovatt, D. J. Tanner e A. C. Cleland, “Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 48, n° 11, pp. 2150-2158, 2005.
- [82] F. Tong, L. Jing e R. Zimmerman, “An effective thermal conductivity model of geological porous media for coupled thermo-hydro-mechanical systems with multiphase flow,” *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, vol. 46, pp. 1358-1369, 2009.

- [83] S.Raghavan, H.Wang, W.D.Porter, R.B.Dinwiddie e M.J.Mayo, “Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides,” *Acta Materialia*, vol. 49, n° 1, pp. 169-179, 2001.
- [84] K. W. Schlichting, N. P. Padture e P. G. Klemens, “Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia,” *Journal of Materials Science*, vol. 26, p. 3003–3010, 2001.
- [85] L. Hu, C.-A. Wang, Z. Hu e S. Lu, “Porous yttria-stabilized zirconia ceramics with ultra-low thermal conductivity. Part II: temperature dependence of thermophysical properties,” *Journal of Materials Science*, vol. 46, p. 623–628, 2011.
- [86] M. Lourenço, “Aplicabilidade da Sinterização em Duas Etapas na Obtenção de Cerâmicos com Tamanho de Grão Submicrométrico,” Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2009.
- [87] R. A. Cutler, J. R. Reynolds e A. Jones, “Sintering and Characterization of Polycrystalline Monoclinic, Tetragonal, and Cubic Zirconia,” 1992, vol. 75, n° 8, pp. 2173-2183, Monoclinic, Tetragonal, and Cubic Zirconia.
- [88] F. Lange, “Transformation-Toughened ZrO₂: Correlations between Grain Size Control and Composition in the System ZrO₂-Y₂O₃,” *Journal of American Society Ceramic*, vol. 69, n° 3, pp. 240-242, 1986.
- [89] J. Kondoh, H. Shiota, K. Kawachi e T. Nakatani, “Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria-stabilized zirconia,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 365, p. 253–258, 2004.
- [90] L. Hu e C.-A. Wang, “Effect of sintering temperature on compressive strength of porous yttria-stabilized zirconia ceramics,” *Ceramics International*, vol. 36, p. 1697–1701, 2010.
- [91] A. Cascales, N. Tabares, J. F. Bartolomé e Arisbel Cerpa, “Processing and mechanical properties of mullite and mullite–alumina composites reinforced with carbon nanofiber,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, n° 13, p. 3613–3621, 2015.

- [92] S. N. Kulkov, I. Y. Smolin, V. A. Mikushina, T. Y. Sablina, I. N. Sevostyanova e V. V. Gorbatenko, “Studying Strain Localization in Brittle Materials during the Brazilian Test,” *Russian Physics Journal*, vol. 63, nº 6, 2020 .
- [93] D. K.Shetty, “Stress-State Effects on Strength and Fracture of Partially-Stabilized Zirconia,” Universidade de Utah, 1994.
- [94] J. Nunes Pereira, P. M. Carneiro, A. Maceiras e A. P. S. Carmen Baudínc, “Modelling of elastic modulus of CaZrO₃-MgO composites using isotropic elastic and anisotropic models,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, p. 5882–5890, 2020.
- [95] C. Piconi e G. Maccauro, “Zirconia as a ceramic biomaterial,” *Biomaterials 20* , vol. 20, pp. 1-25, 1999.
- [96] H. X. Guo e Hongbo, Thermal barrier coatings, Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [97] R. G. Carvalho, “Laser assisted directional solidification of zirconia-based eutectics,” Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- [98] D. Glymond, M. J. Vick, F. Giuliani e L. J. Vandeperre, “High-temperature fracture toughness of mullite with monoclinic zirconia,” *Journal of American Society Ceramic*, vol. 1000, nº 4, pp. 1570-1577, 2017.
- [99] J. Chevalier e L. Gremillardw, “The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends,” *Journal of American Ceramic Society*, vol. 92, nº 9, p. 1901–1920, 2009.
- [100] T. Gupta, F. Lange e J. Bechtold, “Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase,” *Journal of Materials Science*, vol. 13, nº 7, pp. 1464-1470, 1978.
- [101] R. Barea, M. I. Osendi, J. M.F.Ferreira e P. Miranzo, “Thermal conductivity of highly porous mullite material”.

Apêndice I

Tabela 0.1. Cartão teórico #50-1089 correspondente à fase tetragonal da zircónia.

2θ	d (Å)	I (v)	(h k l)	θ	$1/(2d)$	$2\pi/d$
30,27	2,9502	100	(0 1 1)	15,135	0,1695	2,1297
34,811	2,575	9	(0 0 2)	17,406	0,1942	2,44
35,255	2,5436	14	(1 1 0)	17,628	0,1966	2,4702
43,138	2,0953	1	(0 1 2)	21,569	0,2386	2,9987
50,377	1,8099	70	(1 1 2)	25,188	0,2763	3,4716
50,711	1,7988	36	(0 2 0)	25,355	0,278	3,4931
59,61	1,5497	27	(0 1 3)	29,805	0,3226	4,0545
60,205	1,5358	46	(1 2 1)	30,103	0,3256	4,0911
62,967	1,4749	14	(2 0 2)	31,484	0,339	4,26
73,464	1,2879	7	(0 0 4)	36,732	0,3882	4,8785
74,538	1,272	12	(2 2 0)	37,269	0,3931	4,9395
81,971	1,1744	28	(1 2 3)	40,986	0,4257	5,3499
82,475	1,1685	15	(0 3 1)	41,237	0,4279	5,377
84,195	1,149	10	(1 1 4)	42,098	0,4352	5,4684
84,917	1,1411	8	(2 2 2)	42,459	0,4382	5,5064
85,223	1,1377	8	(1 3 0)	42,612	0,4395	5,5225
94,715	1,0472	8	(0 2 4)	47,358	0,4775	6,0003
95,477	1,0408	26	(1 3 2)	47,739	0,4804	6,0369

Tabela 0.2. Cartão teórico #49-1642 correspondente à fase cúbica da zircónia.

2θ	d (Å)	I (v)	(h k l)	θ	$1/(2d)$	$2\pi/d$
30,119	2,9646	100	(1 1 1)	15,06	0,1687	2,1194
34,959	2,5645	20	(2 0 0)	17,48	0,195	2,4501
50,219	1,8152	52	(2 2 0)	25,109	0,2755	3,4614
59,738	1,5467	31	(3 1 1)	29,869	0,3233	4,0624
62,678	1,481	4	(2 2 2)	31,339	0,3376	4,2425
73,938	1,2809	2	(4 0 0)	36,969	0,3904	4,9055
81,757	1,177	5	(3 3 1)	40,879	0,4248	5,3384
84,397	1,1468	8	(4 2 0)	42,198	0,436	5,4791
94,737	1,047	3	(4 2 2)	47,368	0,4776	6,0013
102,676	0,9865	3	(3 3 3)	51,338	0,5069	6,3694
125,394	0,8669	3	(5 3 1)	62,697	0,5768	7,2483
128,634	0,8547	0	(6 0 0)	64,317	0,585	7,3511

Tabela 0.3. Cartão teórico 37-1484 correspondente à fase monoclinica da zircónia.

2θ	d (Å)	I (v)	(h k l)	θ	$1/(2d)$	$2\pi/d$
17,419	5,087	2	(0 0 1)	8,709	0,0983	1,2351
24,047	3,6976	12	(1 1 0)	12,024	0,1352	1,6992
24,44	3,6391	9	(0 1 1)	12,22	0,1374	1,7266
28,174	3,1647	100	(-1 1 1)	14,087	0,158	1,9854
31,467	2,8406	76	(1 1 1)	15,734	0,176	2,2119
34,159	2,6227	25	(2 0 0)	17,08	0,1906	2,3957
34,382	2,6062	13	(0 2 0)	17,191	0,1919	2,4109
35,308	2,5399	16	(0 0 2)	17,654	0,1969	2,4738
35,899	2,4994	3	(-2 0 1)	17,95	0,2	2,5138
38,395	2,3425	1	(-2 1 0)	19,198	0,2134	2,6823
38,54	2,334	5	(1 2 0)	19,27	0,2142	2,692
39,41	2,2845	0	(0 1 2)	19,705	0,2189	2,7504
39,989	2,2527	0	(-2 1 1)	19,995	0,222	2,7891
40,724	2,2138	17	(-1 1 2)	20,362	0,2259	2,8382
41,149	2,1919	7	(2 0 1)	20,574	0,2281	2,8666
41,373	2,1805	7	(-1 2 1)	20,686	0,2293	2,8815
44,825	2,0203	11	(2 1 1)	22,412	0,2475	3,11
45,521	1,991	10	(-2 0 2)	22,76	0,2511	3,1558
48,948	1,8593	3	(-2 1 2)	24,474	0,2689	3,3793
49,265	1,8481	31	(2 2 0)	24,632	0,2705	3,3998
50,115	1,8187	38	(0 2 2)	25,057	0,2749	3,4547
50,558	1,8038	23	(-2 2 1)	25,279	0,2772	3,4832
51,192	1,783	9	(-1 2 2)	25,596	0,2804	3,524
54,103	1,6937	21	(0 0 3)	27,051	0,2952	3,7097
54,678	1,6772	0	(2 2 1)	27,339	0,2981	3,7462
55,269	1,6607	21	(1 2 2)	27,634	0,3011	3,7835
55,399	1,6571	21	(3 1 0)	27,699	0,3017	3,7916
55,569	1,6524	17	(-3 1 1)	27,784	0,3026	3,8023
55,881	1,6439	12	(0 3 1)	27,941	0,3041	3,822
57,166	1,61	14	(-1 1 3)	28,583	0,3106	3,9026
57,86	1,5924	8	(-1 3 1)	28,93	0,314	3,9459
58,266	1,5822	6	(-2 2 2)	29,133	0,316	3,9712
59,773	1,5459	16	(1 3 1)	29,887	0,3234	4,0645
60,053	1,5393	14	(-2 0 3)	30,027	0,3248	4,0818
61,365	1,5095	10	(3 1 1)	30,683	0,3312	4,1624
61,982	1,496	11	(-3 1 2)	30,991	0,3342	4,2001
62,836	1,4777	17	(1 1 3)	31,418	0,3384	4,2521
64,077	1,452	2	(3 2 0)	32,039	0,3444	4,3272
64,248	1,4486	4	(2 3 0)	32,124	0,3452	4,3375
64,964	1,4343	0	(0 3 2)	32,482	0,3486	4,3806
65,382	1,4262	4	(-2 3 1)	32,691	0,3506	4,4057
65,698	1,4201	13	(0 2 3)	32,849	0,3521	4,4246
65,882	1,4165	9	(-1 3 2)	32,941	0,353	4,4356

2θ	d (Å)	I (v)	(h k l)	θ	$1/(2d)$	$2\pi/d$
68,91	1,3615	2	(2 3 1)	34,455	0,3672	4,6149
69,618	1,3494	0	(3 2 1)	34,809	0,3705	4,6564
70,188	1,3398	0	(-3 2 2)	35,094	0,3732	4,6896
71,069	1,3253	5	(-2 2 3)	35,535	0,3773	4,7408
71,298	1,3217	10	(-4 0 1)	35,649	0,3783	4,754
71,948	1,3113	2	(4 0 0)	35,974	0,3813	4,7916
72,102	1,3089	2	(-2 3 2)	36,051	0,382	4,8004
72,448	1,3035	0	(0 4 0)	36,224	0,3836	4,8203
72,64	1,3005	0	(3 1 2)	36,32	0,3845	4,8314
73,578	1,2862	0	(-3 1 3)	36,789	0,3887	4,885
74,68	1,27	5	(0 0 4)	37,34	0,3937	4,9476
75,044	1,2647	10	(1 4 0)	37,522	0,3954	4,9682
76,408	1,2455	3	(-1 1 4)	38,204	0,4015	5,0448
77,39	1,2321	0	(3 3 0)	38,695	0,4058	5,0995
78,076	1,223	0	(4 0 1)	39,038	0,4088	5,1376
78,864	1,2127	3	(0 3 3)	39,432	0,4123	5,181

Apêndice II

Contração linear diametral

Tabela o.1. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à contração linear diametral*.

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² _{adj}
Linear	144,48	2	72,24	35,38	46	0,77	93,93	0,00	0,80	0,79
Quadrático	33,27	3	11,09	2,11	43	0,05	226,42	0,00	0,99	0,99
Cúbico especial	0,29	1	0,29	1,82	42	0,04	6,72	0,01	0,99	0,99
Total	179,85	48	3,75							

Tabela o.2. ANOVA do modelo cúbico especial referente à contração linear diametral*.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	p
Regressão	178,04	6	29,67	686,38	0
Erro	1,816	42	0,04		
Falta de ajuste	0	0	0		
Erro puro	1,82	42	0,04		
Total	179,85	48	3,75		

Tabela o.3. Coeficientes (constituintes originais) do modelo cúbico especial referente à contração linear diametral*.

Fator	Coefficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	-0,24	0,00	-209,94	0,00	-0,24	-0,24
m-ZrO ₂ (x_2)	-0,17	0,00	-151,21	0,00	-0,18	-0,17
c-8YSZ (x_3)	-0,24	0,00	-210,68	0,00	-0,25	-0,24
x_1x_2	0,00	0,00	-15,65	0,00	0,00	0,00
x_1x_3	0,00	0,00	-5,84	0,00	0,00	0,00
x_2x_3	0,00	0,00	-18,24	0,00	0,00	0,00
$x_1x_2x_3$	0,00	0,00	2,59	0,01	0,00	0,00

Tabela o.4. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo cúbico especial referente à contração linear diametral*.

Fator	Coefficiente	Desvio padrão	t	P	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	-24,51	0,08	-311,83	0,00	-24,66	-24,35
m-ZrO ₂ (x_2)	-19,09	0,08	-242,89	0,00	-19,25	-18,93
c-8YSZ (x_3)	-24,65	0,08	-313,64	0,00	-24,81	-24,49
x_1x_2	-6,88	0,38	-17,87	0,00	-7,66	-6,10
x_1x_3	-2,31	0,38	-5,99	0,00	-3,08	-1,53
x_2x_3	-8,09	0,38	-21,01	0,00	-8,86	-7,31
$x_1x_2x_3$	7,02	2,71	2,59	0,01	1,56	12,49

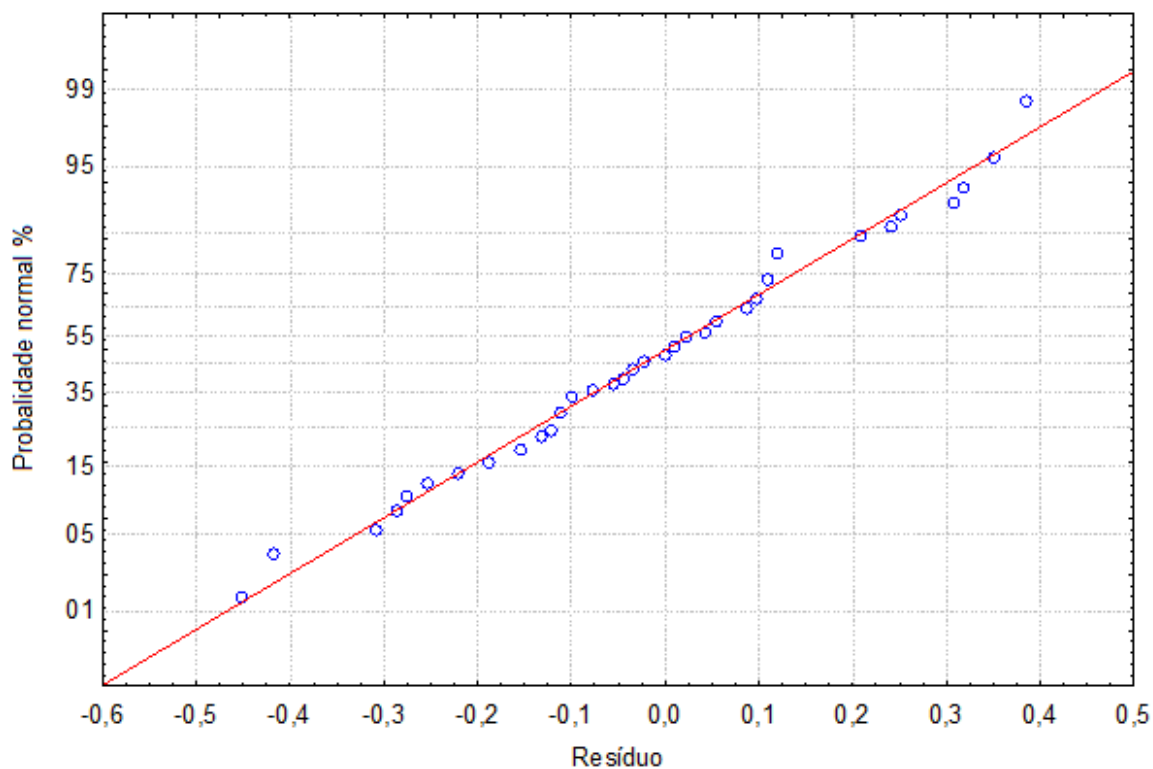


Figura 0.1. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à contração linear diametral.

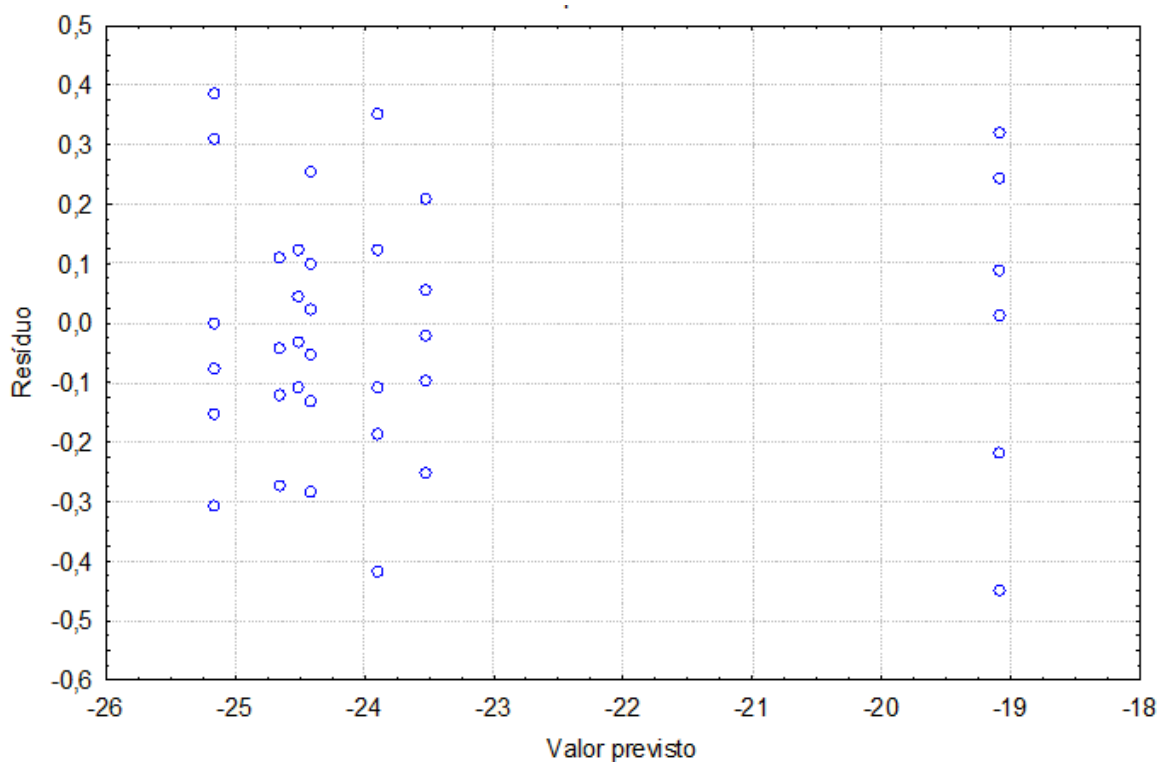


Figura 0.2. Resíduo em função do valor previsto da contração linear diametral [%].

Porosidade aparente

Tabela 0.5. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à porosidade aparente*.

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² _{adj}
Linear	24,72	2	12,36	25,61	46	0,56	22,19	0,00	0,49	0,47
Quadrático	19,24	3	6,41	6,37	43	0,15	43,25	0,00	0,87	0,86
Cúbico especial	0,29	1	0,29	6,08	42	0,14	2,00	0,16	0,88	0,86
Total	50,33	48	1,05							

Tabela 0.6. ANOVA do modelo quadrático referente à porosidade aparente*.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	p
Regressão	43,95	5	8,79	59,29	0,00
Erro	6,37	43	0,15		
Falta de ajuste	0,29	1	0,29	2,00	0,16
Erro puro	6,08	42	0,14		
Total	50,33	48	1,05		

Tabela 0.7. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à porosidade aparente*.

Fator	Coefficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	0,01	0,00	2,56	0,01	0,00	0,01
m-ZrO ₂ (x_2)	0,04	0,00	18,94	0,00	0,03	0,04
c-8YSZ (x_3)	0,00	0,00	1,41	0,17	0,00	0,01
x_1x_2	0,00	0,00	-8,18	0,00	0,00	0,00
x_1x_3	0,00	0,00	0,13	0,90	0,00	0,00
x_2x_3	0,00	0,00	-8,25	0,00	0,00	0,00

Tabela 0.8. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à porosidade aparente*.

Fator	Coefficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	0,32	0,14	2,23	0,03	0,03	0,62
m-ZrO ₂ (x_2)	2,83	0,14	19,51	0,00	2,54	3,12
c-8YSZ (x_3)	0,12	0,14	0,83	0,41	-0,17	0,41
x_1x_2	-5,45	0,67	-8,18	0,00	-6,79	-4,11
x_1x_3	0,09	0,67	0,13	0,90	-1,26	1,43
x_2x_3	-5,50	0,67	-8,25	0,00	-6,84	-4,16

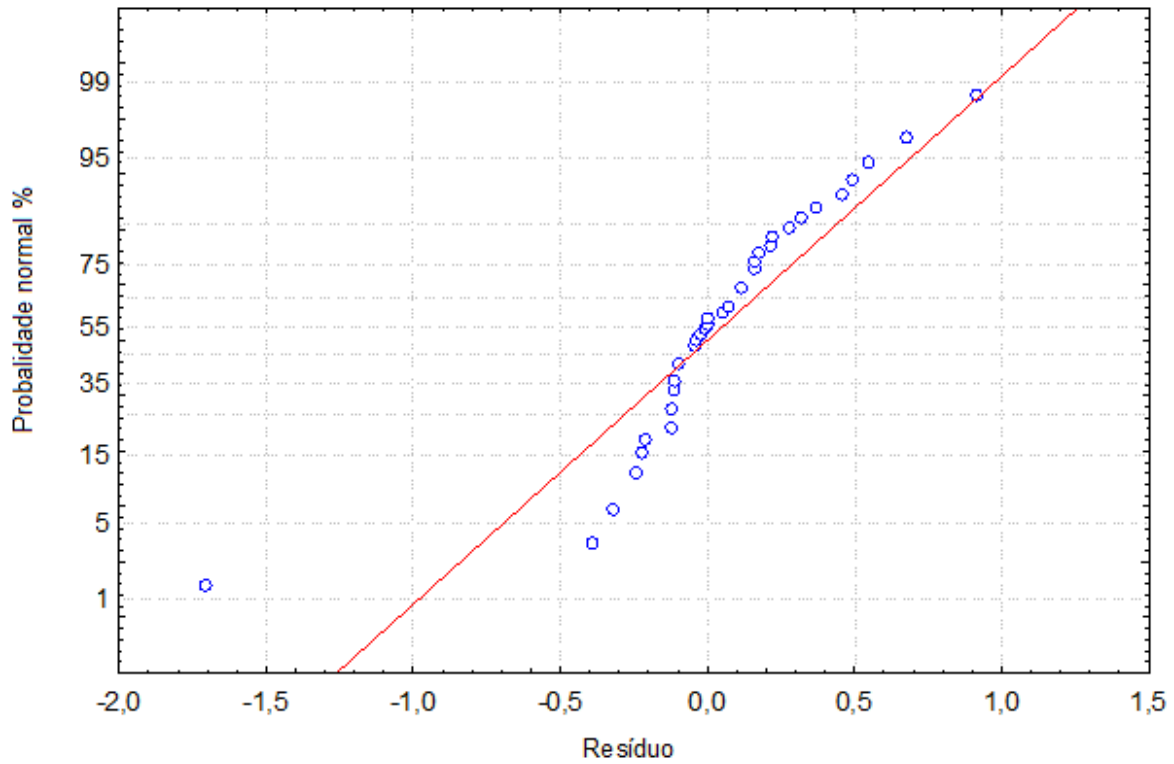


Figura 0.3. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à porosidade aparente.

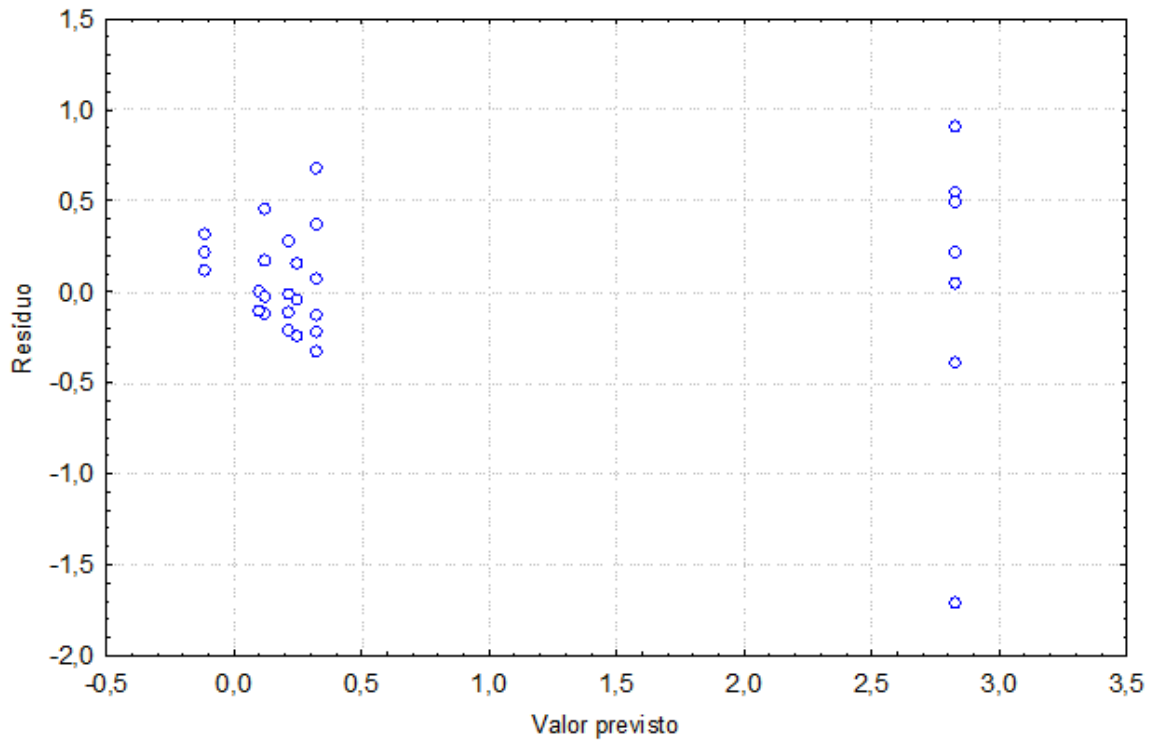


Figura 0.4. Resíduo em função do valor previsto da porosidade aparente [%].

Densidade relativa

Tabela 0.9. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à densidade relativa*.

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² _{adj}
Linear	16,46	2	8,23	293,83	46	6,39	1,29	0,29	0,05	0,01
Quadrático	266,35	3	88,78	27,48	43	0,64	138,92	0,00	0,91	0,90
Cúbico especial	0,71	1	0,71	26,77	42	0,64	1,11	0,30	0,91	0,90
Total	310,29	48	6,46							

Tabela 0.10. ANOVA do modelo quadrático referente à densidade relativa*.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	p
Regressão	282,81	5	56,56	88,50	0,00
Erro	27,48	43	0,64		
Falta de ajuste	0,71	1	0,71	1,11	0,30
Erro puro	26,77	42	0,64		
Total	310,29	48	6,46		

Tabela 0.11. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à densidade relativa*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	0,95	0,00	225,59	0,00	0,95	0,96
m-ZrO ₂ (x_2)	0,90	0,00	212,45	0,00	0,89	0,91
c-8YSZ (x_3)	0,93	0,00	219,05	0,00	0,92	0,93
x_1x_2	0,00	0,00	10,20	0,00	0,00	0,00
x_1x_3	0,00	0,00	4,98	0,00	0,00	0,00
x_2x_3	0,00	0,00	17,73	0,00	0,00	0,00

Tabela 0.12. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à densidade relativa*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	96,34	0,30	320,05	0,00	95,73	96,94
m-ZrO ₂ (x_2)	92,66	0,30	307,82	0,00	92,05	93,26
c-8YSZ (x_3)	94,60	0,30	314,28	0,00	93,99	95,21
x_1x_2	14,11	1,38	10,20	0,00	11,32	16,91
x_1x_3	6,89	1,38	4,98	0,00	4,10	9,68
x_2x_3	24,54	1,38	17,73	0,00	21,75	27,33

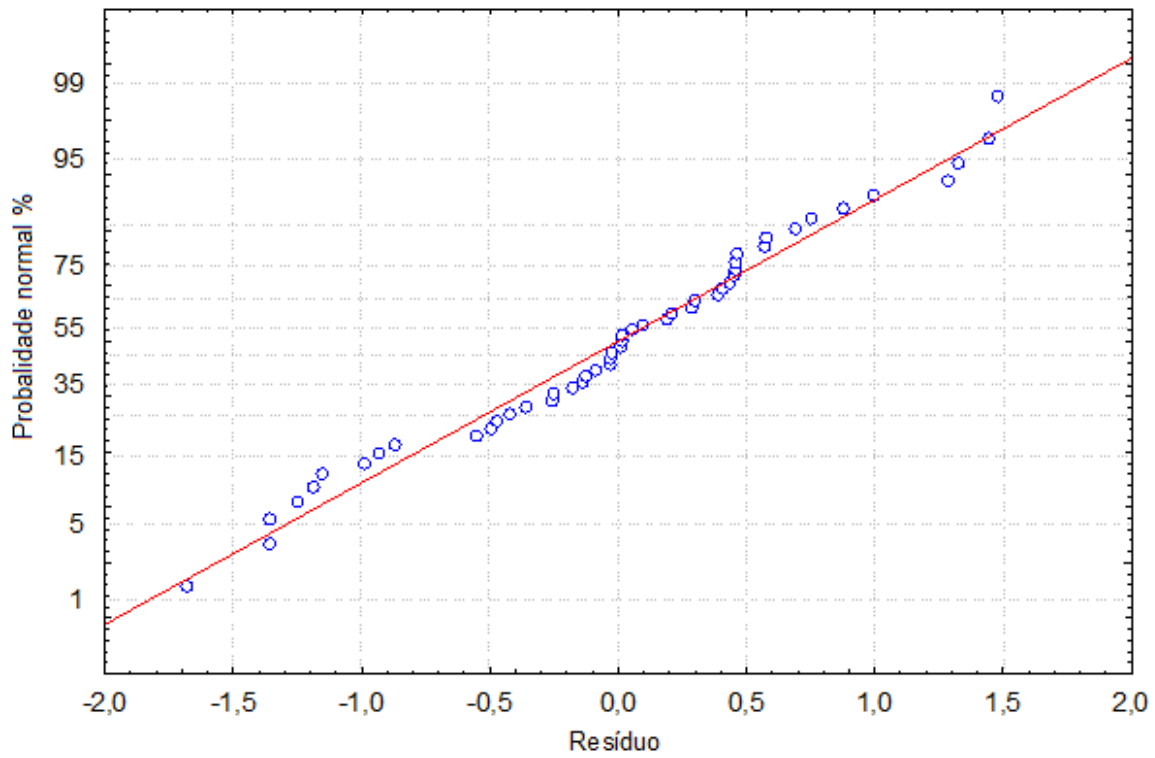


Figura 0.5. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à densidade relativa.

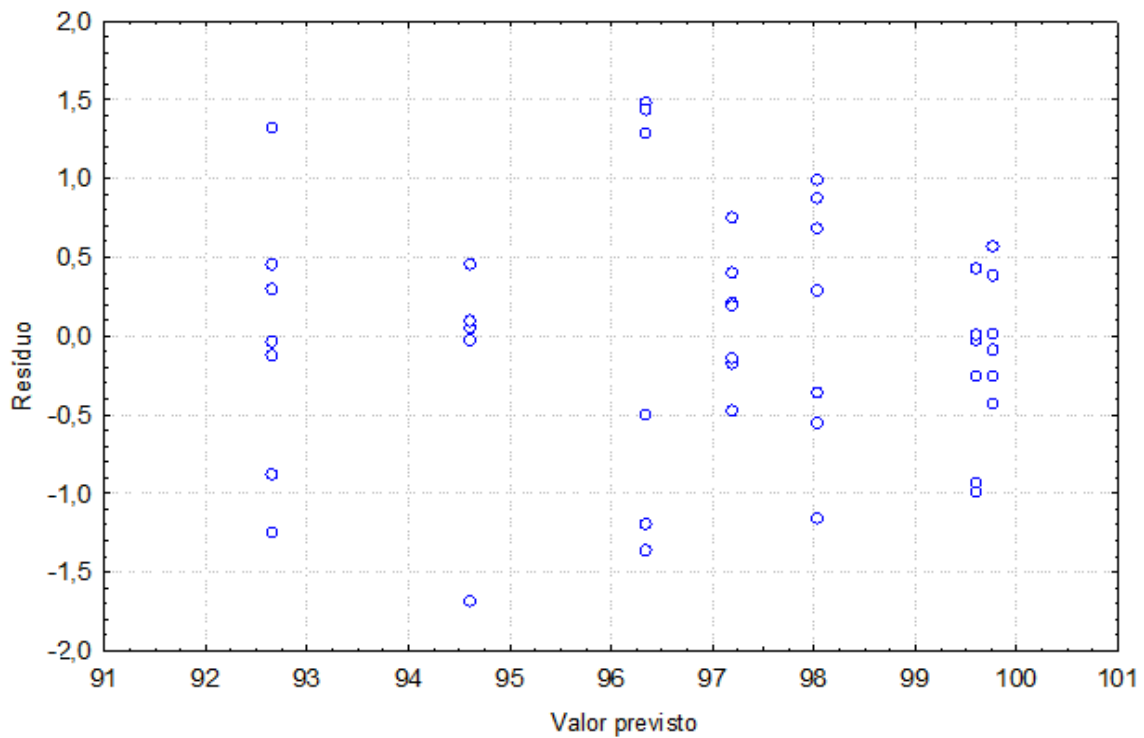


Figura 0.6. Resíduo em função do valor previsto da densidade relativa [%].

Densidade aparente

Tabela 0.13. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à densidade aparente*.

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² _{adj}
Linear	0,31	2	0,15	0,63	46	0,01	11,25	0,00	0,33	0,30
Quadrático	0,55	3	0,18	0,08	43	0,00	105,67	0,00	0,92	0,91
Cúbico especial	0,00	1	0,00	0,07	42	0,00	0,22	0,64	0,92	0,91
Total	0,94	48	0,02							

Tabela 0.14. ANOVA do modelo quadrático referente à densidade aparente*.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	p
Regressão	0,86	5	0,17	98,63	0,00
Erro	0,08	43	0,00		
Falta de ajuste	0,00	1	0,00	0,22	0,64
Erro puro	0,07	42	0,00		
Total	0,94	48	0,02		

Tabela 0.15. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à densidade aparente*.

Fator	Coefficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	0,06	0,00	266,06	0,00	0,06	0,06
m-ZrO ₂ (x_2)	0,05	0,00	245,90	0,00	0,05	0,05
c-8YSZ (x_3)	0,06	0,00	255,03	0,00	0,06	0,06
x_1x_2	0,00	0,00	7,16	0,00	0,00	0,00
x_1x_3	0,00	0,00	5,86	0,00	0,00	0,00
x_2x_3	0,00	0,00	15,88	0,00	0,00	0,00

Tabela 0.16. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à densidade aparente*.

Fator	Coefficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	5,91	0,02	375,43	0,00	5,88	5,94
m-ZrO ₂ (x_2)	5,57	0,02	354,07	0,00	5,54	5,60
c-8YSZ (x_3)	5,74	0,02	364,61	0,00	5,71	5,77
x_1x_2	0,52	0,07	7,16	0,00	0,37	0,66
x_1x_3	0,42	0,07	5,86	0,00	0,28	0,57
x_2x_3	1,15	0,07	15,88	0,00	1,00	1,29

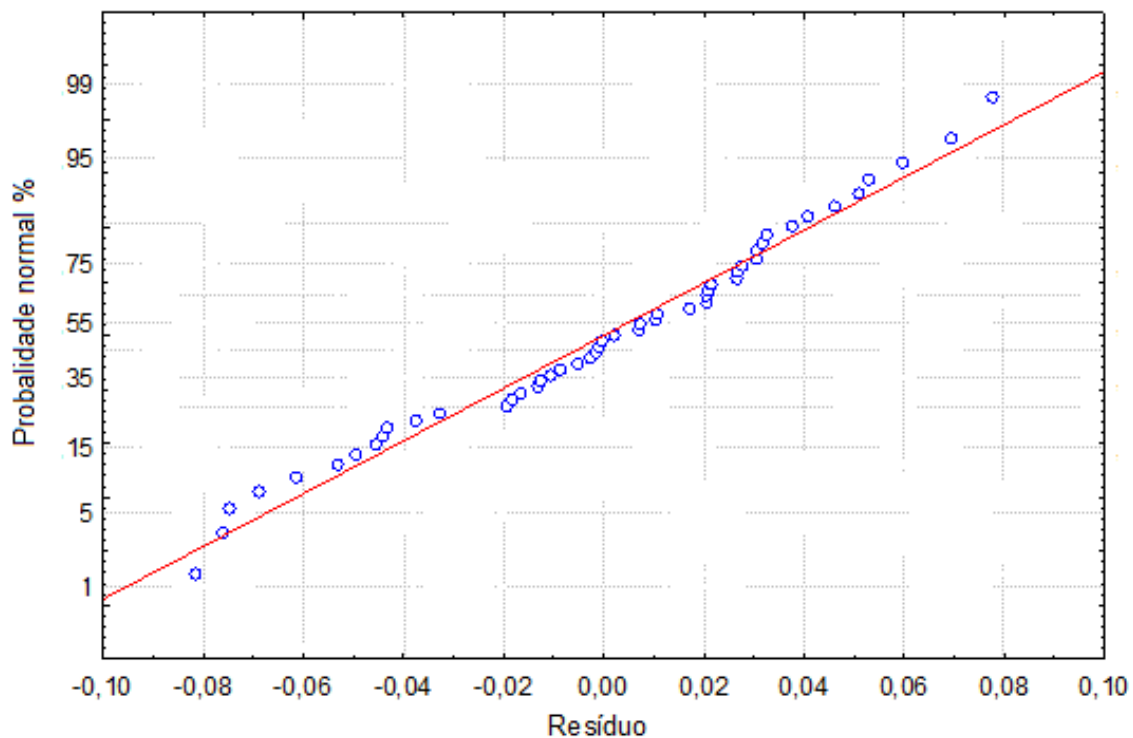


Figura 0.7. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à densidade aparente.

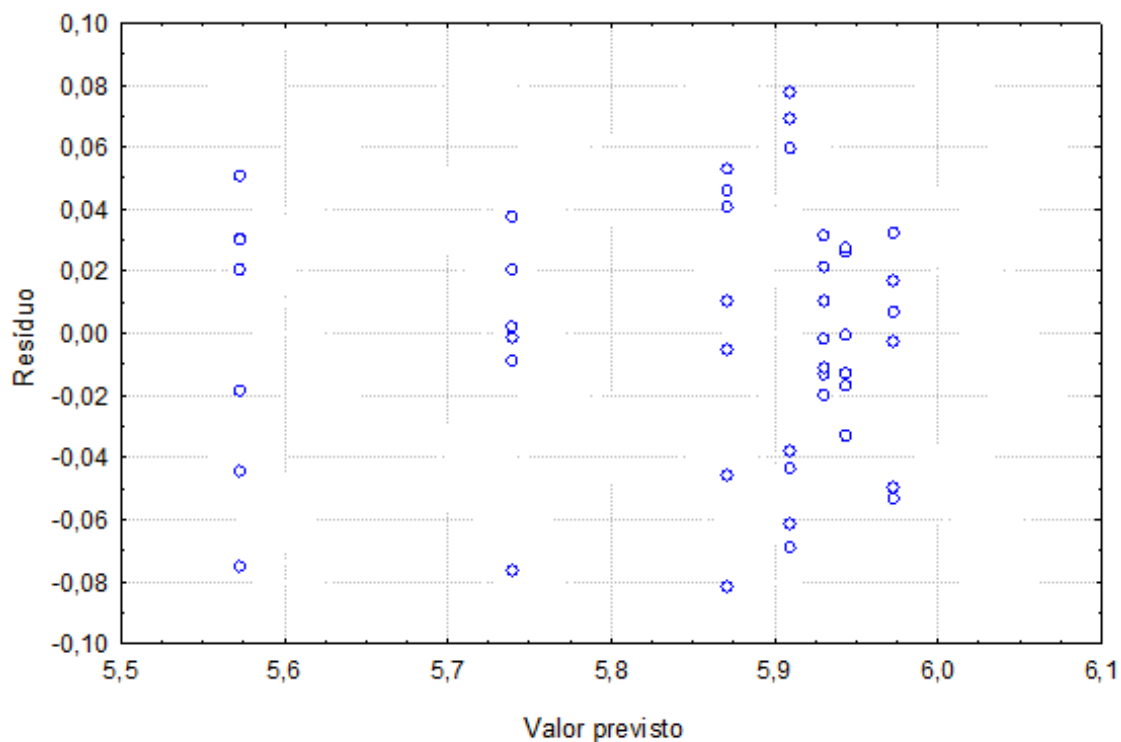


Figura 0.8. Resíduo em função do valor previsto da densidade aparente [g/cm³].

Densidade do corpo

Tabela 0.17. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à densidade do corpo*.

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² _{adj}
Linear	0,65	2	0,33	1,03	46	0,02	14,63	0,00	0,39	0,36
Quadrático	0,93	3	0,31	0,10	43	0,00	133,45	0,00	0,94	0,93
Cúbico especial	0,00	1	0,00	0,10	42	0,00	0,99	0,32	0,94	0,93
Total	1,68	48	0,04							

Tabela 0.18. ANOVA do modelo quadrático referente à densidade do corpo*.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	p
Regressão	1,58	5	0,32	136,46	0,00
Erro	0,10	43	0,00		
Falta de ajuste	0,00	1	0,00	0,99	0,32
Erro puro	0,10	42	0,00		
Total	1,68	48	0,04		

Tabela 0.19. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à densidade do corpo*.

Fator	Coefficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	0,06	0,00	229,87	0,00	0,06	0,06
m-ZrO ₂ (x_2)	0,05	0,00	205,12	0,00	0,05	0,05
c-8YSZ (x_3)	0,06	0,00	220,86	0,00	0,06	0,06
x_1x_2	0,00	0,00	9,89	0,00	0,00	0,00
x_1x_3	0,00	0,00	5,04	0,00	0,00	0,00
x_2x_3	0,00	0,00	17,40	0,00	0,00	0,00

Tabela 0.20. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à densidade do corpo*.

Fator	Coefficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	5,89	0,02	325,00	0,00	5,85	5,93
m-ZrO ₂ (x_2)	5,42	0,02	298,80	0,00	5,38	5,45
c-8YSZ (x_3)	5,73	0,02	316,28	0,00	5,70	5,77
x_1x_2	0,82	0,08	9,89	0,00	0,66	0,99
x_1x_3	0,42	0,08	5,04	0,00	0,25	0,59
x_2x_3	1,45	0,08	17,40	0,00	1,28	1,62

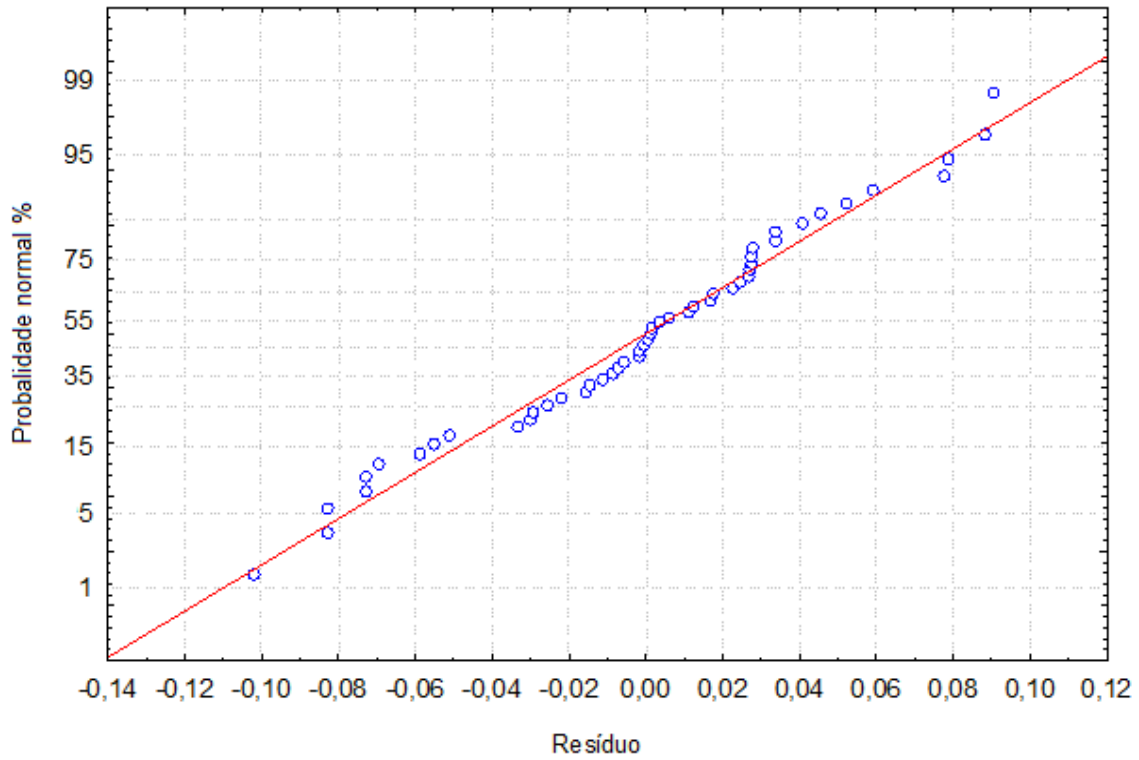


Figura 0.9. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à densidade do corpo.

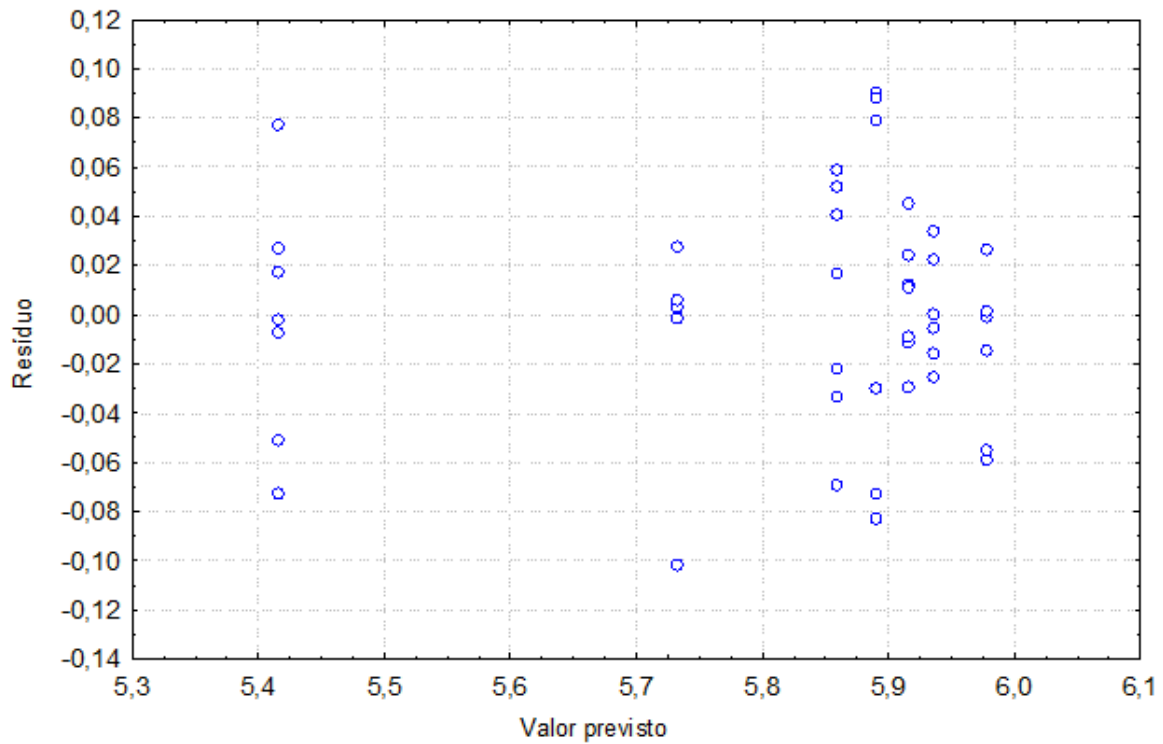


Figura 0.10. Resíduo em função do valor previsto da densidade aparente [g/cm³].

Resistência à tração

Tabela o.21. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à resistência à tração*.

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² _{adj}
Linear	114009,40	2	57004,70	275125,20	102	2697,31	21,13	0,00	0,29	0,28
Quadrático	200101,30	3	66700,45	75023,80	99	757,82	88,02	0,00	0,81	0,80
Cúbico especial	153,80	1	153,77	74870,10	98	763,98	0,20	0,65	0,81	0,80
Total	389134,60	104	3741,68							

Tabela o.22. ANOVA do modelo quadrático referente à resistência à tração*.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	p
Regressão	314110,70	5	62822,15	82,90	0,00
Erro	75023,80	99,00	757,82		
Falta de ajuste	153,80	1,00	153,77	0,20	0,65
Erro puro	74870,10	98,00	763,98		
Total	389134,60	104,00	3741,68		

Tabela o.23. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à resistência à tração*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	1,53	0,10	15,37	0,00	1,33	1,73
m-ZrO ₂ (x_2)	-0,59	0,10	-5,92	0,00	-0,79	-0,39
c-8YSZ (x_3)	0,46	0,10	4,58	0,00	0,26	0,65
x_1x_2	0,04	0,00	8,13	0,00	0,03	0,05
x_1x_3	0,00	0,00	0,94	0,35	0,00	0,01
x_2x_3	0,07	0,00	14,43	0,00	0,06	0,07

Tabela o.24. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à resistência à tração*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	156,92	7,08	22,16	0,00	142,87	170,97
m-ZrO ₂ (x_2)	2,80	7,08	0,39	0,69	-11,25	16,85
c-8YSZ (x_3)	77,80	7,08	10,99	0,00	63,75	91,85
x_1x_2	264,58	32,55	8,13	0,00	199,99	329,16
x_1x_3	30,49	32,55	0,94	0,35	-34,09	95,08
x_2x_3	469,71	32,55	14,43	0,00	405,13	534,30

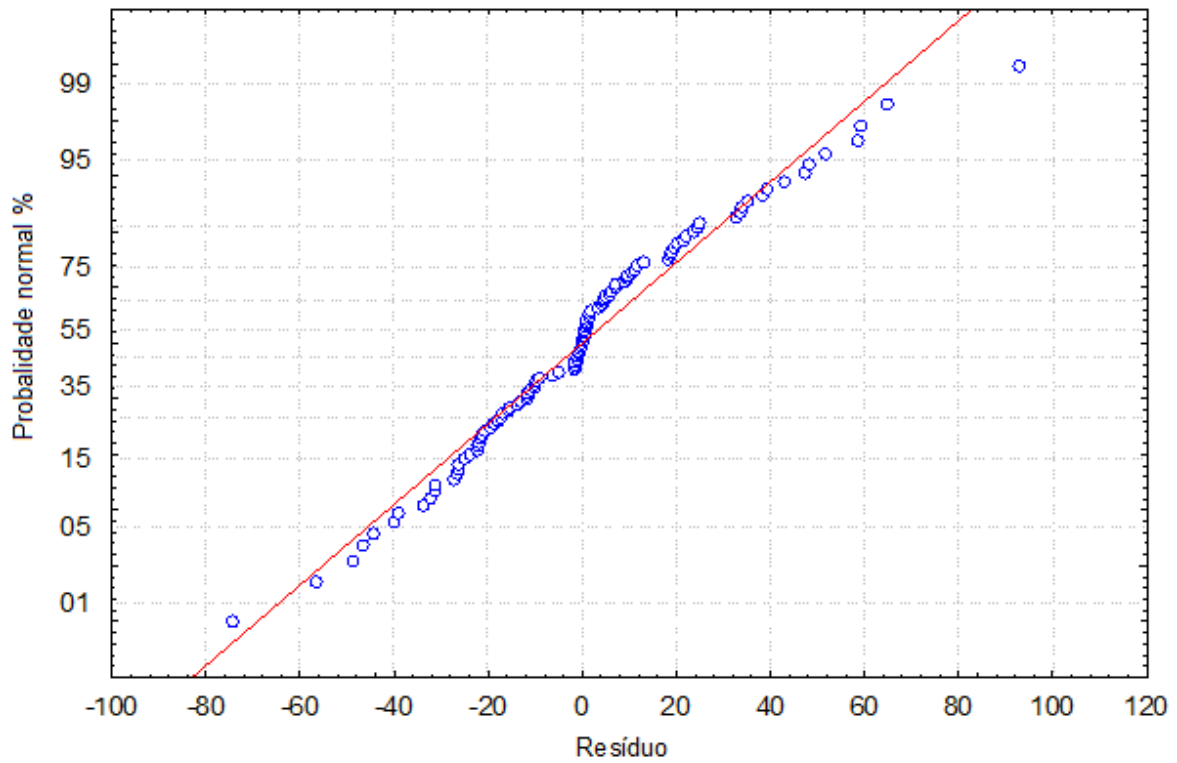


Figura 0.11. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à resistência à tração.

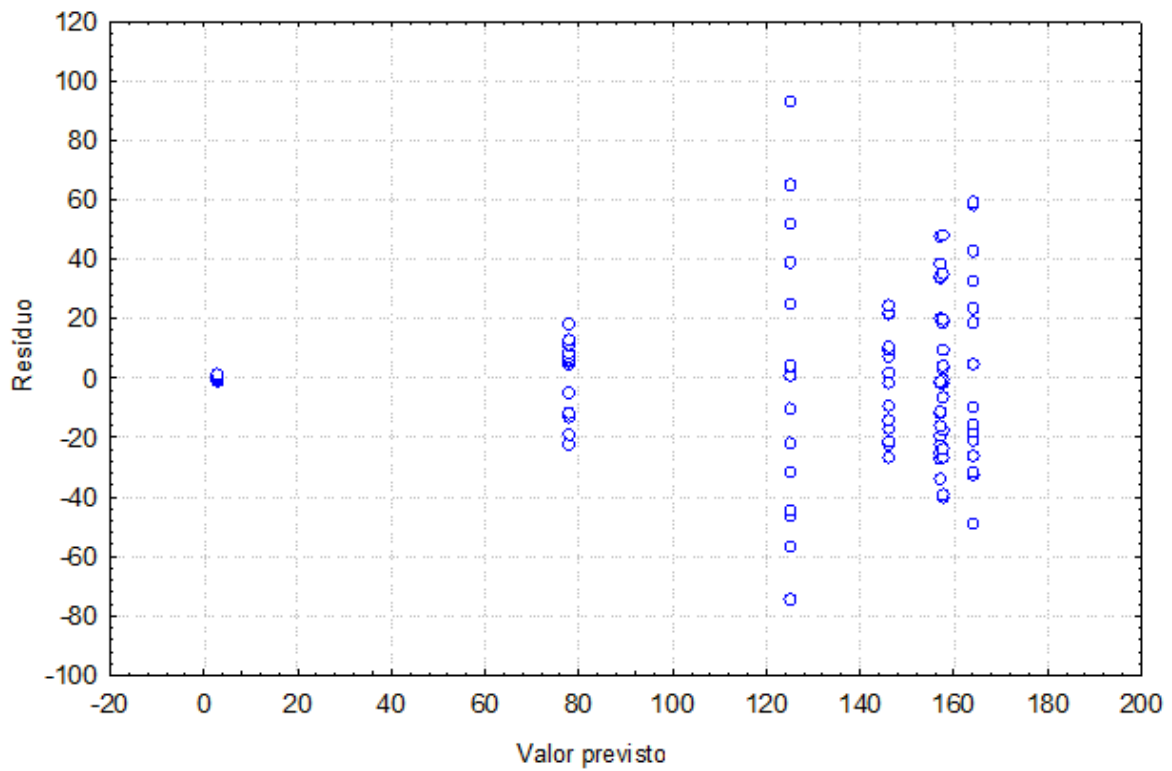


Figura 0.12. Resíduo em função do valor previsto da resistência à tração [MPa].

Dureza

Tabela o.25. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à dureza*.

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² _{adj}
Linear	54,86	2	27,43	8,95	18	0,50	55,19	0,00	0,86	0,84
Quadrático	7,99	3	2,66	0,96	15	0,06	41,70	0,00	0,98	0,98
Cúbico especial	0,07	1	0,07	0,89	14	0,06	1,08	0,32	0,99	0,98
Total	63,80	20	3,19							

Tabela o.26. ANOVA do modelo quadrático referente à dureza*.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	p
Regressão	62,85	5	12,57	196,86	0,00
Erro	0,96	15	0,06		
Falta de ajuste	0,07	1	0,07	1,08	0,32
Erro puro	0,89	14	0,06		
Total	63,80	20	3,19		

Tabela o.27. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à dureza*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	0,10	0,00	49,77	0,00	0,10	0,11
m-ZrO ₂ (x_2)	0,05	0,00	22,21	0,00	0,04	0,05
c-8YSZ (x_3)	0,10	0,00	50,38	0,00	0,10	0,11
x_1x_2	0,00	0,00	1,09	0,29	0,00	0,00
x_1x_3	0,00	0,00	3,54	0,00	0,00	0,00
x_2x_3	0,00	0,00	10,75	0,00	0,00	0,00

Tabela o.28. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à dureza*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	10,10	0,15	69,49	0,00	9,79	10,41
m-ZrO ₂ (x_2)	5,60	0,15	38,55	0,00	5,29	5,91
c-8YSZ (x_3)	10,59	0,15	72,84	0,00	10,28	10,90
x_1x_2	0,73	0,67	1,09	0,29	-0,69	2,15
x_1x_3	2,36	0,67	3,54	0,00	0,94	3,79
x_2x_3	7,18	0,67	10,75	0,00	5,76	8,61

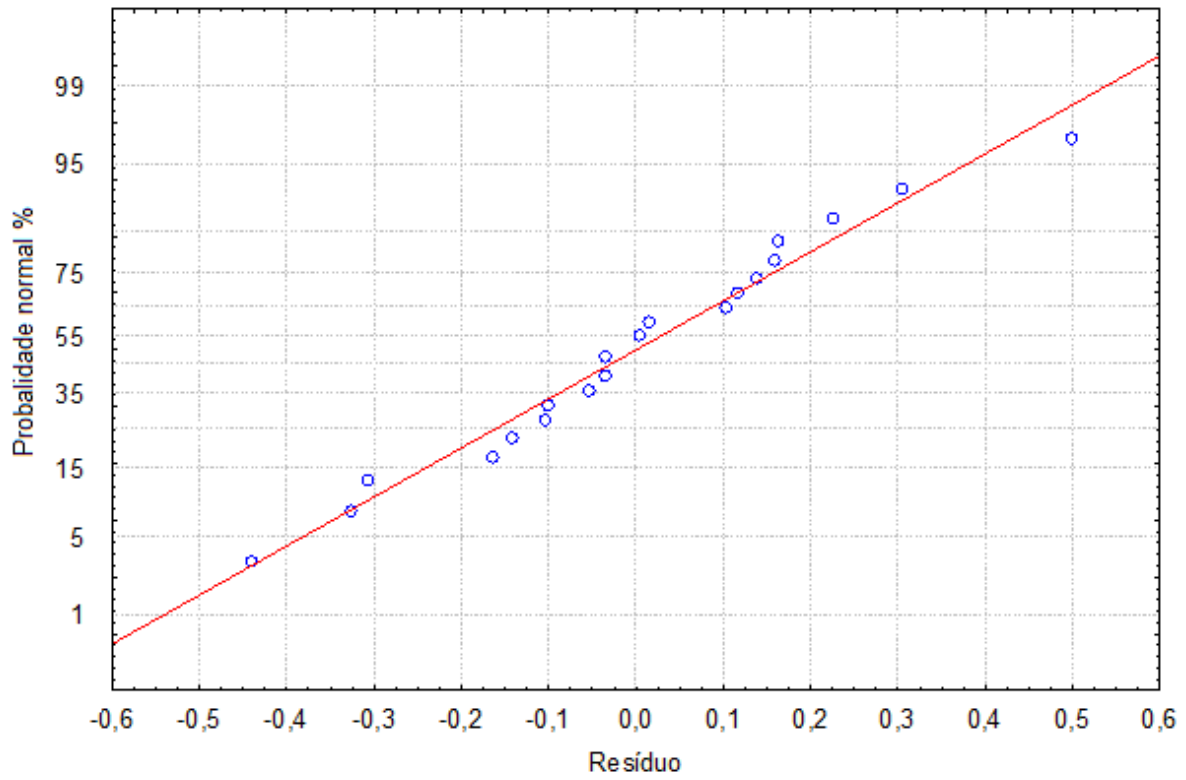


Figura 0.13. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à dureza.

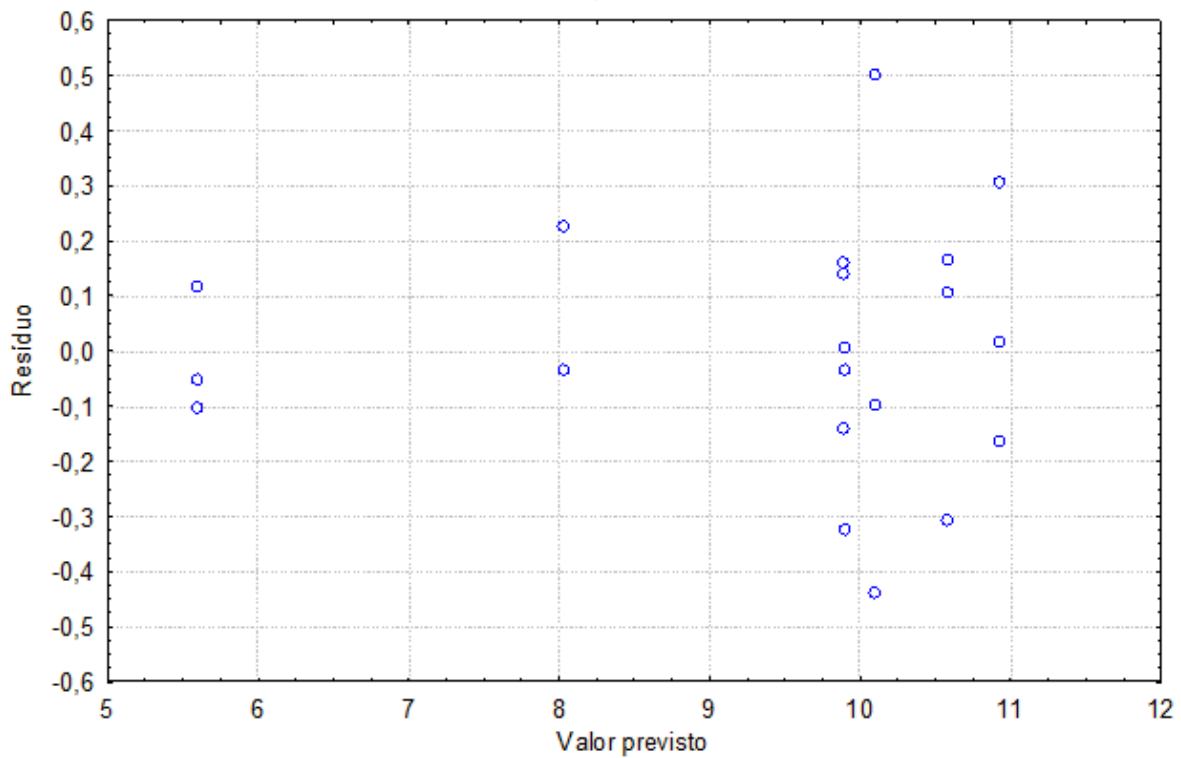


Figura 0.14. Resíduo em função do valor previsto da dureza[GPa].

Tenacidade à fratura

Tabela 0.29. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à tenacidade à fratura*.

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² _{adj}
Linear	14,63	2	7,31	18,24	18	1,01	7,22	0,00	0,45	0,38
Quadrático	17,89	3	5,96	0,35	15	0,02	256,72	0,00	0,99	0,99
Cúbico especial	0,03	1	0,03	0,32	14	0,02	1,47	0,25	0,99	0,99
Total	32,87	20	1,64							

Tabela 0.30. ANOVA do modelo quadrático referente à tenacidade à fratura*.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	p
Regressão	32,52	5	6,50	280,01	0,00
Erro	0,35	15	0,02		
Falta de ajuste	0,03	1	0,03	1,47	0,25
Erro puro	0,32	14	0,02		
Total	32,87	20	1,64		

Tabela 0.31. Coeficientes (constituintes originais) do modelo quadrático referente à tenacidade à fratura*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	0,06	0,00	45,95	0,00	0,05	0,06
m-ZrO ₂ (x_2)	0,01	0,00	11,70	0,00	0,01	0,02
c-8YSZ (x_3)	0,01	0,00	7,95	0,00	0,01	0,01
x_1x_2	0,00	0,00	6,88	0,00	0,00	0,00
x_1x_3	0,00	0,00	-8,27	0,00	0,00	0,00
x_2x_3	0,00	0,00	25,36	0,00	0,00	0,00

Tabela 0.32. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo quadrático referente à tenacidade à fratura*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	5,21	0,09	59,46	0,00	5,03	5,40
m-ZrO ₂ (x_2)	2,43	0,09	27,67	0,00	2,24	2,61
c-8YSZ (x_3)	1,67	0,09	19,10	0,00	1,49	1,86
x_1x_2	2,77	0,40	6,88	0,00	1,91	3,63
x_1x_3	-3,33	0,40	-8,27	0,00	-4,19	-2,47
x_2x_3	10,22	0,40	25,36	0,00	9,36	11,08

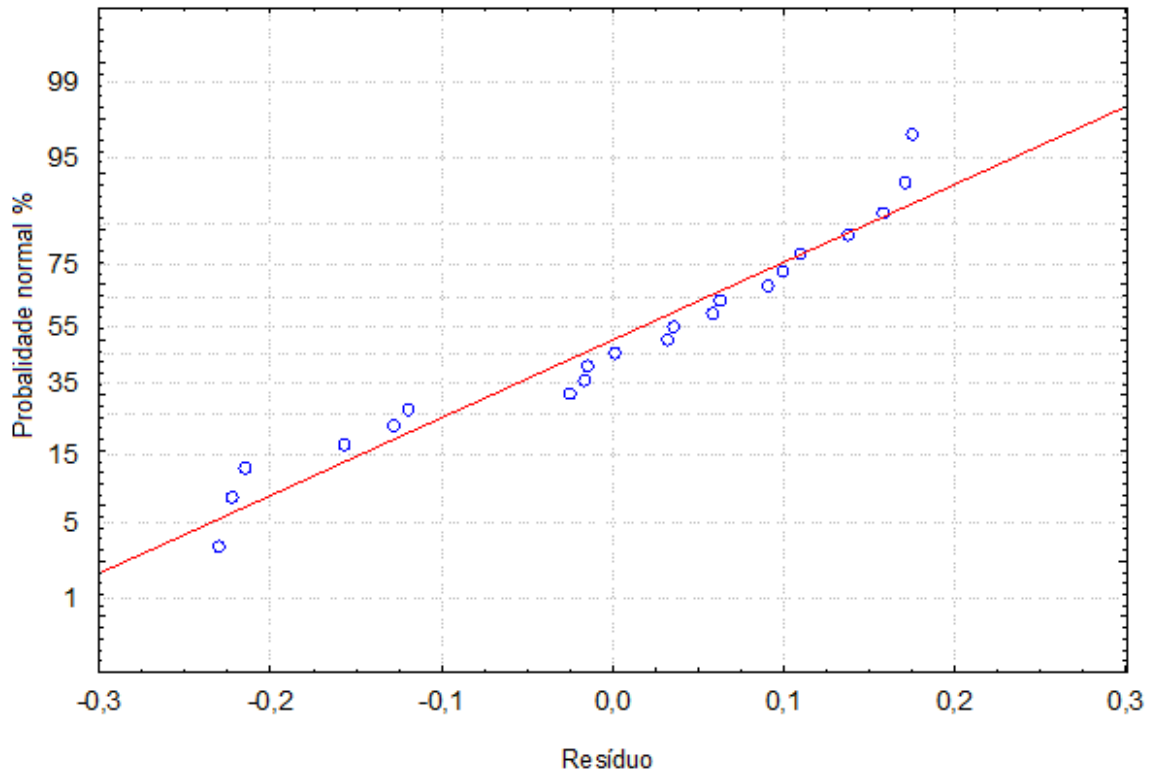


Figura 0.15. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à tenacidade à fratura.

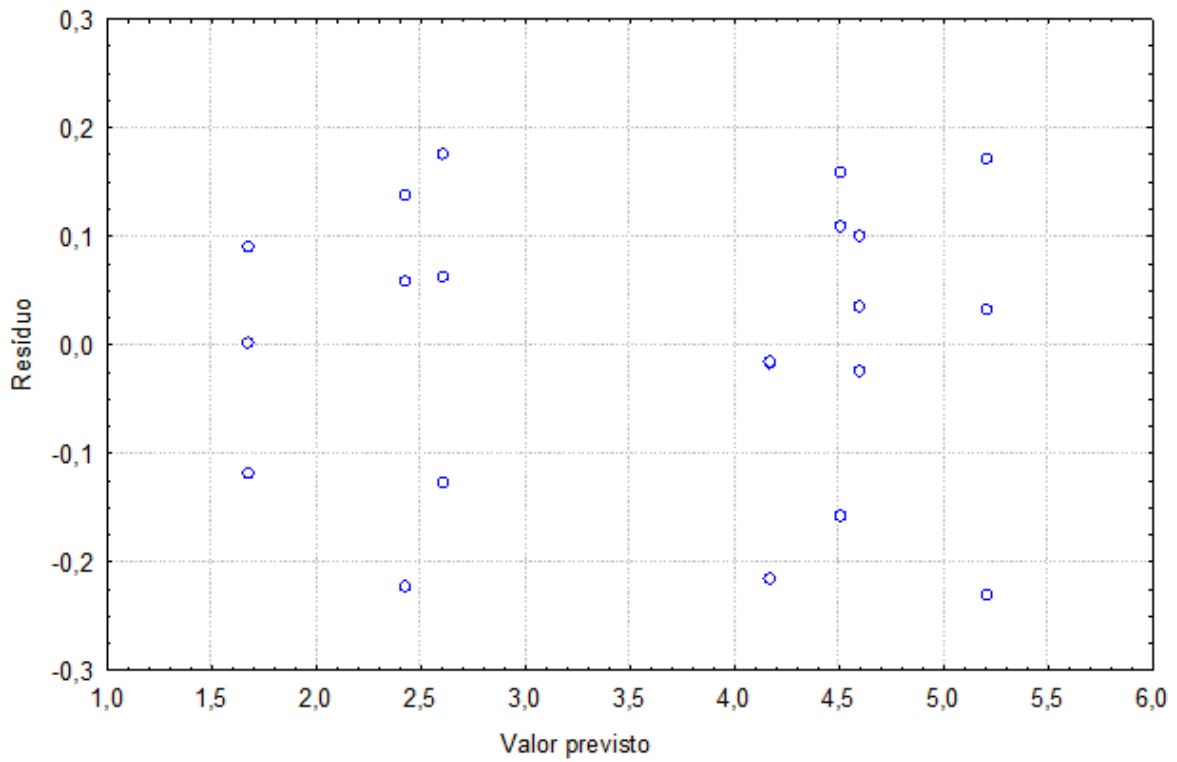


Figura 0.16. Resíduo em função do valor previsto da tenacidade à fratura [MPa.m^{1/2}].

Condutividade térmica

Tabela 0.33. Ajuste sequencial de modelos de complexidade crescente referente à condutividade térmica*.

Modelo	SS Efeito	df Efeito	MS Efeito	SS Erro	df Erro	MS Erro	F	p	R ²	R ² _{adj}
Linear	59,77	2,00	29,88	3,51	32,00	0,11	272,08	0,00	0,94	0,94
Quadrático	0,75	3,00	0,25	2,76	29,00	0,10	2,64	0,07	0,96	0,95
Cúbico especial	0,00	1,00	0,00	2,76	28,00	0,10	0,00	0,97	0,96	0,95
Total	63,28	34,00	1,86							

Tabela 0.34. ANOVA do modelo linear referente à condutividade térmica*.

Fonte de variação	SS	df	MS	F	p
Regressão	59,77	2,00	29,88	272,08	0,00
Erro	3,51	32,00	0,11		
Falta de ajuste	0,75	4,00	0,19	1,91	0,14
Erro puro	2,76	28,00	0,10		
Total	63,28	34,00	1,86		

Tabela 0.35. Coeficientes (constituintes originais) do modelo linear referente à condutividade térmica*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	0,03	0,00	20,91	0,00	0,03	0,03
m-ZrO ₂ (x_2)	0,07	0,00	46,97	0,00	0,06	0,07
c-8YSZ (x_3)	0,02	0,00	11,21	0,00	0,01	0,02

Tabela 0.36. Coeficientes (pseudo-constituintes) do modelo linear referente à condutividade térmica*.

Fator	Coeficiente	Desvio padrão	t	p	Int. -95%	Int. +95%
t-3YSZ (x_1)	3,02	0,12	24,80	0,00	2,77	3,27
m-ZrO ₂ (x_2)	6,10	0,12	50,08	0,00	5,86	6,35
c-8YSZ (x_3)	1,88	0,12	15,39	0,00	1,63	2,12

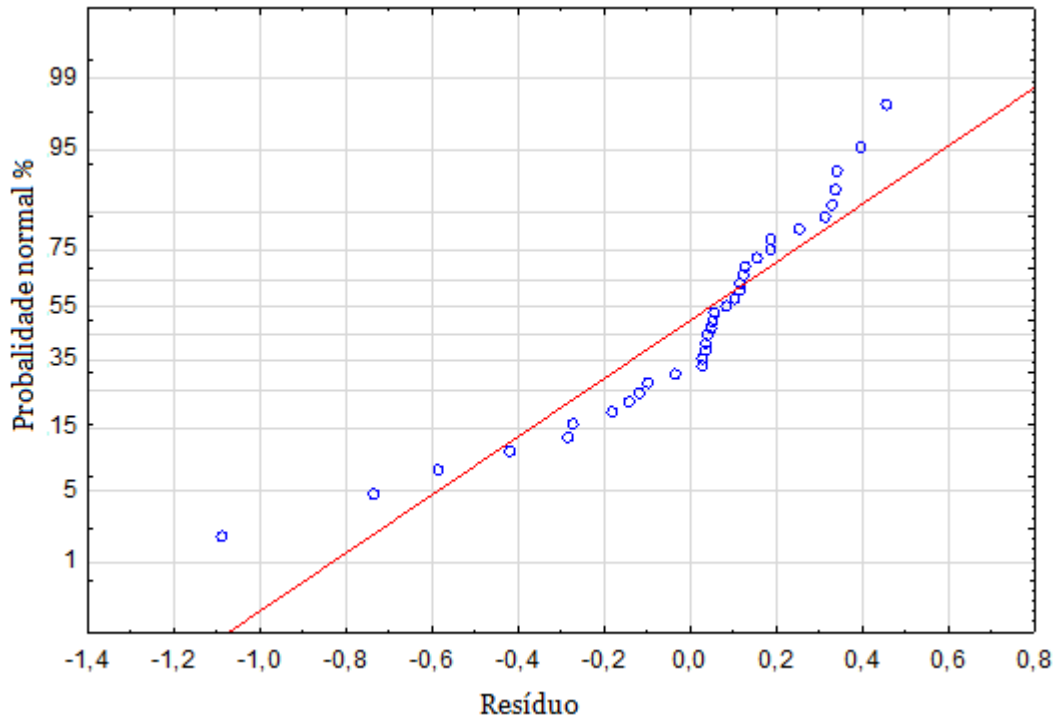


Figura 0.17. Probabilidade normal [%] em função do resíduo referente à condutividade térmica.

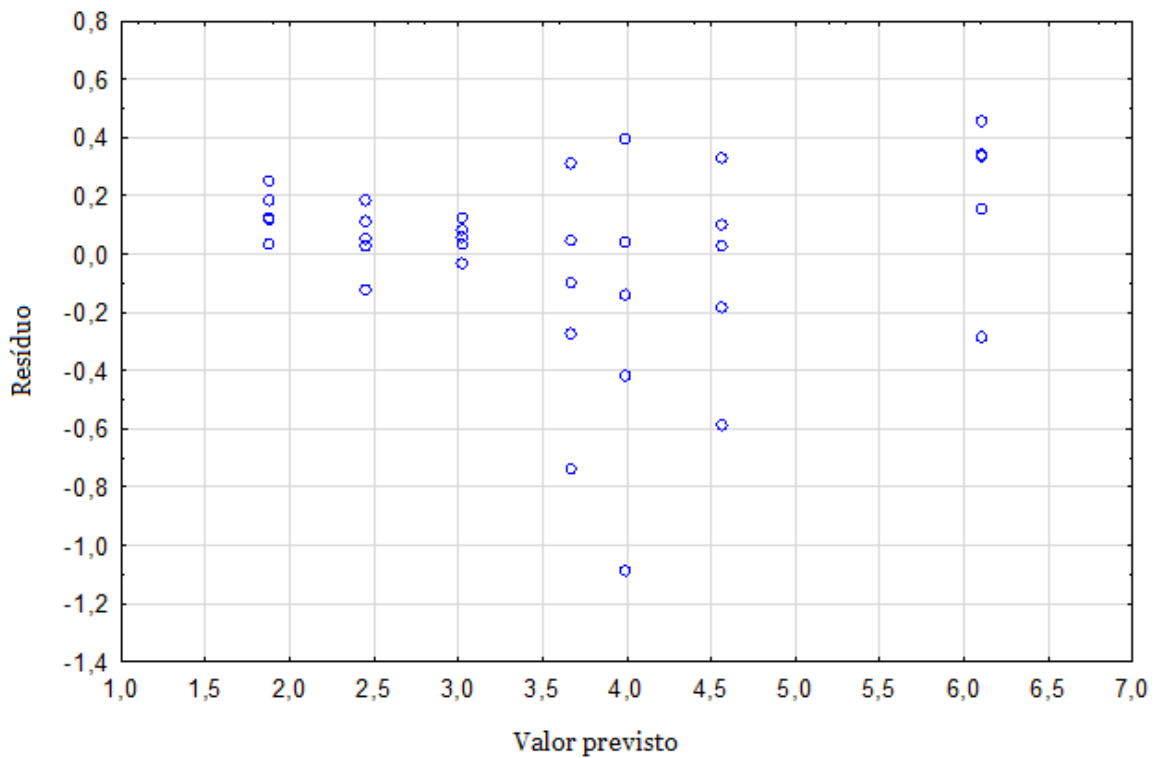


Figura 0.18. Resíduo em função do valor previsto da condutividade térmica [W/m.K].

*: Quando o valor da função estatística p é representado a vermelho rejeita-se a hipótese nula.