

**Compósitos cerâmicos para sistemas de  
proteção térmica de aeronaves:  
- Análise do material  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$**

**João Coutinho Lanhoso Araújo Mamede**

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

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva  
Co-orientador: Doutor Alberto Maceiras Martinez

**dezembro de 2020**





**Folha em branco**

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de expressar os meus agradecimentos ao meu orientador Professor Abílio Silva, pela aprendizagem e apoio incondicional ao longo de todo o trabalho realizado.

Para o Doutor Alberto Maceiras cuja experiência e apoio me ajudaram ao longo do trabalho experimental.

Ao Departamento de Ciências Aeroespaciais e Departamento de Engenharia Eletromecânica pela disponibilização das condições técnicas.

Ao C-MAST - Centro de Ciências e Tecnologias Aeroespaciais ([www.aerospace.ubi.pt](http://www.aerospace.ubi.pt); unidade FCT n.º 151) pela disponibilidade para os materiais e consumíveis usados neste trabalho.

À minha família, mas em especial ao meu pai, mãe e irmão por todo o apoio, compreensão, força e condições que me proporcionaram até à conclusão deste percurso.

A todos os amigos que já conhecia e aos que conheci desde que ingressei neste curso por me terem motivado, mas também complicado a conclusão do mesmo porque me deram histórias para contar o resto da vida.

Esta Dissertação de mestrado foi apoiada pelo projeto:  
Centro-01-0145-FEDER-000017 - EMaDeS - Energy, Materials and Sustainable Development, co-financed by the Portugal 2020 Program (PT 2020), within the Regional Operational Program of the Center (CENTRO 2020) and the European Union through the European Regional Development Fund (ERDF).

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA  
Fundo Europeu  
de Desenvolvimento Regional

**Folha em branco**

**Folha em branco**

# Resumo

Numa aeronave há componentes sujeitos a condições de serviço de grande exigência mecânica, térmica e química. Estes componentes são chamados de sistemas de proteção térmica. Quando um sistema está sujeito a forças elevadas, em particular à compressão, flexão e desgaste, a ambientes agressivos, como temperaturas elevadas, contacto com gases poluentes e choque de partículas, os materiais cerâmicos surgem como a primeira opção. Tipicamente um sistema de proteção térmica é constituído por um material cerâmico que funciona como barreira ou escudo exterior sobre um substrato metálico responsável pela estrutura do veículo. O fabrico de revestimentos tipo TBC são caracterizados pela pequena espessura ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), e as partículas de matéria-prima são de escala submicra. Mas num escudo a espessura pode alcançar alguns centímetros e a sua viabilidade estrutural e económica é conseguida com o uso de distribuições de tamanhos de partículas até ao milímetro.

Neste trabalho parte-se da composição cerâmica  $\text{CaO-ZrO}_2\text{-MgO}$ , com grande potencial para aplicações enquanto revestimento termomecânico de partículas finas e promove-se o seu reforço com partículas grossas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os resultados mostram que o  $\text{MgO}$  se associa com a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e forma-se espinela de aluminato de magnésio e a porosidade é elevada. Para pequenos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as propriedades ficam gravemente prejudicadas, mas para maiores frações mássicas de 60% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a porosidade diminui e a melhoria das propriedades mecânicas permitem propor o composto para condições de serviço mais exigentes como um sistema de proteção térmica de uma aeronave.

## Palavras-chave

Cerâmica Avançada;  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ; Sistema de Proteção Térmica; Distribuição granulométrica;

**Folha em branco**



# Abstract

In an aircraft there are components subject to severe conditions of operation with higher mechanical, thermal and chemical requirements. These components are called thermal protection systems or thermal shields. When a system is subjected to high stresses, in particular to compression, bending and wear, to aggressive environments, such as high temperatures, contact with exhausting gases and particle shock, ceramic materials appear as the first option. Typically, a thermal shield consists of a ceramic material that acts as a barrier or outer shield over a metallic substrate responsible for the vehicle's structure. The manufacture of coatings (type TBC) is characterized by its small thickness ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), and the starting raw material particles are from a sub-micron scale. But in a shield the thickness can reach a few centimetres and its structural and economic viability is achieved with the use of particle size distributions up to a millimetre.

This work starts with the ceramic composition  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ , with great potential for applications as a thermomechanical coating of fine particles, and its reinforcement with coarse  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles is promoted. The results show that MgO is associated with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and magnesium aluminate spinel is formed, and the porosity is high. For small contents of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the properties are severely impaired, but for higher mass fractions of 60% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the porosity decreases and the improvement of the mechanical properties allows to propose the composite for more demanding service conditions such as an aircraft thermal protection system.

## Keywords

Advanced ceramics;  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ; Thermal shields; Particle size distribution.

**Folha em branco**

# Índice

1. Enquadramento e Motivação .....	1
1.1 Objetivos do trabalho .....	3
1.2 Questões da investigação .....	3
1.3 Organização da dissertação .....	3
2. Introdução.....	5
2.1 Cerâmicas avançadas .....	6
2.1.1 Carboneto de silício, SiC .....	7
2.1.2 Alumina, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	8
2.1.3 Zirconia, ZrO <sub>2</sub> .....	8
2.1.4 Zirconato de cálcio, CaZrO <sub>3</sub> .....	9
2.2. Compósitos de matriz cerâmica, CMC .....	10
2.3 Técnicas de fabrico.....	12
2.4. Os modelos de empacotamento .....	14
3. Trabalho Experimental.....	19
3.1 Seleção das matérias-primas.....	19
3.2 Caracterização das matérias-primas.....	21
3.3 Modelação das misturas .....	23
3.4 Fabrico dos materiais .....	26
3.5 Técnicas de caracterização .....	29
4. Análise de resultados e discussão .....	37
4.1 Densidade e porosidade.....	37
4.2 Contração linear .....	37
4.3 Análise microestrutural.....	38
4.4 Propriedades mecânicas.....	41
4.5 Superfícies de fratura.....	44
5. Considerações finais.....	47
5.1 Sumário das principais conclusões.....	47
5.2 Propostas de trabalhos futuros.....	48



# Lista de Figuras

Figura 1: Ilustração dum revestimento cerâmico de proteção a um substrato metálico [6]. .....	10
Figura 2: Limitações térmicas das cerâmicas usadas em barreira térmica [19].....	11
Figura 3: A) Constituição da sanduiche: 1 -Placa Cerâmica, 2- Adesivos, 3- estrutura em Ninho de abelha (tipicamente em liga metálica leve); B) ilustração do comportamento mecânico da sanduiche com a aplicação de Tensão de flexão em 3 pontos; C) ilustração de uma possível ligação mecânica entre a placa cerâmica e um substrato macio (dúctil) como a cortiça [20, 33]. ....	12
Figura 4: Ilustração de um processo de sinterização de quarto partículas. De uma forma geral, ocorre um processo de densificação devido à redução de porosidade e conseqüente contração, $L_{final} = L_0 - \Delta L$ . Também se desenvolvem mecanismos de coalescência de grãos nas três dimensões formando-se, muitas vezes, poros fechados. ....	13
Figura 5: Representação gráfica dos modelos de empacotamento de <i>Andreasen, Alfred e Furnas</i> [41]. ....	17
Figura 6: Diagrama de fases binário $ZrO_2$ -CaO [50]. A composição $CaZrO_3$ (CZ) corresponde à mistura equimolar de $ZrO_2$ e CaO, obtendo-se por fusão congruente desde o líquido até à temperatura ambiente. ....	19
Figura 7: Diagrama de fases ternário $ZrO_2$ -CaO-MgO [13]. A temperatura mínima para formação de líquido neste sistema corresponde ao ponto eutéctico de 2060 °C. ....	20
Figura 8: A - Densímetro de <i>Châtellier</i> com água destilada até à medida zero; B - adição de pó cerâmico; C – rodagem do densímetro para evitar formação de bolhas de ar; D – medição de volume da mistura. ....	22
Figura 9: Curvas da distribuição de tamanho de partículas das classes de matérias primas usadas. MCz e classes de alumina tabular -230 mesh, -500 mesh, -200+230 mesh, -140+200 mesh. ....	23
Figura 10: Visualização do software <i>EMMA</i> . Do lado esquerdo observa-se a lista de matérias primas e a sua respetiva fração. Do lado direito, ilustra-se o processo de otimização gráfica entre a reta teórica do modelo (reta vermelha) e a composição da mistura de trabalho (curva azul). ....	24
Figura 11: Representação gráfica da distribuição de tamanhos das duas composições de zirconato de Cálcio, Óxido de Magnésio e Alumina (MCz-A). A, mistura 2 – matriz mais duas classes de alumina; B, mistura 3 - matriz mais quatro classes de alumina. ....	25
Figura 12: Moinho de alta energia <i>Fritsch, Pulverisette 6</i> , Alemanha. ....	27
Figura 13: Agitador <i>Retsch, AS200</i> , Alemanha. ....	27
Figura 14: A - Placa cerâmica (mistura 1) após pré-queima. B - Ilustração do processo de corte das barras cerâmicas. ....	28
Figura 15: Polideira <i>Struers D&amp;P-V</i> . ....	29

Figura 16: Medição de massa em suspenso.....	30
Figura 17: Ilustração do ensaio de determinação do módulo elástico usando o equipamento <i>GrindoSonic</i> MK7.....	32
Figura 18: Esquema do ensaio de flexão em 3 pontos Adaptado da norma ASTM C1161. .....	34
Figura 19: Vista geral da máquina de ensaio, <i>Shimadzu</i> AGX. Mesa de flexão em três pontos com ilustração de um ensaio numa barra cerâmica.....	35
Figura 20: A – Vista geral do microdurómetro; B – Marca de identificação observada no microscópio; C – Valores das dimensões das diagonais da marca. ....	36
Figura 21: análise DRX dos três compósitos.....	39
Figura 22: Microestrutura típica do material 1 (CZM): a) Imagem com ampliação reduzida; b) Imagem com ampliação elevada 3. ....	40
Figura 23: Microestrutura típica do material 2, [MCZ+(-500)+(-230)]: a) Imagem com ampliação reduzida; b) Imagem com ampliação elevada. ....	40
Figura 24: Microestrutura típica do material 3, [MCZ+(-230)+(-500)+(-200+230)+(-140+200)]: a) Imagem com ampliação reduzida; b) Imagem com ampliação elevada. ....	41
Figura 25: Superfície de fratura típica do material 1 (CZM): a) Imagem com ampliação reduzida; b) Imagem com ampliação elevada. ....	45
Figura 26: Superfície de fratura típica do material 2, [MCZ+(-500)+(-230)]: a) Imagem com ampliação reduzida; b) Imagem com ampliação elevada. ....	45
Figura 27: Superfície de fratura típica do material 3: [MCZ+(-230)+(-500)+(-200+230)+(-140+200)]: a) Imagem com ampliação reduzida; b) Imagem com ampliação elevada. ....	45

# Lista de Tabelas

Tabela 1: Exemplos de cerâmicas e sumário das suas vantagens e limitações (adaptado de [6]).	6
Tabela 2: Sumário de propriedades para SiC (adaptado de [7]).	7
Tabela 3: Sumário de propriedades para Si <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub> ([adaptado de [7]).	7
Tabela 4: Sumário de propriedades para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (adaptado de [6]).	8
Tabela 5: Sumário de propriedades para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (adaptado de [6]).	8
Tabela 6: Sumário de propriedades para CaZrO <sub>3</sub> (adaptado de [12, 59, 63]).	9
Tabela 7: Propriedades da alumina tabular T60 ([61]).	21
Tabela 8: Composição da mistura 1, MCz.	25
Tabela 9: Composição da mistura 2, [MCz+(-500)+(-230)].	26
Tabela 10: Composição da mistura 3: [MCz+(-230)+(-500)+(-200+230)+(-140+200)].	26
Tabela 11: Valores de porosidade e densidade.	37
Tabela 12: Contração linear dos compósitos.	38
Tabela 13: Valores de módulo de elasticidade.	42
Tabela 14: Valores do ensaio de Dureza.	43
Tabela 15: Valores de Tensão de flexão (ou módulo de rutura).	44





# Lista de Acrónimos

$A_2B_2O_7$	Perovskite (formula geral)
$Al_2O_3$	Alumina
CaO	Óxido de Cálcio
$CaZrO_3$	Zirconato de Cálcio
CIP	<i>Cold Isostatic Pressing</i>
CMC	Compósito de matriz cerâmica
CPFT	<i>Cumulative Percent Finer Than</i>
c- $ZrO_2$	Zirconia cúbica
EBC	<i>Environmental barrier coating</i>
$Ga_2Zr_2O_7$	Óxido de galodíneo e zircónio
GO	Óxido de Grafeno
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
$La_2Zr_2O_7$	Óxido de lantânio e zircónio
$MgAl_2O_4$	Aluminato de Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
MTOW	<i>Maximum take-off weight</i>
m- $ZrO_2$	Zirconia monoclinica
PIM	<i>Powder injection molding</i>
RGO	Óxido de Grafeno reduzido
$Si_3N_4$	Nitreto de Silício
SiC	Carboneto de Silício
TBC	<i>Thermal barrier coating</i>
TPS	<i>Thermal protection system</i>
t- $ZrO_2$	Zirconia tetragonal
UDP	<i>Uniaxial die pressing</i>
UHTC	<i>Ultra high temperature composites</i>
YSZ	Zirconia estabilizada com Ytria
$ZrO_2$	Zirconia



# Lista de Símbolos

A	Fator de correção empírico dependente da largura e espessura da amostra
B	Relação polinomial entre largura e espessura
b [mm]	Largura da amostra
c	Constante do comportamento elástico
d [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade aparente
D [g]	Massa a seco
D <sub>1</sub> [mm]	Tamanho da partícula atual
d <sub>1</sub> [mm]	Comprimento médio das duas diagonais da marca da dureza
d <sub>A</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade da Alumina
d <sub>CZ</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade de CZ
D <sub>L</sub> [mm]	Tamanho da partícula maior
d <sub>MgO</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade de MgO
d <sub>r</sub> [%]	Densidade Relativa
D <sub>s</sub> [mm]	Tamanho da partícula menor
d <sub>t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidade Teórica
E [GPa]	Módulo de elasticidade
E <sub>o</sub> [GPa]	Módulo de elasticidade para porosidade igual a zero
E <sub>A</sub> [GPa]	Módulo de elasticidade da Alumina
E <sub>CZ</sub> [GPa]	Módulo de elasticidade de CZ
E <sub>MgO</sub> [GPa]	Módulo de elasticidade de MgO
E <sub>t</sub>	Módulo de elasticidade teórico
f <sub>r</sub> [Hz]	Frequência flexural ressonante
f <sub>t</sub> [Hz]	Frequência ressonante torsional
G [GPa]	Módulo de corte
H [GPa]	Dureza
K [W/mK]	Condutividade térmica
L [mm]	Comprimento da amostra
L <sub>A</sub> [mm]	Distância entre apoios
L <sub>sint</sub> [mm]	Comprimento da barra após a sinterização
L <sub>v</sub> [mm]	Comprimento da barra a verde (após compressão)
m [g]	Massa da amostra
P [%]	Porosidade aparente
P <sub>1</sub> [kgf]	Carga
Q	Fator de qualidade
q	Módulo de distribuição
R	Razão de volumes
S [g]	Massa suspensa
s [mm/seg]	Velocidade de ensaio
t [mm]	Espessura da amostra
T <sub>1</sub>	Fator de correção
T <sub>f</sub> [K]	Temperatura de fusão
v	Coefficiente de Poisson
V [cm <sup>3</sup> ]	Volume
V <sub>A</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Volume da Alumina
V <sub>CZ</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Volume de CZ
V <sub>MgO</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Volume de MgO

W [g]	Massa saturada
$\alpha$ [ $\mu\text{m}/\text{m K}$ ]	Coeficiente de expansão térmica
$\Delta L$ [%]	Contração linear
$\sigma$ [GPa]	Tensão
$\varepsilon$ [mm/min]	Velocidade de deformação

# Capítulo 1

Neste capítulo faz-se um enquadramento do tema da dissertação no curso de Mestrado Integrado em Engenharia Aeronáutica, apresentam-se os objetivos, as questões de investigação e a forma como o documento está organizado.

## 1. Enquadramento e Motivação

Na Engenharia Aeronáutica, os principais fatores na escolha de um material são o baixo peso (densidade reduzida) a resistência mecânica (em particular à fadiga) e a resistência em alta temperatura (fluência). Por estas razões os materiais compósitos são cada vez mais usados.

As vantagens no uso destes materiais compósitos são a elevada resistência à fadiga (muitas vezes o dobro dos metais); a sua facilidade de fabrico (que permite a construção de formas aerodinamicamente mais eficientes e complexas); a elevada resistência à corrosão e ao desgaste (materiais quimicamente estáveis que mantêm boas propriedades mecânicas em ambientes agressivos) e uma redução de peso que pode chegar até 25% do MTOW (*maximum take-off weight*) da aeronave [1].

Existem peculiaridades que diferenciam o uso desses materiais compósitos, mas também têm pontos fracos que dificultam o seu uso e estipulam limites. Exemplos de desvantagens são o custo elevado de processos de fabrico (principalmente para pequenas séries); possível incompatibilidade química entre o reforço e a matriz; modos de ruína sem a deformação plástica comuns nas ligas metálicas tradicionais.

Uma aeronave está sujeita a diferentes cargas durante o voo: diferentes modos de tensão (tração, compressão, flexão, torção) muitas vezes combinadas. Estas cargas sujeitam os componentes da estrutura, em particular os sistemas em alta temperatura barreiras térmicas, câmaras de combustão, travões, escudos protetores, permutadores de calor e outros, a esforços e condições muito hostis que podem comprometer a estrutura do veículo.

De forma a proteger estes componentes, deve-se ter em conta os seguintes fatores na escolha de um material para aplicar nestes componentes em aeronaves: - resistência à fadiga; - resistência ao impacto a baixa velocidade; - resistência à fratura; - sensibilidade no encaixe; - fabricabilidade; - resistência à corrosão; - resistência a alta temperatura; - facilidade de manutenção.

Os materiais compósitos com potencial para suportar as solicitações de ambientes tão adversos (resistência mecânica em temperatura elevada e estabilidade químicas) são principalmente aqueles cuja matriz é cerâmica. Os escudos térmicos são bons exemplos de sistemas aplicados essencialmente em componentes estruturais que necessitam de suportar temperaturas muito elevadas ou grandes gradientes de temperatura gerados pelo sistema propulsor.

O objetivo de um material compósito não é “somar” as propriedades de cada um dos elementos que o constituem, mas sim combinar as suas propriedades para que as “carências” de um material sejam compensadas pelas qualidades do outro, criando assim um novo material composto com propriedades particulares.

As cerâmicas avançadas ou técnicas (formadas por compostos puros) têm várias vantagens: são relativamente leves, resistentes (compressão e flexão), resistentes à corrosão e ao desgaste, quimicamente estáveis (a elevadas temperaturas) e mantêm boas propriedades mecânicas mesmo em ambientes agressivos.

Deste modo, estes materiais compósitos são muito utilizados em componentes de aeronaves sujeitas à combinação de forças e ambientes adversos como no processo de reentrada na atmosfera. Como exemplos tem-se o cone do nariz, bordo de ataque e pontas das asas. São também essenciais nos discos dos travões de aeronaves, devido ao seu baixo peso, elevada resistência ao desgaste e estabilidade a elevadas temperaturas. Por exemplo, a fricção nos discos de travões pode gerar temperaturas de operação muito elevadas e em particular pontos quentes. Deste modo, o material do disco deve ter elevada resistência mecânica a temperatura elevada, resistência ao choque térmico e elevada condutividade térmica para rapidamente dissipar o calor.

Apesar de ainda pouco usados, os CMC's (compósitos de matriz cerâmica) têm potenciais aplicações em motores a jato, operando a temperaturas acima do possível com as ligas metálicas tradicionais.

Melhorias na eficiência do ciclo de turbina a gás, desde a redução do ar de arrefecimento até aos selantes e redução do consumo, levam a que se estime que o uso dos CMC's contribui para uma poupança significativa.

Os materiais compósitos de carbono-carbono são os mais populares e capazes de ter esta combinação de propriedades e potenciais de utilização. Uma aeronave de passageiros de grande dimensão, como nos *Boeing 767* e *777* e alguns modelos da *Airbus*, têm sistemas de travagem com pesos de 1000 kg se fossem fabricados em ligas ferrosas. Os mesmos travões em carbono-carbono pesam menos de 700 kg.

Além dos compósitos carbono-carbono, outros materiais são propostos como alternativas nomeadamente baseados em cerâmicas não óxidas (por exemplo carboneto de silício, SiC, e nitreto de silício, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) e até em cerâmicas de base óxida (por exemplo zirconia, ZrO<sub>2</sub>, e alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o uso de lantanídeos.

U sistema de proteção térmica é constituído por um material cerâmico que funciona como barreira ou escudo exterior sobre um substrato metálico responsável pela estrutura do veículo. O fabrico de revestimentos tipo barreira térmica (TBC) são caracterizados pela pequena espessura (~ 100 µm), e as partículas de matéria-prima são de escala submicra. Mas um escudo térmico tem a forma de uma placa (telha) e a espessura pode alcançar alguns centímetros. Neste caso, a sua viabilidade estrutural e económica depende do uso de distribuições de tamanhos de partículas vastas desde dimensões submicra até ao milímetro.

## **1.1 Objetivos do trabalho**

Com este trabalho pretende estudar-se um novo material com potencial para ser aplicado num sistema de proteção térmica de uma aeronave:  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$ . Assim, em particular tem-se como objetivos:

Definir uma composição constituída por uma matriz fina ( $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$ ) e um reforço de partículas grossas (agregados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para um material que, de acordo com a literatura, tenha simultaneamente boas propriedades mecânicas e boas propriedades térmicas;

Definir as frações de cada uma das classes de tamanhos de matéria-prima de acordo com um modelo de empacotamento visando a otimização da facilidade de fabrico (autoescoante);

Fabricar os materiais de modo a minimizar a porosidade;

Caracterizar as propriedades dos materiais de acordo com metodologias normalizadas;

Comparar e discutir as propriedades obtidas para os diferentes materiais com a literatura;

Propor o desenvolvimento de novos trabalhos para prosseguir a validação dos materiais.

## **1.2 Questões da investigação**

Para alcançar os objetivos será necessário responder às seguintes questões de investigação:

Quais as propriedades que um revestimento usado como escudo térmico deve ter?

Quais as matérias-primas adequadas para uma cerâmica dum sistema de proteção térmica de uma aeronave?

Quais as frações de cada classe de tamanhos para obter uma composição autoescoante?

Quais os parâmetros de síntese (temperatura, taxa de aquecimento e tempo) para obter um material com maior densidade?

Quais as normas das metodologias de caracterização física e mecânica para uma cerâmica avançada?

## **1.3 Organização da dissertação**

Esta dissertação segue a formatação clássica sendo dividida em sucessivos capítulos. No capítulo inicial enquadra-se o trabalho e apresentam-se os objetivos e as questões de investigação. Com base na análise da literatura pretende efetuar-se uma síntese das soluções existentes (capítulo 2). Depois, no capítulo 3 faz-se a seleção e a caracterização das matérias-primas a usar; a descrição da metodologia de otimização da distribuição granulométrica e das técnicas de fabrico e de caracterização das amostras. No capítulo 4 apresenta-se a análise de resultados e a sua discussão e comparação com outros materiais propostos na literatura. Por fim, no capítulo 5, apresenta-se um sumário das principais conclusões e a proposta de trabalhos futuros.





# Capítulo 2

Neste capítulo faz-se uma análise da literatura por forma a compreender o estado da arte. Apresentam-se exemplos de componentes onde os compósitos de matriz cerâmica são essenciais, materiais, suas propriedades e aplicações.

## 2. Introdução

Quando existe necessidade de resposta a solicitações mecânicas em elevada temperatura, estabilidade termoquímica e estabilidade termomecânica as cerâmicas técnicas e os compósitos baseados em cerâmicas são usadas no fabrico de diversos componentes de aeronaves.

Os revestimentos e os escudos térmicos são componentes pouco reconhecidos, mas com um elevado grau de importância. Sem eles, grande parte dos sistemas que usamos no nosso dia-a-dia não teriam qualquer utilidade porque simplesmente, queimavam. Seja qual for a área que se trabalhe ou o estilo de vida que se leve, os escudos térmicos estão sempre presentes. Alguns exemplos [2]:

- Utensílios domésticos, como as garrafas térmicas para evitar a saída de calor e os aquecedores de água para evitar o sobreaquecimento das partes internas do aparelho;
- Vestuários de trabalhos, como as peças metalizadas (usadas na indústria siderúrgica ou bombeiros) que protegem das radiações térmicas;
- Armas de fogo, onde são aplicados em espingardas semiautomáticas e automáticas para proteger as mãos do atirador do calor provocado pelos disparos de tiros;
- Armaduras de veículos militares de combate para proteção de impacto de projéteis;
- Produção industrial, onde são colocados em vários tipos de maquinaria;
- Indústria automóvel, devido à quantidade de calor produzida por um motor são colocados escudos térmicos em todas as restantes componentes do mesmo para garantir o bom funcionamento de todo o sistema;
- Indústria aeronáutica, também pela razão dos motores atingirem altas temperaturas e das aeronaves estarem sujeitas a valores extremos de pressão e elevados gradientes térmicos;
- Indústria aeroespacial, onde os escudos térmicos atuam como um protetor e dissipam o calor na fase das aeronaves entrarem na atmosfera pois estas estão dependentes de atrito para retardar o veículo e se não for controlado pode ser destrutivo;

Basicamente, estes escudos protegem as estruturas de temperaturas extremas e de elevados gradientes térmicos através de dois mecanismos primários: isolamento térmico e arrefecimento por radiação. Enquanto estes isolam a estrutura principal das altas temperaturas, enviam o calor para o exterior através de radiação térmica.

Os três atributos essenciais para construir um escudo térmico são a baixa condutividade térmica, alta emissividade e boa estabilidade térmica (refração). No entanto, a sua aplicação na aeronáutica e aeroespacial requer que estes sistemas também suportem solicitações mecânicas como desgaste, fadiga e fratura.

Na indústria aeroespacial, há uma grande necessidade do uso de escudos térmicos devido aos voos hipersônicos que resultam em números de Mach (velocidade cruzeiro) iguais ou superiores a 5. Quando uma aeronave se move a estas velocidades, o calor gerado pelo atrito com o ar atmosférico atinge temperaturas entre os 2000°C e 3000°C [3]. Assim, devido aos processos de oxidação e ablação podem ocorrer problemas estruturais, porque o escoamento dos gases quentes pode remover (deparar) as camadas superficiais dos materiais externos da aeronave.

Para estas aplicações são propostos materiais UHTC (*Ultra High Temperature Composites*) que são uma classe de cerâmicas refratárias com uma elevada estabilidade a temperaturas superiores a 2000 °C que incluem boretos, carboretos, nitretos e óxidos metálicos de transição [4,5].

## 2.1 Cerâmicas avançadas

As cerâmicas avançadas ou também chamadas de cerâmicas técnicas mais vezes propostas para aplicações estruturais com propriedades boas de revestimentos de isolamento térmico e mecânico (principalmente ao desgaste) como são os casos dos escudos e revestimentos térmicos de aeronaves são apresentadas seguidamente, na tabela 1, de forma sumária.

Como exemplos de cerâmicas de base não oxidada tem-se o carboneto de silício, nitreto de silício, carboneto de tungstênio e as cerâmicas baseadas em carbono (flocos ou plaquetas de grafeno), óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (RGO). Estas cerâmicas têm processamento em atmosfera controlada (não oxidante). Os materiais cerâmicos são atrativos porque têm baixa densidade e ao mesmo tempo elevada rigidez, com a exceção da zirconia.

**TABELA 1:** EXEMPLOS DE CERÂMICAS E SUMÁRIO DAS SUAS VANTAGENS E LIMITAÇÕES (ADAPTADO DE [6]).

<b>Material</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Alumina	- elevada rigidez - resistência à corrosão - bom isolante térmico	- elevada condutividade térmica - baixo coeficiente de expansão - fase de transformação (1273K)
Zirconia	- elevado coeficiente de expansão - baixa condutividade térmica - resistência a choque térmico	- sinterização acima de 1473 K - corrosivo - fase de transformação (1443K)
Zirconato de Cálcio	- baixa condutividade térmica - resistência a choque térmico - resistência à corrosão	- resistência mecânica modesta - dureza relativamente baixa
Zirconato de Lantânio	- baixa condutividade térmica - resistência à corrosão - boa estabilidade térmica	- baixo coeficiente de expansão
Mulite	- resistência à corrosão - baixa condutividade térmica - resistência ao choque térmico	- baixo coeficiente de expansão - cristalização entre 1023K a 1273K
Carboneto de Silício	- resistência à corrosão - resistência ao desgaste - preço acessível	- baixo coeficiente de expansão - elevada condutividade térmica
Nitreto de Silício	- elevada tenacidade à fratura - resistência mecânica	- elevada condutividade térmica - baixo coeficiente de expansão

Outras cerâmicas têm composição baseada em óxidos e podem ser processadas em atmosfera oxidante o que contribui para a sua maior facilidade de fabrico. Como exemplos tem-se a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ).

Vários estudos [1,6] mostram que aprofundar do conhecimento das cerâmicas traz resultados muito benéficos para a indústria aeronáutica em termos de melhoria da fiabilidade mecânica e estrutural, redução de peso e por consequência redução de custos (combustível) e garantia de qualidade (confiabilidade) de muitos os componentes de uma aeronave.

Na subsecções seguintes descrevem-se algumas das cerâmicas avançadas com maior interesse para aplicações em revestimentos, particularmente em componentes aeronáuticos, sujeitos a elevados gradientes térmicos e forças elevadas.

### 2.1.1 Carboneto de silício, SiC

O carboneto de silício tem interesse devido à sua elevada rigidez (módulo de elasticidade muito elevado) e dureza elevada. É utilizado em aplicações como no trabalho de outros materiais (ferramentas, lixas, discos de corte) e na aeronáutica é usado nos discos de travões em aeronaves, revestimentos mecânicos (desgaste) por causa de sua elevada resistência química.

**TABELA 2:** SUMÁRIO DE PROPRIEDADES PARA SiC (ADAPTADO DE [7]).

Propriedades	
Carboneto de silício	$T_f = 2730 \text{ K}$
	$K = 75 - 90 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	$E = 410 - 440 \text{ GPa}$
	$\alpha = 4,1 - 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	$\nu = 0,35 - 0,37$

### 2.1.2 Nitreto de silício, $\text{Si}_3\text{Ni}_4$

O nitreto de silício tem a melhor combinação de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de qualquer cerâmica técnica avançada. A sua elevada tenacidade à fratura e resistência mecânica fazem deste material uma boa escolha para aplicações em componentes de alta temperatura e sujeitos a desgaste como peças de motores e rolamentos.

**TABELA 3:** SUMÁRIO DE PROPRIEDADES PARA  $\text{Si}_3\text{Ni}_4$  ([ADAPTADO DE [7]).

Propriedades	
Nitreto de silício	$T_f = 2661 - 2769 \text{ K}$
	$K = 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	$E = 310 \text{ GPa}$
	$\alpha = 1,4 - 3,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	$\nu = 0,23 - 0,28$

### 2.1.2 Alumina, $Al_2O_3$

A alumina é usada em aplicações estruturais por ter ótimas propriedades térmicas, químicas e mecânicas [8]. As principais características da alumina é a elevada resistência mecânica, boa resistência à corrosão, elevada condutividade térmica e elevada dureza [2]. A alumina é usada como isolante térmico em escoamentos com velocidades elevadas, onde é necessário o suporte de forças muito elevadas e simultaneamente elevada temperatura. Na tabela 4 apresenta-se um resumo de propriedades da alumina.

**TABELA 4:** SUMÁRIO DE PROPRIEDADES PARA  $Al_2O_3$  (ADAPTADO DE [6]).

	Propriedades
Alumina	$T_f = 2323$ K
	$K = 5.8$ W $m^{-1}$ K $^{-1}$
	$E = 430$ GPa
	$\alpha = 9.6 \times 10^{-6}$ K $^{-1}$
	$\nu = 0.261$

### 2.1.3 Zirconia, $ZrO_2$

A zirconia é uma das cerâmicas técnicas mais comuns na engenharia. A sua aplicação vai desde dos revestimentos refratários em sistemas de alta temperatura como fornos industriais de processamento de metais, biocerâmicas para substitutos de biológicos duros (dente e osso) e revestimentos de substratos metálicos em sistemas de elevado desempenho em aeronaves, como TBC's (*Thermal Barrier coatings*), EBC's (*Environmental barrier coatings*).

A  $ZrO_2$  apresenta 3 formas polimórficas principais derivadas da instabilidade de fases que sofre a diferentes temperaturas de sinterização e pressões: zirconia monoclinica (m- $ZrO_2$ ), zirconia tetragonal (t- $ZrO_2$ ) e zirconia cúbica (c- $ZrO_2$ ). No entanto, apresenta limitações, como a instabilidade da fase tetragonal, que à pressão ambiente, ocorre na gama de temperaturas 1170°C-2370°C. Para uma temperatura de sinterização abaixo de 1170°C, ocorre uma transição da fase tetragonal para a fase monoclinica, sendo esta, acompanhada de um aumento considerável de volume e presença de uma elevada tensão de corte, provocando rotura na cerâmica [9,10].

**TABELA 5:** SUMÁRIO DE PROPRIEDADES PARA  $Al_2O_3$  (ADAPTADO DE [6]).

	Propriedades
Zirconia	$T_f = 2973$ K
	$K = 2.17$ W $m^{-1}$ K $^{-1}$
	$E = 210$ GPa
	$\alpha = 15.3 \times 10^{-6}$ K $^{-1}$
	$\nu = 0.25$

O destaque da sua utilização, apesar da sua elevada densidade ( $\sim 6 \text{ g/cm}^3$ ) vai para a sua elevada resistência à fratura, resistência ao desgaste em alta temperatura, elevada dureza e principalmente compatibilidade dimensional com ligas metálicas aeronáuticas (ligas de titânio e de níquel) em termos de módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica. Na tabela 5 faz-se os sumários das suas propriedades mais relevantes.

### 2.1.4 Zirconato de cálcio, $\text{CaZrO}_3$

O zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) é um material cerâmico de alta temperatura muito promissor para a metalurgia de metais de elevada agressividade como as ligas de titânio [11].

Excelente resistência à corrosão, principalmente em ambiente alcalino, resistência mecânica modesta ( $\sim 170 \text{ MPa}$  em compressão diametral) e dureza relativamente baixa ( $13 \text{ GPa}$ ) quando comparado com a alumina ( $19 \text{ GPa}$ ) e zirconia cúbica ( $21 \text{ GPa}$ ) [12,13]. Acresce a sua compatibilidade com as ligas aeronáuticas, em particular com as ligas de níquel (muitas vezes usadas como substratos), onde o seu coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  e módulo de elasticidade  $E$  são similares

Os sistemas à base de  $\text{CaZrO}_3$ , são bons candidatos para materiais cerâmicos de alta temperatura. As suas aplicações vão desde a monitorização de oxigénio em fundição, devido à sua alta temperatura de fusão ( $2365 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o pequeno coeficiente de expansão térmica ( $10,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), durabilidade química extremamente alta, elevada resistência e excelente resistência à corrosão contra óxidos alcalinos e escórias [14-16].

Além disso, esta cerâmica tem características ideais para filtros mecânicos, revestimentos e aplicações elétricas, como condensadores ou ressonadores dielétricos para aplicações de micro-ondas, devido às suas boas propriedades dielétricas (constante dielétrica  $\sim 30$ ), fator de qualidade ( $Q = 1 / \tan \delta$ ) de  $\sim 3000$  a  $\sim 5,6 \text{ GHz}$  e um coeficiente de temperatura de frequência ressonante ( $\tau_f$ ) de  $-26,5 \text{ ppm / }^\circ\text{C}$  [17].

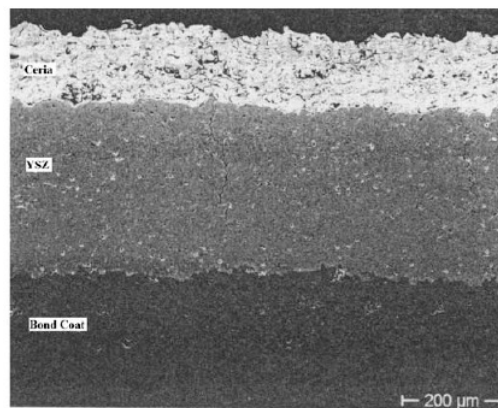
**TABELA 6:** SUMÁRIO DE PROPRIEDADES PARA  $\text{CAZRO}_3$  (ADAPTADO DE [12, 59, 63]).

Propriedades	
Zirconato de cálcio	$T_f = 2365 \text{ K}$
	$K = 0,04 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	$E = 228 \text{ GPa}$
	$\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
	$\nu = 0.25$
	$H = 13 \text{ GPa}$

## 2.2. Compósitos de matriz cerâmica, CMC

Os revestimentos cerâmicos são revestimentos óxido refratários aplicados em superfícies metálicas nas zonas de mais elevada temperatura das turbinas do motor permitindo uma melhor performance desses compartimentos [18].

A eficiência das turbinas de gás usadas no sistema propulsivo de aeronaves está diretamente relacionada com a temperatura do gás. De forma a melhorar a razão “empuxo-peso” (*thrust-to-weight ratio*) e a durabilidade das aeronaves, o melhoramento de revestimentos térmicos deve ser uma prioridade.



**FIGURA 1:** ILUSTRAÇÃO DUM REVESTIMENTO CERÂMICO DE PROTEÇÃO A UM SUBSTRATO METÁLICO [6].

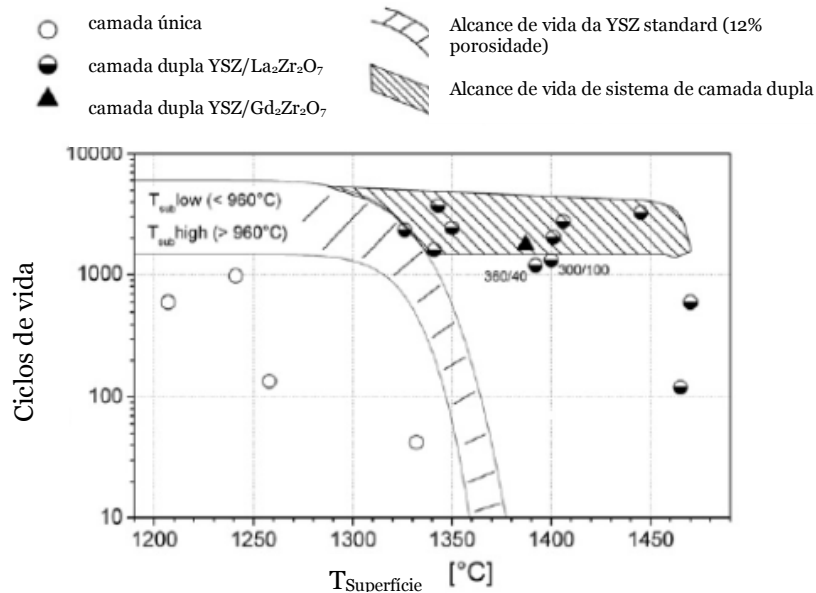
O desenvolvimento e a inovação tecnológica de materiais eficientes para componentes sujeitos a altas temperaturas são fundamentais. Estes componentes incluem o combustor, pás do estator (*stationary guide vanes*) e pás da rôtor (*rotating blades*), entre outras.

Os revestimentos térmicos são multifuncionais. Devem servir de isolante térmico para proteger as superligas (principalmente as ligas de níquel) dos componentes quentes das aeronaves, que devido às semelhanças no módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica ter para minimizar as diferenças geométricas (*strain compliance*) das superligas derivadas do aquecimento e arrefecimento. Além disso, devem refletir grande parte da radiação emitida pelos gases quentes, não permitindo que esta forma de calor chegue às superligas (substrato).

Ou seja, os revestimentos necessitam de ter baixa condutividade térmica; pouco peso; permanecer intactos enquanto sujeitos a grandes variações de tensões causadas por altas e baixas temperaturas, bem como choques térmicos; devem ser quimicamente compatíveis com as ligas de metal dos componentes a ser protegidos; devem operar em ambientes oxidantes com pressão de cerca de 10 atmosferas e velocidades máximas superiores a 1 Mach.

Para aplicações sujeitas a temperaturas acima dos 1300°C, os revestimentos térmicos com estruturas “pirocloro”  $A_2B_2O_7$  oferecem propriedades muito atrativas em comparação com a zircônia estabilizada com *Ytria* (YSZ) [19]. A principal razão é por ter uma condutividade térmica mais baixa e também por proporcionar mais estabilidade térmica, provavelmente relacionada com a posição dos cátions na célula cristalina do pirocloro. De todos os pirocloros, a

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  aparenta ser o mais promissor para aplicações em revestimentos térmicos devido as suas excelentes propriedades macroscópicas quando comparado com a YSZ. Este material apresenta uma elevada estabilidade térmica até aos  $2000^\circ\text{C}$ , baixa condutividade térmica ( $1.56 \text{ W/mK}$ ) e baixa taxa de sinterização. Uma desvantagem a ter em conta é o coeficiente de expansão ser relativamente baixo comparado com YSZ, o que leva a tensões térmicas mais acentuadas.



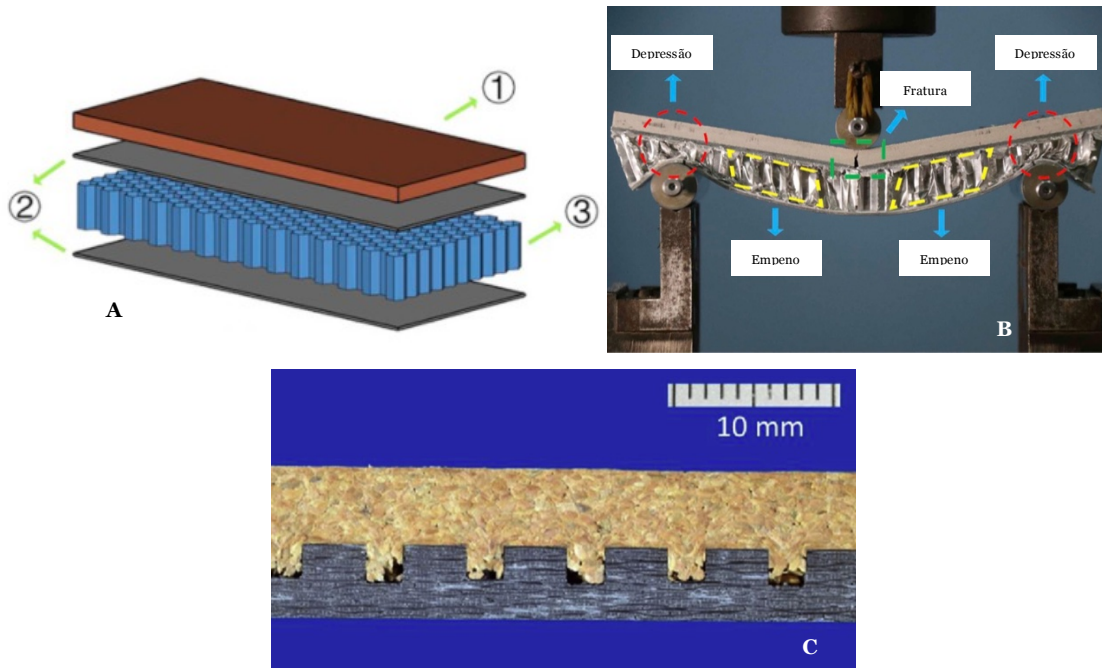
**FIGURA 2:** LIMITAÇÕES TÉRMICAS DAS CERÂMICAS USADAS EM BARREIRA TÉRMICA [19]

Na figura observa-se uma diminuição da resistência mecânica (ciclos de trabalho que levam à falha) em função da temperatura de serviço. Para revestimentos de zirconia YSZ, (a) verifica-se que acima de  $1300^\circ\text{C}$  há uma redução drástica de ciclos de vida do material. Os autores propõem materiais baseados em YSZ/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (b) e YSZ/ $\text{Ga}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (c) como solução para o aumento da temperatura de serviço de revestimentos de barreira térmica. No entanto, os lantanídeos (La, Ga, etc.) são materiais de difícil acesso o que condiciona a viabilidade económica da solução. Outras opções baseadas em cerâmicas mais comuns são também necessárias.

Nas últimas décadas, as estruturas leves sempre foram muito utilizadas em aplicações de alta performance como a aeronáutica e aeroespacial. Um método eficaz já posto em prática é conhecido como sanduíche usando placas cerâmicas conjugadas com outros materiais. A procura de novos materiais que possam oferecer melhores performances é uma prioridade [20]. No entanto, estas investigações de estruturas “sanduíche” ainda têm de ser melhoradas em vários aspetos como baixo peso, elevada rigidez e resistência à corrosão, resistência a altas temperaturas, etc. Com este propósito, alguns investigadores focaram-se na descoberta de materiais cerâmicos para aplicações de engenharia [21,22]. Desta forma, os revestimentos cerâmicos possuem ótimas qualidades mecânicas que os metais não conseguem acompanhar, principalmente a resistência ao calor e à corrosão [20].

Ao contrário das sanduíches convencionais, a diferença principal destas cerâmicas é a presença de uma placa (com espessura de alguns milímetros) na face exterior da sanduíche, isto

é, a sanduíche vai desde a face da telha cerâmica até ao substrato metálico. Pelo meio fica a estrutura em ninho de abelha geralmente em alumínio, como se pode observar na Fig. 3.



**FIGURA 3:** A) CONSTITUIÇÃO DA SANDUICHE: 1- PLACA CERÂMICA, 2- ADESIVOS, 3- ESTRUTURA EM NINHO DE ABELHA (TIPICAMENTE EM LIGA METÁLICA LEVE); B) ILUSTRAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DA SANDUICHE COM A APLICAÇÃO DE TENSÃO DE FLEXÃO EM 3 PONTOS; C) ILUSTRAÇÃO DE UMA POSSÍVEL LIGAÇÃO MECÂNICA ENTRE A PLACA CERÂMICA E UM SUBSTRATO MACIO (DÚCTIL) COMO A CORTIÇA [20, 33].

Existem mais exemplos de estruturas sanduíche para além das cerâmicas. Uma das mais eficazes é conhecida como “sanduíche ninho de abelha”. Estas apresentam boas propriedades como elevada relação rigidez/peso [23-26], elevada capacidade de absorver energia [27-29], elevada resistência térmica [30,31].

Outro exemplo são as “sanduíches” em cortiça. A cortiça apresenta ótimas propriedades para aplicações aeronáuticas e aeroespaciais como a facilidade de adaptação a designs específicos, elevado razão força/peso, boa performance a elevadas temperaturas e boa tolerância a danos [32]. É um material natural que apresenta ótimas propriedades mecânicas como elasticidade não linear, elevada compressibilidade sem fraturar e capacidade de recuperação dimensional invulgar. Comparado com outras, as “sanduíches” em cortiça têm maior capacidade de absorver energia e assim maior resistência ao choque [33].

## 2.3 Técnicas de fabrico

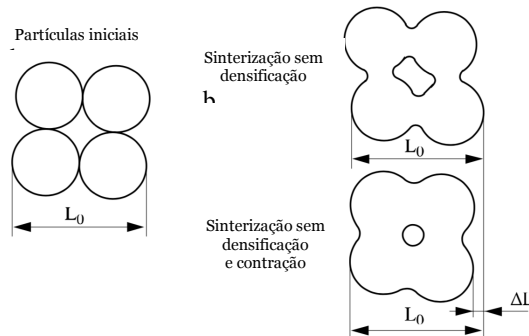
Ao contrário das cerâmicas tradicionais em que há um ingrediente (feldspato) com a função de ligante, para a consolidação das cerâmicas avançadas é necessário recorrer à



sinterização. A sinterização consiste na difusão atômica e coalescência de grãos entre os diferentes ingredientes do material.

Sinterização é fundamental no processamento de cerâmicos pois permite a consolidação sobre o efeito de temperatura enquanto organiza a microestrutura da mistura como o tamanho, forma, natureza, taxa de porosidade, etc. Contudo, a microestrutura determina em grande medida as performances do material. Basicamente, é a consolidação entre sistemas aglomerados de partículas (material granular não coeso) com as partículas do pó inicial “soldando-se” entre si para criar um material sólido mecanicamente coeso, quimicamente ligado e geralmente policristalino [34].

A sinterização inclui 4 fenômenos que ocorrem simultaneamente e que costumam competir entre si. São eles: consolidação, desenvolvimento de “necks” (pescoços) que soldam as partículas umas às outras; densificação, redução da porosidade; crescimento de grão, engrossamento das partículas e dos grãos; reações físico-químicas, que ocorre nos pós e depois no material em consolidação [34].



**FIGURA 4:** ILUSTRAÇÃO DE UM PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE QUARTO PARTÍCULAS. DE UMA FORMA GERAL, OCORRE UM PROCESSO DE DENSIFICAÇÃO DEVIDO À REDUÇÃO DE POROSIDADE E CONSEQUENTE CONTRAÇÃO,  $L_{FINAL} = L_0 - \Delta L$ . TAMBÉM SE DESENVOLVEM MECANISMOS DE COALESCÊNCIA DE GRÃOS NAS TRÊS DIMENSÕES FORMANDO-SE, MUITAS VEZES, POROS FECHADOS.

Existem várias técnicas de fabrico de revestimentos cerâmicos cada uma com as suas vantagens que são explicadas de seguida.

A técnica utilizada neste processo foi o *Dry forming* (conformação a seco). Existem dois métodos principais envolvidos nesta técnica que são a UDP (prensagem uniaxial) e o CIP (pressão isostática a frio). Uma das maiores vantagens desta técnica é que não requer secagem, o que elimina problemas de contração como risco de fissuras [35]. Quando comparado com a uniaxial die pressing, a CIP mostra ser superior em termos de complexidade da sua configuração, enquanto que em termos de precisão é inferior quando comparado com a metalurgia do pó, PIM (*powder injection molding*). A UDP é um método de baixa tecnologia (*low tech*) e de fabrico simples. É utilizada principalmente para criar protótipos simples e para fabrico em massa de configurações simples. É um dos processos de fabrico de componentes cerâmicos mais abrangentes. É habitualmente conduzido a uma baixa ou moderada pressão, já que quanto maior

a pressão mais problemas podem surgir. Basicamente, a UDP envolve pós cerâmicos secos e a adição de pequenas quantidades de ligantes orgânicos e líquidos.

A CIP é usada onde existe uma necessidade de geometria complexa ou componentes cerâmicos extremamente grandes, onde a moldagem por injeção não é prática, além das capacidades de configuração da UDP e da necessidade de produção em grandes volumes. CIP tem um empacotamento de partículas uniforme e capacidade de configuração superior em comparação com a UDP. Envolve a colocação de pós cerâmicos num molde que é geralmente feito de um elastômero como silicone poliuretano, latex, nitrilo ou neopreno. Em muitos casos, o molde é trabalhado. Embora noutros, os pós cerâmicos sejam inseridos num saco elastômero selado [35].

Há outras técnicas utilizadas no fabrico de cerâmicos avançados como *Slip Casting*, *Tape Casting*, *Freeze Casting*, entre outras. O *Slip casting* tem a vantagem de produzir uma grande variedade de geometrias complexas, baixo consumo de materiais, baixo custo, produção de lamelas (?) bastante homogênea. O *Tape Casting* tem a vantagem de ter boa precisão dimensional, produção contínua, elevado grau de automação com equipamentos simples e baixo custo de produção para uma boa eficiência. O *Freeze Casting* tem a vantagem de ser um processo simples, flexível e barato e de elevada resistência mecânica [35].

Na sinterização por estado sólido está associada ao potencial termodinâmico que opera como força motriz durante a sinterização e promove a redução de energia na energia entre as superfícies de contacto. Esta redução de energia ocorre devido aos mecanismos de transporte de matéria (difusão atômica) e estimula a diminuição da área superficial derivado da coalescência das partículas, causando grãos de maiores tamanho e criação de fronteiras ou contorno de grão bem definidas. Assim, promove-se a eliminação de interfaces sólido - vapor, promovendo a densificação da microestrutura.

## 2.4. Os modelos de empacotamento

O processamento de pós cerâmicos, com o objetivo de reduzir a porosidade e maximizar a densificação do produto final, levou ao desenvolvimento, no final dos anos 20 e início dos anos 30 do século XX, dos princípios fundamentais do empacotamento de partículas. A abordagem deste tema por Furnas, *Andreasen*, *Westman*, entre outros, mostrou claramente a influência da distribuição de tamanhos de partículas, não só nas propriedades finais de materiais cerâmicos consolidados, como porosidade, densidade e principalmente resistência mecânica, mas também nas características desses sistemas particulados, como viscosidade, permeabilidade e velocidade de secagem [36-47].

Tanto nas abordagens teóricas como experimentais é usual a utilização de diagramas que exprimem o volume diferencial ou cumulativo em função do tamanho das partículas. Estes diagramas são bastante úteis pois permitem o acesso a um conjunto de informações sobre as distribuições granulométricas. As curvas cumulativas, expressas vulgarmente pela notação CPFT “percentagem cumulativa de partículas menores (ou maiores) que”, mostram para todos os tamanhos da distribuição, a percentagem de partículas inferiores ou superiores a esse tamanho

(volume de passados) e a correspondente fração de cada um dos tamanhos na distribuição global [41-43].

O modelo de empacotamento mais simples inicia-se com uma única classe de mono tamanhos de esferas (partículas); depois adiciona-se uma nova classe de mono tamanhos que se ajusta à dimensão dos interstícios iniciais; em seguida junta-se uma terceira classe de mono tamanhos que se ajusta à maior dimensão dos interstícios da distribuição binária; continua-se a adicionar novas esferas de mono tamanho até ao tamanho intersticial mais ínfimo, permitindo que a porosidade seja também ínfima ou até nula. Esta é a base do modelo de empacotamento de partículas, proposto por Furnas [36, 37], segundo o qual a eficiência de empacotamento máxima de uma distribuição de partículas em três classes de tamanhos, grossos, médios e finos, depende das eficiências de empacotamento das partículas de cada classe.

A extrapolação desta relação para a mistura de uma infinidade de classes discretas de tamanhos, traduzirá a eficiência de empacotamento de uma distribuição contínua, que passa a ser descrita pela equação (1). Quando há uma distribuição de “N” classes de tamanhos de partículas e para que exista uma maximização do empacotamento deve-se, idealmente, garantir razões de tamanhos de 100:1, para eliminar o volume de vazios extra devido ao efeito de parede. Na prática procura-se trabalhar com razões de tamanhos entre 20:1 e 10:1 [43, 44].

Modelo de *Furnas*:

$$CPFT = \frac{R^{\log D_1 - R^{\log D_s}}}{R^{\log D_L - R^{\log D_s}}} \times 100 \quad (1)$$

onde:

CPFT = *Cumulative Percentage Finer than D*;

$D_1$  = tamanho da partícula atual (mm);

$D_L$  = tamanho da partícula maior (mm);

$D_s$  = tamanho da partícula menor (mm);

R = razão de volumes entre dois intervalos de tamanhos adjacentes.

A distribuição de intervalos discretos (mono tamanhos) de *Furnas*, tal como está descrita, é economicamente inviável e a natureza demonstra que não é realista, pois partículas das mais variadas formas e tamanhos permitem a formação de sistemas de elevada densidade. As distribuições discretas originaram misturas de fracos desempenhos, enquanto as distribuições contínuas promovem boa trabalhabilidade, baixo teor de solvente, reduzida retração e elevada resistência mecânica [42].

*Andreasen* abordou o problema do empacotamento de partículas de forma diferente. A sua visão procura construir um modelo baseado em condições de semelhança relativamente ao empacotamento perfeito (comportamento fractal) e deve por isso ser traduzida por uma lei de potência, equação (2), que descreve o comportamento da natureza. Assim, para se obter um empacotamento quase ideal, o módulo de distribuição, “q”, deve estar compreendido entre um terço e um meio [41-43]. Como é usual a representação gráfica destes modelos em escala logarítmica, ao representar “log CPFT” em função de “log (D)”, obtém-se uma reta de inclinação

“q”. Assim torna-se evidente que quando o expoente “q” aumenta, o teor de partículas grossas aumenta, enquanto que se o expoente diminuir o teor de partículas finas aumenta [49].

Modelo de *Andreasen*:

$$CPFT = \left(\frac{D_1}{D_L}\right)^q \times 100 \quad (2)$$

onde:

CPFT = *Cumulative Percentage Finer than D*;

$D_1$  = tamanho da partícula atual (mm);

$D_L$  = tamanho da partícula maior (mm);

q = módulo de distribuição.

No final do século XX, anos 80 e 90, *Funk* e *Dinger* [43] introduziram um tamanho mínimo para a menor partícula da distribuição na equação original de *Andreasen*. Esta nova abordagem, conhecida como equação modificada de *Andreasen*, ou modelo de *Alfred*, descrita pela equação (3), permite demonstrar por simulação numérica que o expoente “q” que corresponde à otimização da distribuição granulométrica para o empacotamento máximo é q = 0,37.

Modelo de *Alfred*:

$$CPFT = \frac{D_1^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \times 100 \quad (3)$$

onde:

CPFT = *Cumulative Percentage Finer than D*;

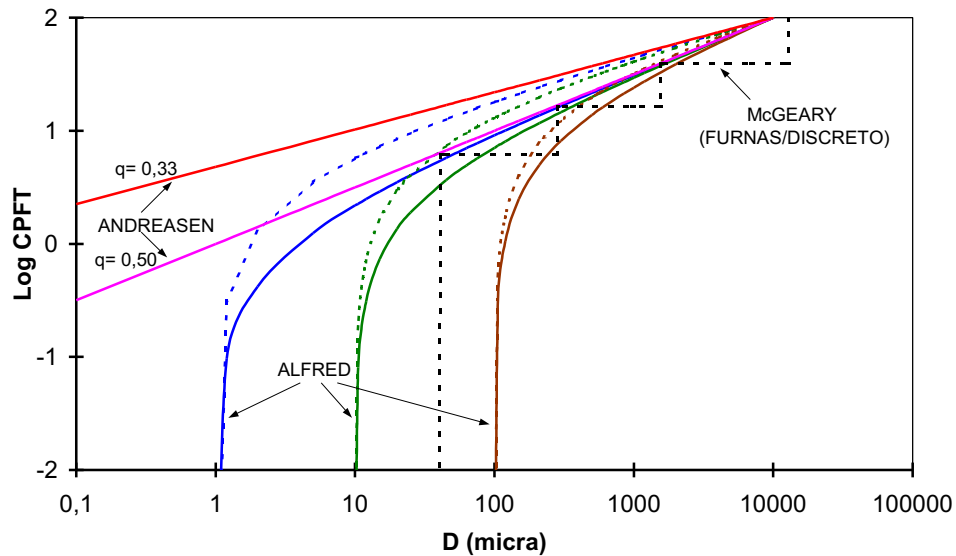
$D_1$  = tamanho da partícula atual (mm);

$D_L$  = tamanho da partícula maior (mm);

$D_s$  = tamanho da partícula menor (mm);

q = módulo de distribuição.

As equações dos modelos contínuos de *Andreasen* e de *Alfred* traduzem-se num histograma linear, representadas na figura 5, desde que se defina uma classe geométrica de tamanhos apropriada. No modelo de *Alfred* as faixas de tamanhos mais finas, por vezes ditas de resíduos, compreendidas em uma ou duas classes de tamanhos (em número de mesh) desviam-se da linearidade.



**FIGURA 5:** REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS MODELOS DE EMPACOTAMENTO DE ANDREASEN, ALFRED E FURNAS [41].

Estas pequenas faixas não lineares das distribuições (“caudas”), surgem quando se tem ausência de um intervalo de tamanhos, o início ou o fim de uma distribuição. Se o objetivo é obter distribuições muito estreitas, é normal parecer que a porção linear desapareceu e as duas “caudas” juntas podem sugerir o formato de uma distribuição normal. Mas, se o objetivo é conseguir uma distribuição granulométrica extensa (larga) deve-se usar a equação de Alfred e ter muita atenção no acerto da região linear central do histograma [48].

Revestimentos cerâmicos, enquanto composições de partículas cerâmicas, podem obter-se através de pré-misturas de pós com um solvente. Esta mistura forma uma pasta uniforme que depois é seca e prensada, formando uma densa combinação de pós cerâmicos. O solvente adicionado, numa primeira etapa preenche os vazios entre as partículas sólidas. Uma das hipóteses e a mais eficaz de forma o teor de porosidade é a aplicação do modelo de Andreason com um módulo de distribuição de partículas, q, perto de 0,37. Apesar dessa eficácia, o máximo empacotamento traduz-se em fluidez mínima [12].

Assim, o módulo de distribuição de partículas (q) ideal é no intervalo dos 0,21 - 0,22, que corresponde a uma redução da interferência das partículas maiores impedindo que estas formem um esqueleto que dificulte a fluidez das partículas cerâmicas. Em vez disso, as partículas finas formam um meio para o movimento das cerâmicas promovendo a fluidez (auto escoamento).



## Capítulo 3

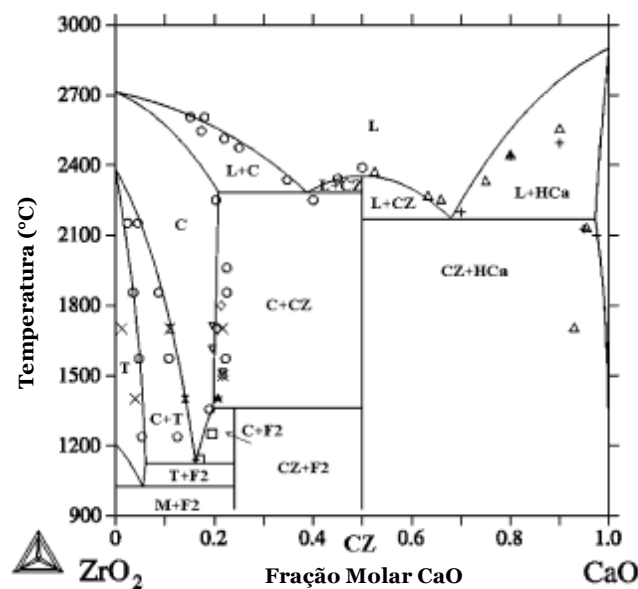
Neste capítulo faz-se a descrição dos materiais usados e das tarefas experimentais relacionados com o fabrico dos materiais e da sua caracterização de acordo com metodologias normalizadas internacionalmente.

### 3. Trabalho Experimental

#### 3.1 Seleção das matérias-primas

Para a realização do trabalho experimental optou-se pelo uso de uma matriz de partículas finas de  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ . Esta matriz já foi caracterizada em outros trabalhos mostrando-se com elevado potencial termomecânico [12,13].

Compósitos cerâmicos multifásicos à base de matérias-primas cerâmicas de zirconato de cálcio (CZ) na composição estequiométrica de  $\text{CaZrO}_3$  e óxido de magnésio (MgO) são objetos de crescente interesse em aplicações estruturais, graças à combinação das propriedades inerentes aos constituintes e seus compósitos [50,51]. No diagrama de fase da Figura 6 identifica-se a composição estequiométrica do zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ , CZ). Para teores superiores de CaO forma-se composições sem interesse prático estrutural, enquanto para teores superiores de  $\text{ZrO}_2$  forma-se a fase cristalina cúbica de zirconato de cálcio.

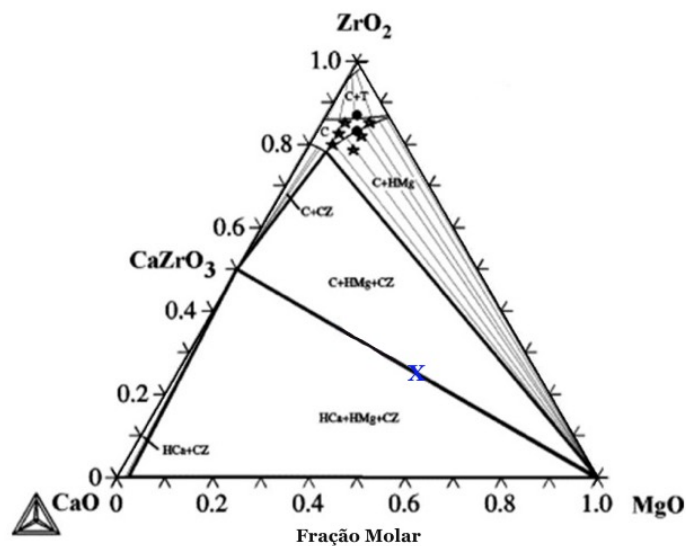


**FIGURA 6:** DIAGRAMA DE FASES BINÁRIO  $\text{ZrO}_2\text{-CAO}$  [50]. A COMPOSIÇÃO  $\text{CAZrO}_3$  (CZ) CORRESPONDE À MISTURA EQUIMOLAR DE  $\text{ZrO}_2$  E  $\text{CAO}$ , OBTENDO-SE POR FUSÃO CONGRUENTE DESDE O LÍQUIDO ATÉ À TEMPERATURA AMBIENTE.

Os sistemas à base do composto estequiométrico cerâmico  $\text{CaZrO}_3$  são bons candidatos para materiais cerâmicos de alta temperatura, com amplas aplicações, como a monitorização de oxigénio em fundição, devido à sua alta temperatura de fusão ( $2365\text{ }^\circ\text{C}$ ), pequeno coeficiente de expansão térmica ( $10,4 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ), durabilidade química extremamente alta, elevada resistência e excelente resistência à corrosão contra óxidos alcalinos e escórias [50-52].

O  $\text{MgO}$  é valorizado como material de alta temperatura, em particular refratários, uma vez que os refratários são materiais projetados para suportar condições severas de serviço, em particular a combinação de esforços mecânicos com temperatura elevada. Muitas vezes é impregnado com carbono (grafite, piche, etc.) para melhorar as propriedades de resistência à corrosão em ambientes com escórias básicas. O  $\text{MgO}$  é fisicamente e quimicamente estável em altas temperaturas, apresentando alto ponto de fusão ( $2827\text{ }^\circ\text{C}$ ), alta condutividade térmica ( $30\text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), baixa condutividade elétrica e pequena expansão térmica ( $9 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) [53-56]. Além disso, no sistema binário  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO}$ , a temperatura mínima para formação de líquido é  $2060\text{ }^\circ\text{C}$ , corresponde ao ponto eutético [50,51].

No diagrama de fases ternário da figura 7 representa-se com um “X” a composição molar de  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$  que vai servir de base para este trabalho.



**FIGURA 7:** DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO  $\text{ZrO}_2\text{-CAO-MGO}$  [13]. A TEMPERATURA MÍNIMA PARA FORMAÇÃO DE LÍQUIDO NESTE SISTEMA CORRESPONDE AO PONTO EUTÉTICO DE  $2060\text{ }^\circ\text{C}$ .

A composição de base proposta para este estudo foi baseada nos resultados promissores publicados em trabalhos anteriores [12,57-59]. Nestes trabalhos, foi utilizada uma composição semelhante de matérias-primas naturais (dolomita) e o composto estequiométrico de  $\text{CaZrO}_3$  foi proposto como uma alternativa viável aos componentes e sistemas que trabalham em condições de serviço severas. A sua fusão congruente garante estabilidade termodinâmica, inércia química, baixa condutividade térmica e expansão térmica semelhante aos substratos metálicos usuais.



Além disso, as propriedades mecânicas deste composto podem ser melhoradas por solução sólida para obter um compósito cerâmico multifásico  $\text{CaZrO}_3\text{-MgO-X}$  [50,60]. Devido à sua alta temperatura de fusão, alta resistência, excelente resistência à corrosão, principalmente contra óxidos alcalinos terrosos e escórias básicas, este composto cerâmico foi proposto para aplicações mecânicas estruturais em massa de alta responsabilidade, como refratários e fundição de metais. No entanto, devido à sua expansão térmica próxima das ligas de níquel e baixa condutividade térmica, outras aplicações avançadas podem ser propostas, como sistema de proteção térmica (TPS) ou revestimento de barreira térmica (TBC).

Para o fabrico de um protótipo que permitam o aumento do tamanho de partículas, importante para o aumento de escala do sistema cerâmico de proteção térmica, e consequente fabrico de amostras para a caracterização optou-se pelo uso de alumina tabular T60.

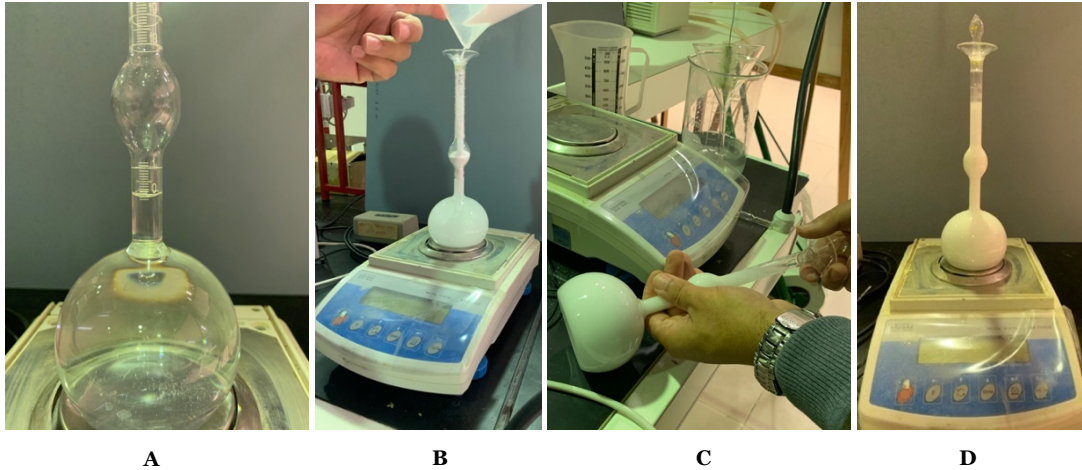
**TABELA 7: PROPRIEDADES DA ALUMINA TABULAR T60 ([61]).**

		Valores típicos
Composição química	$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,5
	$\text{Na}_2\text{O}$	<0,4
	$\text{SiO}_2$	<0,09
	Fe magnético	<0,02
Propriedades	Absorção de água (%)	<1,5
	Porosidade aparente (%)	<5
	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	>3,5

### 3.2 Caracterização das matérias-primas

Como matérias-primas iniciais foi utilizado zirconato de Cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ , CZ) comercial (*Alfa Aesar*, EUA) e óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ , M), de elevada pureza (wt.%: 99.2 e 99, para CZ e M, respetivamente). Como reforço usou-se partículas de alumina T60 (*Almatis*, Espanha) nas frações de tamanhos de -500 mesh, -230 mesh, -200+230 mesh e -140+200 mesh.

Iniciou-se o processo de medição de densidades das amostras começando por introduzir água destilada num densímetro de *Châtellier* até à medida de volume zero (Fig. 8, A), de seguida adicionou-se os pós da composição que se está a analisar de forma cautelosa até chegar aos valores de medida na escala superior da coluna do densímetro de *Châtellier* e regista-se o valor da massa (Fig 8, B). De seguida, roda-se o densímetro em torno de si mesmo para remover as bolhas de ar (Fig. 8, C). Finalmente, mede-se o volume ocupado pelos pós da mistura (Fig. 8, D). Dividindo a massa da mistura pelo volume, obtém-se o valor da densidade em  $\text{g/cm}^3$ .



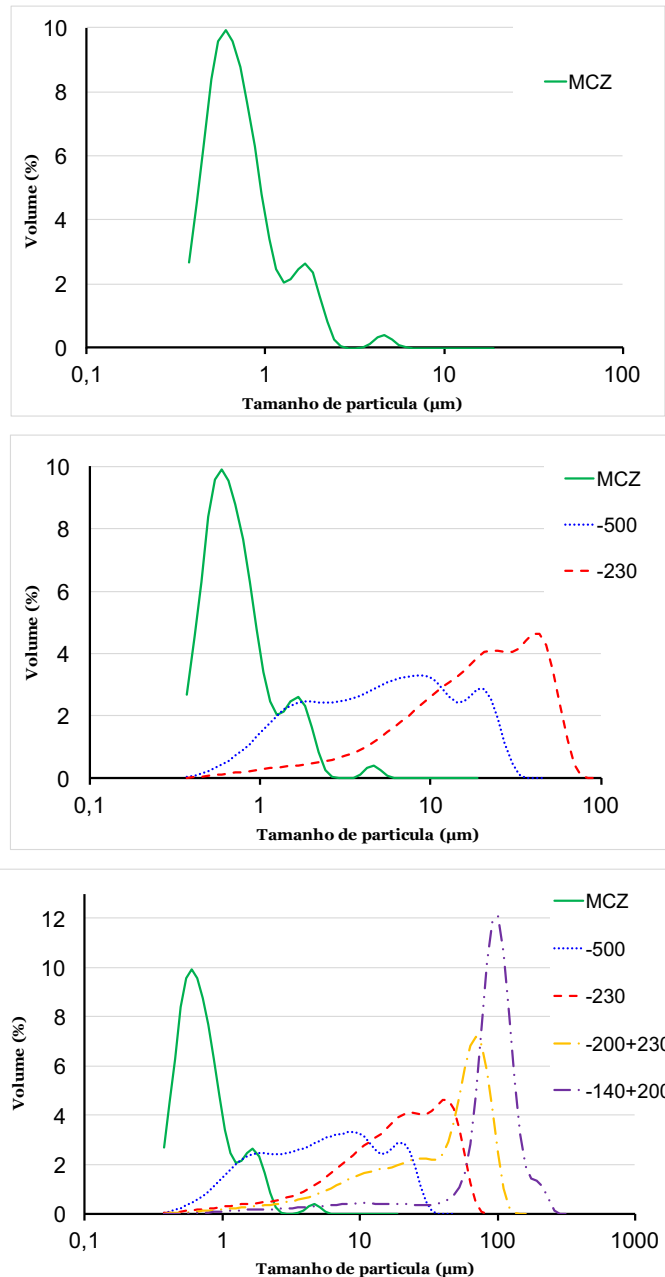
**FIGURA 8:** A - DENSÍMETRO DE CHATELLIER COM ÁGUA DESTILADA ATÉ À MEDIDA ZERO; B - ADIÇÃO DE PÓ CERÂMICO; C – RODAGEM DO DENSÍMETRO PARA EVITAR FORMAÇÃO DE BOLHAS DE AR; D – MEDIÇÃO DE VOLUME DA MISTURA.

O controlo do tamanho das partículas das matérias-primas foi feito usando o método do laser de difração no equipamento de análise granulométrica (*Beckman Coulter, LS200*, EUA). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 9.

Na figura 9 a) observa-se que a distribuição granulométrica da matriz de partículas finas de  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$  (MCZ) tem um tamanho mais frequente de  $\sim 0,6 \mu\text{m}$  e 90% das suas partículas tem um tamanho inferior a  $1,7 \mu\text{m}$ .

O aumento de escala para promover o aumento da capacidade de suporte estrutural, com a conseqüente diminuição da contração durante a sinterização foi realizada com a adição de partículas de maior tamanho. Os constituintes do compósito 2 têm, além da classe de tamanhos de finos MCZ as classes de alumina designadas por *-500 mesh* e *-230 mesh*. Assim a análise das 3 classes permite observar que o tamanho máximo de partícula é de  $\sim 76 \mu\text{m}$ .

Os ingredientes da composição do material 3 têm, além da classe de tamanhos de finos MCZ e das classes de alumina designadas por *-500 mesh* e *-230 mesh*, também as classes de *-200+230 mesh* e *-140+200 mesh*. Assim a análise destas 5 classes permite observar que o tamanho máximo de partícula é de  $\sim 280 \mu\text{m}$ .

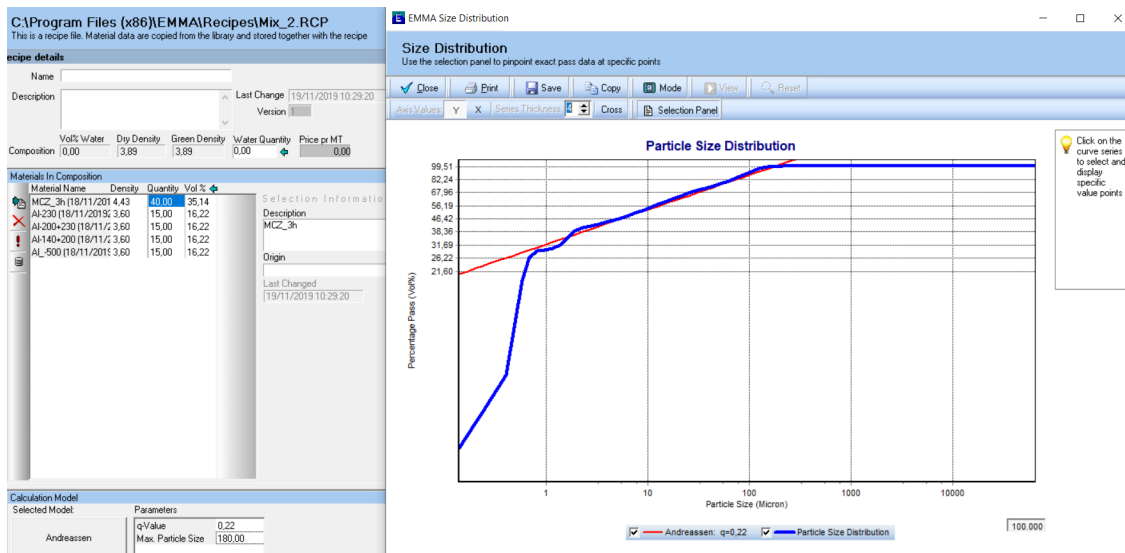


**FIGURA 9:** CURVAS DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DAS CLASSES DE MATÉRIAS PRIMAS USADAS. MCZ E CLASSES DE ALUMINA TABULAR -230 MESH, -500 MESH, -200+230 MESH, -140+200 MESH.

### 3.3 Modelação das misturas

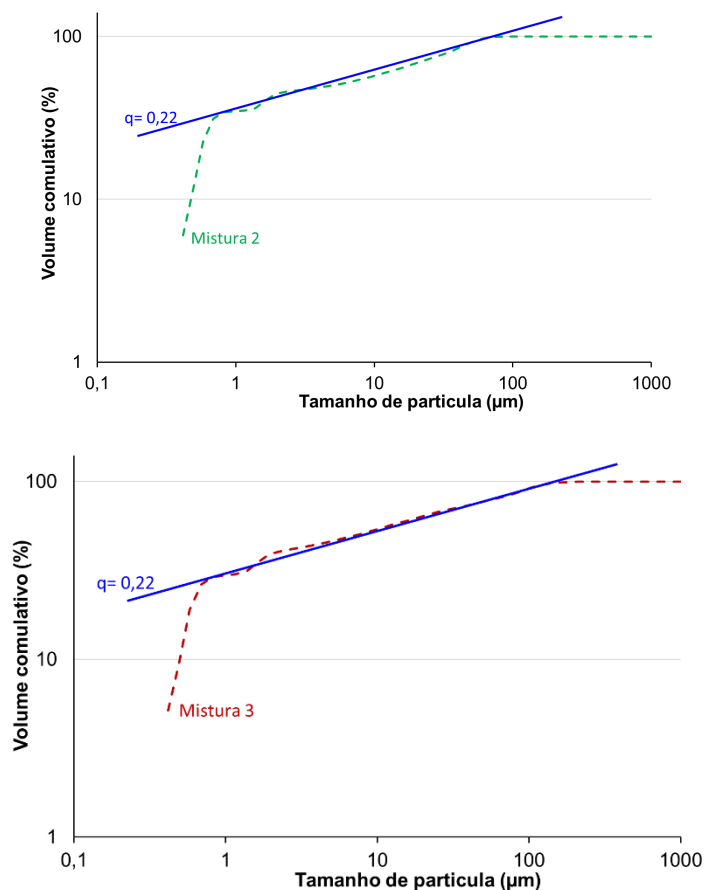
Para a concretização da modelação da composição das duas misturas constituídas pela matriz de partículas finas e pelas classes de agregados (partículas grossas ou de maior tamanho) introduziu-se as propriedades de cada uma das matérias primas, curva de distribuição de tamanho e densidade de partículas.

Para a otimização da composição, usou-se o modelo de *Andreasen* impondo um índice  $q$  de 0,22, correspondente a mistura auto escoante. Para a otimização usou-se o *software EMMA* ([www.elkem.com](http://www.elkem.com)). As classes de tamanhos foram quantificadas no analisador de partículas *Coulter LS200*. A otimização é realizada passo a passo aumentando ou reduzindo o valor de cada classe de matéria-prima por forma a ajustar a curva da distribuição granulométrica da mistura experimental global à reta do modelo de *Andreasen* (ver figura 10).



**FIGURA 10:** VISUALIZAÇÃO DO SOFTWARE *EMMA*. DO LADO ESQUERDO OBSERVA-SE A LISTA DE MATÉRIAS PRIMAS E A SUA RESPECTIVA FRAÇÃO. DO LADO DIREITO, ILUSTRA-SE O PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO GRÁFICA ENTRE A RETA TEÓRICA DO MODELO (RETA VERMELHA) E A COMPOSIÇÃO DA MISTURA DE TRABALHO (CURVA AZUL).

Com os dados obtidos no software *EMMA*, exportou-se para o Excel e representou-se as distribuições de tamanhos das duas composições de zirconato de Cálcio, Óxido de Magnésio e Alumina (MCZ-A). Analisando a figura 11, observa-se um bom ajuste entre as duas misturas (2,3) e o modelo teórico de *Andreasen* para  $q=0,22$ .



**FIGURA 11:** REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS DUAS COMPOSIÇÕES DE ZIRCONATO DE CÁLCIO, ÓXIDO DE MAGNÉSIO E ALUMINA (MCZ-A). A, MISTURA 2 – MATRIZ MAIS DUAS CLASSES DE ALUMINA; B, MISTURA 3 - MATRIZ MAIS QUATRO CLASSES DE ALUMINA.

Nas tabelas 8,9 e 10, enunciam-se os resultados obtidos através da otimização para a composição das três misturas. Apresentam-se as frações mássicas e as correspondentes frações volúmicas.

**TABELA 8:** COMPOSIÇÃO DA MISTURA 1, MCZ.

Compósito 1	Fração Mássica (%)	Fração Volúmica (%)
Óxido de Magnésio	18,35	22,5
Zirconato de Cálcio	81,65	77,5

**TABELA 9:** COMPOSIÇÃO DA MISTURA 2, [MCz+(-500)+(-230)].

Compósito 2	Quantidade (g)	Material	Fração	Fração
			Mássica (%)	Volúmica (%)
MCz	47	MgO	8,625	10,1
		CaZrO <sub>3</sub>	38,375	34,6
-500	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,0	55,3
-230	33			

**TABELA 10:** COMPOSIÇÃO DA MISTURA 3: [MCz+(-230)+(-500)+(-200+230)+(-140+200)].

Compósito 3	Quantidade (g)	Material	Fração	Fração
			Mássica (%)	Volúmica (%)
MCz	40	MgO	7,34	8,5
		CaZrO <sub>3</sub>	32,66	29,3
-230	15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,0	62,2
-500	15			
-200+230	14			
-140+200	16			

### 3.4 Fabrico dos materiais

Depois de medidas, as proporções correspondentes dos pós cerâmicos de CaZrO<sub>3</sub> e MgO foram colocadas num vaso de zirconia (250 ml) onde foi adicionado etanol 96% como agente de via húmida e bolas de zirconia estabilizada (Y-TZP, ZrO<sub>2</sub> 94.8 wt% and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.2 wt%, *Hightech-ceram Dr. Steinmann*, Alemanha) de 2 mm de diâmetro, de forma a homogeneizar a mistura. De seguida, a mistura foi moída num moinho de alta energia (*Fritsch, Pulverisette 6*, Alemanha) (Fig.12) em períodos de 30 minutos durante 3h, a 450 rpm.

Depois de moída, a mistura passou ao processo de secagem a 40°C durante 24 horas numa estufa (*Carbolite, NR200-F*, Reino Unido) para ser peneirada num agitador (*Retsch, AS200*, Alemanha) (Fig. 13), usando peneiras de 63 µm (mistura 1) e 212 µm (misturas 2 e 3). O agitador faz com que haja choques entre as bolas de zirconia e as “partículas” da mistura de forma a desfazê-las e passarem a pó de forma a homogeneizar a mistura.

O controlo do tamanho das partículas depois da moagem e do peneiramento foi feito usando o método do lazer de difração (*Beckman Coulter, LS200*, EUA).



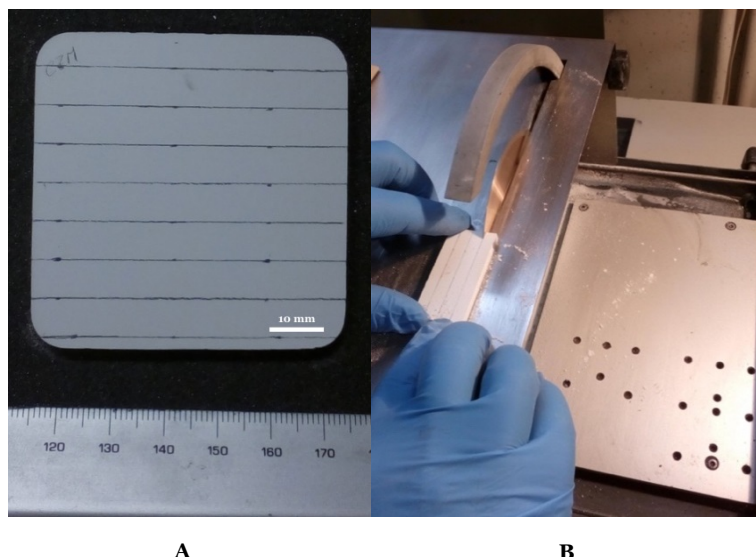
**FIGURA 12:** MOINHO DE ALTA ENERGIA *FRITSCH, PULVERISETTE 6*, ALEMANHA.

De seguida, foi inserido o pó da mistura numa matriz em aço (ferramenta de alta resistência), termicamente tratado e lubrificado, que foi prensado a 50 MPa (*Instron 8800*, EUA). Obteve-se uma placa quadrada de cada mistura, 60mm x 60mm e com uma massa aproximada de 45g. Na compressão, a carga foi aplicada com uma taxa de 5 mm/min, mantendo-se no final por 10 segundos.



**FIGURA 13:** AGITADOR *RETSCH, AS200*, ALEMANHA.

As 3 placas foram sujeitas a uma pré-queima a 1000°C num forno elétrico (*Termolab*, MLR, Portugal) usando uma razão de aquecimento de 5 °C/min da temperatura ambiente até à temperatura máxima de 1000°C) e patamar de 120 minutos, seguido de um arrefecimento à taxa de 5°C/min de 1000 °C até à temperatura ambiente. Nestas condições, as placas foram cortadas com um disco de corte diamantado (*Isomet*, 125mmx0,3mm) em 7 barras como se pode observar na Figura 14.



**FIGURA 14:** A - PLACA CERÂMICA (MISTURA 1) APÓS PRÉ-QUEIMA. B - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE CORTE DAS BARRAS CERÂMICAS.

De seguida, as barras foram sinterizadas no forno elétrico referido anteriormente (*Thermolab*, MLR, Portugal) usando as mesmas razões de aquecimento e arrefecimento, mas a temperatura de sinterização foi de 1500 °C durante duas horas. As barras obtidas têm as dimensões aproximadas de 45mmx5mmx5mm (6 de cada) e de 45mmx10mmx5mm (uma de cada).

Para a realização de ensaios mecânicos como a determinação da dureza ou da resistência à flexão, é fundamental que os defeitos e irregularidades da superfície causados pelo disco de corte sejam minimizados. Desta forma as barras foram sujeitas a uma sequência de polimento bastante rigorosa. Utilizou-se uma polideira (*Struers, D&P-V*) (Fig. 15), com lixas de 400 micras, 1000 micras e 2400 micras. Uso de água como agente húmido, velocidade de rotação de 600 rpm. O processo utilizado nesta preparação foi o polimento na horizontal em diferentes fases, seguindo a norma C1161-02c.

Numa primeira fase, utilizou-se uma lixa de 400 micras. Esta medida permitiu eliminar os desníveis e as fissuras mais acentuadas. O polimento foi feito em todas as faces durante 15 minutos e nas faces superior e inferior (que são as mais importantes para o teste de flexão em 3 pontos), durante mais 10 minutos.

Numa segunda fase, utilizou-se uma lixa intermédia de 1000 micras. Assim foi possível obter uma superfície praticamente uniforme, eliminando qualquer microfissura ainda presente nas placas. O polimento foi feito em todas as faces durante 15 minutos e nas faces superior e inferior (que são as mais importantes para o teste de flexão em 3 pontos), durante mais 10 minutos.





**FIGURA 15:** POLIDEIRA *STRUERS D&P-V*.

Numa última fase utilizou-se uma lixa leve de 2400 micras. Desta forma, conseguiu-se “puxar o lustre” de cada superfície para ficarem completamente lisas e não permitirem que qualquer tipo de imperfeição tenha influência na resistência das barras cerâmicas.

Através deste processo conseguimos obter melhores resultados na medição da força e tensão suportáveis por cada barra. A preparação das superfícies das barras cerâmicas é um fator crucial para a obtenção dos melhores resultados possíveis. Se as faces possuírem algum tipo de microfissura, que muitas vezes não são visíveis ao olho humano, estas podem ser um fator preponderante nos valores de resistência à tensão.

### **3.5 Técnicas de caracterização**

#### **Ensaio de Porosidade**

A densidade e a porosidade aparente foram medidas segundo a norma ASTM C-20 usando água desionizada e uma balança analítica (*Oertling VA/WA Series*, Reino Unido).

Primeiro, foi medida a massa a seco de cada barra cerâmica após serem secas a cerca de 100°C de temperatura durante 24 horas. De seguida, mediu-se a massa saturada. Foram colocadas as barras cerâmicas submersas em água durante 24 horas, depois foram secas com papel para remover as gotas de água de forma a não influenciar a massa medida. Por fim, foi medida a massa suspensa. As barras cerâmicas são colocadas em suspenso num fio pendurado na balança e completamente submersas num copo cheio de água, Fig. 16. Para cada composição, os resultados são a média de dez medições (10 barras sinterizadas) e os erros considerados são os desvios padrão.

A densidade teórica de  $\text{CaZrO}_3$ ,  $d = 4.619 \text{ g/cm}^3$  (cartão teórico XRD #035-0790) e de  $\text{MgO}$ ,  $d = 3.57 \text{ g/cm}^3$  (cartão teórico XRD #071-1176) foram usadas para calcular as densidades teóricas e as densidades relativas dos materiais.



**FIGURA 16:** MEDIÇÃO DE MASSA EM SUSPENSO.

A porosidade aparente, absorção de água, gravidade específica aparente e a densidade aparente são propriedades fundamentais nas cerâmicas. Estas propriedades são especificamente avaliadas e comparadas como fator de qualidade na escolha de materiais para diferentes aplicações em várias indústrias, incluindo a aeronáutica.

Porosidade aparente, P (%):

$$P = \left[ \frac{(W-D)}{V} \right] \times 100 \quad (4)$$

onde V (cm<sup>3</sup>) é o volume expresso por:

$$V = W - S \quad (5)$$

Sendo a densidade aparente, d (g/cm<sup>3</sup>):

$$d = \frac{D}{V} \quad (6)$$

onde as três massas (W, D e S) determinadas experimentalmente se definem como:

W = massa saturada (g);

D = massa a seco (g);

S = massa suspensa (g).

Densidade Teórica,  $d_t$  (g/cm<sup>3</sup>):

$$d_t = V_{MgO} \times d_{MgO} + V_{Cz} \times d_{Cz} + V_A \times d_A \quad (7)$$

onde:

$V_{MgO}$  = Volume de MgO (cm<sup>3</sup>);

$d_{MgO}$  = densidade MgO, (g/cm<sup>3</sup>);

$V_{CZ}$  = Volume de CZ (cm<sup>3</sup>);

$d_{CZ}$  = densidade de CZ (g/cm<sup>3</sup>);

$V_A$  = Volume da Alumina (cm<sup>3</sup>);

$d_A$  = densidade da Alumina (g/cm<sup>3</sup>).

Densidade Relativa,  $d_r$ (%):

$$d_r = \frac{d_{experimental}}{d_{teórica}} \times 100 \quad (8)$$

### Ensaio de contração linear

Este método permite determinar as alterações geométricas das barras durante o processo de sinterização. Usa-se como referência as dimensões da matriz de compactação e analisa-se o comprimento final das barras após a sinterização. O comprimento é usado como medida por ser a dimensão de maior valor. O cálculo da contração ou retração linear,  $\Delta L$  (%) é, de acordo com a norma ASTM C179, obtida através da equação (9):

$$\Delta L = \frac{L_{sint} - L_V}{L_m} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

$\Delta L$  = contração linear (%);

$L_{sint}$  = comprimento da barra após a sinterização (mm);

$L_V$  = comprimento da barra a verde (após prensagem) (mm).

### Ensaio de Módulo de Elasticidade

Este método permite determinar as propriedades elásticas dinâmicas de materiais cerâmicos a temperatura ambiente e seguiu as indicações da norma C 1259-01. Os materiais cerâmicos possuem frequências mecânicas ressonantes que são determinadas pelo módulo elástico, massa e geometria de cada amostra. O módulo de elasticidade (*Young*) é determinado usando uma frequência ressonante no modo de vibração flexural e o módulo de corte (*Shear*) é determinando através de vibrações ressonantes torsionais. Estes dois módulos podem ser utilizados para calcular a constante de *Poisson*.

Neste processo foi utilizado o equipamento *GrindoSonic MK7*, Fig. 17, onde depois de inserir as medidas de cada barra (largura, comprimento, espessura, massa e a constante de

*Poisson*. Obtém-se os valores do módulo de elasticidade e módulo de corte através de um impacto com um martelo de excitação cerâmica na barra. O impacto é medido com a colocação de um microfone “*Piezo probe*” a 22,4% do comprimento total da barra. O resultado final considerado para cada barra é o resultado de 10 tentativas do procedimento explicado acima.



**FIGURA 17:** ILUSTRAÇÃO DO ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO USANDO O EQUIPAMENTO *GRINDOSONIC MK7*.

O módulo de elasticidade,  $E$  (GPa) é determinado pela equação (10):

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

onde:

- $E$ = módulo de elasticidade (Pa);
- $m$ = massa da barra (g);
- $b$ = largura da barra (mm);
- $L$ = comprimento da barra (mm);
- $t$ = espessura da barra (mm);
- $f_f$ = frequência à flexão ressonante (Hz);
- $T_1$ = fator de correção.

Também o módulo de corte,  $G$  (GPa), pode ser determinado pela equação (11):

$$G = \frac{4Lmf_t^2}{bt} [B/(1 + A)] \quad (11)$$

onde:

- $G$ = módulo de corte (Pa);
- $f_t$ = frequência ressonante à torsão (Hz);
- $A$ = Fator de correção empírico dependente da largura e espessura da amostra;
- $B$ = Relação polinomial entre a largura e a espessura dada pela equação (11);
- $b$ = largura da amostra (mm);
- $m$ = massa da amostra (mm);
- $t$ = espessura da amostra (mm).

Neste caso o fator B é determinado pela equação (12):

$$B = \left[ \frac{\frac{b}{t} + \frac{t}{b}}{4\left(\frac{t}{b}\right) - 2.52\left(\frac{t}{b}\right)^2 + 0.21\left(\frac{t}{b}\right)^3} \right] \quad (12)$$

Durante os ensaios foi considerado para todos os materiais o mesmo coeficiente de *Poisson*, igual a 0,25. No entanto, o valor do coeficiente de *Poisson* pode também ser calculado através da equação (13):

$$\nu = \left( \frac{E}{2G} \right) - 1 \quad (13)$$

O cálculo do módulo de elasticidade pode ser estimado através de diferentes modelos analíticos. Os modelos analíticos mais comuns são a aplicação da equação de *Voigt* (modelo paralelo), que permite obter o limite superior do módulo de elasticidade, isto é, obtém-se uma estimativa por excesso; E a equação de *Reuss* (modelo perpendicular) que permite obter o limite inferior para o módulo de elasticidade.

Assim, a equação (14) permite determinar a aproximação de *Voigt*.

$$E_t = V_A \times E_A + V_M \times E_M + V_{CZ} \times E_{CZ} \quad (14)$$

E a equação (15) permite determinar a aproximação de *Reuss*:

$$\frac{1}{E_t} = \frac{V_A}{E_A} + \frac{V_M}{E_M} + \frac{V_{CZ}}{E_{CZ}} \quad (15)$$

Onde para ambas estas equações:

$V_A$  = Fração volúmica da alumina;

$E_A$  = Módulo de elasticidade da alumina (GPa);

$V_M$  = Fração volúmica de MgO;

$E_M$  = Módulo de elasticidade de MgO (GPa);

$V_{CZ}$  = Fração volúmica de CZ;

$E_{CZ}$  = Módulo de elasticidade de CZ (GPa).

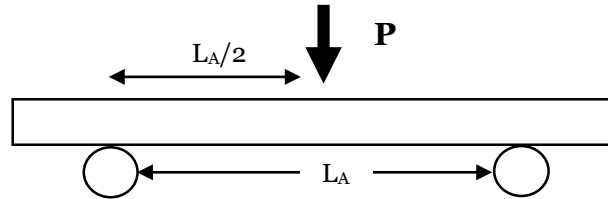
Nos casos em que se considera a fase do aluminato de magnésio o procedimento é similar considerando a sua respetiva fração volúmica.

### **Ensaio de Flexão de 3 pontos**

Este método permite determinar a força de flexão de materiais cerâmicos a temperatura ambiente através da flexão em 3 pontos e foi seguida a norma C-1161. A medição da

força de flexão é influenciada por vários parâmetros como a velocidade de aplicação da força, ambiente e a preparação das superfícies das amostras através do polimento como já foi explicada.

Utilizou-se o equipamento *Shimadzu* AGX ligada a um computador que nos permitiu fazer a recolha dos resultados. A barra é colocada de forma a ter dois apoios nas extremidades e a força a ser aplicada no centro da barra (Figura 18 e 19). Aplicou-se uma tensão inicial de cerca de ~2 N, uma distância entre apoios de 40mm e velocidade de ensaio (velocidade do travessão) constante de 0,5 mm/min que corresponde a uma velocidade de deformação (*strain rate*) de 0,5625 mm/seg.



**FIGURA 18:** ESQUEMA DO ENSAIO DE FLEXÃO EM 3 PONTOS ADAPTADO DA NORMA ASTM C1161.

Velocidade de deformação:

$$\varepsilon = \frac{6ts}{L_A^2} \quad (16)$$

onde:

$\varepsilon$  = velocidade de deformação (mm/seg);

$t$  = espessura da amostra (mm);

$s$  = velocidade de ensaio (mm/seg);

$L_A$  = distância entre apoios (mm).

Tensão de flexão em 3 pontos:

$$\sigma = \frac{3PL_A}{2Lt^2} \quad (17)$$

onde:

$\sigma$  = tensão (GPa);

$P$  = força aplicada (N);

$L_A$  = distância entre apoios (mm);

$L$  = comprimento da amostra (mm);

$t$  = espessura da amostra (mm).



**FIGURA 19:** VISTA GERAL DA MÁQUINA DE ENSAIO, *SHIMADZU AGX*. MESA DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS COM ILUSTRAÇÃO DE UM ENSAIO NUMA BARRA CERÂMICA.

### Ensaio de Dureza

Para a medição da dureza foram utilizadas as metades das barras resultantes do ensaio de flexão. As barras, de cada composição, foram embutidas em resina Epóxi (*Cold-setting embedding resin kit*, EUA) em forma de cilindro e as superfícies foram polidas com lixa diferentes, 1000 e 2400 micras e panos MD na polideira automática (*Struers, RotoPol-21*, USA). Neste teste também é muito importante que a superfície da solução de resina onde estão as faces das barras esteja muito bem polida.

As marcas de dureza foram determinadas nas superfícies polidas seguindo a norma ASTM C-1327. As medições foram feitas com um equipamento (*Mitutoyo AVK-C2*, Japão) aplicando uma força de 50 N (newton) durante 15 segundos (Figura 20). A tenacidade à fratura pode ser calculada através da por *Anstis* [62]. O valor do módulo de elasticidade (ou de *Young*). Os resultados tidos em conta foram a média de 15 medições válidas e os erros são os desvios standard.

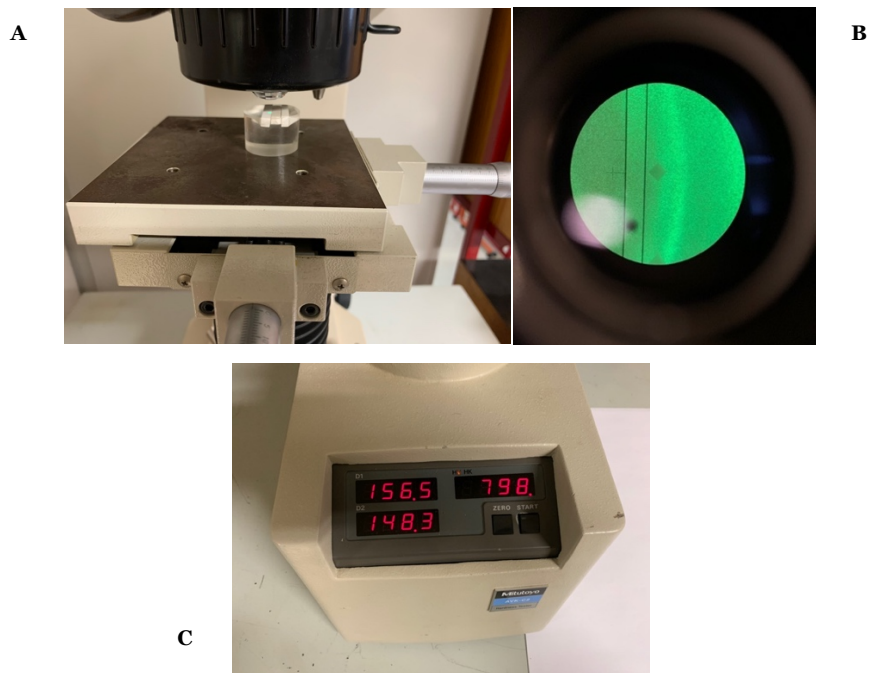
O cálculo da dureza em [GPa] é determinada pela seguinte equação:

$$HV = 0,0018544(P_1/d_1^2) \quad (18)$$

onde:

$P_1$ = força (N);

$d_1$ = comprimento médio das duas diagonais (mm).



**FIGURA 20:** A – VISTA GERAL DO MICRODURÓMETRO; B – MARCA DE IDENTIFICAÇÃO OBSERVADA NO MICROSCÓPIO; C – VALORES DAS DIMENSÕES DAS DIAGONAIS DA MARCA.

### Caracterização da microestrutura

Usando 3 metades das barras resultantes do ensaio de flexão para cada um dos materiais fez-se a sua moagem num pó fino para serem usados em análises de difração de raios X (XRD). Na análise de XRD foi usado radiação Cuka ( $\text{DMAX III / C}$ , *Rigaku*, Japão). Os dados foram realizados entre 5 e 100 ° ( $2\theta$ ) com a geometria horizontal Bragg – Brentano ( $\theta/2\theta$ ) (modo de reflexão plana). O tubo de raios X operou a 40 kV a 30 mA. Para a comparação dos difratogramas obtidos usou-se os cartões teóricos: #035-0790, para zirconato de cálcio ( $\text{CaZrO}_3$ ), #071-1176, para magnésia (MgO), #46-1212 para a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e #77-1193, para a espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

As superfícies polidas usadas para os ensaios de dureza foram posteriormente sujeita a ataque térmico (1350 °C durante 30 minutos) para promover o realce da microestrutura. As superfícies foram posteriormente limpas através de ultrassons e revestidas com uma fina camada de ouro usando uma bomba turbo molecular de revestimento (*Quorum Technologies*, Q150T Plus, Reino Unido). As imagens das microestruturas foram obtidas no microscópio eletrônico de varrimento (SEM, *Hitachi S-3400N*, Japão) com uma diferença de potencial de 20 kV.

As superfícies de fratura das barras sujeitas ao ensaio de flexão em 3 pontos foram também observadas em microscópio eletrônico usando igual procedimento (revestimento com uma fina camada de ouro e condições do microscópio). Nesta análise teve-se em consideração a observação da face oposta à aplicação da força que corresponde à região em tração e conseqüentemente a origem da primeira fenda que levará à ruína da barra.



# Capítulo 4

Neste capítulo apresenta-se os resultados dos ensaios experimentais e faz-se a sua discussão tendo em vista a descrição e compreensão dos fenómenos observados e a sua comparação entre os diferentes materiais desenvolvidos e os resultados disponíveis na literatura.

## 4. Análise de resultados e discussão

### 4.1 Densidade e porosidade

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados obtidos experimentalmente para a densidade e porosidade aparentes. Usando as equações 7 e 8 também se determinou a densidade teórica e a densidade relativa para os três materiais.

TABELA 11: VALORES DE POROSIDADE E DENSIDADE

Material	Porosidade aparente P (%)	Densidade aparente d (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade teórica d <sub>t</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Relativa d <sub>r</sub> (%)
1	0,03±0,08	4,39±0,02	4,38	100
2	33,31±0,47	2,44±0,06	4,16	58,7
3	0,09±0,09	3,52±0,01	4,14	85,0

O compósito 1 (que é constituído apenas pela matriz fina MCZ) é um material denso com porosidade aparente quase zero e densidade igual à densidade teórica. O compósito 2 apresenta elevada porosidade (33%) e conseqüentemente uma densidade relativa baixa de ~59%. Neste caso observa-se a existência de porosidade aberta (33%) e porosidade fechada (~8%), isto é, a diferença entre a densidade aparente total (100 – 33 = 67%) e a densidade relativa (~59%). Para o compósito 3 observa-se uma porosidade aparente semelhante ao compósito 1, isto é, aproximadamente zero. No entanto, a densidade relativa está longe do máximo (85%). Desta forma, pode-se concluir que há porosidade fechada de ~15%.

### 4.2 Contração linear

Na tabela seguinte apresentam-se os resultados obtidos experimentalmente para a contração linear durante o processo de sinterização. Nesta análise usou-se como referência as dimensões das barras a “verde”, isto é logo após o processo e prensagem.

**TABELA 12:** CONTRAÇÃO LINEAR DOS COMPÓSITOS.

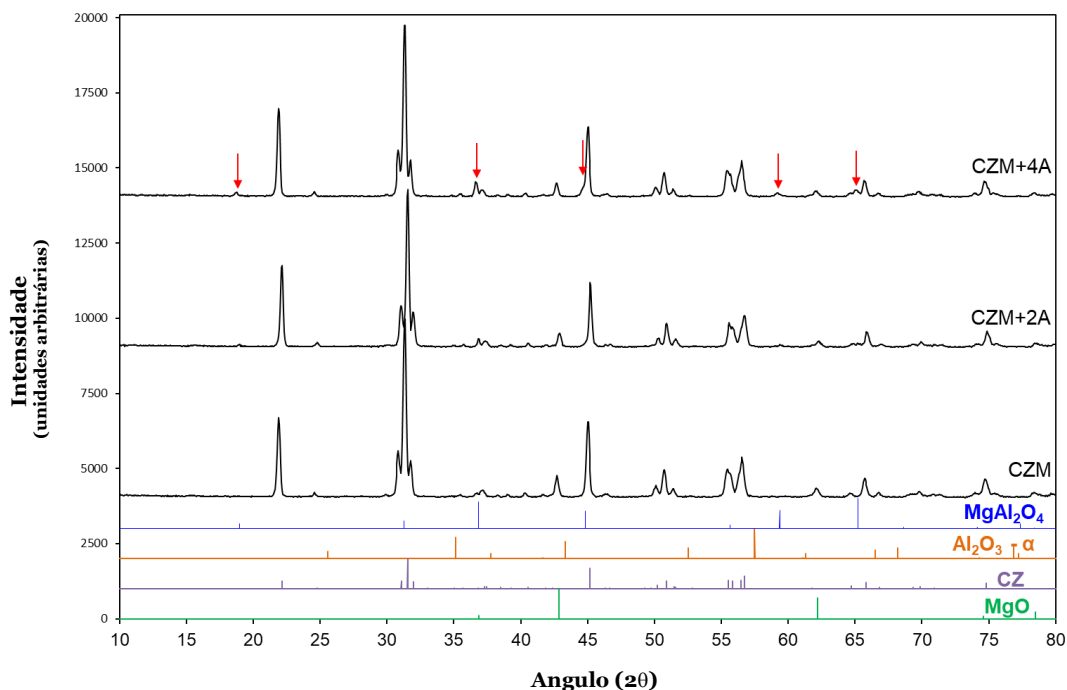
<b>Material</b>	<b>Contração linear (%)</b>
<b>1</b>	24,3 ± 0,3
<b>2</b>	15,7 ± 0,1
<b>3</b>	5,0 ± 0,1

Verifica-se que com o aumento da adição das partículas grossas a contração linear dos materiais se reduz gradualmente. No fabrico de placas de dimensões reais é importante que a contração linear seja reduzida. Um sistema constituído por partículas de dimensões muito reduzidas, como é o caso do material de referência sofre, durante o processo de sinterização em estado sólido, uma elevada densificação devido à elevada taxa de difusão atômica. O compósito 3 apresenta menor contração linear, ou alterações geométricas (~5%), durante o seu processamento, devido à maior distribuição de tamanhos das suas partículas constituintes.

### 4.3 Análise microestrutural

Na figura 20 representa-se o difractograma para os 3 materiais estudados: CZM, CZM-2A (Mistura 2) e CZM-4A (Mistura 3). Esta informação permite analisar quais as fases cristalinas que existem em cada um dos materiais. Para facilitar a análise comparativa qualitativa das fases cristalinas presentes em cada um dos materiais representa-se também os cartões teóricos (*JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) dos principais constituintes: Zirconato de cálcio (CZ), cartão #35-0790; Óxido de magnésio (MgO, também chamada por *periclase*), cartão #71-1176; Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , também chamada por *corundum*), cartão #46-1212; Espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), cartão #77-1193.

Da análise da figura 21 verifica-se que as fases cristalinas de zirconato de cálcio (CZ) está presente nos 3 materiais, nomeadamente para os principais picos refletidos nos ângulos ( $2\theta$ ) de 22,2°, 31,5°, 45,2°, 50,9°, 65,8° e 74,8°. Os dois principais picos referentes ao óxido de magnésio (MgO), nos ângulos ( $2\theta$ ) de 42,9° e 62,2° também são visíveis nas 3 análises de cada um dos materiais.



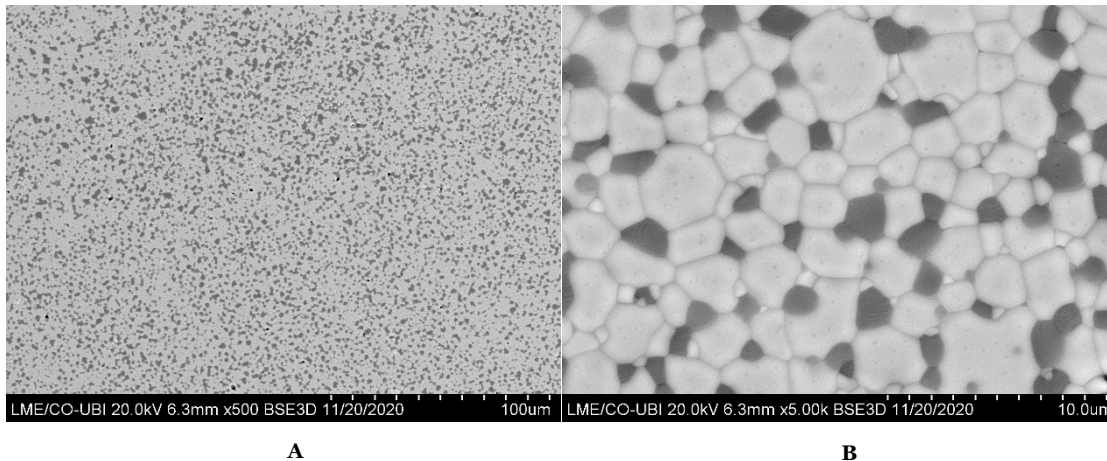
**FIGURA 21:** ANÁLISE DRX DOS TRÊS COMPÓSITOS.

Da análise dos difractogramas dos 2 materiais com óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ), CZM-2A (compósito 2) e observa-se na figura 20 que os principais picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , nos ângulos ( $2\theta$ ) de  $35,2^\circ$ ,  $43,3^\circ$ ,  $52,5^\circ$ ,  $59,4^\circ$ ,  $66,5^\circ$ ,  $68,2^\circ$  e  $76,9^\circ$  não são detetáveis. Para o material CZM-4A (compósito 3) parece que um pequeno pico no ângulo  $66,5^\circ$  está presente. Além disso, comparando os resultados do material CZM com os materiais CZM-2A e CZM-4A verifica-se que com o aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na mistura, os picos característicos de CZ mantêm-se, mas há uma redução gradual da intensidade dos picos de MgO.

Desta forma, verifica-se que, em particular no compósito 3 (CZM-4A) há novos picos que correspondem à fase cristalina da espinela de aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Estes picos estão identificados no compósito 3 (CZM-4A) com uma seta nos ângulos ( $2\theta$ ) de  $19^\circ$ ,  $36,8^\circ$ ,  $44,8^\circ$ ,  $59,4^\circ$  e  $65,2^\circ$ .

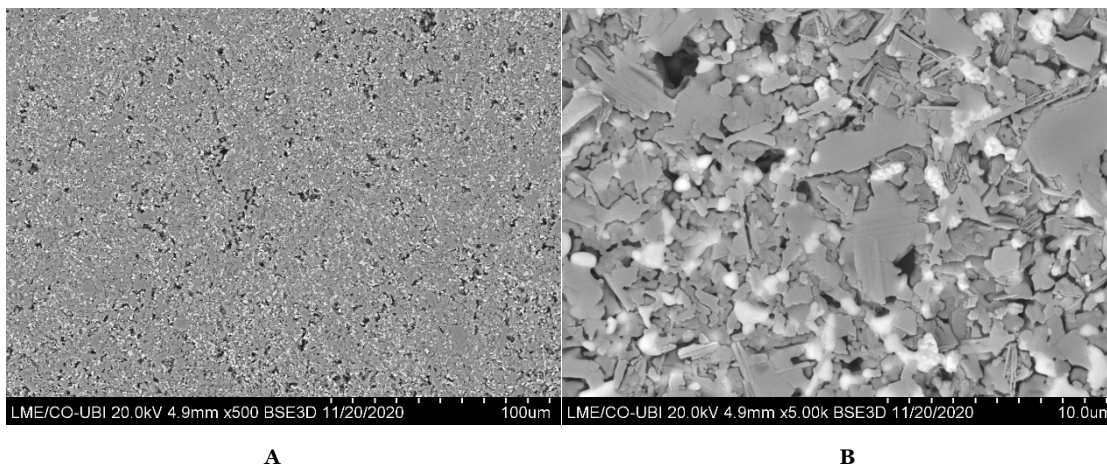
Da análise no microscópio eletrônico de varrimento (SEM) obteve-se as micrografias da figura 21, 22 e 23 corresponde à microestrutura típica dos materiais 1, 2 e 3, respetivamente. Usou-se uma imagem com baixa ampliação (x500) para se obter uma vista global do material e uma imagem com elevada ampliação (x 5000) para ser possível analisar em detalhe as diferentes microestruturas.

Da análise das imagens com baixa ampliação (figura 22 A), 23 A) e 24 A)), verifica-se que todos os materiais são homogêneos, com igual distribuição das fases de reforço e porosidade, o que demonstra a qualidade do processo de fabrico (mistura, moagem e sinterização).



**FIGURA 22:** MICROESTRUTURA TÍPICA DO MATERIAL 1 (CZM): A) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO REDUZIDA; B) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO ELEVADA 3.

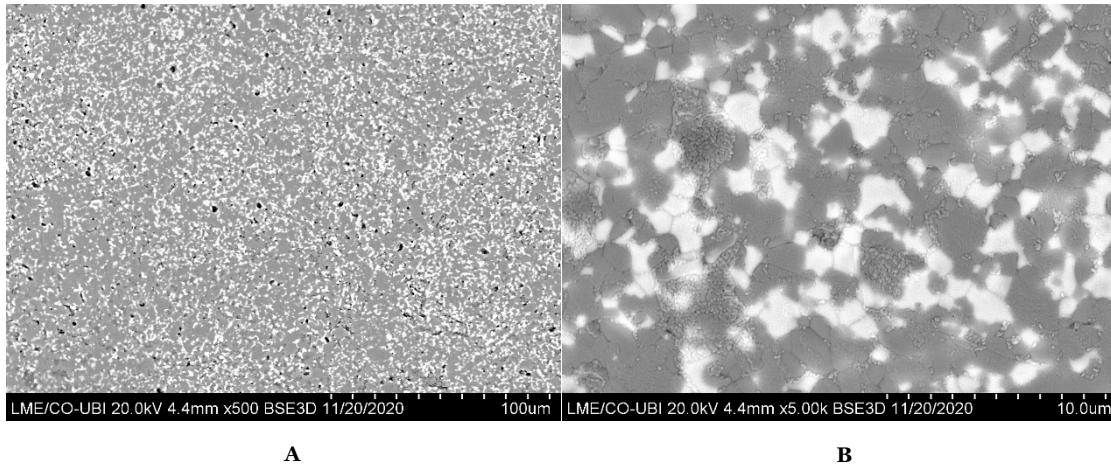
Na figura 22 B), observa-se os grãos cinzento claro de zirconato de cálcio (CZ) e os grãos escuros de MgO. Os grãos de CZ têm tamanho variável entre aproximadamente 1 e 4  $\mu\text{m}$  enquanto os grãos de MgO estão entre 1 e 2  $\mu\text{m}$ . O material 1 é totalmente denso pois não se observa porosidade aberta ou fechada o que está de acordo com os resultados da Tabela 11.



**FIGURA 23:** MICROESTRUTURA TÍPICA DO MATERIAL 2, [MCZ+(-500)+(-230)]: A) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO REDUZIDA; B) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO ELEVADA.

Da análise da figura 23, correspondente ao compósito 2, mesmo para ampliações baixas, observa-se a existência de porosidade aberta e de interligação entre os diferentes poros. Na imagem de maior ampliação observa-se grãos muito pequenos ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) brancos que não foram detetados no material 1. Ao que parece o zirconato de cálcio está a perder teor de MgO que estava dissolvido na sua rede cristalina e a ficar mais “puro”. Dada a elevada porosidade fica difícil observar as fronteiras de grão. No entanto, visualiza-se lamelas finas de cor cinzenta escura com diferentes orientações. Estas lamelas são típicas da fase cristalina da espinela de aluminato de

magnésio ( $MgAl_2O_4$ ) e estão de acordo com a análise de Difração de Raios-X. Não se observam grãos de MgO o que é justificado com a sua associação com a alumina, formando espinela de aluminato de magnésio e a aparente migração do zirconato de cálcio também para a espinela. Como resultado do polimento observam-se regiões onde os grãos de espinela sofreram abrasão devido à sua baixa rigidez e boa deformabilidade.



**FIGURA 24:** MICROESTRUTURA TÍPICA DO MATERIAL 3, [MCZ+(-230)+(-500)+(-200+230)+(-140+200)]: A) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO REDUZIDA; B) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO ELEVADA.

Da observação da microestrutura do compósito 3 (figura 24), com baixa ampliação visualiza-se poros distribuídos de forma homogênea, em que muitos dos poros estão rodeados de material denso. Comparando com a microestrutura do material 2 observa-se uma clara redução da porosidade. Tal facto é coerente com os dados de porosidade fechada da Tabela 11. Também nesta microestrutura representativa observam-se grãos brancos de dimensão um pouco superior aos do material 2. Também se justifica a presença destes grãos pela maior pureza da fase cristalina do CZ e migração do MgO para se associar com a  $Al_2O_3$  formando a nova fase da espinela, bem evidente para este compósito no difractograma da Fig. 21. Acresce que não se observam grãos isolados de MgO. Na fronteira de grão e em algumas zonas observam-se grãos aglomerados muito pequenos do que parece ser da fase de alumina ( $Al_2O_3$ ) e/ou de zirconato de cálcio ( $CaZrO_3$ ), mas tal facto carece de confirmação por análise química elementar.

## 4.4 Propriedades mecânicas

### Módulo de elasticidade

Na Tabela 13 apresentam-se os valores obtidos para o módulo de elasticidade dos 3 materiais obtidos por ressonância usando a equação (10). No cálculo dos modelos analíticos de *Voigt* e *Reuss*, usou-se os valores do módulo de elasticidade da Alumina ( $E_A = 430$  GPa [6]), zirconato de cálcio ( $E_{CZ} = 228$  GPa [12]), óxido de magnésio ( $E_M = 280$  GPa [12]), e do aluminato

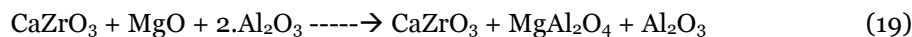
de magnésio,  $MgAl_2O_4$  ( $E_{MA} = 244,7$  GPa [64]). As frações volúmicas da composição de cada um dos compósitos indicadas nas tabelas 8, 9 e 10. Nos ensaios de determinação do módulo de elasticidade dinâmico (pelo método de vibração e/ou ressonância) considerou-se para todos os materiais um coeficiente de *Poisson*,  $\nu = 0,25$  e 10 leituras válidas.

**TABELA 13:** VALORES DE MÓDULO DE ELASTICIDADE

<b>Material</b>	<b><math>E_{exp}</math> (GPa)</b>	<b><math>E_{Voigt}</math> (GPa)</b>	<b><math>E_{Reuss}</math> (GPa)</b>
<b>1</b>	245,7 ± 3,1	239,7	237,9
<b>2</b>	152,8 ± 3,2	290,2	270,0
<b>3</b>	286,4 ± 15,2	297,4	275,7

Os valores obtidos para o compósito 1, o material de referência usado como matriz, com porosidade nula, estão um pouco superiores ao valor máximo estimado pela equação de Voigt. Tal pode dever-se ao valor usado demasiado elevado para o coeficiente de *Poisson*.

Nos compósitos 2 e 3, da análise do DRX e da microestrutura, fica claro que a fase do MgO reage com a alumina ( $Al_2O_3$ ) e forma-se aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ). Assim, a reação ocorre de acordo com a equação:



Desta forma obtém-se como frações volúmicas para o compósito 2:  $V_{CZ} = 34,6\%$ ,  $V_{MgAl_2O_4} = 37,8\%$  e  $V_{Al_2O_3} = 27,7\%$ .

Para o compósito 3 obtém-se as frações volúmicas para o compósito 3:  $V_{CZ} = 29,3\%$ ,  $V_{MgAl_2O_4} = 39,6\%$  e  $V_{Al_2O_3} = 31,1\%$ .

Aplicando a equação da aproximação de *Voigt* e a equação da aproximação de *Reuss* nestas condições obtém-se os valores também enunciados na tabela 12.

Os resultados obtidos no compósito 2 estão influenciados pela porosidade (porosidade aparente relativamente elevada). Sendo que a presença de porosidade na microestrutura numa cerâmica vai reduzir o módulo de elasticidade. São diversos os modelos desenvolvidos para estimar a influência da porosidade. Adotando a formulação proposta por Rice [65] através da equação (20):

$$E = E_0 \times e^{(-c \times P)} \quad (20)$$

onde:

E= módulo de elasticidade (GPa);

$E_0$ = módulo de elasticidade para porosidade zero (GPa);

P= Porosidade aparente;

c= constante relacionada com o comportamento elástico do material, sendo usual assumir valores inferiores a 3.

Assim, considerando um valor para  $b= 2$ , para o compósito 2 obtém-se os limites superior e inferior para o módulo de elasticidade:

$$E_{\text{Voigt}}= 290,2 \times e^{(-2 \times 0,33)} = 150,0 \text{ GPa};$$

$$E_{\text{Reuss}}= 270,0 \times e^{(-3 \times 0,33)} = 139,5 \text{ GPa}.$$

Assim, constata-se que o valor experimental obtido (152,8 GPa) tem uma boa aproximação com o intervalo de valores estimado.

O módulo de elasticidade obtido para o compósito 3 está dentro do intervalo de valores estimado pelas aproximações superior e inferior dadas pelas equações de *Voigt* e *Reuss*, respetivamente.

## Dureza

Na tabela 14 apresenta-se os resultados obtidos da dureza para os 3 compósitos. Para o material 1, matriz de finos constituída pela ponderação molar de  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$ , e porosidade zero, obteve-se uma dureza semelhante (7,8 GPa) à dureza obtida com a composição semelhante em outros trabalhos [13].

**TABELA 14:** VALORES DO ENSAIO DE DUREZA

<b>Material</b>	<b>H<sub>experimental</sub> (GPa)</b>
<b>1</b>	7,8 ± 0,1
<b>2</b>	1,4 ± 0,2
<b>3</b>	8,5 ± 0,1

O compósito 2 apresenta uma dureza muito reduzida (1,4 GPa), pouco condizente com o esperado para um material cerâmico. O resultado obtido justifica-se com a elevada porosidade que na realidade torna pouco credível o valor e até desaconselhável a realização do ensaio de dureza. A força de compressão realizada na superfície do material vai ter como suporte uma superfície porosa que vai deformar-se plasticamente, mas influenciada pela destruição das cavernas formadas pelos poros debaixo da área onde a força é aplicada.

O compósito 3 apresenta um aumento de dureza em relação à matriz de base. Este aumento da dureza é justificado pela presença da fase da alumina com maior dureza.

## Tensão de flexão em 3 pontos

Na tabela 15 apresenta-se os resultados obtidos da tensão de flexão para os 3 compósitos.

O material 1 apenas constituído com materiais finos apresenta maior resistência mecânica. O compósito 2 tem uma grande redução de resistência mecânica justificada pela sua elevada porosidade e também pela presença na sua composição da espinela de aluminato de magnésio de resistência reduzida. O compósito 3 possui um valor de resistência intermédia que

corresponde a 61% da resistência da matriz. Tal facto, fica a dever-se a existência de 15 % de porosidade fechada e à fase menos resistente da espinela de aluminato de magnésio. A maior variabilidade nos resultados deve-se à presença das partículas grossas influência o desenvolvimento e crescimento da fratura.

**TABELA 15:** VALORES DE TENSÃO DE FLEXÃO (OU MÓDULO DE RUTURA)

<b>Material</b>	<b>Módulo de rutura (MPa)</b>
<b>1</b>	251,4 ± 2,9
<b>2</b>	70,1 ± 3,9
<b>3</b>	154,0 ± 10,0

No entanto, embora a adição de partículas de maior tamanho, tenha introduzido porosidade significativa (15%), a redução de 39% na resistência mecânica pode ser aceitável para inúmeras aplicações. Além disso, deve-se ter em conta a considerável diminuição de 63% de material fino ( $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{MgO}$ ), naturalmente menos económico pelo tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ , do que as matérias-primas mais grossas de alumina (com tamanho até 280  $\mu\text{m}$ ).

## 4.5 Superfícies de fratura

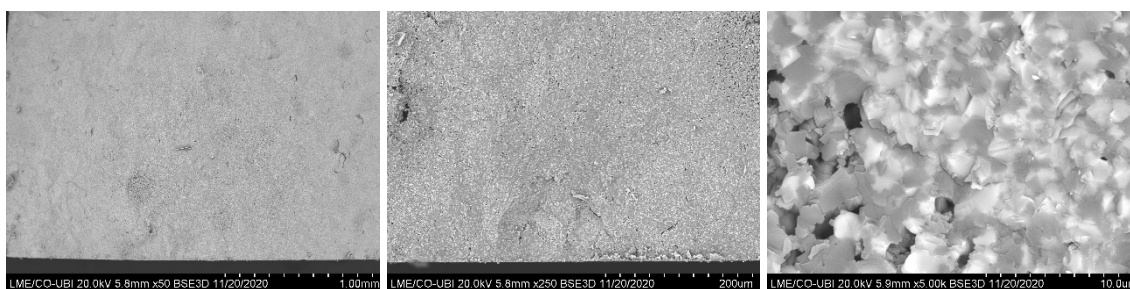
Nas figuras 25 a 27 apresentam-se as superfícies de fratura dos três compósitos. Para cada um dos materiais escolheu-se a uma imagem com pouca ampliação (x 50) correspondendo à identificação macroscópica do local onde ocorreu o defeito que induziu o início da fratura, depois amplia-se a região desse defeito (x 250) para se observar a tortuosidade e analisar os planos de desenvolvimento inicial da fratura e finalmente faz-se uma elevada ampliação (x 5000) na mesma região para se observar o plano de fratura à escala do grão.

No compósito 1 observa-se que a fratura se inicia numa região côncava, muito provavelmente um pequeno poro onde, devido à concentração de tensões na região sujeita a forças de tração. O plano de fratura desenvolve-se inicialmente perpendicular à face oposta, isto é, na direcção da aplicação da força, modo I, mas a  $\sim 1/2$  da espessura inicia um desvio formando uma curva propagando a fratura até à face oposta (face de aplicação da força) quase paralela. Isto é, o plano de fratura roda quase 90° (modo II). Da análise da imagem de elevada ampliação observa-se que muitos dos grãos de cor cinzenta clara (grãos de  $\text{CaZrO}_3$ ) foram arrancados originando assim a fratura intergranular, enquanto os grãos escuros de  $\text{MgO}$  são predominantemente cortados dando origem a fratura transgranular.



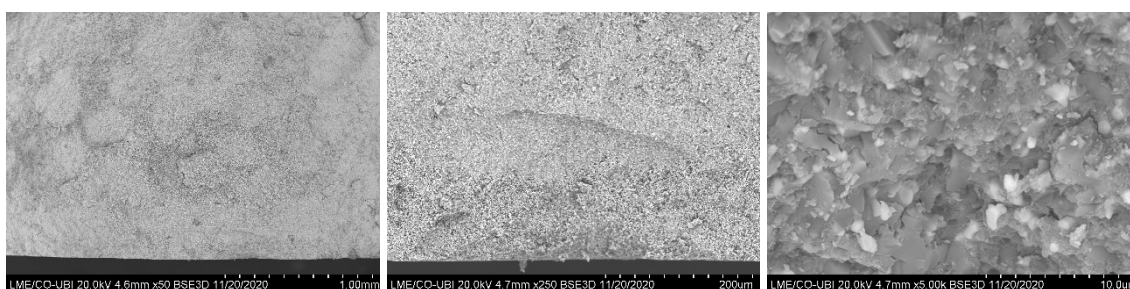


**FIGURA 25:** SUPERFÍCIE DE FRATURA TÍPICA DO MATERIAL 1 (CZM): A) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO REDUZIDA; B) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO ELEVADA.



**FIGURA 26:** SUPERFÍCIE DE FRATURA TÍPICA DO MATERIAL 2, [MCZ+(-500)+(-230)]: A) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO REDUZIDA; B) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO ELEVADA.

No compósito 2 observa-se irregularidades na aresta da face oposta onde se iniciou a fratura, provavelmente devido à porosidade junto dessa superfície. Observa-se também uma superfície de fratura com maior tortuosidade e porosidade, tornando-se evidente que o plano de fratura se desenvolveu ao longo da interconectividade entre poros, região de menor resistência mecânica. Ma micrografia com maior ampliação observa-se a superfície de fratura bastante irregular com poros interligados e grãos com fratura transgranular.



**FIGURA 27:** SUPERFÍCIE DE FRATURA TÍPICA DO MATERIAL 3: [MCZ+(-230)+(-500)+(-200+230)+(-140+200)]: A) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO REDUZIDA; B) IMAGEM COM AMPLIAÇÃO ELEVADA.

Nas micrografias do compósito 3 observa-se a baixa ampliação uma aresta bem definida e um pequeno defeito constituído por uma irregularidade na superfície exterior, possivelmente não totalmente eliminado pelo processo de polimento. Além disso, da observação macroscópica visualizam-se “manchas” de cor cinzenta clara que resultam da presença dos agregados, ou partículas de maior dimensão, que constituem a composição do compósito. O plano de fratura inicial é limitado por um semicírculo tendo posteriormente a superfície de fratura

desenvolvido de forma plana embora com tortuosidade. Ao longo da superfície identificam-se detritos constituídos por partículas soltas de muito pequena dimensão. Uma análise detalhada da microestrutura permite observar a presença de partículas grandes de cor cinzenta e de uma matriz constituída por partículas muito pequenas de duas cores: cinzento claro e brancos. Um modo de fratura misto é observado. Por um lado, visualizam-se grãos grandes de cor cinzenta com superfícies, ilustrando um modo de fratura transgranular e posições vazias ilustrando o arranque total de pequenos grãos, ilustrando modo de fratura intergranular.

# Capítulo 5

Neste capítulo apresenta-se os comentários finais realçando os principais resultados e conclusões a retirar dos trabalhos realizados. Com base na sùmula dos resultados faz-se uma análise crítica tendo em vista a proposta de trabalhos futuros.

## 5. Considerações finais

Este trabalho iniciou-se com um compósito de zirconato de cálcio e óxido de magnésio:  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$ . As vantagens desta composição foram descritas e o material foi fabricado e caracterizado por formas a obter as propriedades físicas, mecânicas e micro estruturais. Assim, nas mesmas condições de processamento, moagem, prensagem e sinterização, obteve-se 3 materiais comparáveis. No entanto, devido a questões económicas, mas também a questões relacionadas com a viabilidade de fabrico (ex: densificação e consequente contração durante a sinterização) este compósito usado como matriz de partículas ultrafinas é pouco viável para ser usado num sistema de proteção térmica de uma aeronave.

Uma forma de melhorar a viabilidade do uso da composição  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$  é adicionar um conjunto de agregados (partículas de maior tamanho ou simplesmente partículas grossas). Assim, neste trabalho estuda-se o uso de agregados (partículas) de alumina tabular como forma de escalar a matriz do tamanho micra para milímetro. Estas partículas de alumina tabular são muito comuns na indústria e de fácil acesso em diferentes tamanhos comerciais. Todavia, o uso de alumina no sistema de partículas finas (matriz) de  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$  tem como consequência a formação da fase da espinela de aluminato de magnésio. Esta espinela é um “vidro” e como tal a suas propriedades são inferiores às propriedades da fase da alumina, resultando num compósito final com propriedades potencialmente inferiores ao desejado.

### 5.1 Sumário das principais conclusões

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados 3 materiais diferentes: Um material usado como referência de  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$  constituído por partículas finas (tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ ); Um segundo e terceiros compósitos constituídos por  $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Estes dois compósitos foram projetados de acordo com um empacotamento de partículas com características autoescoantes para facilitar o processo de compressão durante o fabrico, e com 2 classes e 4 classes de partículas grossas no compósito 2 e no compósito 3, respetivamente.

Como esperado no compósito 2 grande parte da magnésia ( $\text{MgO}$ ) reage com a alumina dando origem à espinela de aluminato de magnésio (37,8%). Além disso, no compósito 2 durante o processo de sinterização ocorre a formação dum material com elevada porosidade (~33%). No compósito 3, a espinela de aluminato de magnésio também de forma (39,6%), mas devido à maior

quantidade de agregados de alumina também existe esta fase na microestrutura final: teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é 31,1% no compósito 3 em vez de 27,7% no compósito 2. No compósito 3, a porosidade aberta é praticamente nula.

Em todos os materiais o módulo de elasticidade está em linha com o esperado, sendo a redução bastante acentuada do valor obtido experimentalmente da matriz (material 1 de referência) para o compósito 2 de 256 GPa para 153 GPa, justificada pelo aparecimento da fase da espinela de aluminato de magnésio e pela elevada porosidade.

As propriedades mecânicas do compósito 3, embora como esperado tenha menor módulo de rutura (tensão à flexão), ~154 MPa, mas tem maior dureza (aumento de 7,6 para 8,5 GPa) e módulo de elasticidade (~286 GPa), associados à sua maior estabilidade dimensional ( $\Delta L=5\%$ ), vem demonstrar a viabilidade deste material para inúmeras aplicações. A considerável diminuição de 63% de material fino ( $\text{CaZrO}_3 - \text{MgO}$ ), de tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ , por matérias-primas grossas e comuns de alumina (com tamanho até 280  $\mu\text{m}$ ). Tendo ainda em consideração a baixa condutividade térmica dos constituintes ( $k_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 30 \text{ W/mK}$ ,  $k_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} < 15 \text{ W/mK}$ ,  $k_{\text{CZM}} < 2 \text{ W/mK}$ ) permitem propor esta composição para aumentar a escala dum material para um sistema de proteção térmica de uma aeronave.

## 5.2 Propostas de trabalhos futuros

Com a realização desta dissertação, compreensão e discussão dos resultados, surgem um conjunto de trabalhos que são relevantes para a melhoria das propriedades desta cerâmica e de outras com potencial para serem usados em sistemas de proteção térmica, como por exemplo:

- Utilizar outros modelos de empacotamento para otimizar a composição. Por exemplo procurando o empacotamento máximo em vez das propriedades autoescoantes.
- Realizar outros ensaios de caracterização como por exemplo a análise de propriedades térmicas, aumentando o conhecimento deste compósito.
- Contruir um protótipo dum escudo térmico, à escala laboratorial, e estudar as suas propriedades conjugadas com diferentes substratos metálicos de suporte.
- Desenvolver um sistema numérico de modelação termomecânica que caracterize o material macroscópico em função da composição microestrutural, porosidade e da geometria (espessura do sistema).
- Utilizar outros sistemas de partículas grossas, igualmente comuns na indústria como por exemplo magnésia ( $\text{MgO}$ ).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] - <http://www.aviacao.org/article/materiais-compositos/18/>
- [2] - [https://en.m.wikipedia.org/wiki/Heat\\_shield](https://en.m.wikipedia.org/wiki/Heat_shield)
- [3]-<https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=ceramica-alta-temperatura-avioes-hipersonicos&id=010170170810#.X23X9pNKhQJ>.
- [4] - [https://en.wikipedia.org/wiki/Ultra-high-temperature\\_ceramics](https://en.wikipedia.org/wiki/Ultra-high-temperature_ceramics).
- [5] - <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5127>.
- [6] - X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1–10, [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8).
- [7] – <http://www.azom.com>
- [8] - Betül Kafkaslioglu Yildiz, Hüseyin Yılmaz, Yahya Kemal Tür, “Evaluation of mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic system prepared in different Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios for ceramic armour components”, *Ceramic International* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.037>.
- [9] - D. J. Green, R. H. J. Hannink, and M. V Swain, “Transformation Toughening of Ceramics,” in *Transformation Toughening of Ceramics*, 1st ed., Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group by CRC Press, 1989, pp. 17–22.
- [10] - J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, “The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x.
- [11] - Stefan Schafföner, Ting Qin, Jens Fruhstorfer, Constantin Jahn, Gert Schmidt, Helge Jansen, Christos G. Aneziris, “Refractory castables for titanium metallurgy based on calcium zirconate”, *Materials and Design* 148 (2018) 78-86.
- [12] - Abílio P. Silva, Fernando Booth, Liliana Garrido, Esteban Aglietti, Pilar Pena, Carmen Baudín, “Young’s modulus and hardness of multiphase CaZrO<sub>3</sub>-MgO by micro and nanoindentation”, *Journal of the European Ceramic Society* 38 (2018) 2194-2201.
- [13] – J. Nunes Pereira, Pedro M. C. Carneiro, Albertp Maceiras, Carmen Baudín, Abílio P. Silva, “Modelling of elastic modulus of CaZrO<sub>3</sub>-MgO composites using isotropic elastic and anisotropic models”, *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020) 5992-5890.
- [14] – S. Serena, M. Sainz, and A. Caballero, "Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Zirconia–Calcium–Magnesia System at 1600°, 1700°, and 1750°C," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, pp. 2268-2274, 02/10 2005.
- [15] - S. Serena, M. A. Sainz, S. de Aza, and A. Caballero, "Thermodynamic assessment of the system ZrO<sub>2</sub>–CaO–MgO using new experimental results: Calculation of the isoplethal section MgO·CaO–ZrO<sub>2</sub>," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 5, pp. 681-693, 2005/02/01/ 2005.
- [16] - M. Pollet, S. Marinel, and G. Desgardin, "CaZrO<sub>3</sub>, a Ni-co-sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 1, pp. 119-127, 2004/01/01/ 2004.

- [17] - C. S. Prasanth, H. Padma Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, and J. K. Thomas, "Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO<sub>3</sub> ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, no. 1, pp. 306-309, 2008/09/22/ 2008.
- [18] - David R. Clarke, Matthias Oechsner, Nitin P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines", *Journal of Materials Research* 37 (2012) 891-893.
- [19] - Robert Vaßen, Maria Orphelia Jarligo, Tanja Steinke, Daniel Emil Mack, Detlev Stöver, "Overview on advanced thermal barrier coatings", *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 938-942, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897210008091>.
- [20] - Zhonggang Wang, Zhendong Li, Wei Xiong, "Experimental investigation on bending behavior of honeycomb sandwich panel with ceramic tile face-sheet", *Composites part B* 164 (2019) 280-286, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.077>.
- [21] - Harte A-M, Fleck NA, Ashby MF., "The fatigue strength of sandwich beams with an aluminium alloy foam core". *Int J Fatig* 2001; 23:499-507.
- [22] - Wei K, He R, Cheng X, et al. "Fabrication and mechanical properties of lightweight ZrO<sub>2</sub>, ceramic corrugated core sandwich panels", *Mater Des* 2014; 64(9):91-5.
- [23] - Cui C, Wang Z, Zhou W, Wu Y, Wei W. "Branch point algorithm for structural irregularity determination of honeycomb", *Compos B Eng* 2019; 162:323-30.
- [24] - Wei K, Peng Y, Qu Z, Pei Y, Fang D., "A cellular metastructure incorporating coupled negative thermal expansion and negative Poisson's ratio", *Int J Solid Struct* 2018; 150:255-67.
- [25] - Wang Z, Tian H, Lu Z, et al. "High-speed axial impact of aluminum honeycomb - experiments and simulations", *Compos B Eng* 2014;56(1):1-8.
- [26] - Wang Z, Li Z, Zhou W, et al., "On the influence of structural defects for honeycomb structure", *Compos B Eng* 2018; 142:183-92.
- [27] - Wang Z, Li Z, Shi C, Zhou W., "Mechanical performance of vertex-based hierarchical vs square thin-walled multi-cell structure", *Thin-walled Struct* 2019; 134:102-10.
- [28] - Wang Z, Yao S, Lu Z, et al. "Matching effect of honeycomb-filled thin-walled square tube - experiment and Simulation", *Compos Struct* 2016; 157:494-505.
- [29] - Wang Z, Guang G, Qi T. "A stability maintenance method and experiments for multi- player tandem aluminium honeycomb array." *Int J Crashworthiness* 2013;18(5):483-91.
- [30] - Valvano S, Carrera E., "Multilayered plate elements with node-dependent kinematics for the analysis of composite and sandwich structures.", *Facta Univ - Ser Mech Eng* 2017;15(1):1-30.
- [31] - Wei K, He R, Cheng X, Zhang R, Pei Y, Fang D. "A lightweight, high compression strength ultra-high temperature ceramic corrugated panel with potential for thermal protection system applications.", *Mater Des* 66 (2015) 552-6.
- [32] - Silva JM, Gamboa PV, Nunes C, Paulo L, Franco N, Cork N. "Is it a good material for aerospace structures?", In: *Proceedings of 52nd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC structures, structural dynamics and materials Conference* 19th. Denver, Colorado; 2011.
- [33] - K. Triantou, B.Perez, A. Marinou, S. Florez, K Mergia, G. Vekinis, J. Barcena, W. Rotärmel, C. Zuber, À. De Montburn, "Performance of cork and ceramic matrix composite joints for re-entry

- thermal protection structures”, *Composites Part B* 108 (2017) 270-278, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.104>.
- [34] – Philippe Boch, Jean-Claude Nièpce, “Ceramic Materials, Processes, Properties and applications”, Hermès Science Publications, 2001, 55-60.
- [35] – Tunmise Ayode Otitoju, Patrick Ugochukwu Okoye, Guanting Chen, Yang Li, Martin Onyeka Okoye, Sanxi Li, “Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and application”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 85 (2020) 34-65, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.002>
- [36] - C.C. Furnas, “Relations Between Specifics Volume, Voids and Size Composition in Systems of Broken Solids of Mixed Sizes”, U. S. Bureau of Mines Reports of Investigations, No 2894, 1928.
- [37] - C.C. Furnas, “Grading Aggregates I. Mathematical Relations for beds of Broken Solids of Maximum Density”, *Ind.& Eng. Chemistry*, Vol. 23, 9, p. 1052-1058, 1931.
- [38] - A.H. Andreasen, Zur Kenntnis des Mahlgutes, “*Kolloidchemische Beihefte*”, Vol. 27, p. 349-358, 1928.
- [39] - A.H. Andreasen, “Über die Gültigkeit des Stokes’schen Gesetzes für nicht kugelförmige Teilchen”, *Kolloid Z.*, Vol. 48, p. 175-179, 1929.
- [40] - A.H. Andreasen, “Über die Beziehung Zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus Losen Körnern (Miteinigigen Experimenten)”, *Kolloid Z.*, Vol. 50, p. 217- 228, 1930.
- [41] - S.C. Carniglia, G.L. Barna, “*Handbook of Industrial Refractories Tecnology – Principles, Types, Properties and Applications*”, Noyes Publications, 1992.
- [42] - S. Banerjee, “*Monolithic Refractories – A Comprehensive Handbook*”, Am. Ceram. Soc., USA, 1998.
- [43] - J.E. Funk, D.R. Dinger, “*Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions – Applied to Ceramic Manufacturing*”, Kluwer Academic Plublishers, 1994.
- [44] - I.R. Oliveira, A.R. Studart, R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, “*Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*”, Faz. Arte Editorial, S. Paulo, 2000.
- [45] - U. Waßmuth, “*Effect of Calcined Aluminas on Processing and Properties of Ultra-Low Cement Refractory Castables*”, 2nd Educational Project (Große Studienarbeit), Univ. Federal de S. Carlos e Technische Universität Hamburg - Harburg, 1996.
- [46] - R.G. Pileggi, “*Efeito da Distribuição Granulométrica Sobre o Comportamento Reológico de Concretos Refractários*”, Dissertação de Mestrado em Ciência e Eng. de Materiais, Univ. Federal de S. Carlos, S. Paulo, Brasil, 1996.
- [47] - N.F. Salvado, “*Produção de Refractários Monolíticos Fundidos com Baixo Teor de Cimento Aluminoso*”, Tese de Mestrado em Química, Univ. da Beira Interior, 2000.
- [48] - D.R. Dinger, “*Ceramic Processing E-zine*,” Vol. 2, 4, [www.dingerceramics.com](http://www.dingerceramics.com), February 2004.
- [49] - Abílio P. Silva, Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Universidade da Beira Interior, 2006.

- [50] - S. Serena, M. A. Sainz, and A. Caballero, "Experimental determination and thermodynamic calculation of the zirconia-calcia-magnesia system at 1600°, 1700°, and 1750°C.", *Journal of the American Ceramic Society*, 2004. 87(12): p. 2268-2274.
- [51] - S. Serena, M. A. Sainz, S. de Aza, and A. Caballero, "Thermodynamic assessment of the system ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO using new experimental results: Calculation of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO<sub>2</sub>.", *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. 25(5): p. 681-693.
- [52] - M. Pollet, S. Marinel, and G. Desgardin, "CaZrO<sub>3</sub>, a Ni-co-sinterable dielectric material for base metal-multilayer ceramic capacitor applications.", *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. 24(1): p. 119-127.
- [53] - A. Arab, Z. D. I. Sktani, Q. Zhou, Z. A. Ahmad, and P. Chen, "Effect of MgO Addition on the Mechanical and Dynamic Properties of Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Ceramics," (in eng), *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 12, no. 15, p. 2440, 2019.
- [54] - Q. Hou, X. Luo, Z. Xie, D. An, X. Zhang, and Z. Peng, "Effect of magnesia-alumina spinel precursor sol on the sintering property of fused magnesia refractory," *Ceramics International*, vol. 45, no. 3, pp. 3459-3464, 2019/02/15/ 2019.
- [55] - R. Kusiorowski, "MgO-ZrO<sub>2</sub> refractory ceramics based on recycled magnesia-carbon bricks," *Construction and Building Materials*, vol. 231, p. 117084, 2020/01/20/ 2020.
- [56] - Q. Li et al., "Effects of MgO particle size and density on microstructure development of MgO based composite phase change materials," *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 4517- 4522, 2019/02/01/ 2019.
- [57] - F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, A. Silva, P. Pena, and C. Baudín, "CaZrO<sub>3</sub>-MgO structural ceramics obtained by reaction sintering of dolomite-zirconia mixtures". *Journal of the European Ceramic Society*, 2016. 36(10): p. 2611-2626.
- [58] - A. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, and C. Baudín, "Influence of phase composition on the sliding wear of composites in the system CaZrO<sub>3</sub>-MgO-ZrO<sub>2</sub> against ZrO<sub>2</sub> and steel". *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2016. 85: p. 125-133.
- [59] - A. Silva, F. Booth, L. Garrido, E. Aglietti, P. Pena, and C. Baudín, "Sliding wear of CaZrO<sub>3</sub>-MgO composites against ZrO<sub>2</sub> and steel", *Journal of the European Ceramic Society*, 2017. 37(1): p. 297-303.
- [60] - M.-G. Kim, S. Kim, nbsp, K, and Y.-J. Kim, "Effect of Mold Material and Binder on Metal-Mold Interfacial Reaction for Investment Castings of Titanium Alloys", *Materials Transactions*, vol. 43, no. 4, pp. 745-750, 2002.
- [61] - "Data Sheet of Dispersing aluminas", Almatix, GP-RCP/019/R01/1207/MSDS 974/1036.
- [62] - G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements", *Journal of the American Ceramic Society* 64(9) (1981) 533-538.
- [63] - R. Saha, R. Babu, K. Nagarajan, C. K. Mathews, "Thermodynamic properties of ternary oxides of fission products from calorimetric measurements", *Journal of Nuclear Materials* 167 (1989) 271-277.
- [64] - <http://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-3536>
- [65] - R.W. Rice, *Porosity of Ceramics*, Marcel Dekker, Inc., 1998 (p. 102).



