



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

BRUNA AMORIM LIMA ADVINCULA DA ROCHA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS DE ZIRCÔNIA-
ALUMINA PARA ATUAÇÃO COMO REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA
NO SETOR AEROESPACIAL**

Recife
2025

BRUNA AMORIM LIMA ADVINCULA DA ROCHA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS DE ZIRCÔNIA-
ALUMINA PARA ATUAÇÃO COMO REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA
NO SETOR AEROESPACIAL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Mecânica da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial para a obtenção do grau de Bacharel
em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Natasha Lopes Gomes

Recife

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Rocha, Bruna Amorim Lima Advincula da.

Desenvolvimento de compósitos cerâmicos de zircônia-alumina para atuação
como revestimento de barreira térmica no setor aeroespacial / Bruna Amorim
Lima Advincula da Rocha. - Recife, 2025.

47 p. : il., tab.

Orientador(a): Yogendra Prasad Yadava

Coorientador(a): Natasha Lopes Gomes

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Mecânica -
Bacharelado, 2025.

Inclui referências.

1. Cerâmicas avançadas. 2. Revestimento de barreira térmica. 3. Zircônia-
alumina. 4. Turbina a gás. 5. Indústria aeroespacial. 6. Thermal barrier
coating. I. Yadava, Yogendra Prasad. (Orientação). II. Gomes, Natasha Lopes.
(Coorientação). IV. Título.

620 CDD (22.ed.)

BRUNA AMORIM LIMA ADVINCULA DA ROCHA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS DE ZIRCÔNIA-
ALUMINA PARA ATUAÇÃO COMO REVESTIMENTO DE BARREIRA TÉRMICA
NO SETOR AEROESPACIAL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Mecânica da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Bacharel em Engenharia
Mecânica.

Aprovado em: 08/08/2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Natasha Lopes Gomes (Coorientadora)
Instituto Federal de Alagoas

Prof. Dr. Cezar Henrique Gonzalez (Avaliador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dr.^a Rebeka Oliveira Domingues (Avaliadora Externa)
Universidade Federal de Rural do Semi-Árido

Aos meus pais, Romulo e Ana Carla, que se certificaram de que eu fosse amada a todo momento, e à minha irmã, Sofia, que me manteve sã durante o processo.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1	CERÂMICAS	12
2.2	ÓXIDOS CERÂMICOS	12
2.2.1	Dióxido de zircônio.....	12
2.2.2	Óxido de alumínio.....	13
2.2.3	Óxido de terra-rara	14
2.2.3.1	Óxido de cério	14
2.2.3.2	Óxido de ítrio.....	15
2.2.3.3	Óxido de lantânio	15
2.3	COMPÓSITOS CERÂMICOS.....	16
2.3.1	Revestimento de barreira térmica.....	16
2.4	TURBINAS A GÁS.....	17
2.4.1	Bocais de exaustão	18
3	METODOLOGIA.....	18
3.1	PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO.....	20
3.1.1	Moagem	20
3.1.2	Prensagem	21
3.1.3	Sinterização	21
3.1.4	Preparação da superfície	21
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	22
3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	22
3.3.1	Espectroscopia de energia dispersiva	23
3.4	MICRODUREZA VICKERS	23
3.5	ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA.....	24
3.6	ANÁLISES TÉRMICAS.....	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	25
4.1.1	Compósitos reforçados com céria.....	25
4.1.2	Compósitos reforçados com ítria.....	27

4.1.3	Compósitos reforçados com lantânia.....	28
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	30
4.2.1	Compósitos reforçados com céria.....	30
4.2.2	Compósitos reforçados com ítria.....	31
4.2.3	Compósitos reforçados com lantânia.....	32
4.3	ESPECTROCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	33
4.4	MICRODUREZA VICKERS	36
4.4.1	Compósitos reforçados com céria.....	36
4.4.2	Compósitos reforçados com ítria.....	37
4.4.3	Compósitos reforçados com lantânia.....	37
4.5	ANÁLISES DE TAMANHO DE PARTÍCULA	38
4.6	ANÁLISES TÉRMICAS.....	41
4.6.1	Compósitos reforçados com céria.....	41
4.6.2	Compósitos reforçados com ítria.....	42
4.6.3	Compósitos reforçados com lantânia.....	43
5	CONCLUSÃO	44
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

RESUMO

O setor aeroespacial possui relevância estratégica em escala mundial e, por esse motivo, demanda constante aprimoramento tecnológico. Entre os componentes desse segmento que são mais suscetíveis a falhas estão os bocais de exaustão de turbinas a gás, que, devido às elevadas temperaturas em que operam, frequentemente apresentam desgaste precoce. Esses sistemas são formados por ligas metálicas à base de níquel e cobalto, as quais podem ser aprimoradas pela aplicação de revestimentos cerâmicos, que oferecem ainda a vantagem de necessitarem de menos arrefecimento por ar. Contudo, embora apresentem características atrativas, as cerâmicas são materiais intrinsecamente frágeis, sendo necessário o emprego de aditivos que melhorem suas propriedades. Estudos anteriores demonstram que a adição de zircônia, alumina e outros óxidos contribui para o aumento da resistência a altas temperaturas, da tenacidade à fratura e da estabilidade química. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar compósitos cerâmicos com matriz de zircônia-alumina, reforçados com óxidos de terras raras (céria, ítria e lantânia), de modo a investigar sua estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas, avaliando seu potencial como revestimentos de barreira térmica aplicados a bocais de exaustão de turbinas a gás do setor aeroespacial.

ABSTRACT

The aerospace sector holds strategic relevance on a global scale and, for this reason, demands continuous technological improvement. Among the components in this field that are most susceptible to failure are the exhaust nozzles of gas turbines, which often undergo premature degradation due to the high operating temperatures. These systems are typically manufactured from nickel- and cobalt-based alloys, which can be enhanced by the application of ceramic coatings, also offering the advantage of requiring less air cooling. However, despite their attractive features, ceramics are intrinsically brittle materials, thus requiring the incorporation of additives to improve their performance. Previous studies have shown that the addition of zirconia, alumina, and other oxides contributes to increasing high-temperature resistance, fracture toughness, and chemical stability. In this context, the present study aims to produce and characterize zirconia–alumina matrix ceramic composites reinforced with rare-earth oxides (ceria, yttria, and lanthana), in order to investigate their structure, microstructure, and mechanical properties, and to assess their potential as thermal barrier coatings for exhaust nozzles of gas turbines in the aerospace sector.

1 INTRODUÇÃO

A nível global, a indústria aeroespacial vem cada vez mais se tornando uma parte fundamental da economia – no Brasil ela apresenta a maior participação na Base Industrial de Defesa (BID) e fornece diversos tipos de serviços e produtos, desde aviões, helicópteros, satélites e veículos lançadores, até seus conjuntos e partes estruturais, sistemas e equipamentos embarcados. Uma característica particularmente distinta dessa indústria, que a difere das outras da estrutura produtiva brasileira, é ser a única indústria de alta tecnologia do Brasil que possui uma inserção ativa no mercado internacional (Matos e Ferreira, 2016).

O setor aeroespacial é conhecido por ser líder em alta tecnologia e inovação, dada sua influência no aprimoramento e manutenção dos sistemas de segurança nacional, além de disseminar o conhecimento para muitas outras áreas, setores e domínios ao integrar diversas tecnologias inovadoras (Reis, 2011).

A propulsão dos aviões e aeronaves se dá pela conversão da energia térmica dos gases em energia cinética, que é realizada pelas turbinas a gás – essas máquinas funcionam de acordo com o ciclo Brayton e geram potências maiores que outras máquinas de mesmo peso, consequentemente têm maior eficiência e capacidade de carga (Pereira e Benegra, 2011). Os ramos de pesquisa sobre turbinas na atualidade abordam soluções e estratégias para melhorar a transferência de calor nas partes internas e externas, distribuição de temperatura ao longo do metal, métodos para arrefecimento de paredes e revestimentos cerâmicos (Zhang, 2011).

O desempenho térmico das turbinas no setor aeroespacial pode sofrer uma melhora significativa se for aumentada a tolerância das paredes metálicas dos bocais de exaustão às elevadas temperaturas às quais são expostas. Um método de lidar com esse problema sem que haja comprometimento da integridade estrutural do substrato metálico da parede do bocal consiste na aplicação de um revestimento para barreira térmica ou *thermal barrier coating* (TBC). O revestimento cerâmico cria uma barreira térmica artificial, que atua retardando a absorção de calor por parte do substrato metálico e compõe uma das mais tradicionais e eficazes aplicações de revestimentos industriais (Alhama e Campo, 2013).

Para que um material seja considerado apto a atuar como TBC, ele deve cumprir diversos requisitos fundamentais e, embora o número de materiais que se adequem às condições seja pequeno, alguns óxidos cerâmicos se encaixam nessa

categoria (Cao *et al.*, 2004). No entanto, ao tratar de materiais cerâmicos, é preciso levar em consideração sua inerente fragilidade – esse problema pode ser solucionado com o desenvolvimento de materiais conjugados (Camerini, 2013).

Os revestimentos de óxidos de terras raras apresentam uma difusividade térmica mais baixa e um coeficiente de expansão térmica mais alto, comparados ao óxido de zircônio, evidenciando seu potencial como revestimentos de barreira térmica (Cao *et al.*, 2004).

O presente trabalho se propõe a produzir e caracterizar compósitos cerâmicos a partir de uma matriz cerâmica de zircônia-alumina reforçados com diferentes óxidos de terra rara (céria, ítria e lantânia) e analisar sua estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas com o intuito de avaliar seu potencial para aplicação como revestimento de barreira térmica em bocais de exaustão de turbinas a gás do setor aeroespacial.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi produzir e caracterizar compósitos cerâmicos com matriz de zircônia-alumina para estudar e comparar o comportamento de suas propriedades mecânicas, estruturas e microestruturas a fim de determinar qual tem maior potencial para aplicação como revestimento de barreira térmica em bocais de exaustão de turbinas a gás do setor aeroespacial.

Como objetivos específicos podem-se citar:

- Realizar processamento termomecânico dos compósitos (moer, prensar, sinterizar e polir);
- Analisar eficiência da moagem usando Análise de Tamanho das Partículas;
- Analisar a microestrutura através de Difração por Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Estudar características estruturais utilizando Análise de Tamanho da Partícula e Análise Térmicas
- Comparar os compósitos reforçados com diferentes óxidos de terra rara para determinar qual tem maior potencial para atuação como TBC.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CERÂMICAS

Do grego *keramikos*, que significa “matéria queimada”, esses materiais, em sua maioria, são formados por elementos metálicos e não metálicos, ou seja, constituídos por ligações iônicas e covalentes. Ao longo da história, diferentes civilizações utilizaram a argila como matéria-prima principal do que veio a ficar conhecido como “cerâmica tradicional”, cujas propriedades mais desejadas geralmente exigem um tratamento térmico em altas temperaturas: a queima. A partir do último século, foram realizados avanços científicos que permitiram desenvolver novos tipos de cerâmicas, diversificando o significado e as aplicações desse material, abrangendo as indústrias de componentes eletrônicos, computadores, comunicação e aeroespacial (Callister, 2007).

2.2 ÓXIDOS CERÂMICOS

2.2.1 Dióxido de zircônio

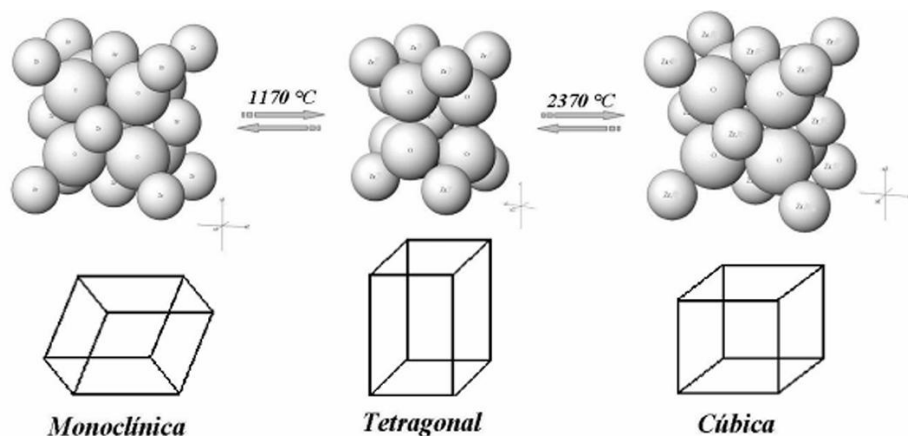
O dióxido de zircônio (ZrO_2) é encontrado na natureza como badeleita, cuja estrutura cristalina é monoclinica mas pode ser transformada em cúbica, se purificada e processada em altas temperaturas – nessa forma, recebe o nome de zircônia cúbica, um material duro e translúcido (Freitas, 2014).

Estudos abrangendo desde a engenharia até odontologia consistentemente demonstram que a ZrO_2 (zircônia) apresenta propriedades excepcionais, entre elas a alta resistência, tenacidade à fratura e dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, além de um módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica semelhantes aos do aço e ferro (Lin *et al.*, 2021). As vantagens que os materiais produzidos com zircônia apresentam em relação aos demais está na presença de um mecanismo de transformação de aumento de tenacidade, que atua em sua microestrutura (Freitas, 2014).

Ademais, conta com uma resistência à compressão de 2000 MPa e pode suportar diversos ambientes mecânicos. Outra característica desse material é que mesmo submetido a estresse em sua superfície, uma modificação cristalina impede a propagação de trincas (Gautam *et al.*, 2016). Isso ocorre devido ao recurso de reforço

por transformação de fase, onde, durante uma transformação de zircônia tetragonal para a fase monoclinica (transformação t-m), um campo de tensões é induzido pelos grãos do componente, dificultando a propagação de trincas (Freitas, 2014). Na Figura 1 estão representadas as estruturas cristalinas da zircônia.

Figura 1: Estruturas cristalinas da zircônia.



Fonte: BIRRER, (2009).

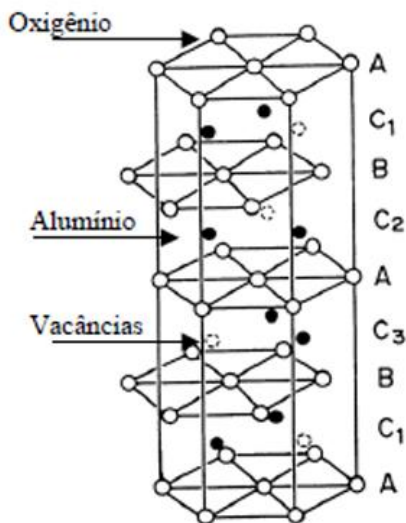
A estabilidade da ZrO₂ sofre muita influência da quantidade e do tipo de óxido utilizado para reduzir a temperatura da transformação t-m. Pesquisas anteriores (Kuranaga, 1997) comprovaram a eficácia dos óxidos de terras raras como agentes estabilizadores da zircônia em temperatura ambiente, resultando em processos que preservam as propriedades mecânicas desejadas (Kuranaga, 2005).

2.2.2 Óxido de alumínio

A alumina (Al₂O₃) é notória no grupo de cerâmicas de alto desempenho por seu baixo custo, além de apresentar alta dureza, estabilidade térmica e inércia química. Costuma estar presente em aplicações para reduzir o desgaste abrasivo e isolamento térmico (Camerini 2013). Tais propriedades são consequência do caráter iônico de suas ligações e do arranjo em estrutura hexagonal, como mostra a Figura 2, de seus íons (Baracho, 2018).

A α -Al₂O₃ é a única fase estável entre todos os óxidos de alumínio. Embora, de forma isolada, não seja um bom candidato à aplicação como TBC, quando uma certa quantidade de alumina é adicionada aos revestimentos YSZ (Ytria Stabilized Zirconia), pode haver melhora na dureza e a resistência à aderência da camada sem que haja uma modificação substancial do módulo de Young e da tenacidade (Cao *et al.*, 2004).

Figura 2: Estrutura cristalina da alumina.



Fonte: RÊGO, (2012).

2.2.3 Óxido de terra-rara

O termo “elementos de terra rara”, usado para se referir ao lantânio e todos os elementos do bloco f da tabela periódica, do cério até o lutécio, trata de elementos cujas similaridades uns com os outros são tão grandes que compostos formados por um deles podem ser replicados usando outro membro deste mesmo grupo. É devido ao preenchimento sequencial do orbital f que esses elementos apresentam propriedades eletrônicas, ópticas, luminescentes e magnéticas tão únicas - e essa versatilidade faz com que eles sejam cada vez mais utilizados nas mais variadas aplicações (Atwood, 2012).

Os óxidos de terras raras são compostos formados pelos elementos da série dos lantanídeos, juntamente com o escândio e o ítrio, conhecidos por suas propriedades químicas semelhantes. Esses óxidos possuem alta estabilidade térmica, resistência à corrosão e características únicas, como capacidades ópticas, magnéticas e catalíticas, que os tornam indispensáveis em diversas aplicações tecnológicas avançadas, como cerâmicas, catalisadores e revestimentos (Callister, 2007). Estão presentes na crosta terrestre em 250 ppm, ou seja, de forma mais expressiva do que muitos elementos considerados comuns (Morato, 2019).

2.2.3.1 Óxido de cério

De acordo com Humphries (2012), o cério ocorre em 67 ppm, sendo o mais

abundante entre os 17 elementos de terra rara. Um dos principais óxidos formados por esse elemento é a céria (CeO_2), a qual possui uma estrutura cúbica de face centrada, do tipo fluorita, que lhe confere boa resistência térmica (De Souza, 2005).

Apresenta alta estabilidade química, característica responsável por seu bom desempenho quando aplicado como camada intermediária para prevenção de reação na interface entre supercondutores e silício (Elidrissi, 2000). Além disso, tem aplicação como revestimento antioxidante de metais e ligas, atuando em altas temperaturas - sua performance está ligada ao controle de porosidade, estequiometria, microestrutura e homogeneidade (Rêgo, 2012).

2.2.3.2 Óxido de ítrio

Também chamado de ítria (Y_2O_3), tem estrutura cúbica de faces centradas, elevado ponto de fusão e alta condutividade térmica em seu estado de alta pureza - dentre as suas aplicações, pode ser utilizado para aumentar a resistência de ligas de magnésio e alumínio e reduzir o tamanho de grãos de elementos como titânio, cromo e zircônio (Lucindo, 2019).

Tem destaque entre os aditivos cerâmicos principalmente por sua capacidade de atuar como estabilizante da zircônia, podendo atuar na estabilização parcial (para estrutura cúbica e tetragonal) ou total (para estrutura cúbica) (Sousa, 2018).

2.2.3.3 Óxido de lantânio

O lantânio é um elemento cada vez mais presente em carros elétricos (cerca de 2,3 kg do elemento por veículo) devido à sua confiabilidade e eficiência no armazenamento de energia elétrica, na forma de baterias de La-Ni-H (Morato, 2019). Um dos óxidos formados por esse elemento, a lantânia (La_2O_3) é um composto com estrutura cristalina hexagonal, com ponto de fusão de 2315 °C e ponto de ebulição de 4200 °C (Gomes, 2016).

O óxido de lantânio tem diversas aplicações na indústria, sendo utilizado para a catálise no refino de petróleo, onde apenas a Petrobrás consome cerca de 900 toneladas deste material anualmente (Morato, 2019). Outras aplicações incluem a fabricação de vidros óticos, onde o óxido atua aumentando a densidade, o índice de refração e a dureza, e de materiais piezoelétricos e termoelétricos (Gomes, 2016).

2.3 COMPÓSITOS CERÂMICOS

Comumente denominados materiais conjugados ou compostos, destacam-se por combinar características vantajosas de dois ou mais constituintes, resultando em um material híbrido com desempenho aprimorado. A composição desses materiais pode envolver uma ampla variedade de elementos, incluindo metais, polímeros e cerâmicas. Seu desenvolvimento é direcionado para a obtenção de propriedades superiores, muitas vezes inatingíveis com materiais convencionais isolados (Callister, 2007). Para o presente estudo, a análise esteve centrada nos compósitos formados por materiais cerâmicos, devido às suas notáveis propriedades mecânicas, térmicas e químicas, que os tornam altamente relevantes para aplicações estruturais e funcionais avançadas.

2.3.1 Revestimento de barreira térmica

Os sistemas de revestimento para barreira térmica (também chamados de *thermal barrier coating*, ou TBC) costumam ser constituídos de duas camadas: uma camada de ligação metálica que fica em contato com o substrato metálico, chamada de *bond coat*, e uma camada externa cerâmica, aplicada sobre a camada de ligação, conhecida como *top coat* (Limar, 2014).

A *bond coat* deve ter a capacidade de minimizar a tensão térmica entre o substrato e a *top coat*, e também melhorar a resistência à oxidação do substrato subjacente, aumentando, assim, a durabilidade do revestimento (Leng *et al.*, 2024).

Para que um material seja considerado apto a atuar como TBC, ele deve cumprir alguns requisitos fundamentais: ter alto ponto de fusão, não apresentar transformação de fase entre a temperatura ambiente e a temperatura de operação, ter baixa condutividade térmica, ter alta inércia química, ser compatível com a expansão térmica com o substrato metálico e apresentar baixa taxa de sinterização da microestrutura porosa. O número de materiais que se adequam às condições listadas é pequeno, como, por exemplo: Al_2O_3 , TiO_2 , mulita, $\text{CaO/MgO}+\text{ZrO}_2$, YSZ, CeO_2+YSZ , zircônia e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Cao *et al.*, 2004).

As variações de temperatura decorrentes das interações com os gases quentes geram na parede do bocal uma expansão térmica que requer um revestimento com boa aderência entre as camadas e a superfície metálica, por esse motivo é feita uma pulverização de uma pequena camada de ligação de plasma, como o NiCoCrAlY,

formando uma espessura pequena que normalmente varia de 0,1 a 0,15 mm (Alhama e Campo, 2013).

Em aplicações atuais de TBC, as *bond coats* costumam ser revestimentos cerâmicos de zircônia (ZrO_2) estabilizada com 6 a 8 % de ítria (Y_2O_3) – essa camada cerâmica é comumente referida como YSZ (Ytria Stabilized Zirconia) ou mesmo PSZ (Partially Stabilized Zirconia) (Limar, 2014).

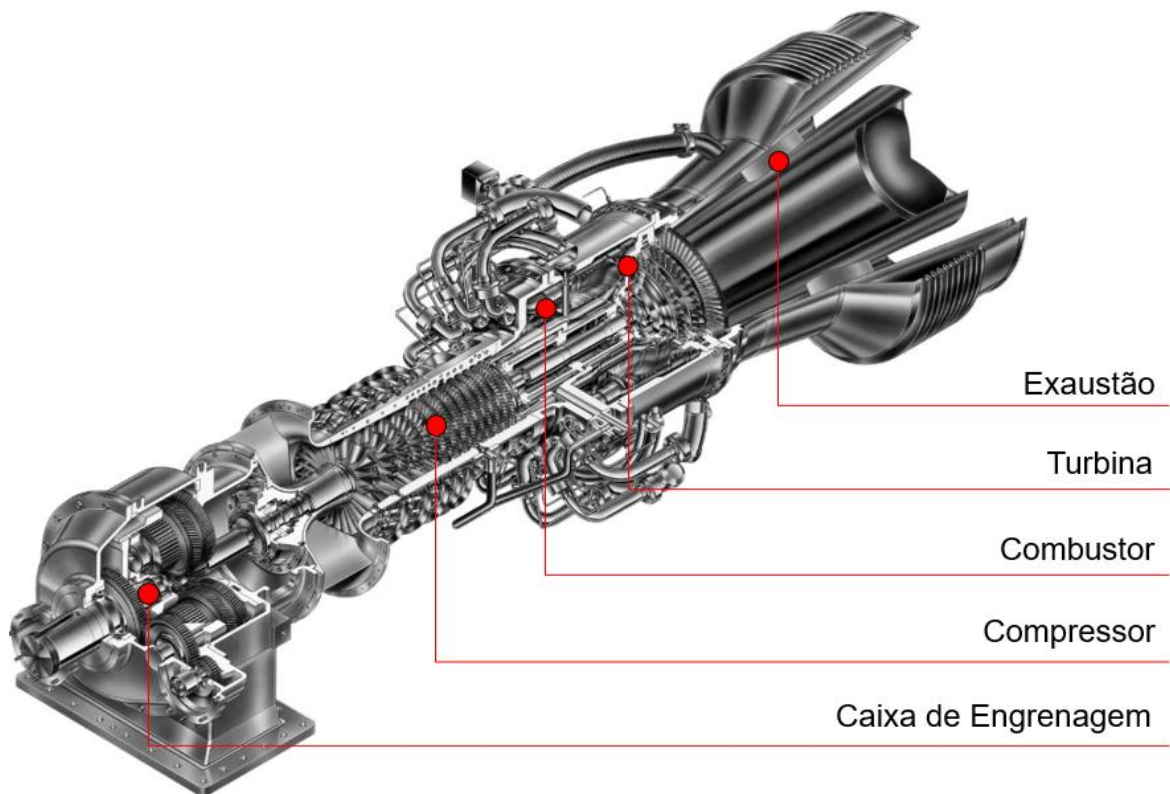
Contudo, para temperaturas superiores a 1473 K (1199,85 °C), a YSZ passa por transformação de fase, o que acarreta no surgimento de tensões significativas no revestimento cerâmico. As tensões geradas podem levar à falha do equipamento, devido ao processo de delaminação que se acelera sob essas condições. A partir de limitações como essa, pesquisas voltadas ao desenvolvimento de materiais de próxima geração passaram a aprimorar TBCs convencionais, com destaque para os zirconatos de terras raras (Leng *et al.*, 2024).

2.4 TURBINAS A GÁS

A turbina a gás tem como principal função converter em energia mecânica rotacional a energia proveniente da queima de um combustível (Beneduzzi, 2012). Tal conversão de energia se dá pela absorção de ar do ambiente, que gera trabalho, seguindo as etapas do ciclo Brayton, que são, sequencialmente: compressão, combustão, expansão e exaustão (Gomes, 2016).

Sua eficiência está diretamente relacionada à temperatura de entrada, isto é, quanto maior a temperatura, maior a eficiência de turbina a gás (Leng *et al.*, 2024). A Figura 3 ilustra a distribuição das seções de uma turbina a gás.

Figura 3: Representação geral das seções de uma turbina a gás.



Fonte: Adaptado de BENEDUZZI, (2012).

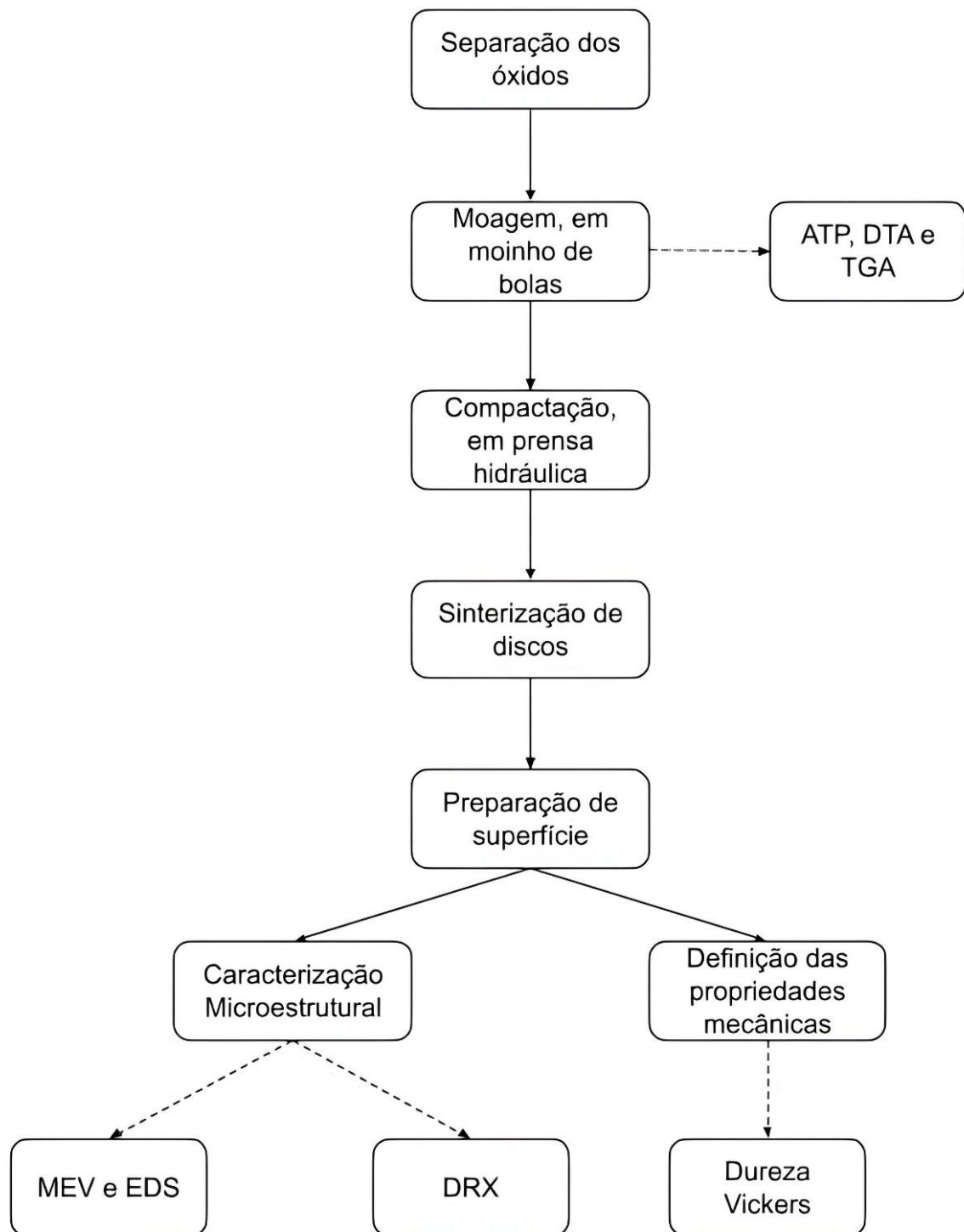
2.4.1 Bocais de exaustão

Equipamento responsável por produzir a força de propulsão do foguete, converte a energia térmica dos gases em energia cinética – na maioria dos casos, os gases que se movimentam dentro desse dispositivo têm alta velocidade e temperaturas que chegam a exceder 3000 K (2726,85 °C). Ao trocarem calor por radiação e convecção com as paredes do aparelho, os gases permitem que a temperatura dos bocais de exaustão chegue a 2000 K (1726,85 °C) e essas condições geram grande desafio para a integridade da estrutura (Zhang, 2011).

3 METODOLOGIA

No presente estudo, óxidos de terra rara (CeO_2 , Y_2O_3 e La_2O_3) foram incorporados às matrizes de zircônia e alumina ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) para criar compósitos cerâmicos que possam ser aplicados como TBC. Na Figura 4 foi esquematizado um fluxograma para melhor elucidar as etapas do processo.

Figura 4: Fluxograma da metodologia utilizada.



Fonte: Autoria própria.

3.1 PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO

As cerâmicas foram produzidas por processo termomecânico e o pó cerâmico formado foi submetido à Análise de Tamanho da Partícula (ATP) e Análises Térmicas (Análise Termogravimétrica, TGA e Análise Térmica Diferencial, DTA), em seguida, o mesmo foi sinterizado, e os compósitos cerâmicos resultantes foram caracterizados quanto às suas propriedades e microestrutura por Difração por Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Microdureza Vickers.

Todas as amostras foram elaboradas em porções de cinquenta gramas, e a partir desse valor e das porcentagens estabelecidas, foram calculadas as quantidades, em gramas, de zircônia (ZrO_2 , Aldrich, 99%), alumina (Al_2O_3 , Dinâmica, 99%), óxido de cério (CeO_2 , Acros, 99,9%), óxido de ítrio (Y_2O_3 , Aldrich, 99,99%) e óxido de lantânio (La_2O_3 , Aldrich, 99,99%) de cada amostra. Para essa etapa, foi utilizada uma balança analítica eletrônica, da marca Marconi, pertencente ao Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE, com resolução de 0,0001g.

Na Tabela 1 estão representados os valores de porcentagem por peso utilizados na elaboração dos seis compósitos estudados, divididos entre os grupos C1 e C2 – aqueles reforçados com céria são referidos como C1Ce e C2Ce, enquanto os reforçados com ítria, C1Y e C2Y, e, analogamente, os reforçados com lantânia são C1La e C2La.

Tabela 1: Relação de porcentagem por peso dos compósitos.

Óxidos / Porcentagens (wt%)	Compósitos 1 (C1)	Compósitos 2 (C2)
ZrO_2	92%	78%
Al_2O_3	5%	15%
Óxido de terra rara	3%	7%

Fonte: Autoria própria.

3.1.1 Moagem

Os compósitos cerâmicos foram preparados por processo termomecânico, isto é, uma vez que a pesagem foi concluída, cada amostra, separadamente, teve seu conteúdo colocado em um moinho de bolas, com 31 bolas de alumina e os óxidos foram submetidos à moagem por seis horas, com velocidade de rotação constante, visando obter amostras homogêneas. Ao final da moagem, usando ferramentas esterilizadas e luvas, o pó resultante de cada amostra foi retirado do moinho e das bolas e separado em recipientes adequados (Gomes, 2016).

Após essa etapa, uma parte das amostras foi separada e submetida às Análises Térmicas e de Tamanho de Partículas.

3.1.2 Prensagem

Uma vez que o pó homogêneo foi obtido, as amostras foram novamente pesadas – dessa vez, com o intuito de separá-las em porções de três gramas, para que fossem prensadas em discos. Essa etapa se deu por meio de uma prensa hidráulica Schiwing SIWA, modelo ART6500089, disponível no Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE. A porção pesada foi depositada em uma matriz metálica cilíndrica classe AISI D6 e, para facilitar o desmolde de tais discos, etileno glicol foi usado. Os discos resultantes têm 1.5 centímetros de diâmetro e foram submetidos a uma pressão uniaxial de 5, 7 e 12 toneladas por, respectivamente, 1, 1 e 3 minutos, totalizando 5 minutos de prensagem (Gomes, 2016).

3.1.3 Sinterização

Usando cadinhos de alumina de alta pureza, os discos foram sinterizados a 1350°C, por 12 horas, em um forno de alta temperatura, do tipo mufla, da marca Jung. O processo todo leva cerca de 24 horas, visto que, além das 12 horas de atividade definidas, o forno deve aquecer da temperatura ambiente até a temperatura desejada e depois esfriar até atingir novamente a temperatura ambiente. O processo de sinterização é de importância fundamental na qualidade final da cerâmica – a microestrutura, morfologia de partículas e distribuição de tamanho de grãos homogêneos de produtos cerâmicos são fortemente dependentes do processo de sinterização e da cinética de sinterização do pó cerâmico (Gomes, 2016).

Uma vez retiradas do forno, as peças foram mantidas a cerca de 40 °C numa estufa de secagem microprocessada Quimis, modelo Q317M, do Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE.

3.1.4 Preparação da superfície

Para as análises que requerem uma superfície polida, é necessário que a cerâmica seja submetida a um processo metalográfico, com lixas cuja granulometria varia entre 220 e 600 *mesh* e depois com feltro, até a área assumir um aspecto espelhado. Como as amostras contam com diferentes óxidos de terra rara as lixas utilizadas são diferentes, de modo a garantir que não haja contaminação de amostras.

Para essa etapa foi usada uma lixadeira rotativa elétrica (politriz) Arotec, modelo Aropol 2V, disponível no Laboratório de Metalografia da UFPE, e lixas de carbetto de silício das marcas Norton e Atlas (Baracho, 2018).

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização de materiais cristalinos, permitindo identificar suas fases, determinar parâmetros de rede e quantificar frações em materiais multifásicos. Baseia-se na interação da radiação X com os elétrons do material, gerando padrões de difração característicos devido à interferência entre raios espalhados pela rede cristalina (Constantino, 2021).

Ao incidir sobre átomos, os elétrons excitados emitem raios-X espalhados em todas as direções – as intensidades difratadas são específicas de cada substância. Se interagirem com planos atômicos paralelos, os raios-X podem sofrer difração, fornecendo informações sobre a estrutura cristalina do material (Domingues, 2023).

Nesse trabalho, a técnica foi utilizada para que fossem analisadas as pastilhas cerâmicas sinterizadas – os resultados da análise atribuem picos de intensidade a cada ângulo e esses dados são usados para gerar os gráficos conhecidos como difratogramas, que permitem analisar com mais clareza as fases formadas após a sinterização. Para a realização dos ensaios, utilizou-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 7000, num ângulo de varredura de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com tempo de exposição de 1,0 s (Gomes, 2016).

Os picos dos difratogramas gerados foram identificados através de análise qualitativa utilizando parâmetros de difratometria provenientes das fichas cristalográficas do banco International Center for Diffraction Data (ICDD).

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de análise microestrutural e morfológica de materiais, que permite o estudo da superfície de amostras em alta resolução. O processo consiste no rastreamento da superfície com um feixe de elétrons de alta energia, que interage com o material, gerando imagens. O funcionamento da MEV baseia-se na interação do feixe de elétrons com a amostra sob vácuo. O feixe, ao atingir a superfície, é refletido ou gera a emissão de elétrons secundários que, por sua vez, são captados e transformados em imagens detalhadas.

A técnica permite a análise de amostras sólidas ou em pó, desde que sejam condutoras de eletricidade. Materiais não condutores necessitam de um revestimento metálico fino para viabilizar a análise (Baracho, 2018).

As peças submetidas a essa análise foram metalizadas com uma fina camada de ouro e carbono, por uma metalizadora Quorum. Com o objetivo de estudar o comportamento da microestrutura das amostras após a sinterização, elas foram submetidas a um microscópio eletrônico de varredura, Oxford, modelo X-act.

3.3.1 Espectroscopia de energia dispersiva

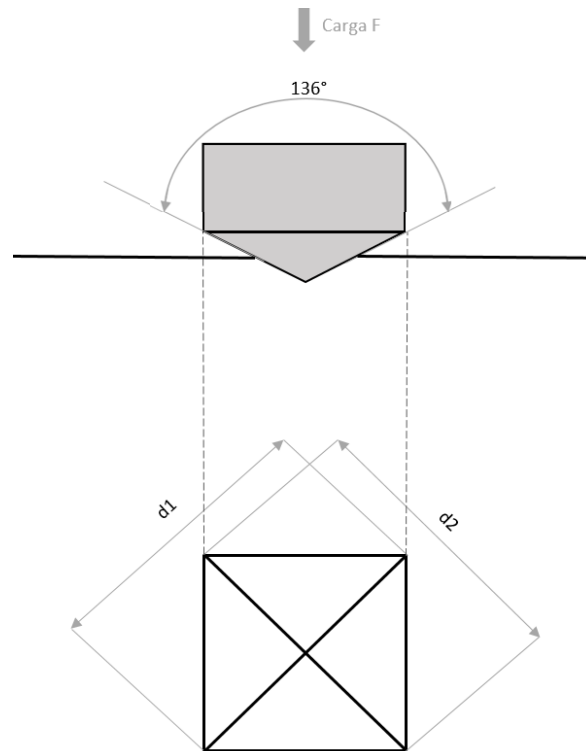
A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma técnica de microanálise frequentemente associada à microscopia eletrônica de varredura (MEV), e permite uma análise qualitativa e semiquantitativa da composição química da amostra. O princípio de funcionamento da EDS está na interação do feixe de elétrons, gerado pelo microscópio eletrônico de varredura, com a amostra, o que resulta na emissão de raios-X pelos elementos químicos presentes. Esses raios-X são então detectados por um detector especializado, permitindo a identificação dos elementos presentes e a quantificação da sua distribuição na amostra (Baracho, 2018).

Essa técnica não-destrutiva auxilia na interpretação e caracterização micro estrutural. O equipamento utilizado consiste em um detector de raios-X, Tescan, modelo Mira 3, adaptado ao MEV. Nesse trabalho, a técnica foi utilizada para estudar a composição química das fases das amostras.

3.4 MICRODUREZA VICKERS

O ensaio de microdureza Vickers é utilizado para avaliar a resistência de um material à penetração de um penetrador piramidal de diamante com base quadrada e ângulo de 136°. Durante o teste, uma carga pré-estabelecida é aplicada sobre a superfície do material e mantida por alguns segundos. Após a remoção da carga, a impressão deixada pelo penetrador, chamada de indentação, é observada através de um microscópio, que permite medir as diagonais da impressão (d_1 e d_2). A dureza Vickers (HV) é então calculada dividindo-se a carga aplicada pela área da impressão, que é determinada pelas diagonais da pirâmide. A Figura 5 ilustra a dinâmica entre o penetrador e a indentação gerada (Gomes, 2016).

Figura 5: Esquema de ângulos e marcações na indentação das amostras para cálculo de dureza Vickers.



Fonte: Autoria própria.

Múltiplas indentações foram realizadas em diferentes peças da mesma composição e depois é calculada a média aritmética das mesmas, visando gerar um resultado mais preciso. A dureza Vickers das amostras foi obtida através da análise estatística das medições feitas em dois microdurômetros, um presente no Laboratório de Cerâmicas Especiais da UFPE, modelo HVS-5, nº 0021; e o outro disponível no INTM (Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais - UFPE), Emcotest, modelo DuraScan.

3.5 ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA

Um dos fatores que exerce influência tanto sobre a microestrutura quanto sobre as etapas do processamento é a distribuição do tamanho de partículas de um material – dentre as propriedades que podem ser afetadas por ele, estão resistência mecânica, densidade e propriedades térmicas. A técnica de Análise de Tamanho da Partícula (ATP) funciona a partir da difração de raios laser, em que um feixe de comprimento de onda fixo incide sobre a amostra dispersa em meio fluido. A radiação difratada é

captada por detectores na câmara e processada por computador, relacionando o ângulo de difração ao tamanho de partícula: partículas maiores geram baixos ângulos e partículas menores, ângulos mais elevados (Domingues, 2023).

Para esse estudo, foram realizadas análises de tamanho da partícula dos pós cerâmicos após 6 horas de moagem. Essa etapa foi realizada em colaboração com o Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE, e foi utilizado o analisador de tamanho de partícula modelo Mastersizer 2000, da Malvern Instruments, utilizando o acessório via úmida Hydro 2000MU e água como meio fluido.

3.6 ANÁLISES TÉRMICAS

A Análise Térmica Diferencial (ou *Differential Thermal Analysis*, DTA) e a Análise Termogravimétrica (ou *Thermogravimetric Analysis*, TGA) são métodos que se baseiam no aquecimento controlado da amostra no intuito de observar os efeitos do calor no material. Para a análise térmica diferencial, DTA, é medida a diferença entre as temperaturas de referência e da amostra quando expostas a um fluxo de calor constante. No presente estudo, essa técnica foi utilizada para monitorar os eventos que envolvem troca de calor (Constantino, 2021).

Baseada no estudo da variação de massa de uma amostra, a partir de transformação química ou física, a análise termogravimétrica, TGA, avalia o comportamento de um material ao longo do tempo e da variação de temperatura. Para as cerâmicas estudadas nesse trabalho, a análise termogravimétrica foi aplicada para avaliar a variação de massa em consequência da temperatura (Domingues, 2023).

Para esse estudo, realizado em colaboração com o Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE, foi utilizado o equipamento Shimadzu DTH 60, com taxa de aquecimento fixada em 15°C/min, temperatura máxima de 1000°C e atmosfera de Nitrogênio (N₂).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

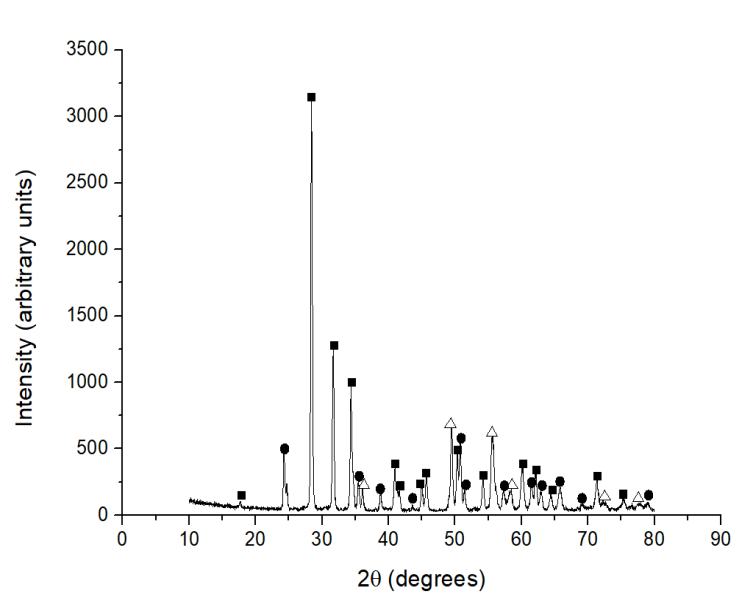
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

4.1.1 Compósitos reforçados com céria

Para ambos os compósitos, foram observadas as fases de zircônia monoclinica em $2\theta = 28,2^\circ$ e $31,5^\circ$, enquanto as fases de zircônia tetragonal podem ser notadas

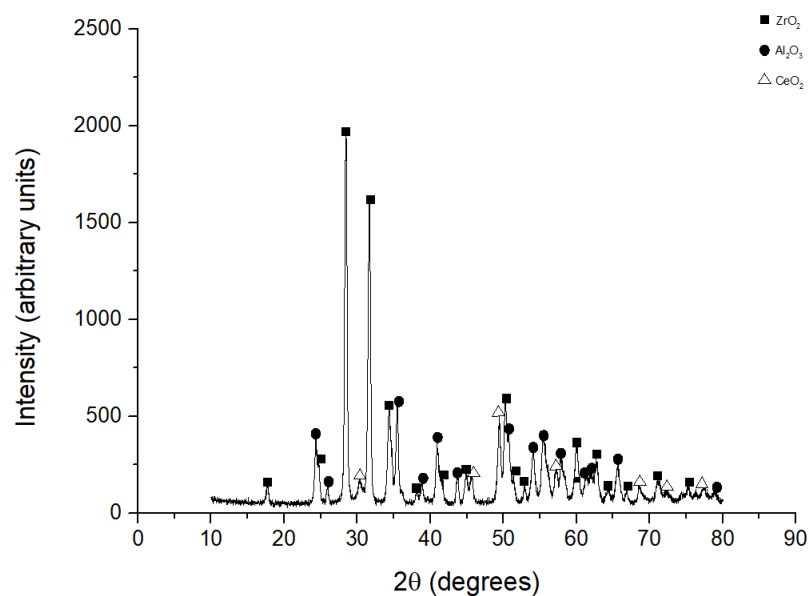
em $2\theta = 34,7^\circ$, $50,2^\circ$, 60° , $62,7^\circ$ e $73,3^\circ$. A presença do óxido de alumina nos dois compósitos se manifesta principalmente na forma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, embora sejam notados alguns picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O óxido de cério tem menor expressividade em ambas as cerâmicas devido à pequena quantidade desse componente nas amostras. Nas Figuras 6 e 7 constam os difratogramas gerados para os compósitos reforçados com céria.

Figura 6: Difratograma gerado para o compósito C1Ce.



Fonte: Autoria própria.

Figura 7: Difratograma gerado para o compósito C2Ce.

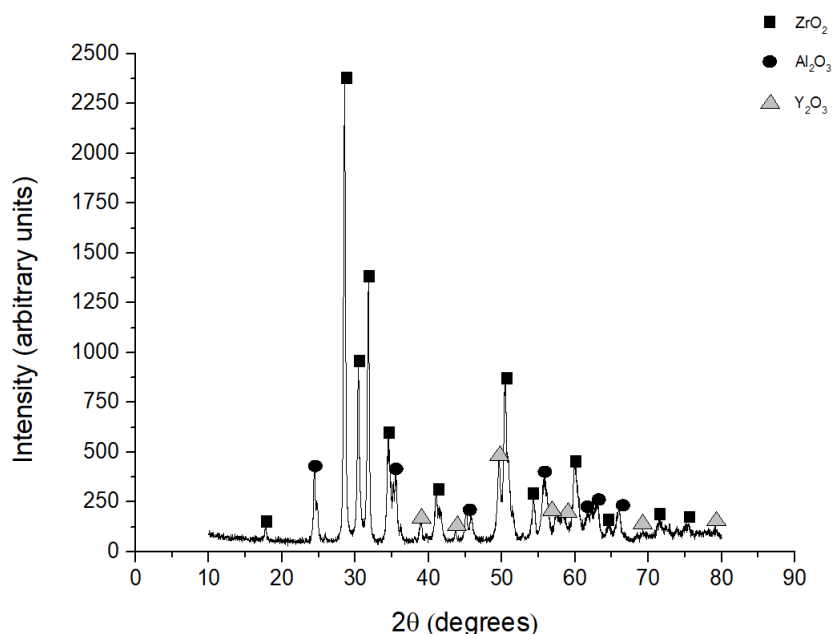


Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Compósitos reforçados com ítria

Para o compósito C1Y, foram observadas as fases de zircônia monoclínica em $2\theta = 28,2^\circ$ e $31,5^\circ$, enquanto as fases de zircônia tetragonal podem ser notadas em $2\theta = 30,2^\circ$, $34,7^\circ$, $50,2^\circ$, 60° e $73,3^\circ$. Nesse compósito, a presença do óxido de alumínio nas fases α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ é equilibrada. Os picos de ítria dessa amostra têm menor intensidade, uma vez que há baixa concentração desse óxido na amostra, sendo o maior deles com cerca de 500 a.u. O difratograma desse compósito é apresentado na Figura 8.

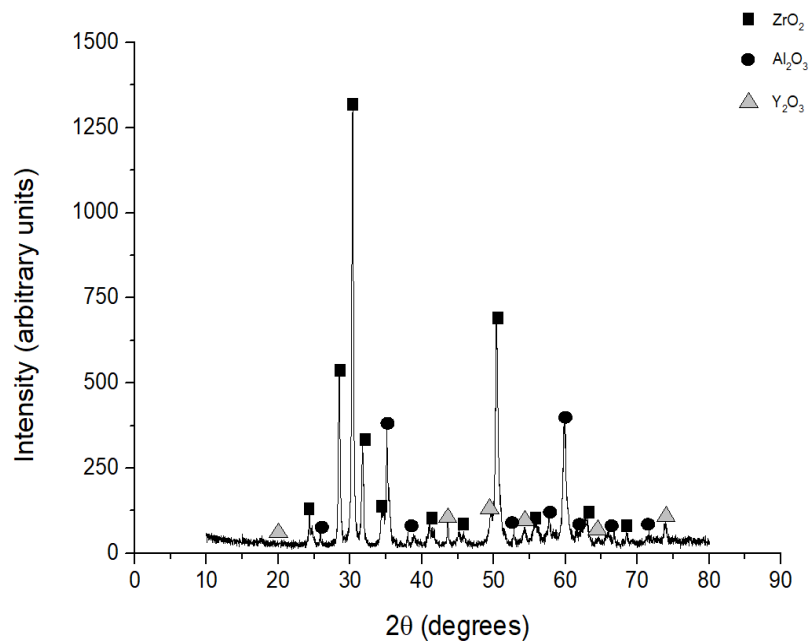
Figura 8: Difratograma gerado para o compósito C1Y.



Fonte: Autoria própria.

Para o compósito C2Y, foram observadas as fases de zircônia monoclínica em $2\theta = 24,1^\circ$, $28,2^\circ$ e $31,5^\circ$, enquanto as fases de zircônia tetragonal podem ser notadas em $2\theta = 30,2^\circ$, $34,7^\circ$, $50,2^\circ$ e $62,7^\circ$. A fase de α -Al₂O₃ é predominante, embora tenha sido observada a presença de γ -Al₂O₃ em menor escala. O óxido de ítria tem pouca expressividade, como em C1Y, porém seus picos têm intensidade menor, sendo o mais notável com 200 a.u. A Figura 9 apresenta o difratograma gerado para a cerâmica C2Y.

Figura 9: Difratoograma gerado para o compósito C2Y.

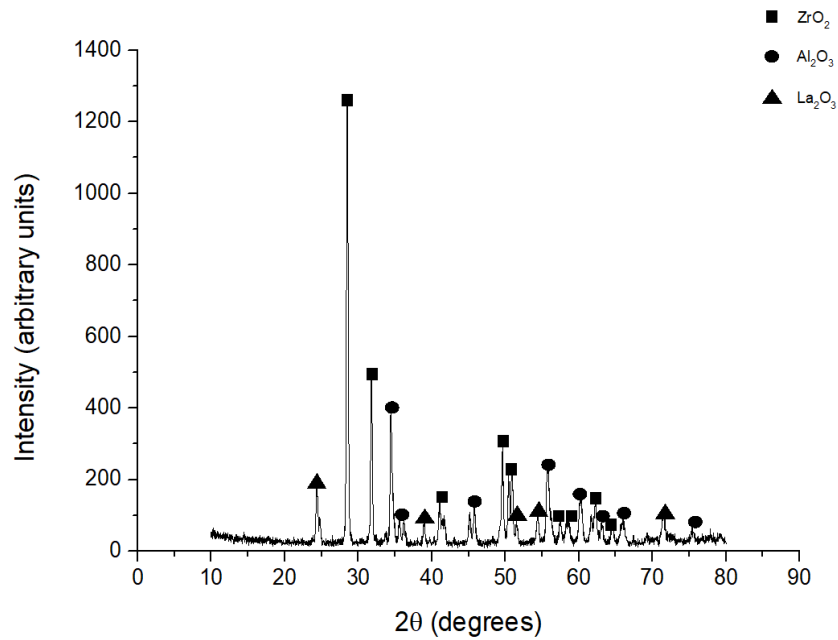


Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Compósitos reforçados com lantânia

Para o compósito C1La, cujo difratograma está exibido na Figura 10, foram observadas as fases de zircônia monoclinica em $2\theta = 28,2^\circ$, $31,5^\circ$ e $49,4^\circ$, enquanto as fases de zircônia tetragonal podem ser notadas em $2\theta = 50,2^\circ$, $59,5^\circ$ e $62,7^\circ$. A alumina se manifesta na forma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A lantânia apresenta seus picos característicos mas ocorre em menor proporção.

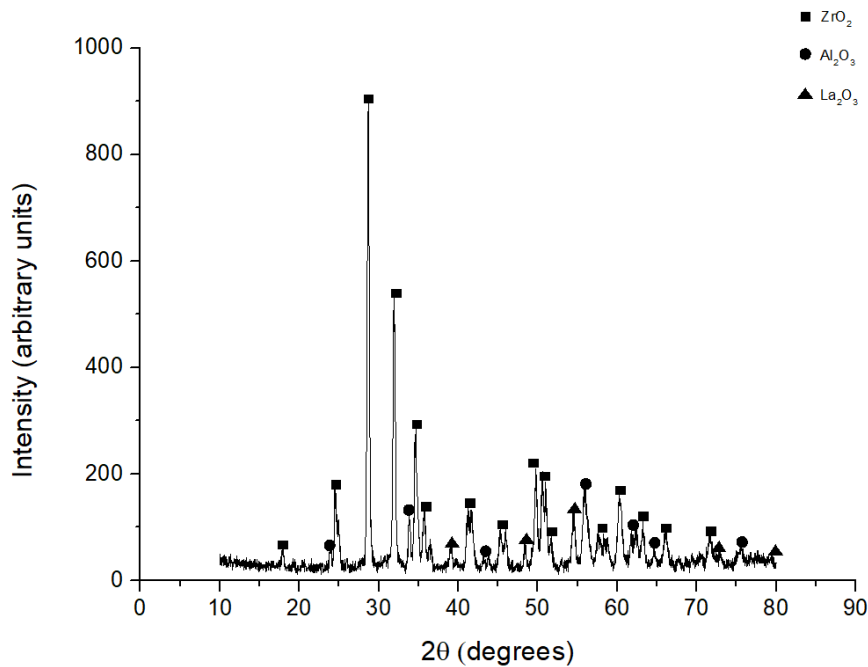
Figura 10: Difratoograma gerado para o compósito C1La.



Fonte: Autoria própria.

Para o compósito C2La, cujo difratograma está exibido na Figura 11, foram observadas as fases de zircônia monoclinica em $2\theta = 24,1^\circ$, $28,2^\circ$, $31,5^\circ$ e $49,4^\circ$, enquanto as fases de zircônia tetragonal podem ser notadas em $2\theta = 34,7^\circ$, $35,1^\circ$, $49,4^\circ$, $50,2^\circ$, $59,5^\circ$, 60° , $62,7^\circ$ e $73,4^\circ$. A alumina se manifesta na forma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os picos de lantânia desse compósito aparecem em maior proporção que em C1La, embora sua intensidade máxima seja de 200 a.u.

Figura 11: Difratoograma gerado para o compósito C2La.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de difração de raios-X, ou difratogramas, permitem visualizar os picos de difração característicos dos materiais que constituem os compósitos. As cerâmicas analisadas, seguiram o padrão esperado, sendo as características estruturais e fases de identificação típicas dos óxidos estudados, sem formação de fase adicional – por exibirem apenas as fases constituintes, nota-se, a partir da análise das Figuras 6 a 11, que não houve reação entre os materiais componentes.

Comparando os grupos C1 (Figuras 6, 8 e 10) e C2 (Figuras 7, 9 e 11) entre si, é possível evidenciar que amostras com menor porcentagem de zircônia (grupo C2) tiveram picos com intensidades mais baixas. Apesar de todas as amostras de um mesmo grupo contarem com teores de zircônia e alumina iguais, cujo comportamento predominante pode ser notado pelos difratogramas, as seis curvas encontradas ainda são distintas entre si, demonstrando que embora a influência dos óxidos de terra rara seja baixa, ainda é notável.

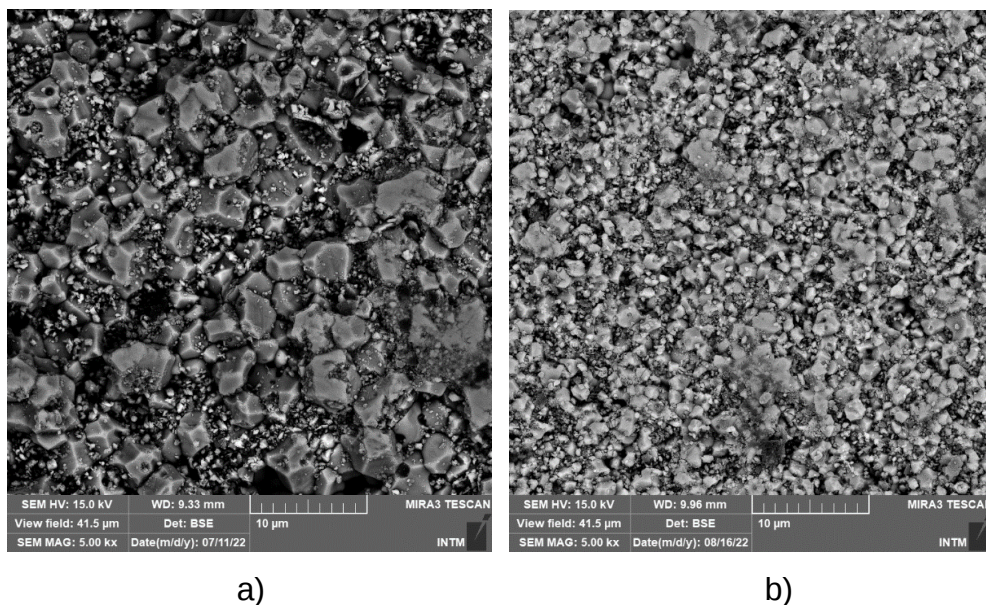
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

4.2.1 Compósitos reforçados com céria

A Figura 12 apresenta as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos reforçados com céria. Nas Figuras 12a e 12b é

possível notar grãos maiores, que correspondem à zircônia, e pontos mais esbranquiçados, que correspondem à alumina – o composto C2Ce, que contém proporção maior de alumina, tem aparência geral mais clara. É perceptível a diminuição de tamanho de grão à medida que o teor de alumina aumenta. A concentração de poros também diminui de C1Ce para C2Ce.

Figura 12: Micrografias dos compostos reforçadas com céria, sendo: a) C1Ce e b) C2Ce

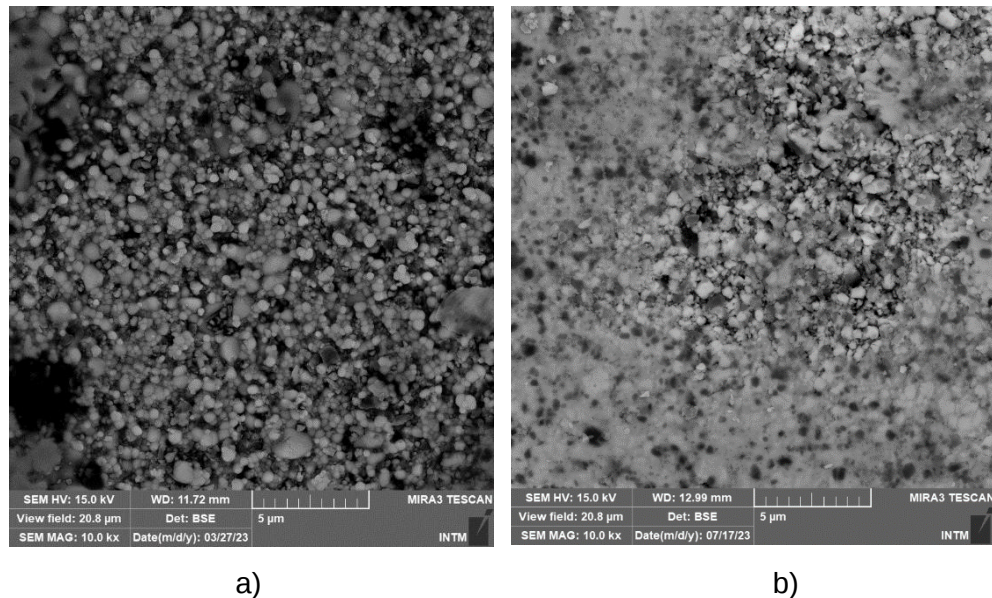


Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Compostos reforçados com ítria

Na Figura 13 estão as micrografias geradas para as cerâmicas reforçadas com ítria. A Figura 13a mostra o composto C1Y, que tem menor concentração de alumina e por isso assume tonalidade mais escura quando comparada a C2Y. Na Figura 13b são notados grãos menores, evidenciando que a alumina atua na redução de tamanho do grão. Dentre os compostos analisados, as amostras que contêm ítria são as que apresentam melhor homogeneidade. É possível observar a ocorrência de poros, defeitos comuns inerentes ao processamento de cerâmicas. A maior porcentagem de ítria também proporcionou maior aglomeração de grãos, notados com mais clareza nos arredores da Figura 13b.

Figura 13: Micrografias dos compósitos reforçadas com ítria, sendo: a) C1Y e b) C2Y

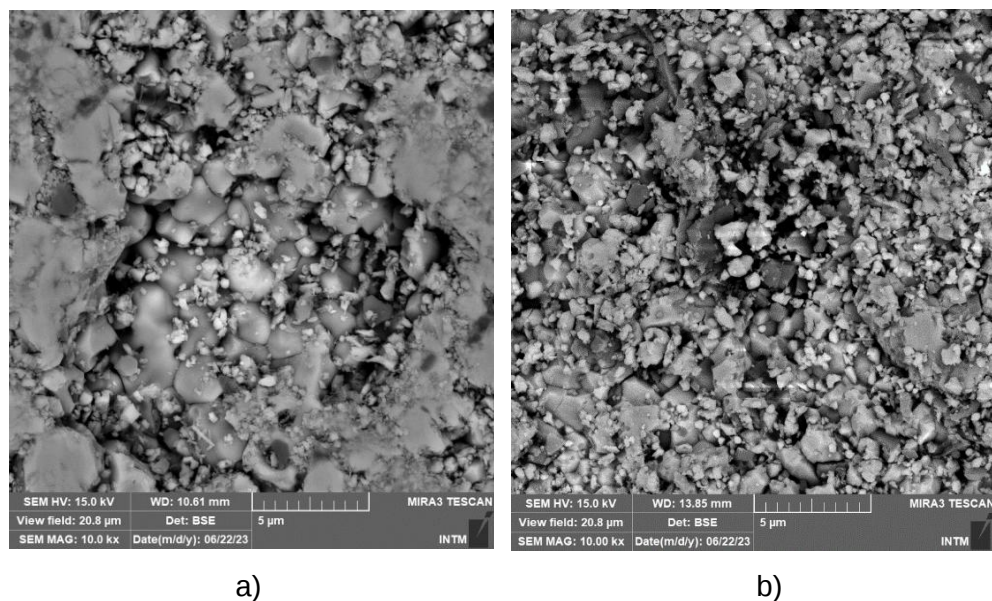


Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Compósitos reforçados com lantânia

As micrografias geradas para as cerâmicas reforçadas com lantânia estão apresentadas na Figura 14. Nota-se que o tamanho de grão reduz com o aumento da proporção de alumina, isto é, de C1La para C2La. As imagens mostram baixa ocorrência de poros, em forma de zona pretas. Têm melhor distribuição granulométrica que as amostras de céria.

Figura 14: Micrografias dos compósitos reforçadas com lantânia, sendo: a) C1La e b) C2La



Fonte: Autoria própria.

4.3 ESPECTROCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

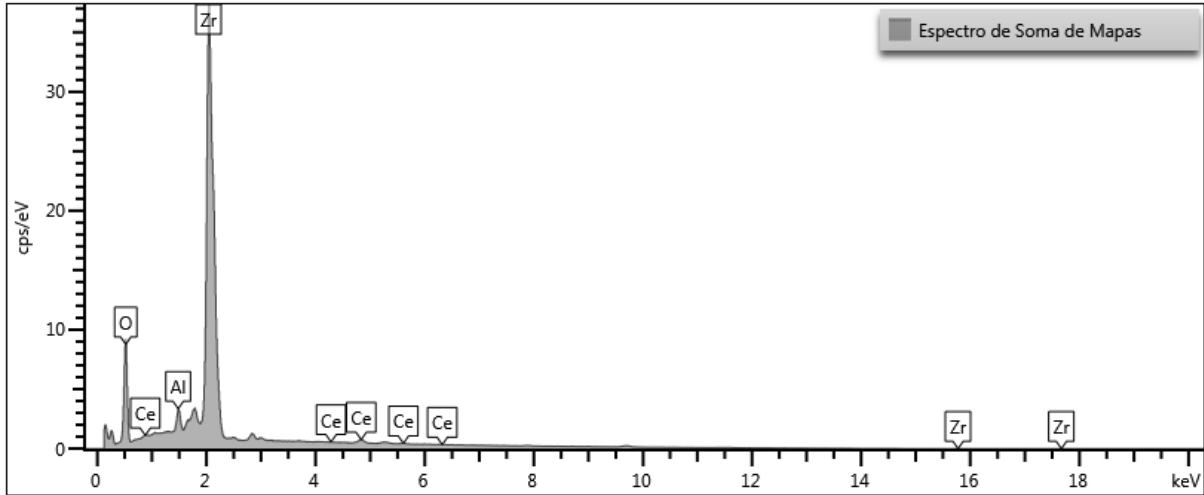
A Tabela 2 traz os dados obtidos quanto às composições químicas de cada compósito sinterizado. Nota-se que não houve contaminação durante o processamento, sendo os elementos químicos encontrados apenas os presentes em cada fase formada pelos óxidos constituintes. As porcentagens indicam a ocorrência daquele elemento no ponto analisado e, como esperado, os maiores valores são de zircônio, alumínio e oxigênio, presente em todos os óxidos. Os espectrogramas gerados para as composições estão apresentados nas Figuras 15 a 20.

Tabela 2: Porcentagens de elementos químicos encontrados em cada amostra.

Porcentagens dos elementos (%)	C1Ce	C2Ce	C1Y	C2Y	C1La	C2La
Zr	32,45	29,88	69,97	62,11	17,26	7,85
O	10,68	10,57	26,01	27,44	43,35	43,01
Al	0,82	1,44	2,74	5,94	36,89	48,84
Ce	0,97	3,17	-	-	-	-
Y	-	-	1,29	4,52	-	-
La	-	-	-	-	2,5	0,3

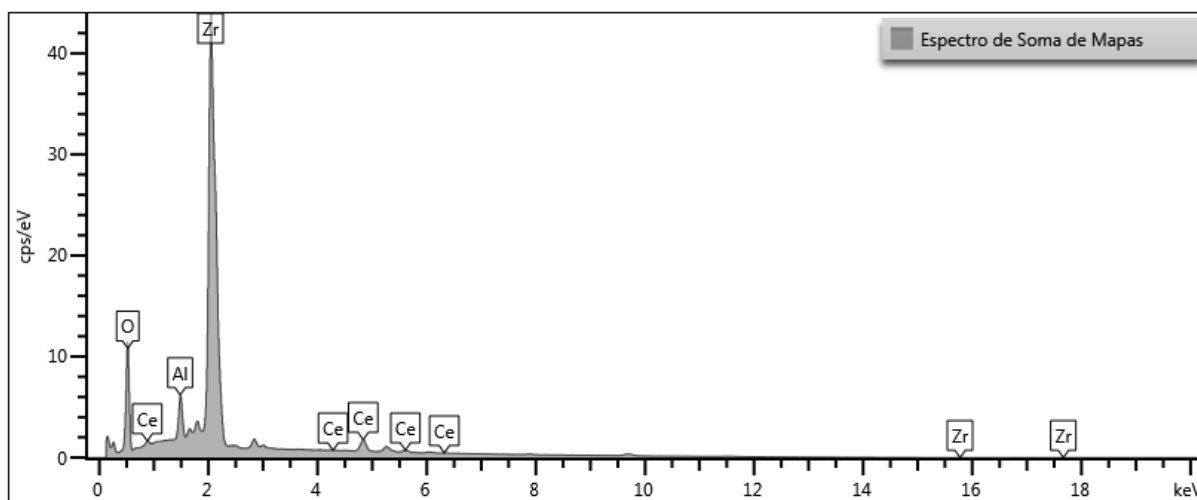
Fonte: Autoria própria.

Figura 15: Espectrograma obtido por EDS para a composição C1Ce.



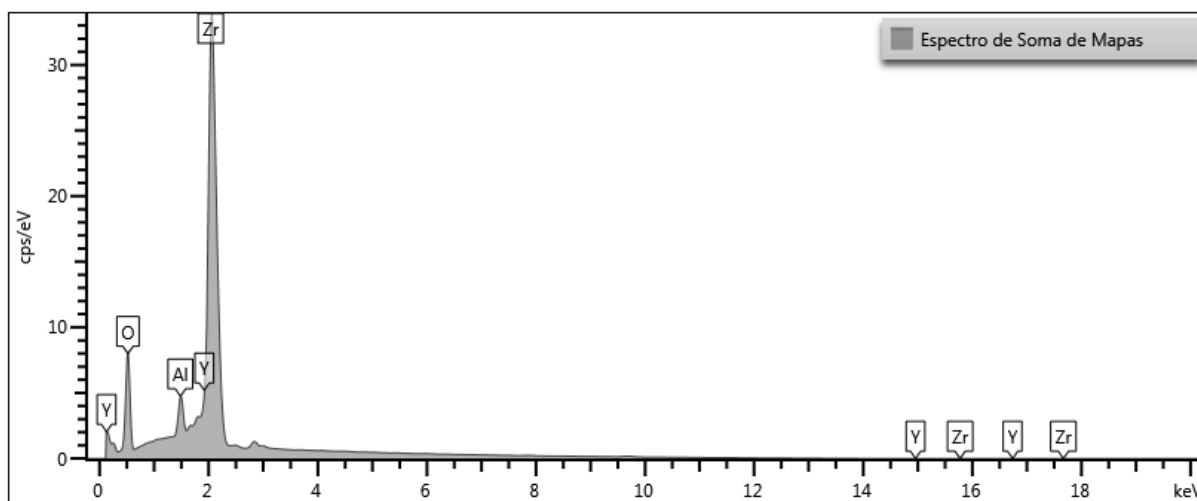
Fonte: Autoria própria

Figura 16: Espectrograma obtido por EDS para a composição C2Ce.



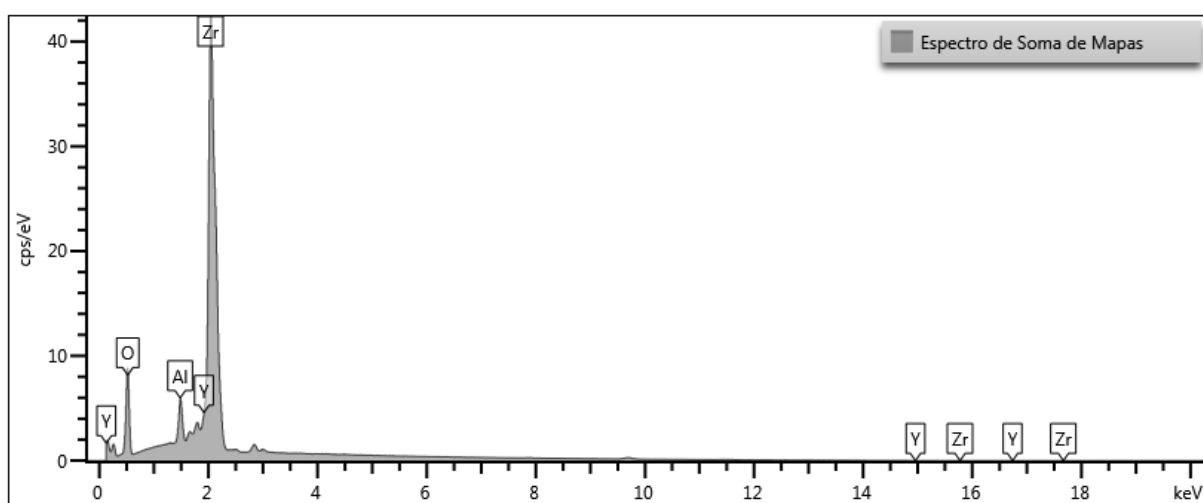
Fonte: Autoria própria

Figura 17: Espectrograma obtido por EDS para a composição C1Y.



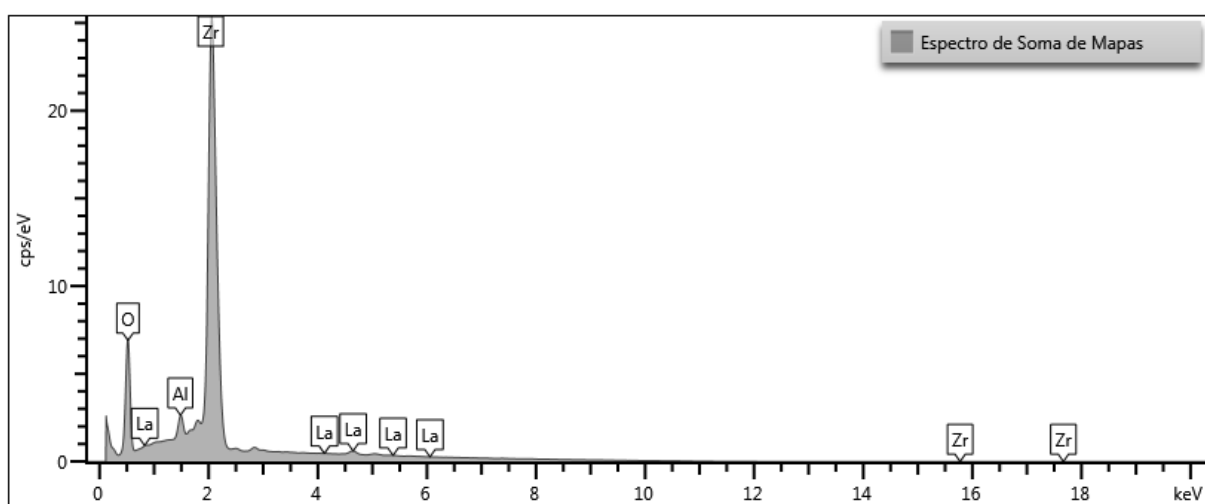
Fonte: Autoria própria

Figura 18: Espectrograma obtido por EDS para a composição C2Y.



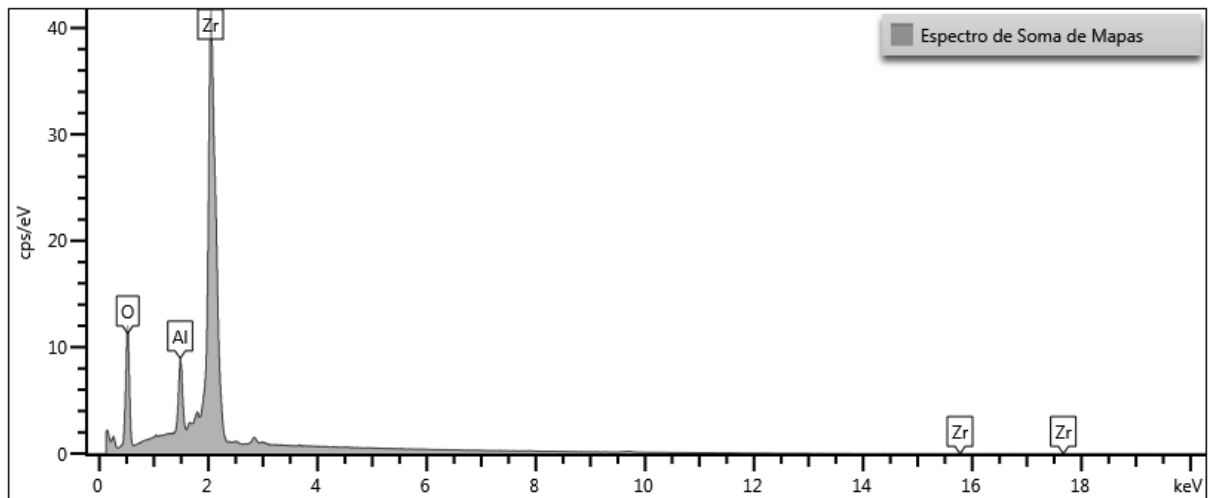
Fonte: Autoria própria

Figura 19: Espectrograma obtido por EDS para a composição C1La.



Fonte: Autoria própria

Figura 20: Espectrograma obtido por EDS para a composição C2La.



Fonte: Autoria própria.

4.4 MICRODUREZA VICKERS

4.4.1 Compósitos reforçados com céria

Os valores obtidos nas indentações das amostras foram compilados na Tabela 3, e demonstram que a dureza aumenta com o teor de alumina e céria. O compósito C2Ce também apresenta menor desvio padrão, de forma que a distribuição da dureza em sua superfície é mais homogênea se comparada ao outro compósito (C1Ce).

Tabela 3: Valores, em HV, das indentações, média e desvio padrão para os compósitos reforçados com céria.

Compósitos	C1Ce	C2Ce
Microdureza Vickers (HV)	93,02	115,54
	98,44	127,90
	111,76	134,89
	115,36	142,77
	127,90	143,87
	128,57	144,27
	136,55	144,34
	138,18	145,79
	145,47	151,43
	156,89	154,31
Média Aritmética (HV)	125,214	140,510
Desvio Padrão (HV)	20,44012	11,53192

Fonte: Autoria própria.

4.4.2 Compósitos reforçados com ítria

Os valores médios de dureza dos compósitos reforçado com ítria, como mostra a Tabela 4, são bastante distintos. Nesse caso, o maior percentual de alumina não contribuiu para o aumento da dureza, sendo a ítria o principal agente de mudanças dessa característica do compósito. Ressalta-se que o menor percentual de ítria (C1Y) apresentou, dentre as amostras estudadas, o maior valor de microdureza Vickers.

Tabela 4: Valores, em HV, das indentações, média e desvio padrão para os compósitos reforçados com ítria.

Compósitos	C1Y	C2Y
Microdureza Vickers (HV)	259,31	149,99
	255,34	148,81
	251,28	143,56
	250,91	140,06
	242,87	132,89
	232,15	117,74
	231,97	114,13
	223,93	114,06
	222,25	106,88
	221,35	106,83
Média Aritmética (HV)	239,136	127,495
Desvio Padrão (HV)	14,53908	17,35808

Fonte: Autoria própria.

4.4.3 Compósitos reforçados com lantânia

As durezas das cerâmicas reforçadas com lantânia, apresentadas na Tabela 5, seguem comportamento similar às cerâmicas reforçadas com céria, cuja dureza aumenta com a porcentagem de alumina e óxido de terra rara. Têm a menor diferença entre desvios padrões dentre os casos analisado, evidenciando a homogeneidade de dureza na superfície.

Tabela 5: Valores, em HV, das indentações, média e desvio padrão para os compósitos reforçados com lantânia.

Compósitos	C1La	C2La
Microdureza Vickers (HV)	130,34	159,62
	123,89	152,65
	120,79	149,00
	118,50	148,65
	110,25	147,25
	106,48	143,63
	105,63	141,98
	104,35	141,61
	93,69	135,47
	91,56	115,36
Média Aritmética (HV)	110,548	143,522
Desvio Padrão (HV)	12,74468	11,91007

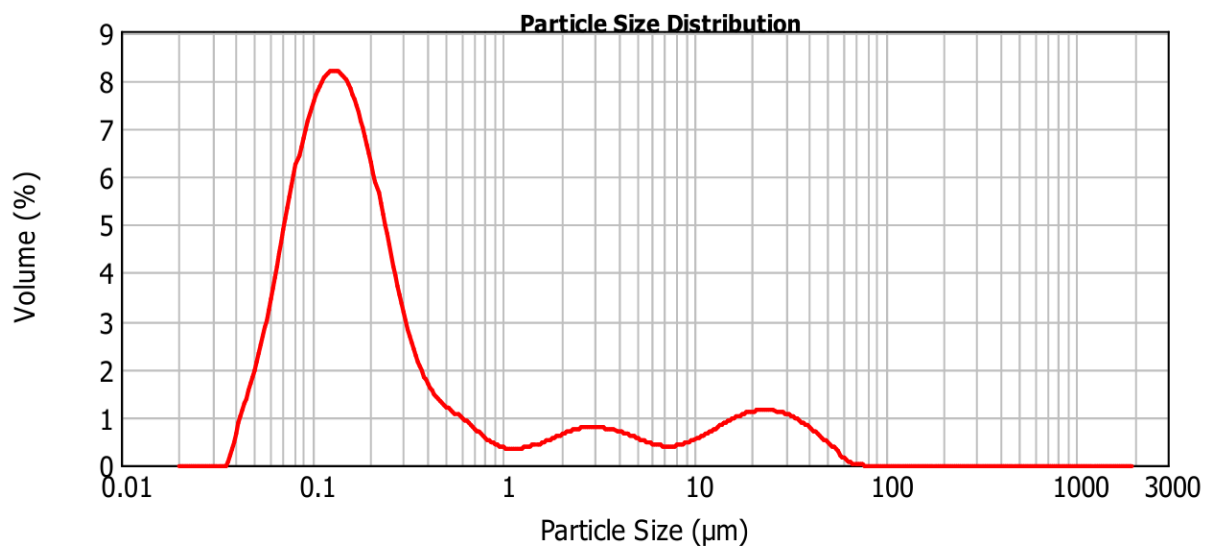
Fonte: Autoria própria.

4.5 ANÁLISES DE TAMANHO DE PARTÍCULA

Após a moagem, amostras dos pós cerâmicos foram submetidos à análise de tamanho de partícula, que permite avaliar o efeito que a etapa de moagem exerce sobre os compósitos. As curvas de distribuição granulométrica obtidas no ensaio estão representadas pelas Figuras 21 a 26.

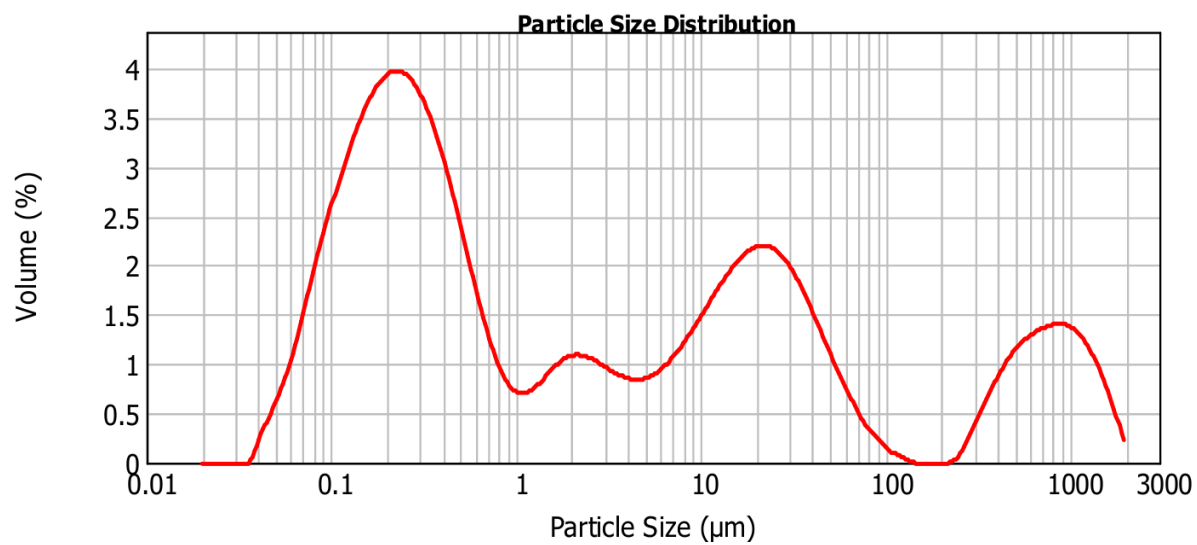
Na Tabela 6 estão apresentados os valores de D_{50} , parâmetro que corresponde à mediana da distribuição em micrometros (μm), das amostras e S, o desvio padrão. O tamanho das partículas das amostras analisadas está na faixa de 0,165 μm à 26,844 μm , nota-se também que os desvios padrões das amostras do grupo C1 são maiores, isto é, as medidas encontradas para esse grupo apresentam maior variação. Todas as amostras sofreram aumento de tamanho de partícula do grupo C1 para o C2. O aumento de superfície de contato entre as partículas sugere melhor sinterização para as cerâmicas do grupo C1.

Figura 21: Curva de distribuição granulométrica da composição C1Ce.



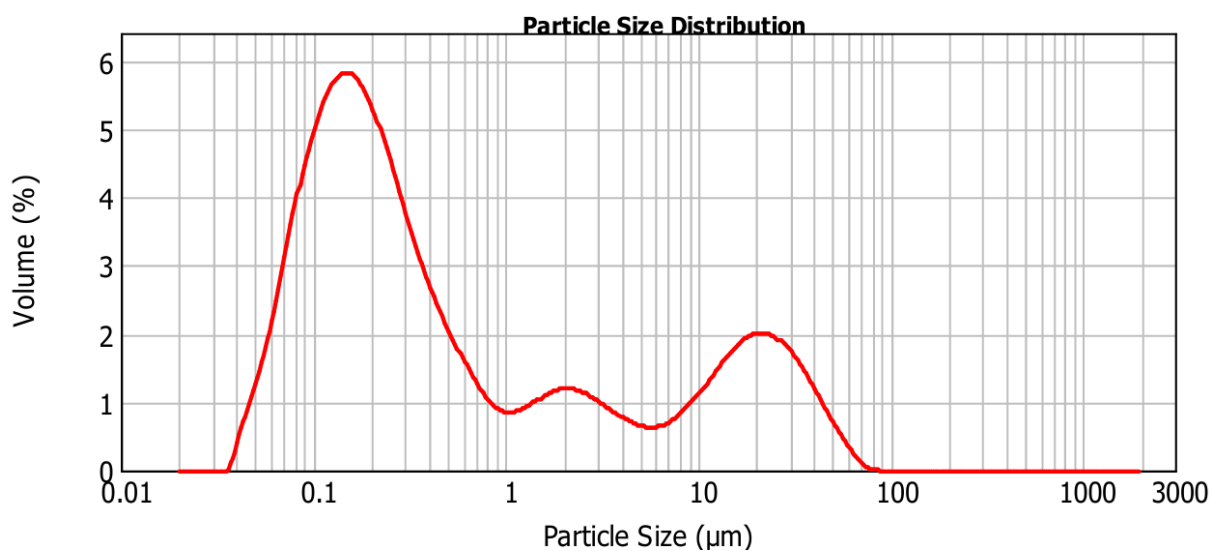
Fonte: Autoria própria.

Figura 22: Curva de distribuição granulométrica da composição C2Ce.



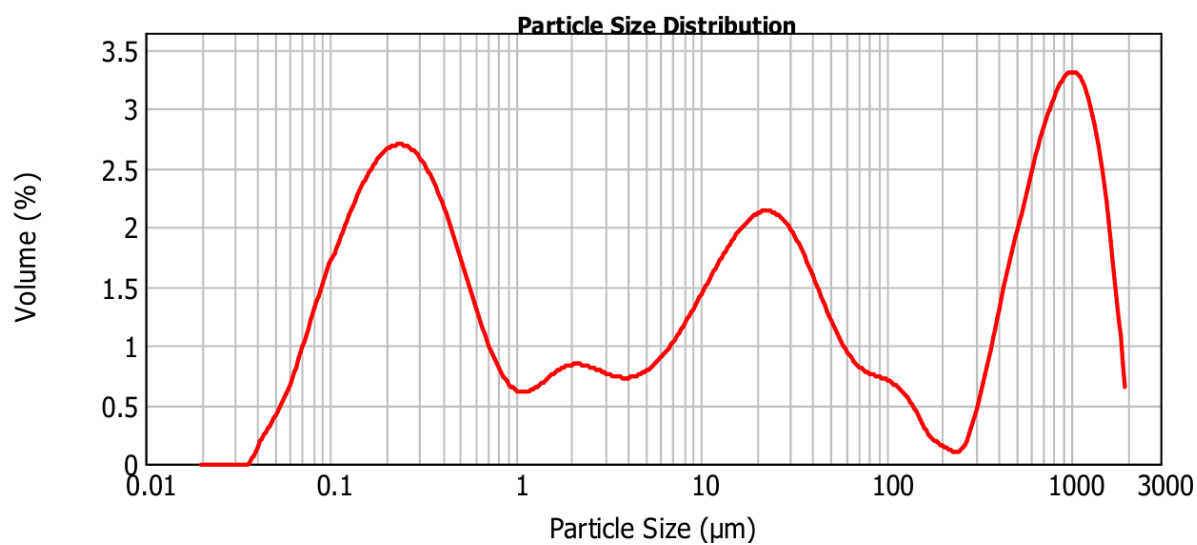
Fonte: Autoria própria.

Figura 23: Curva de distribuição granulométrica da composição C1Y.



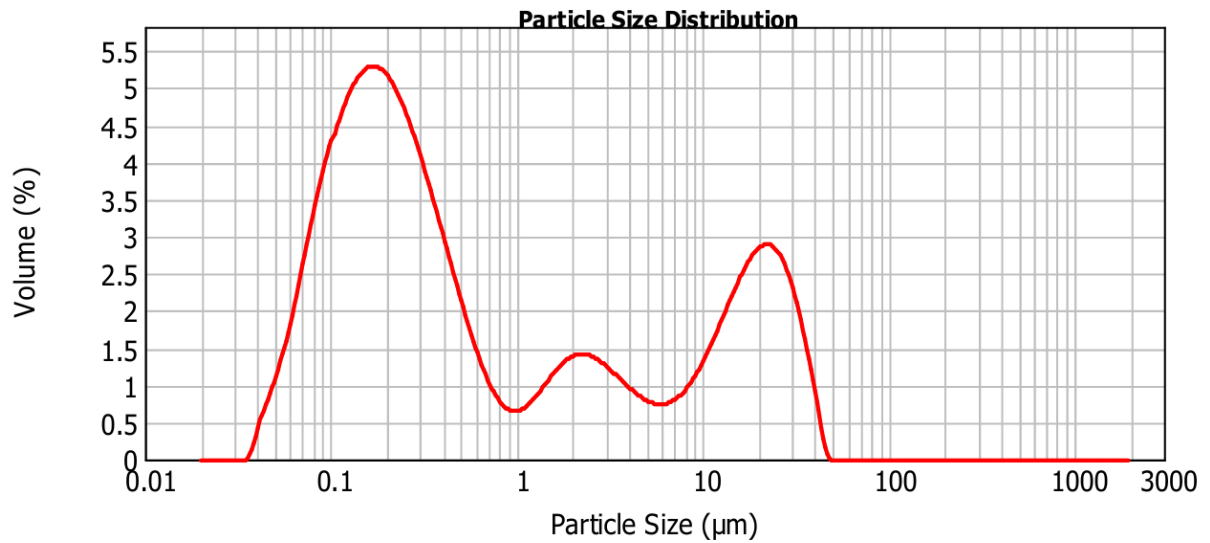
Fonte: Autoria própria.

Figura 24: Curva de distribuição granulométrica da composição C2Y.



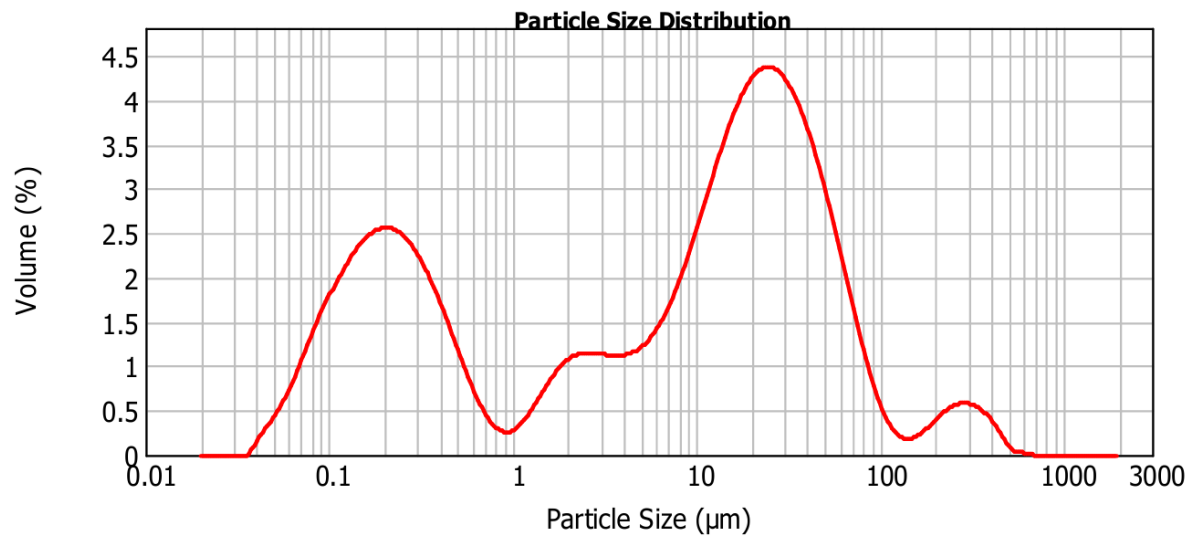
Fonte: Autoria própria.

Figura 25: Curva de distribuição granulométrica da composição C1La.



Fonte: Autoria própria.

Figura 26: Curva de distribuição granulométrica da composição C2La.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6: Distribuição granulométrica das composições cerâmicas após a moagem.

Amostras	C1Ce	C2Ce	C1Y	C2Y	C1La	C2La
D ₅₀ (μm)	0,165	26,844	0,268	13,227	0,323	10,996
S (μm)	41,700	10,300	30,300	12,400	27,000	12,300

Fonte: Autoria própria.

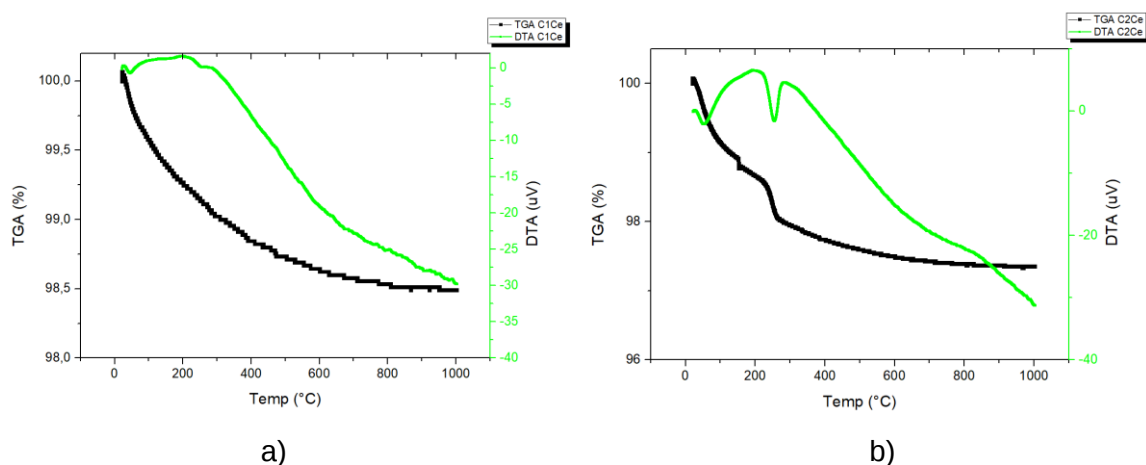
4.6 ANÁLISES TÉRMICAS

4.6.1 Compósitos reforçados com céria

Para C1Ce, houve perda de massa de 1,5%, de forma que 1,4% ocorre entre

as temperaturas de 40°C e 600°C enquanto 0,1% ocorre entre 600°C e 1000°C. Essa curva, marcada em verde na Figura 27a, apresenta dois eventos endotérmicos (em 43,96°C e 256,70°C). A amostra C2Ce, cujo comportamento está representado na Figura 27b, perdeu 2,5% de sua massa, tendo sofrido a redução de 2% entre 50°C e 300°C e dos 0,5% restantes entre 300°C e 1000°C; os dois eventos endotérmico detectados para essa amostra ocorrem em temperaturas similares aos da outra amostra de céria, 51,37°C e 253,81°C.

Figura 27: Gráficos de TGA e DTA das cerâmicas reforçadas com céria, a) C1Ce e b) C2Ce.

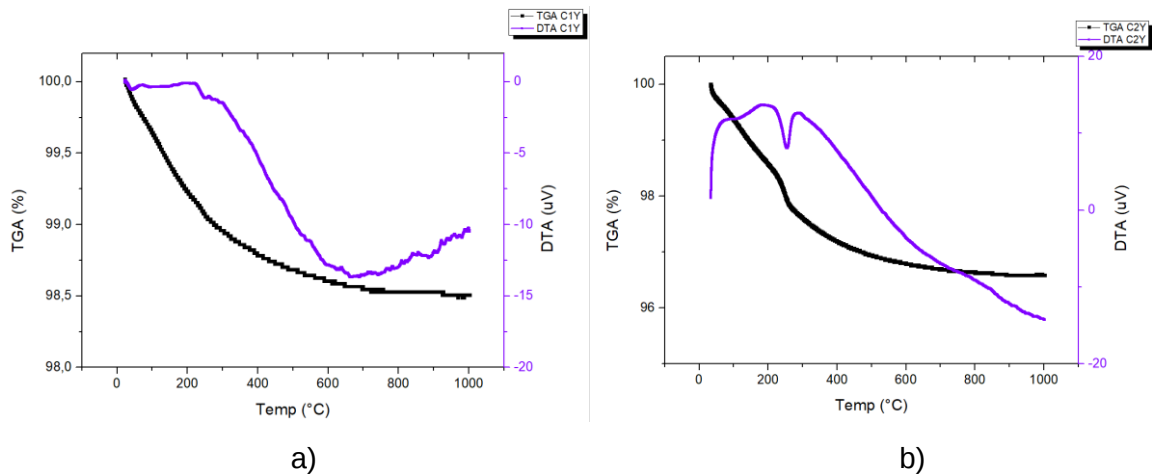


Fonte: Autoria própria.

4.6.2 Compósitos reforçados com ítria

O comportamento da amostra C1Y entre 0 e 1000 °C está representado na Figura 28a, onde é possível observar, pela curva preta, que houve 1,5% de perda de massa, sendo 1,3% entre 40 e 500 °C e os outros 0,2% de 500 a 1000 °C; como mostrado pela curva roxa, há dois eventos endotérmicos detectados, em 42,21 °C e 249,81 °C. O comportamento exibido na Figura 28b corresponde ao da amostra C2Y, a qual sofreu perda de 3,5% de sua massa, de forma que 3% foi perdida entre as temperaturas de 0 e 500 °C e os 0,5% restantes, entre 500 e 1000 °C; as temperaturas em que apresentaram comportamento endotérmico são mais distintas, sendo elas 123,46 e 253,99 °C.

Figura 28: Gráficos de TGA e DTA das cerâmicas reforçadas com ítria, a) C1Y e b) C2Y.

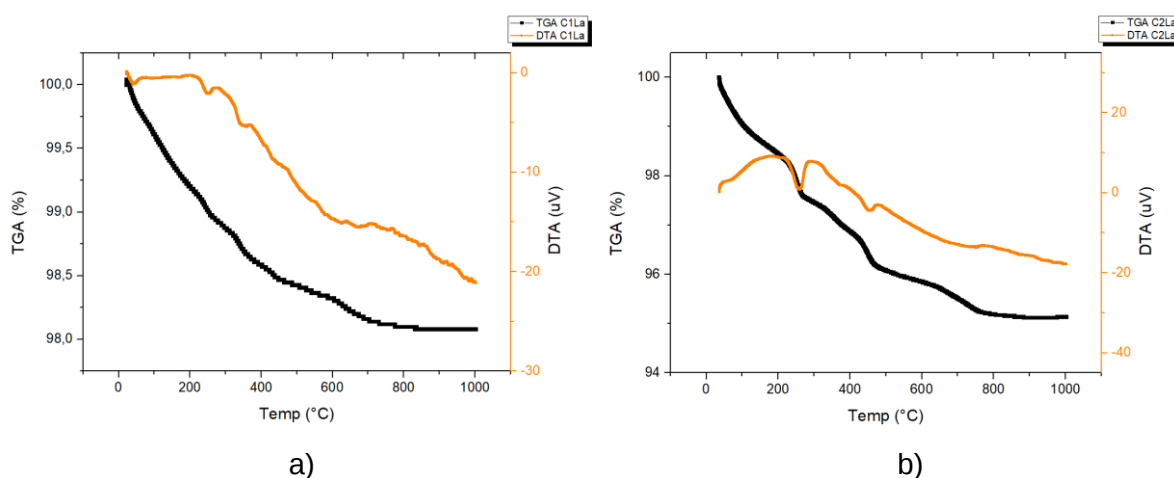


Fonte: Autoria própria.

4.6.3 Compósitos reforçados com lantânio

Na Figura 29a estão as curvas da amostra C1La, que sofreu 1,3% de redução de sua massa entre 40 e 400 °C e 0,6% entre 400 e 1000 °C, totalizando 1,9% de redução de massa; pela curva laranja é possível observar quatro eventos endotérmicos para essa amostra, nos pontos 40,85, 249,10, 348,59 e 357,10 °C. As curvas da Figura 29b se referem ao comportamento da amostra C2La, cuja massa reduziu em 4% até a temperatura de 500 °C, com o 1% restante sofrendo redução entre 500 e 1000 °C, totalizando uma redução de massa de 5%; os dois vales notados no gráfico marcam os eventos endotérmicos dessa amostra, que ocorrem nas temperaturas de 258,73 °C e 455,12 °C.

Figura 29: Gráficos de TGA e DTA das cerâmicas reforçadas com lantânia, a) C1La e b) C2La.



Fonte: Autoria própria.

As amostras do grupo C2 demonstraram eventos endotérmicos mais bruscos se comparados aos do grupo C1, observável pelos vales mais evidentes de seus gráficos de DTA. As perdas de massa e de calor estão ligadas a evaporação de água e liberação de gases, como oxigênio e dióxido de carbono.

5 CONCLUSÃO

Os difratogramas analisados evidenciam comportamento consistente entre todas as amostras – não há fases adicionais formadas e os picos observados são característicos dos elementos constituintes. Para essa análise, os compósitos com ítria apresentam menor variação de intensidade dos picos, se comparadas entre si.

As microestruturas observadas apresentam características similares, embora uma melhor homogeneidade seja atingida para os compósitos de ítria – nota-se que o compósito com menor teor de ítria apresentou melhor refinamento. A partir da espectroscopia de energia dispersiva foi possível observar que não houve contaminação de nenhuma das amostras estudadas.

O compósito $92\%ZrO_2-5\%Al_2O_3-3\%Y_2O_3$ teve a maior dureza dentre os compósitos estudados, em consequência de seu refinamento e boa distribuição de grão, conforme visto a partir do parâmetro D_{50} . O mesmo compósito apresentou uma das menores reduções de massa, de 1,5%, de forma que, dentre as seis cerâmicas analisadas, tem o melhor potencial para aplicação como revestimento de barreira térmica na indústria aeroespacial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHAMA, F.; CAMPO, A. Network simulation of the rapid temperature changes in the composite nozzle wall of an experimental rocket engine during a ground firing test. *Applied Thermal Engineering*, v. 23, n. 1, p. 37-47, 2013.

ATWOOD, D. A. *The rare earth elements: fundamentals and applications*. Hoboken: Wiley, 2012.

BARACHO, L. T. de A. Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em alumina titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

BENEDUZZI, A. H. Procedimentos de coleta de óleo para análise preditiva de turbinas a gás. 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Ilha Solteira, 2012.

BIRRER, N. M. R. Materiales cerámicos del sistema Mullita-Zirconia-Zircón: propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 2009.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7. ed. São Paulo: LTC, 2007. 705 p.

CAMERINI, R. V. Desenvolvimento de compósitos cerâmicos laminares à base de alumina e zircônia. 2013. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

CAO, X. Q.; VASSEN, R.; STOEVEER, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 1, p. 1-10, 2004.

DE SOUZA, J. Filmes finos de óxido de cério depositados por spray-pirólise. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005.

CONSTANTINO, B. de S. Desenvolvimento e produção de revestimento cerâmico baseado em ZrO₂ estabilizada com MgO e incorporação de TiO₂ utilizado como barreira térmica para proteção de peças de seções quentes de turbinas a gás. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

DOMINGUES, R. O. Produção e desenvolvimento de cerâmicas perovskitas complexas inertes ao petróleo cru baseados em níquelatos para fabricação de encapsulamentos de sensores de temperatura para poços de petróleo. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2023.

ELIDRISSI, B. et al. Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, v. 379, n. 1-2, p. 23-27, 2000.

FREITAS, R. X. de. Obtenção de blocos de zircônia tetragonal com variação de tonalidades para otimização de estética em próteses odontológicas. 2014. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2014.

GAUTAM, C. et al. Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications. Dalton Transactions, 2016.

GOMES, N. L. Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

HUMPHRIES, M. Rare earth elements: the global supply chain. Report for Congress. Congressional Research Service - USA. R41347. 2012.

KURANAGA, C. et al. Estudo da sinterização da zircônia dopada com óxidos de terras raras a 5 GPa de pressão. Cerâmica, v. 51, n. 318, p. 163-167, 2005.

KURANAGA, C. Preparação e caracterização de pós de ZrO_2 obtidos a partir de uma zirconita brasileira. 1997. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 1997.

LENG, K.; ROMERO, A. R.; CURRY, N.; HUSSAIN, T. Multilayer GZ/YSZ thermal barrier coating from suspension and solution precursor plasma spray. Ceramics International, v. 50, n. 1, p. 631-649, 2024.

LIMAR, C. R. C. Revestimentos para barreira térmica: evolução e perspectivas. Soldagem & Inspeção, v. 19, p. 353-363, 2014.

LIN, H.; YIN, C.; MO, A. Zirconia Based Dental Biomaterials: Structure, Mechanical Properties, Biocompatibility, Surface Modification, and Applications as Implant. Frontiers in Dental Medicine, v. 2, p. 68919, 2021.

LUCINDO, V. M. Produção e caracterização de compósitos de matriz cerâmica (CMC) baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina do setor aeroespacial. 2019. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

MATOS, P. O.; FERREIRA, M. J. Bi. A indústria aeroespacial brasileira: especificidades e contrastes entre os setores aeronáutico e espacial no Brasil. Revista Brasileira de Estudos Estratégicos, v. 12, n. 23, 2020.

MORATO, V. de O. A importância dos elementos de terras raras para o desenvolvimento tecnológico. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.

PEREIRA, L. X.; BENEGRÁ, M. Revestimentos alternativos para palhetas de turbinas resistentes a oxidação. In: 5º Seminário de Iniciação Científica, 2011, Curitiba. 12º

Caderno de Iniciação Científica. Curitiba: Associação Franciscana de Ensino Senhor Bom Jesus, 2011. v. 1, p. 359-378.

RÊGO, S. A. B. da C. Desenvolvimento e produção de cerâmica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ reforçada com óxido de terras raras (céria e lantânia) para revestimento inerte de peças metálicas da indústria petrolífera. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

REIS, A. C. The aerospace industry: a descriptive and prospective empirical analysis for Portugal. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeroespacial) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.

SOUSA, A. G. Desenvolvimento e fabricação de revestimento inerte baseado em compósito cerâmico zircônia-titânia-ítria para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

ZHANG, X. Coupled simulation of heat transfer and temperature of the composite rocket nozzle wall. Aerospace Science and Technology, v. 15, n. 5, p. 402-408, 2011.