

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Processamento e caracterização de materiais  
Bolsista: Thays Cristina de Moraes  
Orientador(a): Francisco Piorino Neto  
Período a que se refere o relatório: Agosto 2013 a Julho 2014

### Resumo

Neste trabalho foram estudadas amostras de Zircônia tendo como objetivo a sua aplicação como proteção térmica em substratos metálicos. O projeto foi direcionado com amostras cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com porcentagens equimolares de 14,5%, 16% e 17,5% de Ítria e Nióbia. O preparo dos pós cerâmicos foi obtido através do processo de mistura/moagem para sua melhor homogeneização sendo prensados uniaxialmente a 50 MPa e isostaticamente a 300 MPa. Posteriormente houve a sinterização ao ar em temperatura de 1550 °C e as amostras foram caracterizadas primariamente por meio de medida de massa específica e também de dureza.

A segunda etapa do trabalho, desenvolvida junto ao Instituto de Estudos Avançados (IEAv), ocorreu o estudo e o desenvolvimento da deposição a laser de CO<sub>2</sub> da cerâmica de zircônia comercial com composição de 92% (ZrO<sub>2</sub>) e 8% (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre ligas de alumínio. Esta etapa consistiu em determinar e otimizar parâmetros e caracterizar a superfície de deposição utilizando principalmente de técnicas de microscopia, óptica e eletrônica. Houve também a determinação dos parâmetros de deposição de NiCrAlY sobre um substrato de INCONEL 713 por irradiação de feixes de laser de CO<sub>2</sub>, cuja função é de atuar como uma camada intermediária entre o substrato e o pó cerâmico, em sistemas TBC (Thermal Barrier Coatings).

### 1. Introdução

Como os estudos de cerâmicas a base de Zircônia (ZrO<sub>2</sub>), vem despertando cada vez mais interesses devido as propriedades como a alta dureza, alta resistência ao desgaste e alto ponto de fusão, o desenvolvimento destes materiais visa superar as limitações decorrentes da sua transformação estrutural (tetragonal/monoclínica) que ocorre com expansão de volume, gerando trincas no material.

Para que se possa estabilizar e potencializar as propriedades da Zircônia, utilizam-se agentes dopantes para a estabilização da fase tetragonal, também em temperaturas elevadas. Entre os diversos dopantes utilizados para aplicações estruturais, destaca-se a Ítria ( $Y_2O_3$ ).

O óxido de Ítria utilizado em cerâmicas com baixas concentrações ajuda a reduzir o contorno de grão da zircônia, acarretando em uma melhor compactação aumentando sua resistência mecânica. Por sua vez, a nióbia ( $Nb_2O_5$ ), amplia a refratabilidade da cerâmica, aprimorando então sua resistência a condições bruscas de temperatura.

Tendo como foco obter a máxima densificação, foi utilizado a seguinte rota de obtenção da zircônia ( $ZrO_2$ ) com os aditivos ( $Y_2O_3$ - $Nb_2O_5$ ) a serem estudados, como segue: a preparação do pó (moagem/mistura), a prensagem dos pós e a sinterização.

## 2. Materiais e métodos

Os materiais foram reproduzidos em amostras de 100 gramas e suas composições são apresentados na tabela 1. Para a determinação da massa relativas a percentagem molar utilizou-se da seguinte expressão 1:

$$n = \frac{m}{MM} \quad (1)$$

Sendo  $n$  = número de mols,  $m$  = massa e  $MM$  = massa molar.

**Tabela 1** - Composição da mistura utilizada na execução do trabalho.

Composição em Peso (g)			
Composição	$ZrO_2$	$Y_2O_3$	$Nb_2O_5$
14,5% equimolar	71,05	13,30	15,65
16% equimolar	68,06	14,67	17,27
17,5% equimolar	65,05	16,05	18,90

### 2.1 Homogeneização do Pó

Os pós de zircônia, itria e nióbio são pesados, (em uma balança eletrônica), e colocados em um moinho de bolas para mistura e homogeneização, por uma hora. Para este procedimento acrescenta-se aos pós, 60 ml de água destilada e 10 gotas Disperlan (dispersante). O material é então colocado para secagem em estufa e posteriormente desagregado com auxílio de um almofariz e peneirado para a etapa de compactação. Nesta etapa são adicionados 4% ou (80 gotas) da solução de álcool polivinílico. Isto irá facilitar a compactação/conformação e melhora o manuseio da amostra.

## 2.2 Prensagem

A etapa de compactação e conformação (através da prensagem) é importante para obtenção da amostra a ser estudada. As amostras foram submetidas a prensagem uniaxial e posteriormente a prensagem isostática. Nesta etapa, também foi determinado a retração linear em função dos processos de compactação e da sinterizado, importante para as caracterizações posteriores

O calculo da retração linear é feito utilizando a equação 5.

$$\%Retr = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100 \quad (5)$$

Onde,  $P_i$ ,  $P_s$ ,  $L_i$ , e  $L_s$  são respectivamente: Massa após a prensagem isostática, massa após a sinterização, comprimento após prensagem isostática e comprimento após sinterização.

### 2.2.1 Prensagem Uniaxial

Com a prensagem uniaxial a amostra ganha a forma projetada transmitida pela matriz. Para facilitar a compactação as paredes do molde são lubrificadas com a estearina a cada duas prensagens. Isto também facilita a retirada da peça. A pressão de compactação uniaxial é de 50 MPa, definida em trabalhos anteriores.

### 2.2.2 Prensagem Isostática

Após a prensagem uniaxial, as amostras são prensada isostaticamente a 300MPa, pressão também definida em trabalhos anteriores, visando máxima densificação a verde (antes da sinterização). Nesta etapa as amostras vindas da prensagem uniaxial são introduzidas em moldes flexíveis de látex, onde o ar do molde é extraído e então as amostras assim preparadas são então compactadas isostaticamente. O equipamento utilizado foi a prensa isostática modelo KIP 100E, Paul Weber da divisão de materiais AMR/IAE/CTA.

## 2.3 Sinterização

Para a sinterização, os corpos de prova foram colocados em um cadinho e protegidos com uma camada de pó de alumina (de grãos grande) e sinterizados a 1550 C em um forno Termolab MLR 257/07. A figura 2.1 mostra a curva de aquecimento do processo de sinterização utilizado. Nota-se o primeiro patamar em 1000 °C para a calcinação e um segundo a 1550 °C, durante 1 hora para a sinterização. O resfriamento foi ao ar.

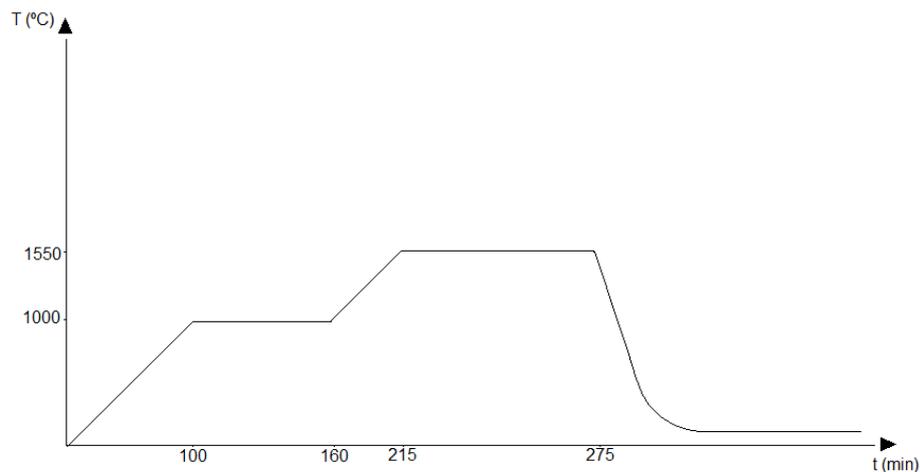


Figura 2.1 – Curva de Aquecimento da Cerâmica

#### 2.4 Determinação da massa específica

A determinação da massa específica foi feita pelo método de Arquimedes em conformidade com a norma ASTM C20-00. As amostras foram aquecidas em “banho Maria” a 100 C e então resfriadas até temperatura ambiente. Foram então medidas a massa seca, massa úmida e massa imersa. A determinação da massa específica é descrita pela equação 2.

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_l \quad (2)$$

A densidade do líquido (água), utilizada foi de 0,9968 g/cm<sup>3</sup>, para a temperatura de 26°C.

A porosidade e a absorção de água, podem ser obtidos através das seguintes equações 3 e 4.

$$P_o = \left( \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times \rho_l \right) \times 100 \quad (3)$$

$$AA = \left( \frac{M_u - M_s}{M_s} \times \rho_l \right) \times 100 \quad (4)$$

#### 2.5 Avaliação das condições de aplicação/deposição utilizando laser.

Nas etapas acima descritas foram feitas a preparação e caracterização de amostras com 3 diferentes porcentagens equimolares de itria e niobia, visando a sua caracterização e o desenvolvimento destas composições. Outra etapa do trabalho consiste no estudo da deposição destas cerâmicas em substratos metálicos. Dentre os processos, a deposição por laser, esta sendo estudada e desenvolvida no grupo de laser do IEAv.

Com este enfoque, foi feito um estudo de deposição por laser utilizando Zirconia comercial, aditivada com itria, em substratos de alumínio (por ser barato e fácil de adquirir), O laser utilizado foi o de CO<sub>2</sub>. O equipamento utilizado foi o SYNRAD-Laser Evolution 125. Paralelamente foi feito o mesmo estudo, para determinação dos parâmetros de aplicação do laser, foi feito utilizando um substrato metálico onde foi depositado uma camada de MCrAlY, que atua, após uma etapa de oxidação, como interface para a deposição da cerâmica

### 2.7 Preparação Cerâmografica.

Para de fazer as caracterizações de microestrutura, por meios de microscopia óptica e/ou varredura, é necessário fazer uma preparação da superfície a ser observada através de seu polimento e eventualmente de ataques químicos e/ou térmicos. Para a preparação da amostras são necessárias procedimentos de corte, embutimento, lixamento, polimento, ataque e finalmente a análise.

O corte é necessário para adequar as amostras tanto ao processo de preparação quanto o da observação nos equipamentos. O embutimento facilita a manipulação das amostras, durante o polimento e é feito em embutidoras de laboratório. O lixamento é a etapa que precede o polimento e também minimiza os efeitos abrasivos do corte. A seqüência de lixamento utilizada foi com as lixas: 80, 400, 800 e 1200 na lixadeira Arotec Aropol 2V. O Polimento foi feito utilizando de um pano de polimento de 0,5 micrometro com alumina branca codemaq de 1 micrometro.

Para visualizar o contorno de grão e a estrutura percebeu-se a necessidade de se fazer um ataque químico na superfície preparada. Estão sendo feitos vários experimentos de ataques, tanto na cerâmica quanto nos substratos metálicos. Os resultados ainda não estão bons. Uma dos procedimentos foi utilizando-se de glicerégia com duração de 5 min. Para a análise e determinação das características estruturais das amostras, foi utilizado o microscópio óptico Zeiss.

Para a análise do pó a ser depositado foi utilizado a microscopia eletrônica de varredura. Na análise do pó comercial zircônia, utilizado para os testes de deposição, foi caracterizado a morfologia dos grãos, o tamanho e também sua composição.

## **3. Resultados**

Na tabela 2 estão apresentados os valores medidos de massa específica, absorção de água e porosidade. As medidas 1 e 2 são de amostras com composição de 14,5% molar de ítria e

nióbia; as amostras 3 e 4 de composição 16 %; e as amostras 5 e 6 são da composição de 17,5%.

**Tabela 2-** Resultados de massa específica, porosidade e Absorção de água.

Amostras	Ms (g)	Mi (g)	Mu (g)	$\rho(\text{g/cm}^3)$ Massa específica	AA absorção de água	P <sub>o</sub> porosidade
<b>1</b> (14,5)	4,9314	4,0600	4,9506	5,5194	0,3881	2,1490
<b>2</b> (14,5)	4,5778	3,7611	4,5821	5,5580	0,0936	0,5221
<b>3</b> (16,0)	4,2758	3,5032	4,2771	5,5073	0,0303	0,1674
<b>4</b> (16,0)	4,1249	3,3820	4,1264	5,5235	0,0362	0,2009
<b>5</b> (17,5)	4,587	3,7690	4,5941	5,5415	0,1543	0,8577
<b>6</b> (17,5)	3,9766	3,2669	3,9801	5,5579	0,0877	0,4892

Os valores médios de massa específica foram 5,5387 (g/cm<sup>3</sup>) para a composição 14,5%; 5,5154 (g/cm<sup>3</sup>) para a composição 16,0% e 5,5497 (g/cm<sup>3</sup>) para a composição 17,5%,

### 3.1 Retração Linear

As amostras previamente prensadas uniaxialmente e isostaticamente em matriz com 53 x5 mm, apresentaram após a sinterização, uma retração linear maior que o esperado. Para o cálculo de retração linear mediu-se o comprimento após a prensagem isostática e após a sinterização, também foi analisado o peso das amostras nas diferentes etapas para verificar a ocorrência de perda de massa. Foi constatado que não houve diferença significativa, do peso (massa) entre a prensagem isostática e na sinterização. A tabela 3 apresenta os valores de massa e comprimento das amostras, após cada etapa do processamento. Sendo que, Pi, Ps, Li, e Ls são respectivamente: Massa após a prensagem isostática, massa após a sinterização, comprimento após prensagem isostática e comprimento após sinterização.

**Tabela 3-** Peso (Massa) e comprimento das amostras

Amostras	Pi (g)	Ps (g)	Li (mm)	Ls (mm)
<b>1</b>	4,45	4,36	49,95	41,74
<b>2</b>	4,16	4,11	49,51	41,27
<b>3</b>	3,67	3,69	49,11	41,60
<b>4</b>	3,53	3,48	48,96	41,36

Após a sinterização observou-se uma redução percentual das amostras. Considerando o comprimento inicial da matriz de 53 milímetros, e com os comprimentos apresentados na tabela 3 foi feito o calculo de retração linear onde:

(A%) porcentagem da contração da uniaxial para a isostática;

(B%) porcentagem da contração da isostática para a sinterização;

(C%) porcentagem da contração da uniaxial para a sinterização).

Os resultados da retração linear após cada etapa de prensagem e da sinterização estão apresentados na tabela 4.

**Tabela 4-** Retração linear após as etapas de compactação e sinterização

amostras	%A	%B	%C
1	5,754717	19,66938	21,24528
2	6,584906	19,96608	22,13208
3	7,339623	18,05288	21,50943
4	7,622642	18,37524	21,96226

### 3.2 Microscopia Eletrônica

A figura 3.1 apresenta micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura onde pode ser observado a morfologia dos grãos da zircônia comercial, utilizada nesta etapa do trabalho. Pode ser observada também as regiões que foram ampliadas para análise por EDS

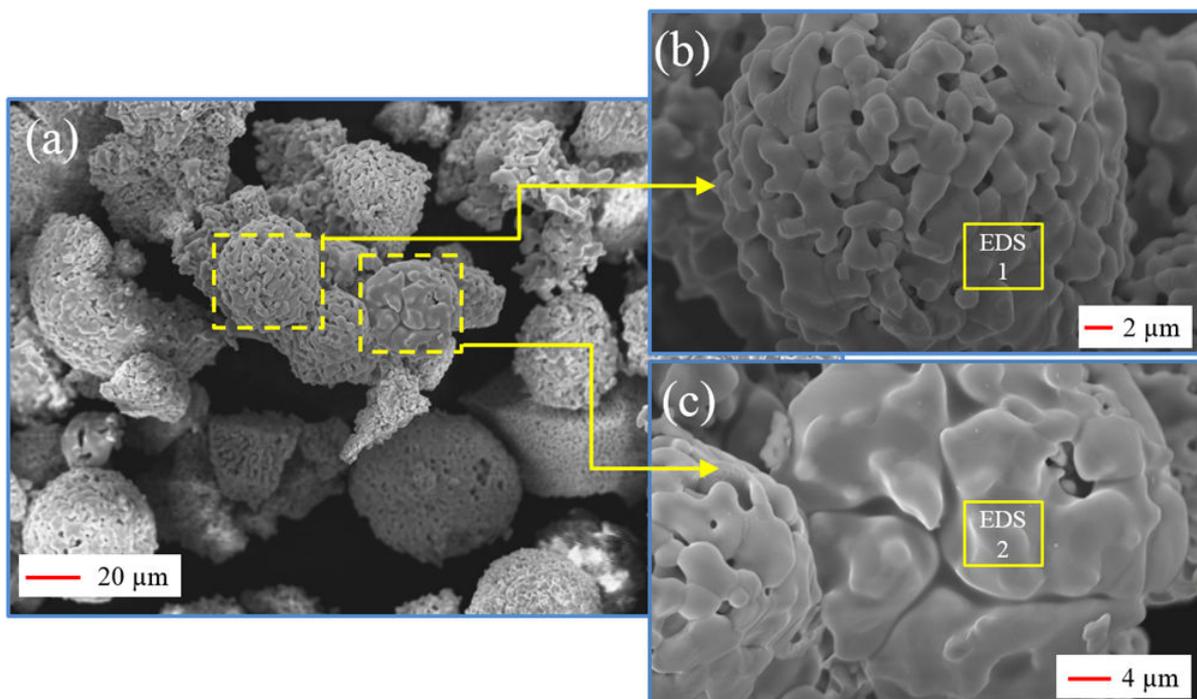


Figura 3.1 – (a) Micrografia do pó de YSZ por MEV, (b) e (c) ampliação e indicação de regiões que foram análise das por EDS., para avaliação da composição.

A figura 3.2 mostra nas seqüências 1, 2 e 3, deposições de zircônia feitas por laser utilizando diferentes parâmetros . Substratos de alumínio foram utilizados nestes testes iniciais. A imagem 1 mostra a deposição feita com aplicação de 100% de potencia, com resolução de 500 pontos por polegada. Na imagem 2 a potencia utilizada foi de 40% com resolução de 250 pontos e a imagem 3 a potencia foi de 100% e a resolução de 125 pontos. Na imagem 3 condições a velocidade do feixe de laser sobre a amostra foi de 2000 mm/s.

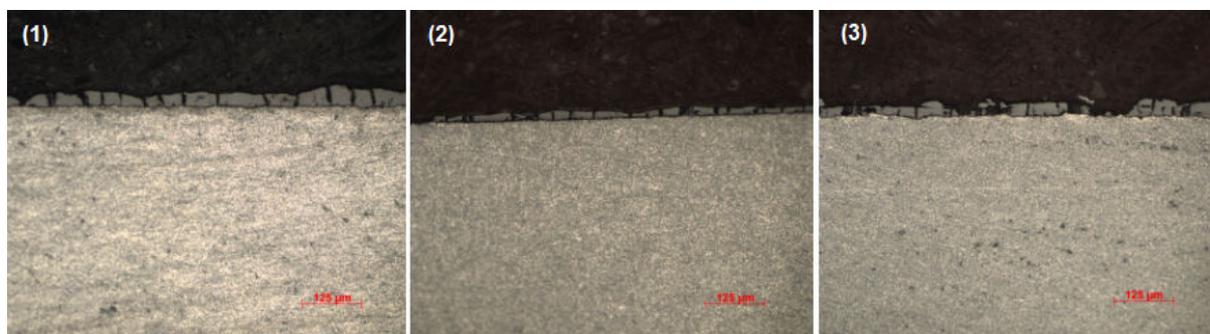


Figura 3.2 – Sequencia de deposição de cerâmica em substratos de alumínio com diferentes parâmetros de aplicação de laser

#### 4. Conclusões

Foram obtidas amostras densas que serão caracterizadas dureza Vickers e por flexão em 4 pontos. Estão previstos ensaios em temperaturas elevadas.

Os resultados de massa específica mostraram uma sutil diminuição para as amostras com 16% de aditivos. A retração linear do sinterizado ficou na casa de 21%, maior que as contrações usuais dos materiais desenvolvidos no laboratório. Então os corpos de prova para ensaios de flexão, obtidos nesta matriz não podem ser utilizados no dispositivo de ensaio em flexão. Esta é a razão para o redimensionamento da matriz que já encontra-se em fase de confecção.

Os resultados dos testes com o inonel para a deposição por laser da MCrAlY foram satisfatórios serão iniciados testes mais efetivos, com os melhores parâmetros de deposição (40% de potencia) e caracterizações mais específicas das superfícies tratadas. Os testes com a deposição de zircônia em alumínio forneceu informações sobre a deposição sobre a possibilidade de se conseguir a camada de oxido de interface entre o MCrAlY e a camada cerâmica.



As atividades desenvolvidas neste período atenderam a expectativa da proposta deste trabalho e abriu novas possibilidades dentro da meta inicial.

### Referências

- Assis, J. M. K. Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais. 2007. 113f. Dissertação (Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensore) - INPE, 2007, São José dos Campos.
- SOUZA, R.C. et al. Performance of 3Y-TZP bioceramics under cyclic fatigue loading. **Materials Research**, v. 11, n. 1, 2008.
- UNESP. Ítrio. Disponível em: <[http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ\\_tabela/039\\_itrio.html](http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/039_itrio.html)> Acessado em 28/06/2014
- MELO, F. C. L. Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina. 1989. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 1989
- ASTM: C20-00 Standard Test methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity (2005).