



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**JULIANA CARVALHO DA SILVA ARAÚJO**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO  
CERÂMICO  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  INERTE AO PETRÓLEO CRU  
POR PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA PARA INDÚSTRIA  
PETROLÍFERA**

Recife

2015

**JULIANA CARVALHO DA SILVA ARAÚJO**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO  
CERÂMICO  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  INERTE AO PETRÓLEO CRU  
POR PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA PARA INDÚSTRIA  
PETROLÍFERA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e fabricação

Orientador: Professor Dr. Yogendra Prasad Yadava

Recife, Julho de 2015

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

A663p Araújo, Juliana Carvalho da Silva.  
Produção e caracterização de revestimento cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  inerte ao petróleo cru por processo de aspersão térmica para indústria petrolífera/ Juliana Carvalho da Silva Araújo. - Recife: O Autor, 2015.

126 folhas, il.

Orientador: Professor.Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2015.

Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Alumina – zircônia. 3. Óxidos de elementos terras raras. 4. Óxido de zircônio. 5. Revestimento cerâmico. 6. Aspersão térmica. I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Título.

621 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2015-259

31 de julho de 2015.

“PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO CERÂMICO  
AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZRO<sub>2</sub> –Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> INERTE AO PETRÓLEO CRU POR PROCESSO DE  
ASPERSÃO TÉRMICA PARA INDÚSTRIA PETROLÍFERA”

JULIANA CARVALHO DA SILVA ARAÚJO

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E  
FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

---

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA  
ORIENTADOR/PRESIDENTE

---

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRÍQUEZ GUERRERO  
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)

---

Prof. Dr. OSCAR OLÍMPIO DE ARAÚJO FILHO (UFPE)

---

Prof. Dr. FLÁVIO JOSÉ DA SILVA (UFPE)

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> VALDEREZ PINTO FERREIRA (UFPE)

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> YEDA MEDEIROS BASTOS DE ALMEIDA (UFPE)

## **DEDICATÓRIA**

A Deus, aos meus pais Gercino e Margarida, Meu esposo Edson Márcio, filhos Lucas e Laura e irmãos Thiago e Felipe Carvalho da Silva.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus por mais esta vitória em minha vida, pela saúde, paz e preparações para realização deste trabalho.

Aos meus pais Gercino Manoel da Silva e Margarida Maria Carvalho da Silva pelo apoio constante e incentivo aos estudos, este trabalho é para vocês.

Aos meus irmãos Thiago e Felipe Carvalho da Silva pela torcida e apoio.

Ao meu esposo Edson Márcio de Araújo da Silva pelo apoio, carinho, compreensão e incentivo neste meu crescimento pessoal.

Aos meus filhos queridos Lucas e Laura Carvalho Araújo que apesar de pequenos, são grande fonte de incentivo para mim, bênçãos de Deus em minha vida.

Aos meus tios Manoel Silva e Elianai Montenegro Alves pela companhia nas viagens, pelas orações e torcida.

Às minhas cunhadas Marina de Souza Melado por apoiar minha mãe nos cuidados com meus filhos, nesta etapa final da tese e Ella Sá ambas pela torcida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava, pela orientação, pela parceria novamente após o mestrado, pelos conhecimentos compartilhados, pela compreensão e paciência durante o trabalho.

Às minhas colegas de pesquisa Rebeka Domingues, Andréa Gonçalves, Mércia Franca “em contrapartida”, Natielle, Noely Demery, Bruna Constantino, Larissa Tavares, Manuela e Júlia Pontual pelo suporte na pesquisa e por compartilhar comigo dos desafios da mesma.

À Prof. Dra. Germânia D’Garcia pelo apoio com material de análise e flexibilização frente a minha busca pelo doutorado.

À Prof. Dra. Sheyla Alves Bezerra da Costa Rêgo pelas dicas iniciais no começo da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ramon Cortés Paredes da Universidade Federal do Paraná, coordenador do Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais - Labats, por ter aberto as portas do laboratório para me receber e pelo apoio dado a minha pesquisa.

Ao doutorando Gustavo Bavaresco Sucharki e o aluno de iniciação científica Watena Ferreira N'Tchalá pelo suporte nas análises do revestimento e apoio com a Aspersão térmica.

À empresa Revesteel Metalização pela Aspersão térmica.

Aos irmãos em Cristo Jesus, Aristides e Arlene Ribeiro, Nailde, João Leovilgídio e família, irmãs Elisabeth e Ruth, Janira e Regina Santos, Washington e Cássia Koyanagi, Ivonete e família pelas orações, torcida e apoio quando precisei.

A Renato e Silvia Perfeito por terem acolhido com amor eu e minha tia em Porto Alegre e por terem nos levado a Bento Gonçalves – RS para que eu participasse de um congresso, serei sempre grata.

A Elias dos Santo Torres e Catarina Montenegro Torres por abrirem sua casa e seus corações para receber eu e minha tia Elianai Montenegro, quando precisei viajar a Curitiba para realização dos ensaios de aspersão térmica.

Às professoras e amigas Maria de Lara Moutta Calado, Sandra Regina de Oliveira e Shayane Fonseca da Conceição Campos pelo apoio e flexibilização junto à Faculdade Metropolitana.

Aos Técnicos Janaína, Ivaldo, Sérgio e Diogo pelo apoio com as análises de MEV e DRX.

Ao Laboratório RNEST da Refinaria Abreu e Lima pelas caracterizações do Petróleo de Terra e Mar.

A Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade de fazer mais uma especialização.

À Capes pelo apoio financeiro, necessário durante a pesquisa.

Enfim agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Bem aventurada a que creu, pois hão de cumprir-se as coisas que da parte do  
SENHOR Ihe foram ditas.

Lucas 1:45



## RESUMO

O petróleo, por sua relevância na economia global, demanda um volume crescente de pesquisas no setor e com isso a necessidade do uso de materiais resistentes à ambientes agressivos como é o caso do petróleo cru, gerando procedimentos eficazes e seguros que minimizem impactos ao meio ambiente. Revestimento termicamente aspergido tem sido intensamente utilizado na indústria de petróleo, aeroespacial, elétrica entre outros. Os revestimentos podem ser feitos de metal, cerâmica, vidros e a maioria dos plásticos, e o uso de um compósito adequado pode melhorar a resistência à corrosão em altas temperaturas. As cerâmicas apresentam alto ponto de fusão e são bons isolantes térmicos, porém apresentam baixa tenacidade e fragilidade. Estudos mostram que o uso de óxidos como  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  como reforços e de aditivos como óxidos de elementos de terras raras  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  podem melhorar a tenacidade da cerâmica à base de alumina. A primeira etapa desta pesquisa teve como objetivo a produção de compósitos cerâmicos à base de alumina, reforçados com 5%, 10%, 15%, 20% e 30% em peso de zircônia estabilizada com óxidos de terras raras  $La_2O_3$  e  $Y_2O_3$  variando entre 1 e 7%. A metodologia experimental utilizada consistiu da preparação do compósito cerâmico através da moagem em moinho de bolas, confecção de pastilhas por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, e sinterização das amostras que foi realizada nas temperaturas de  $1300^{\circ}C$ ,  $1350^{\circ}C$  e  $1400^{\circ}C$  por 48h, com posteriores análises de absorção, dureza vickers, microscopia ótica, DRX e MEV. De posse dos resultados, numa segunda etapa a pesquisa foi direcionada à aplicação do compósito cerâmico  $Al_2O_3 - ZrO_2$  reforçado com óxido de ítrio em revestimento de chapas metálicas usadas na fabricação de tanques de armazenamento e transporte de petróleo depositado pelo processo de aspersão térmica a plasma – Atmospheric Plasma Spray, com e sem Bond coat (método de aspersão HVOF – High Velocity Oxi-Fuel), seguidos de ensaios para caracterização e pré-qualificação dos revestimentos como ensaios de adesão, riscamento e MEV. De um modo geral, os valores obtidos nos ensaios de adesão e as imagens de MEV indicam que o compósito estudado é adequado para revestimentos tipo barreira térmica para aplicação em ambientes corrosivos ao petróleo cru.

Palavras Chaves: Alumina – zircônia. Óxidos de elementos terras raras. Óxido de zircônio. Revestimento cerâmico. Aspersão térmica.

## ABSTRACT

Oil, for its relevance in the global economy requires a growing body of research in the industry as well as need for the use of materials resistant to harsh environments such as crude oil, generating effective and safe procedures that minimize impacts on the environment. Thermally sprayed coating has been intensively used in the oil industry, aerospace, electrical and more. The coatings may be made of metal, ceramic, glass and most plastics, and the use of an appropriate composite can improve the corrosion resistance at high temperatures. Ceramics have a high melting point and are good insulators, but have low toughness and fragility. Studies show that the use of oxides such as  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  as fillers and additives such as oxides of rare earth elements  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  can improve the toughness of alumina based ceramic. The first step of this research was aimed at the production of ceramic composites based on alumina reinforced with 5%, 10%, 15%, 20% and 30% zirconia weight stabilized with rare earth  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oxides ranging from 1 and 7%. The used experimental methodology consisted of the preparation of ceramic composite by grinding in ball mill, preparation of pellets by uniaxial pressing in a hydraulic press, and sintering of the samples was performed at temperatures of  $1300^\circ\text{C}$ ,  $1350^\circ\text{C}$  and  $1400^\circ\text{C}$  for 48 hours with subsequent analysis absorption, Vickers hardness, optical microscopy, XRD and SEM. With the results in a second step the research was directed to the application of the ceramic composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  reinforced with yttrium oxide coating of sheet metal used in the manufacture of storage tanks and transport of oil deposited by thermal spray process the plasma - Atmospheric Plasma Spray, with and without bond coat (HVOF spraying method - High Velocity Oxy-Fuel), followed by assays for characterization and classification of pre-testing coatings such as adhesion, scratching and SEM. In general, the values obtained in the adhesion tests and SEM images indicate that the composite studied is suitable for thermal barrier-type coatings in corrosive environments for application to the crude oil.

Key Words: Alumina - zirconium. Oxides of rare earth elements. Zirconium oxide. Ceramic coating. Thermal spraying.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação da estrutura cristalina romboédrica da $\alpha$ – alumina.	26
Figura 2.2 – Planos de escorregamento (clivagem) do sistema hexagonal.	27
Figura 2.3 – estrutura cristalina da zircônia (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica.	28
Figura 2.4 - Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal e a ponta da trinca e a conseqüente transformação para a fase monoclinica.	30
Figura 2.5 - Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação de fase de partículas de zircônia tetragonal metaestável para monoclinica.	31
Figura 2.6 - Diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ .	34
Figura 2.7 – Processos de sinterização	37
Figura 2.8 – Mecanismos de transporte de massa	39
Figura 2.9 – Prensagem uniaxial de ação simples	44
Figura 2.10 – Corrosão em tanques da indústria petrolífera.	48
Figura 2.11 – Esquema do processo de aspersão térmica.	50
Figura 2.12 – Esquema de uma tocha de aspersão oxicomustível de alta velocidade e alta pressão (HV-HVOF).	51
Figura 2.13 Esquema da aspersão térmica por plasma.	52
Figura 2.14 - estrutura reticular e lamelar dos grãos em processo da aspersão por plasma.	53
Figura 3.1 – fluxograma da pesquisa.	56
Figura 3.2 Moinho de bolas usado na moagem, Laboratório de cerâmicas especiais UFPE.	59
Figura 3.3 Analisador de tamanho de partícula a laser Microtrac	60
Figura 3.4 – Prensa Hidráulica (SCHIWIN SIWA, ART6500089 modelo), matriz metálica e pastilhas.	61
Figura 3.5: Forno tipo Mufla Jung 0614 1400 <sup>0</sup> C	62
Figura 3.6 – microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavelt com penetrador modelo HVS-5 n <sup>0</sup> 0021.	64
Figura 3.7 – Pastilhas cerâmicas imersas em Petróleo terra e Mar.	65
Figura 3.8 - Microscópio óptico Olympus BX51	66
Figura 3.9 - Movimentos e camadas que constituem um passe de aspersão térmica	71
Figura 3.10 – Equipamento de Aspersão plasma e processo de aspersão nos corpos-de-prova. Aspersão feita na Revesteel.	71

Figura 3.11 – Equipamento de Aspersão HVOF e processo de aspersão nos corpos-de-prova. Aspersão feita na Revesteel.	72
Figura 3.12 – Modos de falha do revestimento no ensaio de aderência.	73
Figura 3.13 – Teste de riscamento.	75
Figura 3.14 – Exemplo de medição das dimensões da trilha formada no riscamento, por microscopia confocal.	76
Figura 4.1 (a) – Difratograma do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).	78
Figura 4.1 (b) – Difratograma do óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ).	79
Figura 4.1 (c) – Difratograma do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ).	79
Figura 4.1 (d) – Difratograma do óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).	80
Figura 4.2 – Difratograma do composto $\text{AlZrY3\%}$ .	81
Gráfico 4.3 - Distribuição granulométrica para alumina padrão antes da moagem.	82
Gráfico 4.4- Distribuição granulométrica para alumina padrão após moagem por 24 horas.	82
Figura 4.5 (a) - amostra $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 3% sinterizado a $1350^\circ\text{C}$ por 48h.	85
Figura 4.5 (b) - amostra Al 20 % Zr 7% Y sinterizado a $1400^\circ\text{C}$ por 48h.	86
Figura 4.5 (c) - amostra Al 10% Zr 7% Y sinterizado a $1400^\circ\text{C}$ por 48h.	86
Figura 4.6.a – difratograma do composto Al Zr Y 3% sinterizado a $1350^\circ\text{C}$ após imersão em petróleo de mar.	88
Figura 4.6.b – difratograma do composto Al Zr Y 3% sinterizado a $1350^\circ\text{C}$ após imersão em petróleo de terra.	88
Figura 4.7 (a) - Amostra Al Zr sinterizadas a $1350^\circ\text{C}$ antes e após imersão em Petróleo Mar.	89
Figura 4.7 (b) - Amostra Al Zr sinterizadas a $1350^\circ\text{C}$ antes e após imersão em Petróleo Terra.	89
Figura 4.7 (c) - Amostra Al Zr Y3% sinterizadas a $1350^\circ\text{C}$ antes e após imersão em Petróleo Mar.	90
Figura 4.7 (d) - Amostra Al Zr Y 3% sinterizadas a $1350^\circ\text{C}$ antes e após imersão em Petróleo Terra	90

Figura 4.7 (e) - Amostra Al Zr La 3% sintetizadas a 1350 °C antes e após imersão em Petróleo Mar.	90
Figura 4.7 (f) - Amostra Al Zr La 3% sinterizadas a 1350 °C antes e após imersão em Petróleo Terra.	91
Figura 4.8 - Resultados da dureza vickers dos compósitos cerâmicos antes e após imersão em Petróleo (MP).	92
Figura 4.9 - Superfície dos revestimentos depositados nas chapas planas e nos tarugos para ensaio de aderência	94-96
Figura 4.10 – Amostras do experimento AD01 após ensaio de aderência.	97
Figura 4.11 – Amostras do experimento AD02 após ensaio de aderência.	98
Figura 4.12 – Rugosidade dos substratos após aspersão térmica.	99
Figura 4.13 - mecanismos de deformação dúctil e frágil em cerâmicas.	100
Figura 4.14– MEV da trilha do risco com carga de 0,5 kg do compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10% YSZ com Bond coat em temp.ambiente.	101
Figura 4.15 – MEV da trilha do risco com carga de 2,5 kg do compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10% YSZ, com Bond coat em temp.ambiente.	102
Figura 4.16 – MEV da trilha do risco com carga de 0,5 kg do compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20% YSZ, com Bond coat em temp.ambiente.	103
Figura 4.17 – MEV da trilha do risco com carga de 2,5 kg do compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20% YSZ, com Bond coat em temp.ambiente.	104
Figura 4.18 – Efeito da quantidade de YSZ misturado na Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre a área desgastada durante o ensaio de riscamento.	105
Figura 4.19 – Efeito da temperatura de pré-aquecimento na área desgastada pelo ensaio de riscamento para a compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20% YSZ.	105
Figura 4.20 – MEV do experimento 01, compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10% YSZ. Em a) imagens pelo detector BSE e em b) mesma região pelo detector SE. Os mapas de EDS mostram as regiões.	107
Figura 4.21 – MEV do experimento 02, compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20% YSZ. Em a) imagens pelo detector BSE e em b) mesma região pelo detector SE. Os mapas de EDS mostram as regiões ricas em Al, Zr, Y e O.	107
Figura 4.22 – MEV do experimento 01. Em a) e c) imagens pelo detector BSE e em b) e d) mesma região pelo detector SE.	108
Figura 4.23– MEV do experimento 02. Em a) e c) imagens pelo detector BSE e em b) e d) mesma região pelo detector SE.	109
Figura 4.24 – MEV dos experimentos depositados com a compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% YSZ.	110
Figura 4.25 – MEV dos experimentos depositados com a compósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20% YSZ.	110
Figura 4.26 – MEV dos experimentos 05 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +10% YSZ) e 08 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20% YSZ) em a) e c) com detector BSE e em b) e d) mesma região com o detector SE.	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades Mecânicas de alguns materiais cerâmicos, a P= 1atm.	24
Tabela 2.2 – Temperatura de fusão para vários materiais cerâmicos.	24
Tabela 2.3 – Características dos três estágios da sinterização	39
Tabela 2.4 - Aditivos utilizados industrialmente em conformações de massas	45
Tabela 2.5 – Classes de correntes do petróleo.	47
Tabela 2.6 - Propriedades de alguns materiais e o fator de dificuldade de fusão (DMF).	51
Tabela 3.1 – Composição dos pós cerâmicos de Al Zr Y (Alumina, Zircônia e ítria) utilizados na pesquisa.	57
Tabela 3.2 – Composição dos pós cerâmicos de Al Zr La (Alumina, Zircônia e Lantânio) utilizados na pesquisa.	58
Tabela 3.3 – Composições feitas com a liga Al-1075 e a composição sem adição de óxidos de elementos terras raras.	58
Tabela 3.4 - Composição dos compósitos cerâmicos utilizados no processo de aspersão térmica.	67
Tabela 3.5 – Planejamento das deposições	68
Tabela 3.6 - Parâmetros do HVOF para deposição do Bond coat.	70
Tabela 3.7 – Parâmetros do APS para deposição do compósito cerâmico	70
Tabela 3.8 – Planejamento do ensaio de adesão	74
Tabela 3.9 - Parâmetros utilizados no ensaio de riscamento	75
Tabela 4.1 – Resultados de absorção % dos compósitos cerâmicos.	83
Tabela 4.2 – Resultados de dureza Vickers dos compósitos cerâmicos, expressos em MPa*.	84
Tabela 4.4 – Caracterização do Petróleo Terra e Mar. (RNEST – Refinaria Abreu e Lima – PE)	87
Tabela 4.5 – Resultados da dureza Vickers dos compósitos após imersão em Petróleo (MPa).	91
Tabela 4.6 – Rugosidades dos compósitos $Al_2O_3 + 10\%$ YSZ e as condições do experimento.	93
Tabela 4.7 – Rugosidades dos compósitos $Al_2O_3 + 20\%$ YSZ e as condições do experimento.	93
Tabela 4.8 – Resultados ensaio de aderência.	97
Tabela 4.9 – Rugosidade dos substratos após aspersão térmica.	99

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1 Justificativa .....	20
1.2 Objetivos .....	21
1.2.1 <i>Objetivo geral</i> .....	21
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	21
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
2.1 Materiais Cerâmicos .....	23
2.2 Cerâmicas Avançadas .....	25
2.3 Óxido de Alumínio $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	26
2.4 Óxido de Zircônio $\text{ZrO}_2$ .....	27
2.5 Cerâmicas de zircônia com alta tenacidade à fratura .....	29
2.6 Compósitos .....	32
2.6.1 <i>Compósitos – Matriz Cerâmica</i> .....	32
2.6.2 <i>Compósitos à base de Alumina e Zircônia</i> .....	32
2.7 Aditivos Cerâmicos .....	35
2.8 Óxido de Ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) .....	35
2.8.1 Óxido de Lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) .....	36
2.9 Sinterização de cerâmicas à base de óxidos .....	36
2.9.1 <i>Sinterização do estado sólido</i> .....	37
2.10 Processamento de cerâmicas estruturais densas .....	40
2.10.1 <i>Mistura dos pós</i> .....	40
2.10.2 <i>Moagem</i> .....	41
2.10.3 <i>Conformação das cerâmicas a verde</i> .....	43
2.10.3.1 <i>Prensagem uniaxial</i> .....	44
2.10.3.2 <i>Aditivos para compactação do corpo cerâmico</i> .....	45
2.11 Petróleo .....	46

	16
2.11.1 Corrosão na indústria do Petróleo .....	47
2.12 Revestimentos Cerâmicos ou TBCs .....	48
2.13 Aspersão térmica .....	49
2.13.1 Aspersão por HVOF (High Velocity Oxygen Fuel).....	51
2.13.2 Aspersão por Plasma .....	52
2.13.3 Camada de ligação .....	54
2.13.4 Deposição de cerâmico sobre metais .....	54
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	56
3.1 Planejamento da pesquisa .....	56
3.2 Fabricação dos compósitos cerâmicos .....	58
3.3 Processamento dos Materiais Cerâmicos .....	59
3.3.1 Moagem dos pós cerâmicos .....	59
3.3.2 Análise de Tamanho de partícula (ATP) .....	59
3.3.3 Prensagem Uniaxial .....	60
3.3.4 Sinterização dos compósitos cerâmicos .....	61
3.4 Caracterização dos compósitos cerâmicos .....	62
3.4.1 Absorção (A.A) .....	62
3.4.2 Ensaio de Microdureza Vickers .....	63
3.5 Caracterização microestrutural do compósito .....	64
3.6 – Imersão em petróleo cru .....	65
3.6.1 Microscopia Ótica .....	66
3.7 Revestimento Cerâmico – Aspersão térmica .....	66
3.7.1 Preparação das ligas .....	66
3.7.2 Preparação do substrato .....	67
3.7.3 Planejamento das deposições .....	68
3.7.4 Deposição dos revestimentos .....	69



3.7.5 Caracterização dos revestimentos .....	72
3.7.6 Ensaio de aderência .....	72
3.7.7 Testes de riscamentos .....	74
3.7.8 Caracterização Microestrutural .....	77
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>78</b>
4.1 Caracterização dos pós .....	78
4.1.1 Difração de raios-X .....	78
4.1.2 Caracterização do compósito cerâmico .....	80
4.1.3 – Análise do tamanho de partícula (ATP) .....	81
4.1.4 – Absorção (A.A) .....	83
4.1.5 - Dureza Vickers (MPa) .....	84
4.1.6 – Caracterização Microestrutural .....	85
4.2 Caracterização e estabilidade ao petróleo .....	87
4.2.1 – Difração de raios-x após petróleo .....	88
4.2.2 – Microscopia ótica .....	89
4.2.3 – Dureza Vickers .....	91
4.3 Aspersão térmica .....	93
4.3.1 Rugosidade .....	93
4.3.2 Deposições .....	94
4.3.3 Aderência .....	96
4.3.4 Teste de riscamento .....	98
4.3.5 Caracterização microestrutural .....	106
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>113</b>

<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>115</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>116</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO .....</b>	<b>125</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A degradação superficial de tanques usados no armazenamento e transporte de petróleo cru é um dos problemas enfrentados pela indústria petrolífera, devido ao alto poder corrosivo do petróleo. Uma alternativa para solucionar tal problema seria o de utilizar um tipo de revestimento inerte a corrosão. Nos dias atuais cerâmicas baseadas em alumina têm sido utilizadas com êxito onde há demanda de alta resistência mecânica e alta tenacidade (CAMERINI et al., 2013).

A fragilidade das cerâmicas é ainda uma fator limitante para uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais pois estes apresentam tendência a falhar subitamente com pouca deformação plástica. Para reduzir a fragilidade e aumentar a resistência mecânica e tenacidade, as cerâmicas podem ser reforçadas com a incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos (FERREIRA, MAINER e NUNES, 1994; SÁ e MORAIS, 2004; S.FOSTER, HIRATA e VERGARA, 1993; TÄFENER, CARLE, HOFFMANN et al ., 2004; SAMPAIO e TAVARES, 2005; VLACK ,1977; VASCONCELOS, 2006).

Quando um material cerâmico é utilizado como revestimento para tanques de armazenamento e transporte de petróleo, sua alta tenacidade é um fator importante, já que nucleação e propagação de trincas, fendas e fissuras por causa da corrosão e ataque químico de petróleo cru é um grande problema para estas aplicações. Estudos iniciais mostram que a adição de pequenas percentagens de óxidos de elementos de terras raras em cerâmicas de alumina reforçadas com zircônia ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ) pode aumentar consideravelmente a tenacidade destas cerâmicas.

Os metais deformam sob tensão devido à natureza de sua ligação atômica metálica que apresenta elétrons não localizados, e isto favorece aos átomos mudarem a vizinhança, sem romper totalmente a estrutura da ligação. O mesmo não ocorre nas cerâmicas porque devido ao mecanismo combinado de ligações iônicas e covalentes, as partículas não podem deslizar facilmente. A cerâmica quebra quando uma grande força é a ela aplicada e o trabalho gasto com o rompimento das ligações cria novas superfícies de quebra.

A fratura frágil ocorre pela formação e rápida propagação de trincas. Em sólidos cristalinos, as trincas crescem através dos grãos (transgranulares) e ao

longo de planos de clivagem no cristal. Para a fabricação de produtos cerâmicos é necessário partir de cerâmicas de alta qualidade com morfologia de partícula uniforme e homogênea. A microestrutura também é fortemente dependente do comportamento de sinterização desta cerâmica.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um compósito cerâmico alumina-zircônia incorporada com óxidos de elementos terras raras ( $Y_2O_3$  e  $La_2O_3$ ) que apresente características de alta resistência mecânica, alta tenacidade e resistência ao ambiente hostil do petróleo cru. Após este processo, espera-se que as cerâmicas com as características determinadas sejam utilizadas como revestimento em fabricação de tanques de armazenamento e transporte de petróleo cru.

### 1.1 Justificativa

A importância do projeto se deve ao fato de que com a refinaria de petróleo instalada no porto de Suape – PE, surja necessidade crescente de se transportar e armazenar petróleo cru e, para tanto, haverá a necessidade de formas de transporte que sejam inertes ao ataque químico proveniente do petróleo. Neste sentido é importante investigar novos materiais cerâmicos com alto desempenho, que sejam inertes a corrosão, e que possam ser utilizados em revestimentos para tanques. Neste sentido, este projeto pretende produzir um compósito cerâmico, em seguida testar o mesmo em condições reais de petróleo cru oriundo de diferentes poços de petróleo no Brasil. O passo seguinte é depositar por aspensão térmica este compósito cerâmico em um substrato metálico usado na fabricação de tanques e tubulações da indústria petrolífera e, logo após, avaliar o desempenho do revestimento através de ensaios mecânicos e microscopia ótica. Metais como alumínio, nióbio, titânio e seus óxidos são abundantes no país, logo este projeto toma uma importância ainda maior porque faz uso de materiais facilmente encontrados, de baixo valor, boa qualidade e o revestimento cerâmico apresenta baixo custo de fabricação em comparação aos produtos comerciais que apresentam preços mais elevados.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo geral

- Desenvolver compósitos cerâmicos alumina-zircônia reforçada com óxidos de elementos de terras raras ( $Y_2O_3$  e  $La_2O_3$ ) que venham a apresentar características de alta resistência mecânica, alta tenacidade e resistência á ambiente hostil de petróleo cru. Em seguida as cerâmicas com as características desejadas, serão testadas como revestimento inerte para proteção de superfícies metálicas usadas na fabricação de sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Produção de cerâmicas  $Al_2O_3 - ZrO_2$  com inclusão de óxidos de elementos de terras raras,  $Y_2O_3$  e  $La_2O_3$ , caracterização estrutural e verificação de transformação de fase.
- Avaliar o efeito da temperatura de sinterização dos compósitos cerâmicos  $Al_2O_3 - ZrO_2$  com inclusão de óxidos de elementos de terras raras,  $Y_2O_3$  e  $La_2O_3$ , na faixa de temperatura de 1200 a 1400°C.
- Estudar a estabilidade dos compósitos cerâmicos em ambiente de petróleo cru oriundo de diferentes poços de petróleo.
- Estudar o comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos  $Al_2O_3 - ZrO_2$  com inclusão de óxidos de elementos de terras raras,  $Y_2O_3$  e  $La_2O_3$ .
- Aplicar o compósito cerâmico em substrato metálico usado na fabricação em tanques de armazenamento de petróleo via aspersão térmica método a Plasma - Atmospheric Plasma Spray.

- Avaliar o revestimento aspergido termicamente através de ensaios mecânicos e microscopia eletrônica de varredura MEV.
- Testar os compósitos cerâmicos como revestimento para proteção de chapas metálicas usadas na fabricação de tanques de armazenamento e transporte de petróleo cru.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais Cerâmicos

O termo cerâmica é derivado do grego “keramos”, e significa “terra queimada”. Este termo é utilizado para designar materiais inorgânicos obtidos a partir de compostos não metálicos e solidificados por processos de queima.

As propriedades que mais se destacam nos materiais cerâmicos são: resistência elétrica e térmica; fácil modelagem de formas variadas; baixa perda dielétrica; baixo coeficiente de expansão térmica; ótima resistência a choques térmicos; alta porosidade e boa flexibilidade.

Em relação à aplicabilidade, os materiais cerâmicos são utilizados nas indústrias petrolíferas, medições precisas, indústrias químicas, eletrônicas e alimentícias, eixos e componentes, maquinários, agricultura e irrigação, telecomunicação, entre outras.

Independentemente do processo a ser utilizado para a fabricação de qualquer produto cerâmico, parte-se de uma mistura de matérias primas, as quais sofrem inúmeras transformações físico-químicas até que se alcancem as propriedades requeridas ao produto segundo Fonseca et al. (1999).

A classe dos materiais cerâmicos apresenta elevado módulo de elasticidade, maior, portanto que os outros materiais; a resistência mecânica destes materiais é limitada pela suscetibilidade à ruptura ou deformação e apresentam entre outras propriedades elevada temperatura de fusão e elevada dureza (TAFENER et al., 2004). A resposta para estas propriedades são as ligações químicas primárias de caráter iônico-covalente presente entre os átomos que compõem o material cerâmico. Estas mesmas ligações fazem com que sejam requeridas altas temperaturas para que as mesmas sejam rompidas o que dificulta o deslocamento dos átomos vizinhos, reduzindo sua capacidade de deformar.

Os materiais cerâmicos são relativamente limitados em termos das suas aplicações devido as suas propriedades mecânicas, as quais, em muitos aspectos, são inferiores às aquelas exibidas por outros materiais, a exemplo, os metais. A principal desvantagem é a disposição à fratura catastrófica característica de materiais frágeis com absorção de energia muito pequena (ASHBY et al., 2007).

O processo de fratura frágil consiste na formação e na propagação de trincas através da seção transversal do material em uma direção perpendicular à carga aplicada. O crescimento da trinca em cerâmicas cristalinas se dá ou de forma intragranular (através dos grãos), ou intergranular (entre os grãos ou via contornos de grão) e ao longo de planos cristalográficos específicos com densidade atômica alta (por clivagem) de acordo com Higgins (1994). As tabelas 2.1 e 2.2 a seguir apresentam valores de temperatura de fusão, resistência mecânica e módulo de elasticidade de alguns materiais.

Tabela 2.1 – Temperatura de fusão para vários materiais cerâmicos.

<b>Material cerâmico</b>	<b>Temperatura de fusão (C°)</b>
<b>Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	2000
<b>Nitreto de boro (BN)</b>	2732
<b>Carbeto de silício (SiC)</b>	2700
<b>Diamante</b>	~ 3550
<b>Óxido de titânio (TiC<sub>2</sub>)</b>	1840
<b>Zircônia (ZrO<sub>2</sub>)</b>	2700
<b>Óxido de Magnésio (MgO)</b>	2798

Fonte: Adaptado de Askeland e Phulé (2003) e Caram (2000).

Tabela 2.2 – Propriedades Mecânicas de alguns materiais cerâmicos, a P= 1atm.

<b>Material cerâmico</b>	<b>Resistência à flexão (MPa)</b>	<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>
<b>Nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</b>	70 - 100	304
<b>Zircônia (ZrO<sub>2</sub>)</b>	634	200
<b>Carbeto de silício (SiC)</b>	552-862	430
<b>Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	275-550	393
<b>Cerâmica Vítrea</b>	241	120
<b>Sílica (SiO<sub>2</sub>)</b>	110	73
<b>Óxido de magnésio (MgO)</b>	105	225

Fonte: Adaptado de Askeland e Phulé (2003) e Caram (2000).



## 2.2 Cerâmicas Avançadas

O surgimento de novas tecnologias nas áreas de saúde, aeroespacial, mecânica entre outros proporcionou o aperfeiçoamento tecnológico do processamento cerâmico, visando o aumento na qualidade dos produtos e precisão dos processos produtivos, o que despertou interesse da indústria e dos pesquisadores. Esta nova classe de cerâmicas, denominadas avançadas, são resultantes de processos altamente controlados de suas matérias - primas e são empregadas em indústrias onde alta tecnologia é exigida, como é o caso da indústria aeroespacial, nuclear e etc.

As cerâmicas avançadas, também podem ser conhecidas como cerâmicas técnicas, cerâmicas de engenharia, cerâmicas finas e cerâmicas especiais, podem ser classificadas segundo Cranmer (1991 p.16-20).

- i) Cerâmicas eletrônicas: são utilizadas em componentes eletrônicos e podem ser subdivididas em substratos eletrônicos (alumina -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , berília -  $\text{BeO}$ , nitreto de alumínio -  $\text{AlN}$ ), capacitores (titanato de bário -  $\text{BaTiO}_3$ ), atuadores e transdutores (titanato zirconato de chumbo - PZT, niobato de magnésio e chumbo entre outros.
- ii) Cerâmicas ópticas: são utilizadas em aplicações ópticas e incluem cerâmicas transparentes a luz visível ou a radiação infravermelha (alumina -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ítria -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , oxinitreto de alumínio -  $\text{AlON}$ , fluoreto de magnésio,  $\text{MgF}_2$ ) ou para ultravioleta como vidros de quartzo;
- iii) Cerâmicas magnéticas: são utilizadas como ímãs e materiais magnéticos, como as ferritas, materiais a base de óxido de ferro;
- iv) Cerâmicas supercondutoras como YBCO (ítrio, bário e cobre), material promissor para uso em aplicações como cabos supercondutores, motores e geradores elétricos de alta eficiência (MANKOWSKY et al., 2014).
- v) Cerâmicas estruturais: são aplicadas em condições que necessitam elevada resistência mecânica à temperatura ambiente e a altas temperaturas,

rigidez, resistência ao impacto, resistência ao desgaste, estabilidade química e estabilidade térmica e incluem alumina -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zircônia -  $\text{ZrO}_2$ , mulita -  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , carbetos de silício -  $\text{SiC}$ , nitreto de silício -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , carbetos de boro -  $\text{B}_4\text{C}$ , oxinitreto de alumínio e silício -  $\text{SiALON}$ ;

vi) Biocerâmicas: são aplicadas principalmente em próteses para restaurações do corpo humano e podem ser bioinertes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), reabsorvíveis (tricálcio fosfato), bioativas (hidroxiapatita) e porosas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hidroxiapatita) (HENCH, 1991).

### 2.3 Óxido de Alumínio $\text{Al}_2\text{O}_3$

O óxido de alumínio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou alumina apresenta propriedades como: alta resistência ao desgaste, alta dureza, estabilidade química e térmica superiores aos outros materiais, o que faz com que este óxido seja o material cerâmico mais estudado segundo Kuranaga e Nono (2001), Chiang, Birnie III e Kingery (1997), Debeir (1993). Devido as suas propriedades, a alumina é utilizada como material abrasivo, aplicações nas áreas espaciais e aeroespaciais, pedras preciosas e componentes de implantes ortopédicos e odontológicos.

A Alumina se apresenta em uma forma termodinamicamente estável até sua temperatura de fusão, chamada Corundum ( $\alpha$  – alumina). A estrutura cristalina da  $\alpha$  – alumina é romboédrica, apresentando uma rede hexagonal de empacotamento onde os íons  $\text{Al}^{+3}$  estão ordenados de forma simétrica em dois terços dos interstícios octaédricos como podemos ver na figura 2.1. A Alumina também pode apresentar estrutura hexagonal.

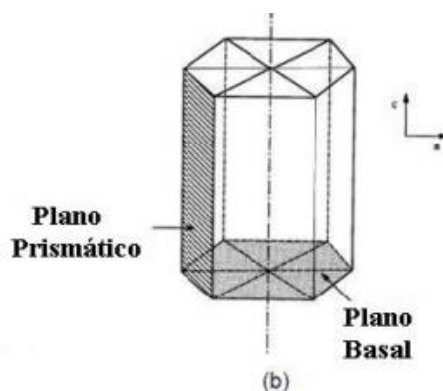
Figura 2.1 – Representação da estrutura cristalina romboédrica da  $\alpha$  – alumina. Em verde estão representados os átomos de alumínio e em vermelho átomos de oxigênio.



Fonte: Andreola (2007).

Na estrutura Hexagonal, existem dois sistemas de escorregamento, um localizado no plano basal e o outro no plano prismático, como podemos observar na figura 2.2. Por meio de escorregamento no plano basal, monocristais de alumina podem se deformar plasticamente em temperaturas a partir de  $1100^{\circ}\text{C}$  e em temperaturas elevadas ( $1700^{\circ}\text{C}$ ) pode ocorrer o escorregamento no plano prismático.

Figura 2.2 – Planos de escorregamento (clivagem) do sistema hexagonal.



Fonte: Basu, (2005).

Como a ocorrência da  $\alpha$  – alumina na natureza é pequena, ela é obtida artificialmente a partir de hidróxidos de alumínio presente em minérios, vários processos podem ser utilizados, porém o mais usado é o processo de Bayer.

Devido a natureza da ligação predominante iônica, apresentando estruturas cristalinas com poucos sistemas de escorregamento, faz com que a  $\alpha$  – alumina possua dureza e módulo de elasticidade elevados.

## 2.4 Óxido de Zircônio $\text{ZrO}_2$

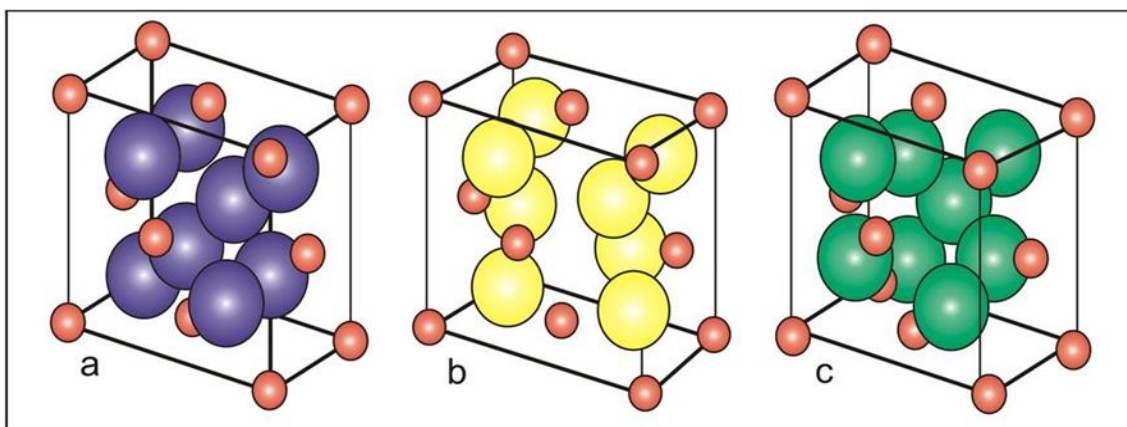
O óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) ou zircônia é um material cerâmico que apresenta propriedades como: elevado ponto de fusão ( $2700^{\circ}\text{C}$ ), resistência à corrosão, condutividade térmica baixa, elevados valores de propriedades mecânicas (resistência à fratura, dureza, tenacidade à fratura, resistência ao choque térmico), índice de refração alto e condutividade iônica no estado sólido e em altas temperaturas (BASU, 2005; CALLISTER, 2002; FONSECA, 2007;

HIRSCHMANN, 2008; HIGGINS, 1994; KINGERY, 1960; MARCHI, 1999; MIYOSHI, 2005 e SÁ, 2004).

Devido suas propriedades a zircônia é amplamente pesquisada, estudada e utilizada em aplicações diversas como cerâmicas estruturais (palhetas de turbinas, ferramentas de corte, motores de combustão) e como eletrólitos sólidos (sensores de oxigênio, células de combustível, bombas de oxigênio (INÁCIO, M. A.; NONO, M. C. A et al., 2011).

A zircônia pura apresenta três estruturas cristalinas à pressão ambiente, que são: monoclinica – m (até 1170<sup>0</sup>C), tetragonal – t (de 1170 até 2370<sup>0</sup>C) e cúbica – c (de 2370 a 2680<sup>0</sup>C) (HURANAGA et al., 2001). As estruturas estão representadas na figura 2.3:

Figura 2.3 – estrutura cristalina da zircônia (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica.



Fonte: Hirschmann, 2008.

A zircônia pura, porém não apresenta aplicabilidade prática, devido a uma elevada variação volumétrica  $\Delta V$  da ordem de 4%, associada à transição da fase cristalina tetragonal para a monoclinica t – m. Ashby (2007), Picone e Maccauro (1999) afirmam que se trata de uma transformação de natureza martensítica que por sua vez, causa um aumento abrupto nos parâmetros de rede da célula unitária da estrutura tetragonal, durante o resfriamento.

Esta transformação martensítica, presente em cerâmicas de zircônia pura, gera microtrincas ao redor da partícula transformada resultando na fragilização do corpo cerâmico sinterizado. A adição de óxidos estabilizantes é imprescindível para manter a fase tetragonal do  $ZrO_2$ , que por sua vez, é conhecido por ser uma

fase tenaz e dura, à temperatura ambiente, o que corrobora para o uso deste material como cerâmica avançada (MIAO et al., 1998), ou seja, quando adicionamos ítria, por exemplo, à zircônia, inibimos a transformação martensítica. O decréscimo da temperatura de transformação com adição de ítria produz uma menor mudança na temperatura e menos deformação térmica (HEUER, 1987).

## 2.5 Cerâmicas de zircônia com alta tenacidade à fratura

A zircônia, conforme foi comentado nos tópicos anteriores, é polimórfica e as estruturas cristalinas tetragonal e cúbica são obtidas com temperaturas elevadas, podendo ser utilizadas em temperaturas baixas. Para tanto a zircônia deve ser dopada com cátions cujos os números de valência são pequenos como os cátions dos alcalinos terrosos  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ; e os cátions dos elementos terras raras  $TR^{3+}$  e  $Y^{3+}$ , que serão incorporados à estrutura da zircônia.

A estabilização da zircônia pode ser parcial ou total este controle ocorre com a quantidade de óxidos estabilizantes que são adicionados à matriz de zircônia. A zircônia pura, em temperatura ambiente, apresenta predominância da fase monoclinica; à medida que adicionamos os óxidos estabilizantes, observa-se um aumento da fase tetragonal.

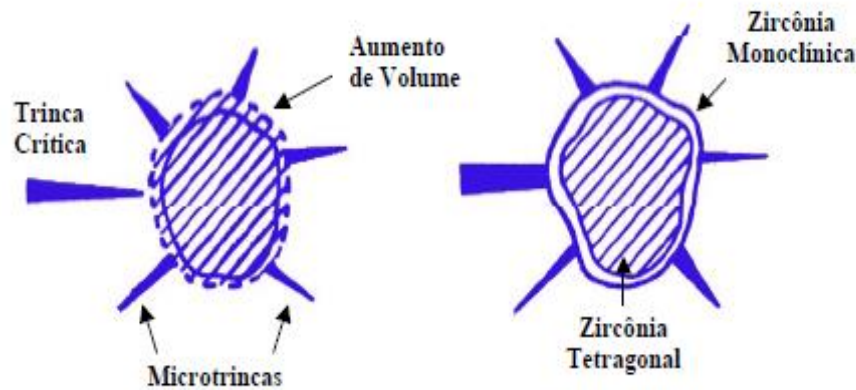
A estrutura cristalina tetragonal é metaestável e a partir de um aumento na concentração de dopantes a quantidade desta fase diminui e a estrutura da cerâmica de zircônia tende a se transformar na fase cúbica (NORMAN et al., 1986). A mudança de volume e a conseqüente deformação cisalhante desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas por agir em oposição à abertura de uma trinca e, ainda, por aumentar a resistência do corpo cerâmico à propagação da trinca.

A transformação da estrutura tetragonal para a estrutura monoclinica, aliada à deflexão da trinca, pode desenvolver significativa melhoria na tenacidade da cerâmica de zircônia. Esta melhora é conseguida através de três diferentes mecanismos compreendendo microtrincas, aumento de tenacidade induzido por tensão e tensões superficiais compressivas, como comentado abaixo por Mineiro (2007):

a) Microtrincas: O aumento do volume decorrente da transformação gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, que por sua vez, induzem

a nucleação de microtrincas na matriz. A trinca propaga-se até encontrar a partícula de fase monoclinica, depois é desviada e torna-se ramificada (Figura 2.4).

Figura 2.4 - Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal, a ponta da trinca e a conseqüente transformação para a fase monoclinica.



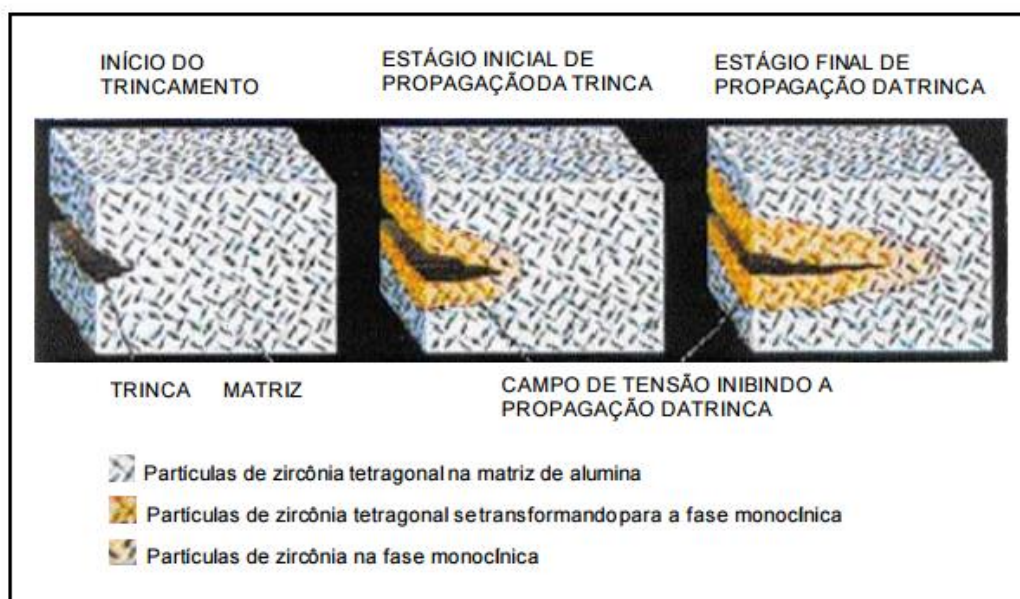
Fonte: Piconi e Maccauro (1999); Hannink et al., (2000).

O microtrincamento causa um aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando, portanto a tenacidade do corpo cerâmico. A condição ideal é alcançada quando as partículas são grandes o suficiente para sofrerem transformação, todavia pequenas o suficiente para promover um microtrincamento limitado. A fração volumétrica máxima de partículas, transformadas da sua fase cristalina tetragonal para a fase monoclinica, objetiva alcançar o aumento da tenacidade à fratura em função do microtrincamento, ela é calculada ser próxima de 0,3 % em volume (EVANS E HEUER, 1980). Desta forma, é mais comum a ocorrência deste tipo de reforço em cerâmicas cuja matriz é de outro material cerâmico, ou seja, nos compósitos cerâmica – cerâmica.

b) Aumento de tenacidade induzido por tensão: Uma trinca se propaga sob tensão, gerando um campo de tensões grande ao seu redor e principalmente na ponta da trinca. Como resultado, ocorre a transformação martensítica (estrutura tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica), formando um campo de tensões compressivas próxima à ponta da trinca, que está diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca.

c) Tensão superficial compressivas - Estas tensões são desenvolvidas como resultado da transformação de partículas de zircônia tetragonal para monoclinica na superfície ou em sua vizinhança. A expansão volumétrica (3 % a 5 %) e a deformação cisalhante (1 % a 7 %) desenvolvida durante a transformação resultam em uma deformação compressiva na matriz. Tais tensões fecham a trinca e agem como uma barreira energética para o crescimento da mesma. Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, um trabalho extra é requerido para propagar a trinca através da microestrutura cerâmica, o que se traduz em um aumento da tenacidade e da resistência mecânica (MAMOTT, 1991). Este mecanismo de tenacificação está ilustrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 - Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação de fase de partículas de zircônia tetragonal metaestável para monoclinica.



Fonte: Adaptado de Nono (1990); Stevens (1986).

## 2.6 Compósitos

Um material compósito é formado pela união de dois materiais de naturezas diferentes, resultando em um material de características superiores àquela de seus componentes tomados separadamente. De modo geral, os materiais compósitos são fabricados a partir de dois elementos: um material base, chamado matriz, e um reforço ou carga, disperso no primeiro. A matriz, também é conhecida como fase contínua, enquanto o reforço, fase dispersa. Tais materiais são separados por uma interface, mas ainda assim, possuem uma grande capacidade de adesão.

O comportamento e as propriedades dos materiais compósitos dependem da natureza, da forma, do arranjo estrutural e da interação entre os componentes. A tenacidade à fratura das cerâmicas tem sido melhorada significativamente pelo desenvolvimento de uma nova geração de compósitos com matriz cerâmica na forma de particulados, fibras ou whiskers de um material cerâmico que se encontram embutidos no interior de uma matriz de um outro material cerâmico. Essa melhoria nas propriedades de fratura resulta das interações entre as trincas que avançam e as partículas da fase dispersa (CALLISTER, 2002).

### 2.6.1 Compósitos – Matriz Cerâmica

Materiais cerâmicos são inerentemente resistentes à oxidação. Os principais tipos de compósitos de matriz cerâmica, de acordo com o tipo de reforço usado, são: os de fibras contínuas, os de fibras descontínuas e os reforçados por partículas. As duas principais variedades de fibras contínuas que têm sido usadas nos compósitos de matriz cerâmica são as de carboneto de silício (SiC) e as de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Já para as fibras descontínuas (“whiskers”) e particuladas é utilizado o carboneto de silício (SiC).

### 2.6.2 Compósitos à base de Alumina e Zircônia

A alumina é um material cerâmico muito utilizado em engenharia, devido às suas propriedades térmicas, e químicas excelentes. Porém, o seu uso como cerâmica estrutural é limitado pela sua pequena tenacidade à fratura (2 a 4 MPa).



Uma das soluções utilizadas para o aumento da tenacidade desta cerâmica é a incorporação de uma segunda fase cristalina dispersa na matriz da alumina, formando um compósito cerâmico.

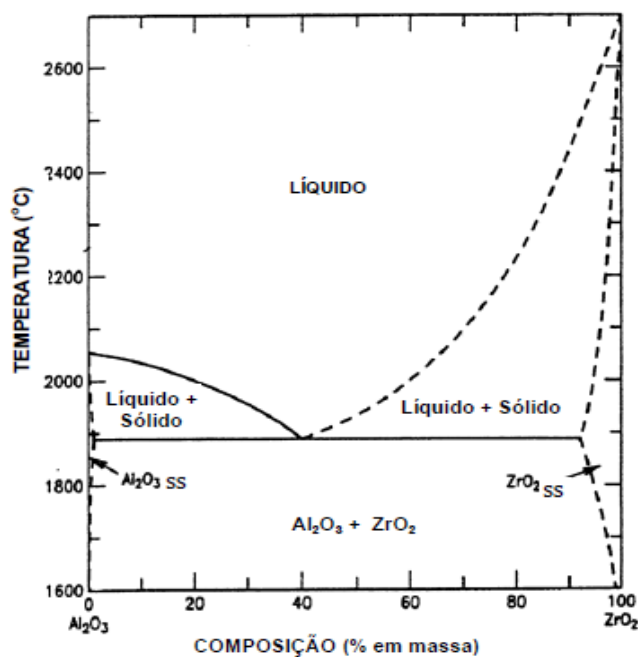
A adição de zircônia na alumina como aditivo de sinterização vem sendo utilizada a longo tempo com objetivo de densificação de cerâmicas a base de alumina. Todavia, o conceito de tenacificação de cerâmicas de alumina por dispersão de partículas de zircônia em uma matriz somente foi reconhecida nos últimos 20 anos. A introdução de pequena quantidade de zircônia em alumina como aditivo de sinterização promove o processo de densificação pela introdução de defeitos. A microestrutura de compósitos a base de alumina e zircônia é caracterizada pela presença de duas fases distintas, ao invés de uma solução sólida. (WANG E STEVENS, 1989).

Nas cerâmicas de alumina - zircônia (Zirconia toughened alumina – ZTA), a tenacidade do compósito é aumentada pela adição de zircônia tetragonal policristalina à alumina, formando um compósito do tipo cerâmica - cerâmica. No sistema alumina-zircônia, a alumina é a matriz e a zircônia é a fase precipitada que promove o aumento da resistência à fratura, da tenacidade à fratura e da dureza da cerâmica segundo Hirschmann (2008) e Wang et al., (2007).

Os compósitos cerâmicos de ZTA são mais caros do que as cerâmicas de alumina, porém a vida útil e desempenho mecânico dos componentes justificam este aumento de custo (HIRSCHMANN 2008; WANG et al., 2007).

A zircônia possui uma baixa solubilidade na alumina. No diagrama de equilíbrio de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  Figura 2.6 a seguir, pode ser observada uma pequena região de solubilidade da zircônia na alumina em temperaturas altas (aproximadamente 1 % acima de 1600 °C.) formando uma solução sólida, sendo que as demais composições químicas resultam apenas em uma mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  (MIAO et al., 1998). Um ponto eutético está localizado em 42,5 % em massa de  $\text{ZrO}_2$  em 1910 °C  $\pm$  20 °C (FISHER, 1981).

Figura 2.6 - Diagrama de fases para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ .



Fonte: Roy e Coble (1968).

A adição de 9 % em mol de ítria promove a transformação da zircônia em estrutura cúbica, apresentando um ponto eutético em 39% em massa (MAZEROLLES et al, 1986). Em estudos realizados neste tipo de compósito cerâmico foram mostrados que as cerâmicas solidificadas direcionalmente, no ponto eutético, apresentavam propriedades mecânicas superiores em relação àquelas com os constituintes individuais. Isto ocorre devido ao alto estado de compressão da microestrutura, o que na temperatura ambiente, resultava em alta resistência ao desgaste e que diminuía com o aumento da temperatura.

Nesta composição eutética a tenacidade à fratura mostrou ser a máxima. No entanto, o aumento de tenacidade à fratura implicou em uma diminuição nos valores dos outros parâmetros de propriedades mecânicas, como a dureza superficial, mostrando que a composição e a microestrutura são fatores que influenciam as propriedades dos materiais (MIYOSHI et al., 2005).

Entre as temperaturas de 1050 °C e 1900 °C, o sistema é composto da estrutura  $t - \text{ZrO}_2$ , que forma solução sólida na qual pequena quantidade de alumina está presente, e da estrutura  $\alpha$  – alumina formando uma solução sólida

com quantidade limitada de zircônia. Abaixo de 1050 °C, a ausência de soluções sólidas terminais indica que os óxidos quando obtidos nestas temperaturas são completamente insolúveis.

## 2.7 Aditivos Cerâmicos

Os aditivos têm sido utilizados para beneficiar a cinética de sinterização da alumina, pois são capazes de inibir o crescimento dos grãos e de promover uma maior densificação.

Os aditivos são usados para conferir propriedades específicas ao corpo sinterizado. Dentre os objetivos da utilização de aditivos de sinterização na alumina, destacam-se (GITZEN, 1970):

- inibição do crescimento de grãos;
- aceleração do crescimento de grãos;
- aumento da taxa de sinterização;
- redução da temperatura de sinterização;
- alteração na porosidade;
- mudanças nas propriedades físicas e químicas; e
- remoção de impurezas.

Os óxidos, como MnO, NiO, ZnO, CoO, SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, tem sido utilizados com sucesso, promovendo uma velocidade maior de sinterização e o consequente aumento na densificação (que influencia diretamente na densidade final da alumina) (HARMER et al., 1979; KESKI E CUTLER, 1965).

## 2.8 Óxido de Ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

O ítrio e seus compostos são oriundos do processamento químico de minérios, ricos em elementos lantanídeos. Os elementos lantanídeos são conhecidos também como elementos terras raras.

Nos últimos anos o óxido de ítrio (íttria) vem sendo utilizado em diversas aplicações tecnológicas, tendo em vista a evolução crescente dos processos de purificação de óxidos cerâmicos, como também às suas características químicas e

físicas, a saber: estrutura cristalina cúbica; elevado índice de refração ( $\cong 1,9$ ); alta condutividade térmica em seu estado de alta pureza; elevado ponto de fusão ( $2400^{\circ}\text{C}$ ); entre outros (SÁ E MORAES, 2004)

Conforme mencionado anteriormente ítria forma com zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) uma solução sólida estabilizando-a parcialmente (zircônia tetragonal parcialmente estabilizada), ou ainda totalmente (zircônia cúbica) (BELOUS et al. 2005; KAMEL et al., 2004).

### 2.8.1 Óxido de Lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )

O Lantânio é um metal de aspecto branco prateado, maleável, dúctil e mole. Pode ser cortado com uma faca. É um dos mais reativos entre os metais de terras raras. No ar, sua oxidação é rápida. Ele é atacado por água, de forma mais intensa, se aumentada à temperatura. Também reage diretamente com carbono, nitrogênio, boro, selênio, silício, fósforo, enxofre. Aquecido a  $310^{\circ}\text{C}$ , a sua estrutura cristalina muda de hexagonal para cúbica de face centrada e a  $865^{\circ}\text{C}$ , muda para cúbica de corpo centrado.

Óxido de lantânio é empregado em catodos de válvulas termiônicas devido à elevada capacidade de emissão de elétrons, e é utilizado, também, em vidros especiais, como: vidros absorventes de infravermelho; lentes de câmeras e telescópios, na preparação de catalisadores tipo La/Ni e compostos policristalinos como o  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-y}$  que por sua vez são semicondutores (VASCONCELOS, 2006; HSU et al., 1999; CESTEROS et al., 1997; YONGNING E XIANJI, 1998; SHAOBO et al. 2000; BERNAL et al; 1997)

Na metalurgia pode-se usar o lantânio na preparação de cerâmicas avançadas e produção de componentes para célula a combustível (GAO, 1999; MAFFEI E KURIAKOSE, 1998).

## 2.9 Sinterização de cerâmicas à base de óxidos

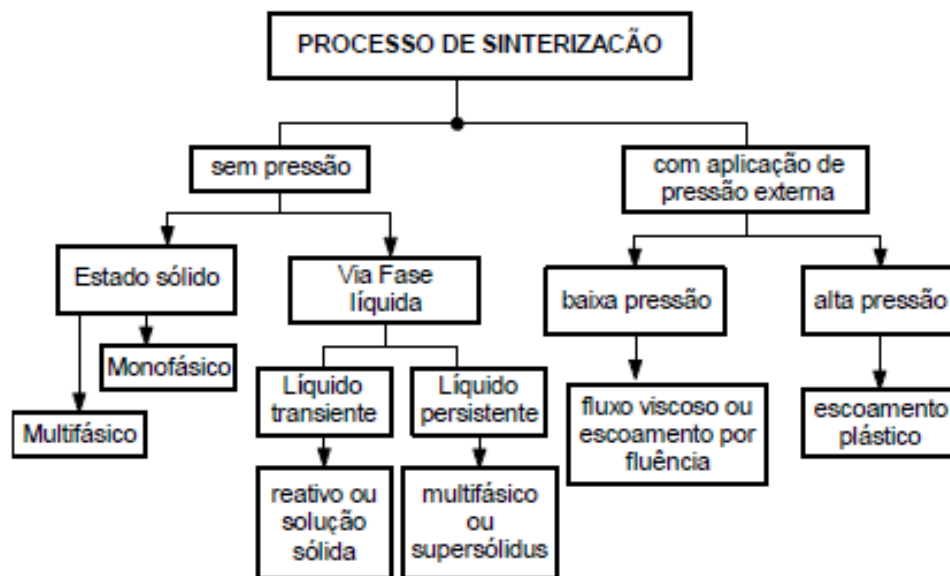
Sinterização é um processo no qual pequenas partículas são ligadas por difusão no estado sólido. Neste processo, o tratamento térmico imposto resulta na transformação de um compacto poroso em um produto cerâmico coerente e densificado (ROCHA, 2004).

O processo de sinterização é controlado por:

- a) pelas propriedades características do compacto (densidade a verde, estrutura de poros, tamanho e distribuição de partículas);
- b) atmosfera de sinterização (oxidante, redutora ou inerte);
- c) pressão;
- d) temperatura (incluindo as taxas de aquecimento e resfriamento);
- e) tempo de permanência na temperatura de sinterização (patamar).

De um modo geral, os processos de sinterização podem ser classificados de acordo com o fluxograma apresentado na figura 2.7.

Figura 2.7 – Processos de sinterização



Fonte: Marchi (1999).

### 2.9.1 Sinterização do estado sólido

A sinterização do estado sólido é definida através de um processo de remoção de poros localizados entre partículas agrupadas e acompanhada por contração ("shrinkage") do componente combinado com o crescimento e formação de ligações fortes entre partículas adjacentes.

A força motriz da sinterização do estado sólido é a redução da área de superfície específica (energia de superfície) na qual ocorre uma substituição de superfícies mais energéticas sólido-vapor, existente nos poros, por superfícies de menor energia sólido-sólido dos contornos de grão. Portanto, quanto mais fino for o pó do compacto verde, maior será a força motriz para sinterização, pois maior será a energia de superfície a ser reduzida.

O estágio inicial da sinterização compreende o rearranjo das partículas do pó e a formação de pescoços (microestrutura com grande gradiente de curvatura) no contato entre elas. Devido ao melhor empacotamento das partículas, pode ser obtida uma densificação de 50 a 60 % da densidade teórica neste estágio.

O estágio intermediário caracteriza-se pelo crescimento do tamanho do pescoço. A quantidade de poros é consideravelmente reduzida e isto faz com que os centros das partículas se aproximem, causando contração no componente. A densidade chega a aproximadamente 90 % da teórica. Neste estágio, são formados os contornos de grão, que se movimentam de modo que alguns grãos cresçam à custa dos outros. Este estágio perdura enquanto existirem canais interconectando os poros (porosidade aberta), e termina quando os poros se tornarem isolados (porosidade fechada), aprisionando o gás do ambiente de sinterização.

O estágio final é caracterizado pela eliminação lenta dos poros fechados por difusão de vacâncias ao longo dos contornos de grão. Devem ser criadas condições para que os poros fiquem atrelados ao contorno de grão por:

- a) serem mais facilmente eliminados por difusão pelo contorno de grão, que age como sumidouro de vacâncias, desta forma promovendo um ganho de densidade;
- b) Inibirem o crescimento de grão pelo travamento dos contornos de grão, ou seja, redução de sua mobilidade. Esta inibição também pode ocorrer por inclusões de 2ª fase nos contornos de grão (KINGERY, 1960).

Assim, não é vantagem a eliminação dos poros no início da sinterização, pois a capacidade de travamento dos contornos fica diminuída sem a presença dos poros. Se houver um crescimento excessivo de grão há risco de se deixar poros isolados, no interior dos grãos, os quais serão difíceis de serem eliminados; pois a difusão pela rede cristalina é lenta. O quadro 2.3 relaciona o processo de densificação, a perda de área específica, a densificação e o coalescimento nos diferentes estágios da sinterização (MARCHI, 1999).

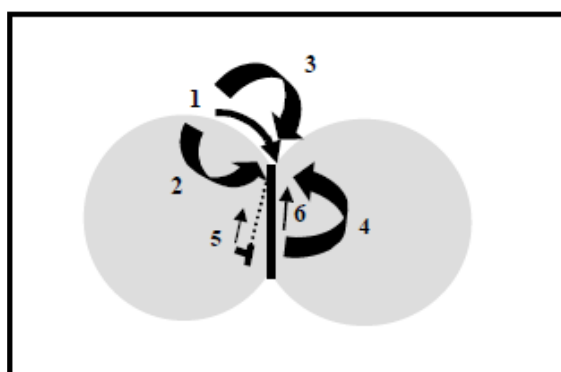
Tabela 2.3 – Características dos três estágios da sinterização.

<b>Estágio</b>	<b>Processo de densificação</b>	<b>Perda de área específica</b>	<b>Densificação</b>	<b>Coalescimento</b>
<b>Inicial</b>	Crescimento do pescoço	Significante > 50%	Pequena	Mínimo
<b>Intermediário</b>	Arredondamento dos poros e alongamento	Perda da porosidade aberta	Significante	Aumento do tamanho de grão e poros
<b>Final</b>	Fechamento de poros e distribuição final	Desprezível	Lenta e relativamente mínima	Crescimento extensivo de grãos e poros

Fonte: Marchi (1999).

Em resposta a força motriz para a sinterização (redução da área de superfície), surgem fluxos de massa atuando por meio de vários mecanismos de transporte. Estes podem ser classificados em transporte pela superfície e transporte pelo volume. A Figura 2.8 apresenta de forma esquemática, os mecanismos de difusão. A área de contato entre as duas partículas é um dos meios pelo qual a difusão irá se processar (ROCHA, 2004).

Figura 2.8 – Mecanismos de transporte de massa.



Fonte: Rocha (2004).

O transporte pela superfície envolve o crescimento do pescoço sem mudar a distância entre os centros das partículas, portanto, sem densificar. O fluxo de massa origina-se e termina na superfície da partícula. O transporte pelo volume conduz à contração, por aproximação dos centros das partículas, portanto, conduz

à densificação, quando a matéria provém do interior de duas partículas e o depósito de matéria se dá na região do pescoço (ROCHA, 2004).

## 2.10 Processamento de cerâmicas estruturais densas

O objetivo deste item é apresentar as principais etapas do processamento cerâmico que estão relacionadas com esta tese.

O pó de origem das cerâmicas tem um papel fundamental no processamento do compósito, pois a microestrutura desenvolvida durante a sinterização da cerâmica e as propriedades mecânicas como resistência à ruptura, dureza e tenacidade à fratura dependem do pó de origem.

As principais características do pó de origem são: a forma, o tamanho e a distribuição de tamanhos de partículas, o estado de aglomeração/agregação destas partículas, a quantidade relativa de aglomerados e de agregados, a composição química e de fases cristalinas. Desta forma, é de fundamental importância conhecer estas características do pó precursor para se definir o processo de conformação e de sinterização da cerâmica (ALBARO, 2000; NONO, 2000).

Para a obtenção de uma cerâmica sinterizada densa, é necessário que o pó possua uma distribuição de tamanhos de partículas adequada para uma adequada compactação, ou seja, para que se obtenha o maior número de contatos entre as partículas. Estes contatos são de fundamental importância na sinterização via estado sólido (CHIANG et al., 1997).

### 2.10.1 Mistura dos pós

A mistura mecânica dos pós é a forma mais simples e comum de se homogeneizar pós cerâmicos formado por vários componentes. A mistura mecânica a úmido é a forma mais eficiente neste tipo de processo. Geralmente é realizada em moinho de bolas e, portanto, os pós podem ser desaglomerados e até desagregados, resultando em uma distribuição de tamanhos de partículas diferente daquela relativa à apenas a mistura dos pós-precursores. O tamanho e a forma dos aglomerados e/ou agregados presentes nos pós-precursores influencia os graus de homogeneidade química e física da mistura.



Nesta etapa do processamento são adicionados à mistura de pós os aditivos que atuam como agentes aglomerantes e lubrificantes interpartículas. Estes aditivos têm como objetivos minimizar os gradientes de compactação do pó e de aumentar a resistência mecânica, a verde, após a conformação do corpo cerâmico (GERMAN, 1994).

### *2.10.2 Moagem*

A moagem é um processo físico que utiliza forças mecânicas para reduzir os tamanhos de partículas que constituem um pó cerâmico. Este processo tem sido utilizado para a produção em escala de laboratório e industrial de vários pós cerâmicos. Os equipamentos mais utilizados para a moagem são os moinhos de bolas ou cilindros. A redução do tamanho de partícula ocorre devido ao impacto das bolas ou cilindros, também conhecidos como corpos moedores, contra o material sob moagem e pelo atrito entre as partículas e as paredes do moinho. Os meios moedores, corpos moedores ou elementos de moagem são geralmente constituídos de materiais como alumina, zircônia e outros.

As variáveis que controlam a eficiência de moagem em um moinho são a velocidade do moinho e os tamanhos das partículas. A tensão de cisalhamento e a frequência de rotação devem garantir a total estabilização da suspensão, ou seja, um valor constante da viscosidade para uma determinada amostra em função do tempo. A porcentagem de sólidos na polpa de moagem contendo corpos moedores deve ser a maior possível a fim de se reduzir o desgaste dos meios moedores e aumentar a taxa de cominuição do material, sem que haja uma resistência excessiva ao escoamento, mantendo baixa a viscosidade do fluido (SAMPAIO E TAVARES, 2005).

A moagem a úmido geralmente é mais eficiente que a seco, devido à possibilidade do meio líquido transportar o material através dos meios moedores. O transporte do material no moinho depende das propriedades físicas da polpa, tais como a fluidez, estado de dispersão, densidade dos sólidos e dos meios moedores (SAMPAIO E TAVARES, 2005).

O moinho utilizado na pesquisa consiste em um recipiente cilíndrico com carcaça metálica e que contém alojado em seu interior bolas de material duro e de tamanhos variados. Estas bolas podem ser constituídas por materiais tais como

seixos (quartzo) com densidade de 2,4 g/cm<sup>3</sup>, porcelana com densidade de 2,4 g/cm<sup>3</sup> ou ainda alumina com densidade de 3,6 g/cm<sup>3</sup> que foi usada na moagem. A distribuição destas bolas está associado ao tipo de material que será moído. Geralmente são usados três diâmetros diferentes de esferas, e pode-se ainda, adotar o uso de um tipo de material ou a mistura de dois tipos, seixos e alumina, por exemplo. A quantidade da mídia de moagem também influencia na eficiência e otimização desta etapa do processo e pode ser calculada pela equação 1.

$$Q = \frac{Vu. d.p. 0,60}{100} \quad (1)$$

Onde:

Q: quantidade do meio de moagem (Kg);

Vu: Volume útil do moinho (L);

d: densidade do meio de moagem (g/cm<sup>3</sup>);

p: percentual de ocupação aparente do meio de moagem (0,50 a 0,55 da capacidade total da câmara)

0,60: fator que se considera para o volume ocupado por bolas, o restante são espaços vazios.

O número de bolas necessárias para o processo é de 50-55% da capacidade líquida da câmara de moagem, porém, a ocupação deste volume não é eficaz, tendo em vista as diferenças entre as esferas, de forma que o volume real ocupado é de aproximadamente 60%.

Para a fábrica, a densidade teórica da alumina é 3,98 g / cm<sup>3</sup>,  $V = \pi r h^2 = 3,14 \times 6,5 \times 14,8 \text{ cm}^3 = 1963,442 \text{ cm}^3 = 1,963 \text{ L}$ , e considerando também que a taxa de ocupação ideal está na faixa de 20% - 25% do volume útil do moinho parece que o  $V_{25\%} = 490,86 \text{ cm}^3 = 0,49086 \text{ L}$ . Desta forma,  $P = 490,86 \times 3,98 \times 0,50 \times 0,60 = 586,09 \text{ g}$ .

Como a massa de uma esfera de alumina é 19,1198 g, o número total de bolas no moinho que otimiza o processo é 30,81 (massa total / unidade de massa =

quantidade de bolas, ou  $586,09 / 19,1198 = 30,81$ ). Assim, conseqüentemente, o número ideal de bolas é de aproximadamente 31 unidades.

### 2.10.3 *Conformação das cerâmicas a verde*

O processo de compactação dos pós é uma etapa muito importante porque consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência mecânica suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração/agregação dos pós. A compactação é necessária porque coloca as partículas do pó tão próximas quanto possível, criando o maior número possível de contatos partícula-partícula para promover a difusão de matéria para estes contatos e assim maximizar a taxa de densificação na etapa de sinterização.

Pressões de compactação pequenas fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista, e as pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, a saber: falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas); e o resultado da não homogeneidade na distribuição de tensões (NONO, 2000; SÁ E MORAES, 2004).

A forma de aplicação de carga sobre o pó define a técnica a ser utilizada no processo de compactação, também chamado de prensagem (NONO, 2000). A prensagem pode ser:

- 1) uniaxial: quando a carga é aplicada em um único eixo sobre uma matriz contendo o pó cerâmico. Esta técnica pode ser executada por matriz com única ação de pistão, ou por dupla ação dos pistões. A prensagem uniaxial possui as vantagens de um controle dimensional mais eficiente em virtude das paredes da matriz não serem fixas. Para resultados mais satisfatórios de massa específica a verde, podem-se incorporar lubrificantes aos pós, minimizando os efeitos do atrito entre as partículas e as paredes da matriz.
- 2) isostática: quando a carga é distribuída de maneira uniforme na matriz. Nesta técnica o corpo cerâmico é inserido em uma câmara, e o fluido existente neste compartimento transmite pressões uniformes em todas as direções do compacto. Esta técnica fornece melhores resultados de densidade a verde do que as outras

técnicas. Desta forma, a utilização da prensagem isostática resulta em um compacto com uniformidade alta.

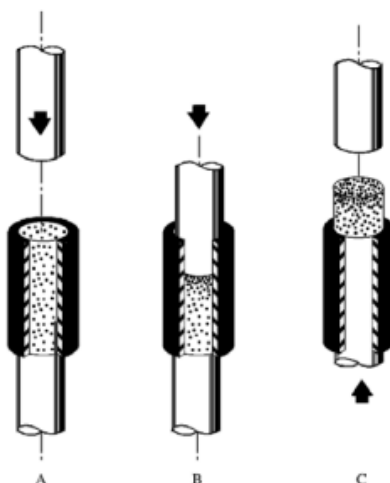
A utilização de lubrificantes na parte interna do molde reduz o atrito das partículas de pó com as paredes da matriz, diminuindo perdas de energia de compactação e facilitando a ejeção do corpo cerâmico (NONO, 2000).

### **2.10.3.1 Prensagem uniaxial**

A prensagem é uma operação de conformação que consiste na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação é composta de três etapas distintas: preenchimento da cavidade do molde, compactação da massa e a extração da peça.

A prensagem uniaxial é muito utilizada na indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional. Existem duas grandes modalidades de prensagem: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. A prensagem uniaxial é utilizada na conformação de peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem e a compactação do pó se realiza em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de punções rígidos. A figura 2.9 mostra um esquema da prensagem uniaxial (ação simples).

Figura 2.9 – Prensagem uniaxial de ação simples. A) a pressão é aplicada através do punção superior B) processo de compactação e C) extração da peça do molde.



Quando se deseja peças de grande espessura e geometria complexa, com uniformidade de compactação, a prensagem deve ser feita nos dois sentidos (dupla ação) (ALBARO, 2000).

A fricção entre as partículas do pó e também a fricção entre elas e a superfície do molde impedem que a pressão aplicada a uma ou mais das superfícies da peça, seja integralmente transmitida e de forma uniforme a todas as regiões da peça, o que provoca a existência de gradientes de densidade nos corpos conformados segundo Albaro, 2000.

### 2.10.3.2 Aditivos para compactação do corpo cerâmico

A adição de aditivos ao pó cerâmico antes ou após a moagem tem como objetivo garantir as características micro estruturais e a forma da pastilha ou compacto durante o manuseio e sinterização. A escolha do aditivo depende portanto do material a ser compactado, bem como o processo de compactação (ALBARO, 2000). Os principais aditivos usados durante o processamento de materiais cerâmicos são os ligantes, plastificantes, lubrificantes e dispersantes, os mesmos estão listados na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Aditivos utilizados industrialmente em conformações de massas. Onde “a” representa baixa viscosidade, “b” representa baixo peso molecular, “c” alto peso molecular e “d” tamanho coloidal.

Produto	Ligante	Plastificante	Lubrificante
Alumina	P.V.A. <sup>a</sup>	Polietilenoglicol <sup>b</sup>	Estearato de Magnésio
Substratos de alumina	Polietilenoglicol <sup>c</sup>	Nenhum	Talco <sup>d</sup> , Argila <sup>d</sup>
MnZn Ferritas	P.V.A. <sup>a</sup>	Polietilenoglicol <sup>b</sup>	Estearato de Zinco
Titanato de Bário	P.V.A. <sup>a</sup>	Polietilenoglicol <sup>b</sup>	Nenhum
Esteatita	Cera monocristalina, argila <sup>d</sup>	Água	Cera, Talco <sup>d</sup> , Argila <sup>d</sup>
Revestimentos cerâmicos	Argila <sup>d</sup>	Água	Talco <sup>d</sup> , Argila <sup>d</sup>
Porcelana de mesa	Argila <sup>d</sup> , polisacarídeos	Água	Argila <sup>d</sup>
Refratários	Lignosulfatos de cálcio-magnésio	Água	Estearato

Fonte: Albaro (2000).

É recomendado a utilização de 1% a 3% de ligantes em conformações a seco ou semi-seco, e 20 a 30% em conformações por extrusão ou injeção. Embora os ligantes sejam adicionados em pequenas quantidades em conformações a seco e sejam eliminados na etapa de sinterização, os ligantes ajudam na redução de defeitos no produto final (SÁ E MORAES, 2004) e a resistência em verde é aprimorada pelo ligante retido no pó.

A ação conjunta do ligante e do plastificante tem como objetivo possibilitar que os grânulos e partículas do pó cerâmico deslizem para um novo arranjo mais empacotado, minimizando os gradientes de pressão em todo o compacto (ASHIS E KOUSHIK, 2009).

### 2.11 Petróleo

O petróleo é um óleo inflamável, formado a partir da decomposição, durante milhões de anos, de matéria orgânica como plantas, animais marinhos e vegetação típica de regiões alagadiças, e é encontrado apenas em terreno sedimentar. A base de sua composição é o hidrocarboneto, substância composta por carbono e hidrogênio, à qual podem se juntar átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio.

Por não ser uma mistura pura e sim uma mistura de várias substâncias, o petróleo não possui fórmula química e sim uma composição que pode sofrer variações de acordo com a sua origem. Logo os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características distintas tais como a cor, densidade, teor de enxofre e acidez (FARIAS, 2008). Szklo et al (2012, p.7) diz que “O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no óleo cru, com concentração média 0,65% em peso, em uma faixa compreendida entre 0,02 e 4,00%”. De um modo geral, quanto maior a densidade do óleo, maior seu teor de enxofre. Porém existem exceções como o óleo brasileiro Marlim e alguns óleos do mar do norte que são óleos não convencionais e pesados, cujo teor de enxofre é baixo (SZKLO et al., 2012).

De acordo com o American Petroleum Institute – API, a classificação dos óleos se dá de acordo com a sua densidade volumétrica ou grau API, e de acordo com esta classificação e levando em consideração o que foi exposto sobre o teor de enxofre, podemos classificar o petróleo de acordo com a tabela 2.5:

Tabela 2.5 – Classes de correntes do petróleo.

<b>Classes</b>	<b><math>^{\circ}</math>API</b>	<b>Enxofre (% massa)</b>
<b>Leve doce</b>	35 - 60	0 – 0,5
<b>Leve azedo</b>	35– 60	>0,5
<b>Médio meio azedo</b>	26-34	0-1,1
<b>Médio azedo</b>	26-34	>1,1
<b>Pesado Doce</b>	10-25	0-1,1
<b>Pesado Azedo</b>	10-25	>1,1

Fonte: Adaptado de Szklo et al., (2012).

A busca econômica pelo petróleo teve início no começo do século XIX, ao ser utilizado como fonte de energia, substituindo o gás proveniente da destilação do carvão vegetal, para a iluminação pública, o chamado “petróleo iluminante”. Esta função perdurou apenas até os anos de 1870 e 1880, quando Thomas Edison conseguiu sistematizar e desenvolver o conhecimento em energia elétrica, substituindo qualquer outra fonte de iluminação (DEBEIR, 1993).

### 2.11.1 Corrosão na indústria do Petróleo

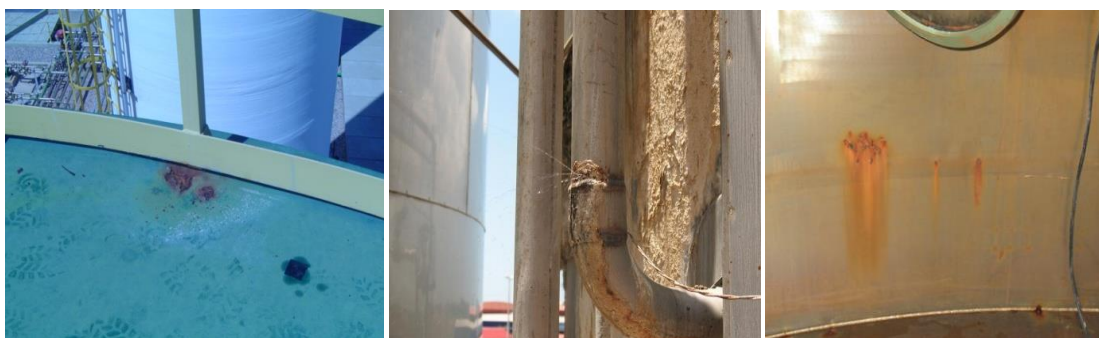
A corrosão por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é atualmente uma das formas mais estudadas de corrosão na indústria de petróleo e gás. Isto se deve ao fato de que o petróleo bruto e o gás natural são extraídos de poços que contêm diferentes tipos de impurezas, dentre elas o  $\text{CO}_2$ , e este dissolvido em água do mar é altamente corrosivo para as tubulações de aço carbono e todos os equipamentos utilizados no processo. Desta forma, a grande preocupação com a corrosão por  $\text{CO}_2$  na indústria de petróleo e gás é que as falhas ocasionadas possam comprometer a produção de óleo / gás.

Com o desenvolvimento da indústria petroquímica, o cenário brasileiro está despertando interesse mundial e para superar o obstáculo das falhas por corrosão, a indústria deve procurar alternativas para controlar ou minimizar o problema. O processo corrosivo tem acarretado no cotidiano uma série de problemas, seja na construção civil, nas explosões de caldeiras, nos rompimentos de adutoras de água, nos derramamentos de petróleo , provocados por furos em tanques e

oleodutos (GENTIL, 1994) nas instalações de refino de petróleo onde cerca de 50% das falhas de materiais estão creditadas à corrosão.

Os parques de tanques de combustíveis e de produtos químicos em geral estão sujeitos à corrosão interna e externa, respectivamente, pelos produtos e pelas condições ambientais reinantes (MAINIER et al., 1994). Os riscos de poluição ocasionados pelos vazamentos vão depender das condições hidrogeológicas locais. A figura 2.10 mostra corrosão interna de tanque de armazenamento de petróleo.

Figura 2.10 – Corrosão em tanques da indústria petrolífera.



Fonte: Farias (2014) [arquivo pessoal].

Os acidentes ambientais resultam na poluição do subsolo envolvendo muitas vezes derivados de petróleo e/ou substâncias químicas perigosas (MAINIER et al., 1994). Essa carga pode ser também, decorrente de transporte, vazamento devido às falhas operacionais ou à corrosão das tubulações e dos tanques enterrados. Mesmo com os avanços tecnológicos no desenvolvimento de novos materiais, novos produtos químicos, novos processos ou adequações de processos tradicionais, os problemas de corrosão persistem, exigindo novos estudos, como é o caso de compósitos especiais de alta resistência mecânica ou de materiais compósitos. A corrosão em Cerâmicas ou a deterioração ocorre somente em temperaturas elevadas ou em ambientes muito agressivos. Estes materiais são muito resistentes à deterioração (CALLISTER, 2002).

## 2.12 Revestimentos Cerâmicos ou TBCs

São também conhecidos por barreira térmica (Thermal Barrier Coating - TBC). Os revestimentos cerâmicos possuem funções específicas, além de ser um



recurso efetivo e de baixo custo cuja eficiência é dependente principalmente dos seus materiais constituintes. São utilizados para aumentar a vida útil ou mesmo a temperatura de trabalho dos substratos metálicos, apresentam, assim, melhor desempenho, durabilidade e confiabilidade (ALMEIDA, 2005). Os materiais empregados para este fim incluem um número de formulações de revestimento à base principalmente de zircônia.

Os revestimentos cerâmicos são usados em conjunto com os revestimentos metálicos normalmente, apresentam uma estabilidade a alta temperatura; é igualmente resistente à corrosão, ao desgaste, à erosão e a oxidação, e durável. Apresenta baixa manutenção e custo de operação menor (FOSTER et al., 1993). Para o uso destes revestimentos como componentes de máquinas térmicas, alguns requisitos devem ser atendidos a saber: baixa condutividade térmica; alto ponto de fusão, resistência à oxidação e a meios corrosivos, além disso, o outro requisito necessário aos revestimentos cerâmicos é que sejam efetivos na preservação das propriedades mecânicas, na manutenção da resistência aos ciclos térmicos e na redução da fadiga de super compósitos à base de níquel (ALBARO, 2000).

De um modo em geral, os sistemas de barreiras térmicas são formados por duas camadas: uma chamada Bond coat, ou revestimento de ligação; e outra, chamada top coat que é isolante e feita de material cerâmico. O Bond coat é geralmente um metal e têm duas funções muito importantes nos revestimentos: melhorar a ligação entre o substrato e o top coat e proteger o substrato da oxidação e consequentemente da corrosão. (VASSEN et al., 2008).

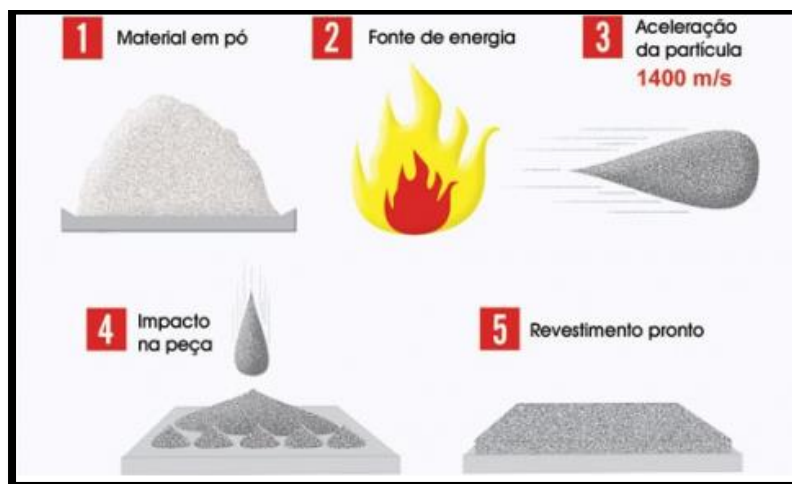
### 2.13 Aspersão térmica

Aspersão térmica é um conjunto de processos em que materiais não-metálicos e metálicos, são depositados de forma fundida ou semi fundida sob um substrato previamente preparado, formando um depósito aspergido (Peraldi et al., 1998).

O material a ser depositado pode estar na forma de pó, vareta, cordão ou arame e o calor necessário ao processo de aspersão provém de uma pistola de aspersão, utilizando gases combustíveis ou um arco elétrico. As partículas fundidas são aceleradas por um gás comprimido e colidem com a superfície do substrato, são aplainadas e formam finas partículas que se resfriam, conformam e

aderem nas superfícies irregulares, constituindo uma estrutura lamelar (LIMA & TREVISAN, 2008). A figura 2.11 a seguir, mostra um esquema de funcionamento do processo de aspersão térmica.

Figura 2.11 – Esquema do processo de aspersão térmica.



Fonte: Adaptado de Rijesa (2015).

A facilidade com que se funde total ou parcialmente determinado material por aspersão tem relação com o calor de fusão e com a densidade dos materiais (LIMA & TREVISAN, 2008) ou seja, quanto menor o calor de fusão e maior a densidade, mais fácil será fundi-lo. De acordo com a tabela 2.6 podemos observar que é muito mais difícil fundir os óxidos que os metais refratários devido aos seus elevados valores de calor de fusão e baixa densidade térmica.

Tabela 2.6 - Propriedades de alguns materiais e o fator de dificuldade de fusão (DMF).

Material	Ponto de fusão(°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	$\Delta H_m(\text{cal cm}^3)$	DMF $\Delta H_m \rho^{-1/2}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	4,0	3900	1450
ZrO <sub>2</sub>	2715	5,6	3470	1446
TiO <sub>2</sub>	1870	4,3	2550	1214
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2265	5,2	2600	1130
Fe	1536	7,9	2177	780
MO	2619	10,2	2233	700
W	3427	19,35	2709	616

Fonte: Adaptado de Mcpherson (1981).

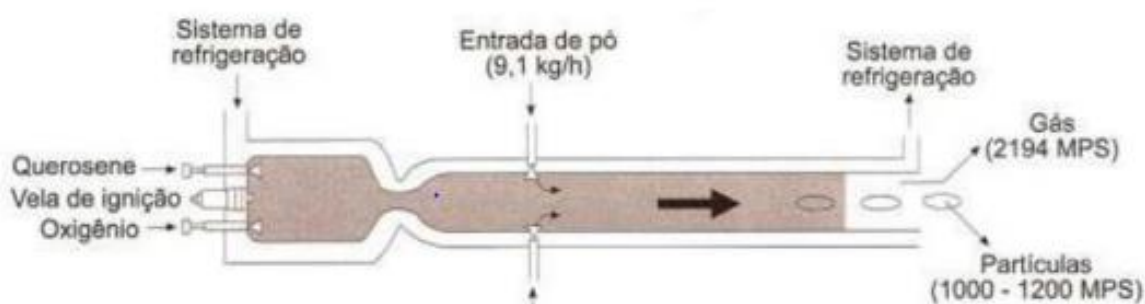
### 2.13.1 Aspersão por HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*)

O processo de aspersão oxicomcombustível de alta velocidade ou HVOF (*high velocity oxygen fuel*) teve seu desenvolvimento entre o final da década de 1970 e o início de 1980. Nesse método também se utiliza uma chama composta por um gás combustível (hidrogênio, propileno, propano, acetileno) ou combustível líquido (querosene) e oxigênio. A diferença deste método é que no processo HVOF a combustão ocorre sob pressão em uma câmara resfriada a água (KREPSKI, 1993).

O gás combustível é queimado com oxigênio a alta pressão gerando um jato de exaustão que se expande através do bocal com velocidades supersônicas, de 1715 a 2058 m/s. O pó é introduzido axialmente nesse bocal sendo aquecido e acelerado para fora do mesmo em direção ao substrato. A chama, neste caso, é usada apenas com a finalidade de se aquecer e não fundir o material. Por este motivo ocorre um aumento na energia cinética das partículas que é transferido para o substrato gerando, portanto uma grande quantidade de calor (KAEFER, 2004).

Devido à alta velocidade da chama no processo HVOF o tempo de permanência das partículas é baixo e, desta forma, a transferência de calor para partículas grandes pode não ser suficiente. Por isso, as partículas de pó devem ser muito finas e com pouca variação de tamanhos (KREPSKI, 1993). Figura 2.12 apresenta um desenho esquemático de uma tocha de aspersão HVOF.

Figura 2.12 – Esquema de uma tocha de aspersão oxicomcombustível de alta velocidade e alta pressão (HV-HVOF).

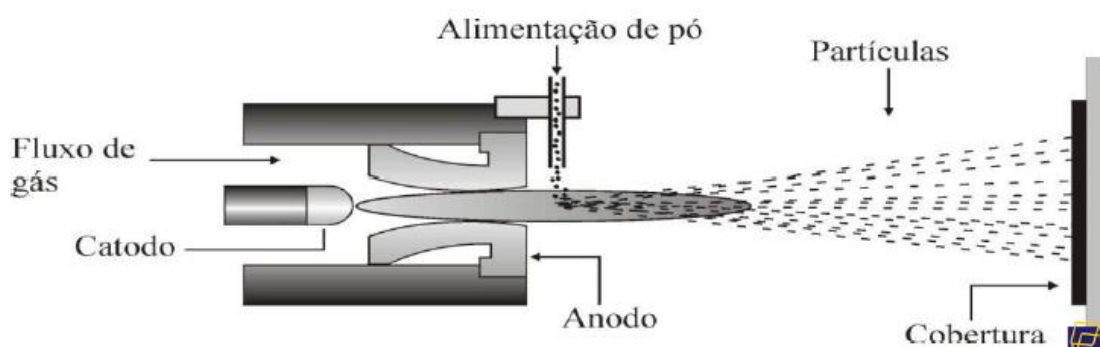


Fonte: Adaptado de Lima e Trevisan (2007).

### 2.13.2 Aspersão por Plasma

O método de aspersão térmica por plasma consiste num jato de partículas fundidas ou parcialmente fundidas, que são aplicadas por impacto sobre um substrato, partindo-se do pó do material a ser depositado. A energia térmica é fornecida através do jato de gás na forma de plasma figura 2.13 que aquece e transporta as partículas, depositando-as no substrato em alta velocidade.

Figura 2.13 Esquema da aspersão térmica por plasma.



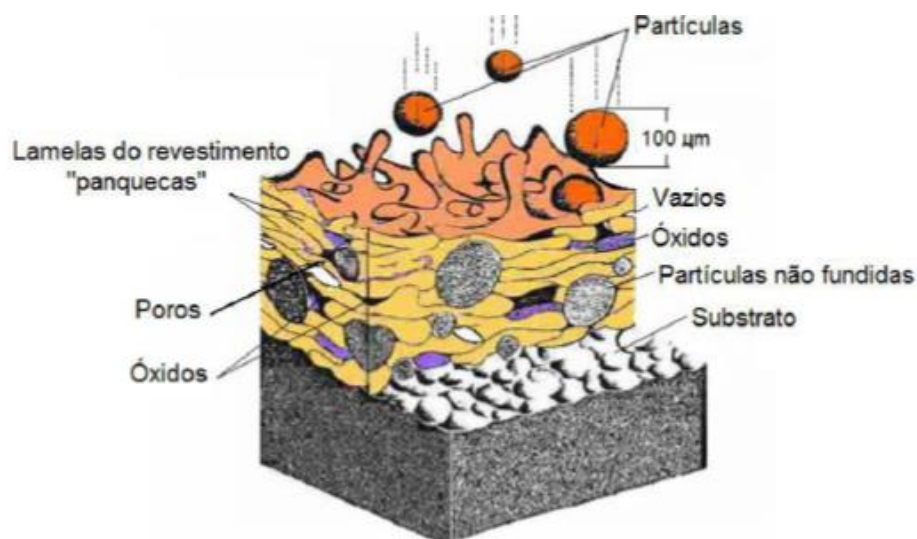
Fonte: Rijesa (2015).

O equipamento usado é formado por um cátodo (eletrodo de tungstênio) e um ânodo (em cobre) ambos refrigerados a água. Os gases típicos usados neste processo de aspersão por plasma são argônio e hidrogênio, que fluem em torno do cátodo, onde o plasma é iniciado através de uma descarga de tensão entre os pólos, o que causa a ionização do gás [AWS, 1985]. Neste arco, uma corrente contínua é mantida enquanto um fluxo de partículas do material a ser depositado é adicionado à frente do plasma.

Por este método de aspersão podemos usar muitos materiais como: polímeros, ligas metálicas ou metais puros, cerâmicas, combinações destes, além de novas experiências com fases gasosas de nitretos e carbetos, líquidos e suspensões, que permitem a formação de praticamente qualquer composição química [HERMAN, 2000]. Uma característica peculiar a esse tipo de processo é sua estrutura reticular e lamelar dos grãos apresentada na figura 2.14, formada devido à rápida

solidificação das partículas do pó, achatando-se contra a superfície fria do substrato, em alta velocidade [SURYANARAYANA, 1993].

Figura 2.14 - estrutura reticular e lamelar dos grãos em processo da aspersão por plasma.



Fonte: Rijesa (2015).

O processo de aspersão térmica a arco plasma apresenta vantagens como: pouca transferência de calor para o substrato enquanto o revestimento é depositado; a alta temperatura e natureza inerte do plasma em conjunto com o curto tempo de permanência do material do revestimento no jato plasma;

Este fato possibilita que todos materiais processados, venham a sofrer fusão sem que ocorra a dissociação ou evaporação significativa. Pode-se dividir a aspersão por plasma em três processos segundo Fincke (1992).

- a) Geração do plasma – a vazão, composição do gás de plasma e os níveis de potência atingidos influem nas propriedades do plasma para determinado modelo de tocha.
- b) Interação entre as partículas injetadas e o plasma – Nesta etapa tornam-se importantes a morfologia, distribuição de tamanho e velocidade de injeção das partículas, que por sua vez determinará o seu tempo de permanência no plasma, as propriedades do material da partícula (ponto de fusão, ponto de ebulição) e as propriedades do plasma (entalpia, condutividade térmica etc.).

c) Formação e consolidação do revestimento – Nesta etapa é desejável revestimentos com porosidade (densidade) controlada, composição uniforme e representativa do material aspergido que apresente adesão, coesão e resistência mecânica adequados para a aplicação a que se destinam.

#### *2.13.3 Camada de ligação*

A camada de ligação tem como finalidades servir como revestimento intermediário de ancoramento para aplicação subsequente do revestimento principal e como meio de preparação de superfícies. Neste caso, certos materiais aderem às superfícies lisas e limpas formando fortes ligações revestimento-substrato (LADEIRA, 2000).

As camadas de ligação são selecionadas para proteger o substrato e fornecer adesão adequada do revestimento ao substrato. Para tanto a escolha da camada de ligação, deve levar em consideração a finalidade do uso do revestimento e, se o mesmo será exposto à ambientes corrosivos e oxidantes.

Ligas resistentes à corrosão, como MCrAlY são muito utilizadas, pois fornecem revestimentos aderentes e flexíveis para deposição de cerâmicos, tendo em vista que estes revestimentos serão sujeitos a altas temperaturas e corrosão química. A aspersão a plasma de ligas como MCrAlY, entretanto resulta em excessiva oxidação do revestimento, causada pelo fluxo turbulento produzido por pequenas distâncias do bocal da pistola e da natureza reativa de alguns constituintes do revestimento (LADEIRA, 2000).

#### *2.13.4 Deposição de cerâmico sobre metais*

A aspersão térmica por plasma tem como aplicação comum a deposição de materiais cerâmicos sobre substratos metálicos. Nos materiais cerâmicos a utilidade deste método está em criar superfícies que apresentem propriedades cerâmicas em peças metálicas. Podemos citar, por exemplo, o uso de alumina como barreira térmica para altas temperaturas, resistente a corrosão para a indústria química e petroquímica, indústria têxtil e de papel, entre outros exemplos (VURAL, 1997).

Outra cerâmica muito utilizada é o óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), ou zircônia, que vem sendo usada como proteção nas turbinas da aviação que são regiões onde se exige maior solicitação térmica, nos pistões, cabeças de cilindros e válvulas e em motores automotivos [SURYANARAYANA, 1993].

Alguns mecanismos de adesão que ocorrem são: adesão por difusão do material, mecânica (engaste), química e força de Van der Waals, bem como vários fatores influenciam a adesão: o tipo de material do substrato (propriedades químicas e físicas); o tipo de material do revestimento (propriedades químicas e físicas); área da superfície a ser depositada; perfil ou topologia da superfície; temperatura do plasma (energia térmica); tempo de deposição (taxas de reações e resfriamento); velocidade das partículas (energia cinética); e temperatura do substrato [AWS, 1985].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Planejamento da pesquisa

O planejamento da pesquisa está representado no fluxograma da figura 3.1 e cada etapa será explicada neste capítulo.

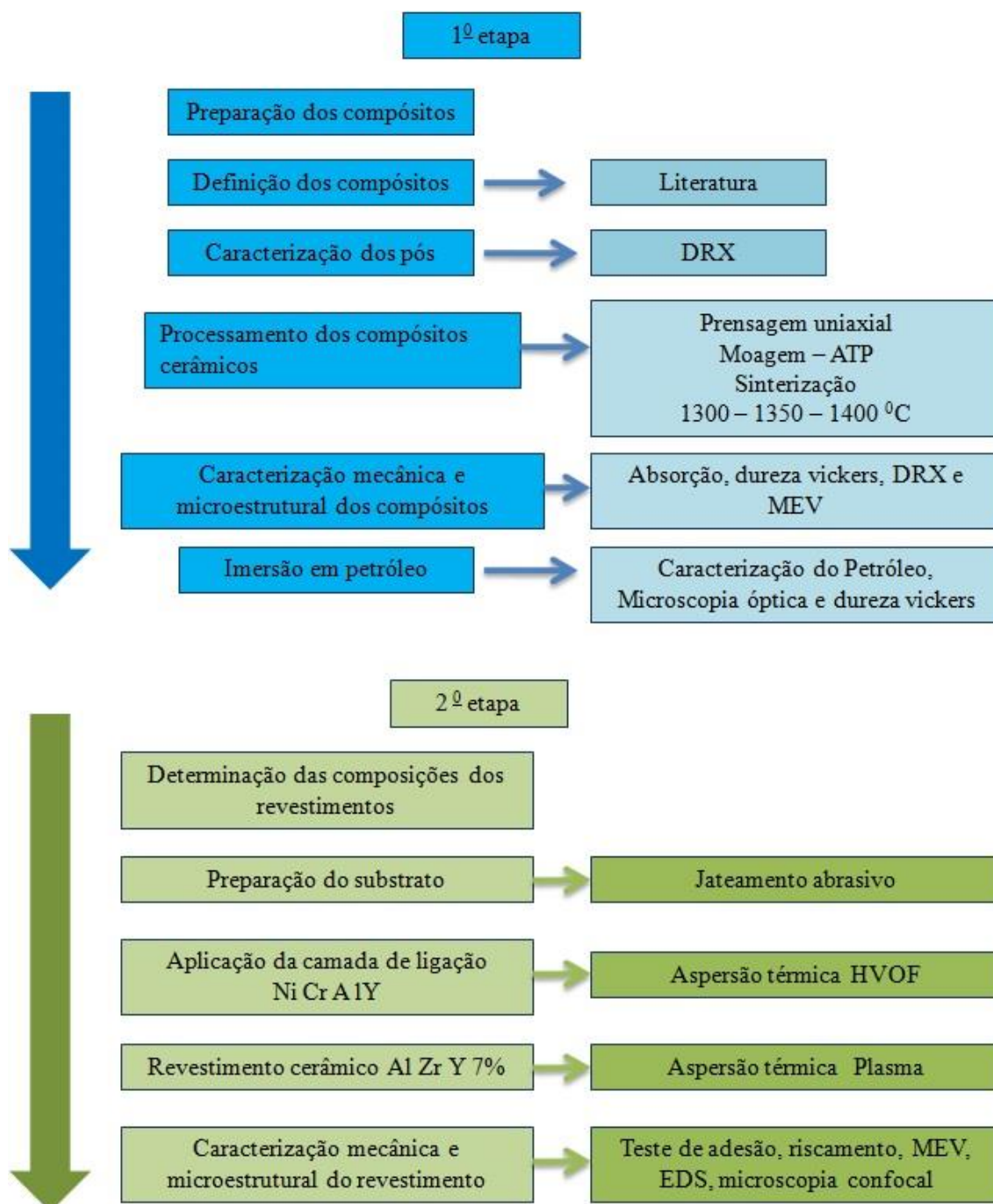


Figura 3.1 – fluxograma da pesquisa.



### 3.2 Fabricação dos compósitos cerâmicos

Para fabricação dos compósitos cerâmicos da pesquisa, foram utilizados alumina Calcinada A-1 fabricada pela Alcoa, tamanho de partícula 95  $\mu\text{m}$ , óxido de Zircônio e de Ítrio (Acros Organic), óxido de Lantânio de alto nível de pureza (Vetec) e o óxido comercial YSZ (zircônia estabilizada com ítria), Al-1075 fabricada pela Sulzer Metco, de composição  $\text{ZrO}_2 + 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ . Os pós foram caracterizados através de Difração de raios – X a fim de investigar características estruturais e identificar as fases. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais compósitos, Departamento de engenharia mecânica da UFPE, utilizando-se um difratômetro SHIMADZU XRD-7000 equipado com Cu -  $K\alpha$  radiação ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e seus difratogramas individuais serão apresentados na sessão de Resultados e Discussões.

Após a caracterização por difração de raios – X, os pós foram pesados em balança analítica para formar misturas cerâmicas obedecendo às proporções apresentadas na tabela 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 – Composição dos pós cerâmicos de AlZrY ( Alumina, Zircônia e ítria) utilizados na pesquisa.

Composição	Mistura 5% $\text{ZrO}_2$	Mistura 10% $\text{ZrO}_2$	Mistura 15% $\text{ZrO}_2$	Mistura 20% $\text{ZrO}_2$	Mistura 30% $\text{ZrO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	94	89	83	78	67
$\text{ZrO}_2$	5	10	15	20	30
$\text{Y}_2\text{O}_3$	1	1	2	2	3
Total em %	100	100	100	100	100

Tabela 3.2 – Composição dos pós cerâmicos de AlZrLa (Alumina, Zircônia e Lantânio). Utilizados na pesquisa.

Composição	Mistura 5% ZrO <sub>2</sub>	Mistura 10% ZrO <sub>2</sub>	Mistura 15% ZrO <sub>2</sub>	Mistura 20% ZrO <sub>2</sub>	Mistura 30% ZrO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94	89	83	78	67
ZrO <sub>2</sub>	5	10	15	20	30
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	2	2	3
Total em %	100	100	100	100	100

Foi elaborada uma composição que neste trabalho será representado por AlZr, onde não constam óxidos de elementos terras raras, apenas Alumina (95%) e Zircônia (5%) e duas composições formadas pela óxido comercial YSZ (zircônia estabilizada com ítria), Al-1075 de composição ZrO<sub>2</sub> + 7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Alumina calcinada para servir de comparativo com as demais amostras. Estas duas últimas composições foram depositadas por aspersão térmica em chapas metálicas. As composições, estão representadas na tabela 3.3 abaixo.

Tabela 3.3 – Composições feitas com a liga Al-1075 e a composição sem adição de óxidos de elementos terras raras.

Composição	Mistura	Composição
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80%	AlZrY 20%
ZrO <sub>2</sub> +7%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90%	AlZrY 10%
ZrO <sub>2</sub> +7%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95%	AlZr 5%
ZrO <sub>2</sub>	5%	

### 3.3 Processamento dos Materiais Cerâmicos

#### 3.3.1 Moagem dos pós cerâmicos

Após a pesagem dos pós cerâmicos e composição das misturas, os pós foram homogeneizados e moídos em moinho de bolas por 24h. O moinho de bolas utilizado na pesquisa está na figura 3.2.



Figura 3.2 Moinho de bolas usado na moagem, Laboratório de Cerâmicas Especiais, Departamento de Engenharia Mecânica, UFPE.

#### 3.3.2 Análise de Tamanho de partícula (ATP)

Com a finalidade de se avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho das partículas do pó cerâmico, foi realizada a análise do tamanho de partículas da amostra de Alumina Calcinada – A1 antes e após a moagem por 24h. As curvas granulométricas foram obtidas utilizando um analisador de tamanho de partícula a laser Microtrac do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE.

Para a análise tomou-se aproximadamente 1g da amostra e as medições foram feitas utilizando um acessório via úmido. A figura 3.3 mostra o equipamento utilizado na análise.

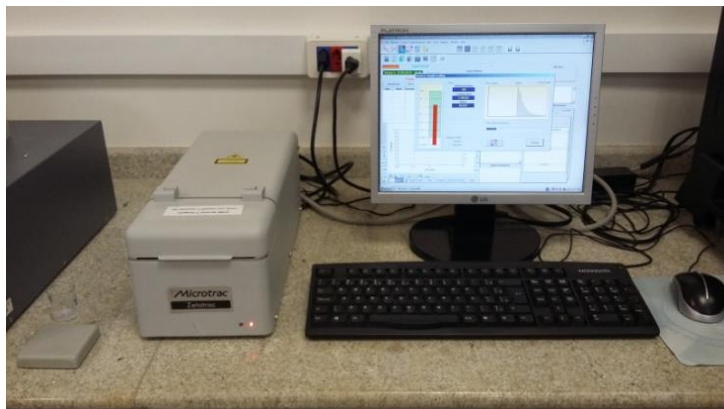


Figura 3.3 Analisador de tamanho de partícula a laser Microtrac - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE

### 3.3.3 *Prensagem Uniaxial*

Para o processamento dos corpos de prova, as misturas moídas, receberam aproximadamente 10% do ligante PVA (álcool polivinílico, solução 4%) com o objetivo de conferir resistência em verde das pastilhas e minimizar defeitos no produto durante a etapa de sinterização. Em seguida, os pós foram desagregados em almofariz e beneficiados em peneira #100 mesh para uniformizar o tamanho dos grãos.

Após este tratamento, cada uma das misturas foi compactada uniaxialmente em um molde metálico fabricado em aço resistente à abrasão tipo A2 AISI (HRC 58) para formar discos circulares com 30 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, usando carga de prensagem de 12 ton /cm<sup>2</sup> para a compactação do pó, em uma prensa hidráulica (SCHIWING SIWA, ART6500089 modelo) por um tempo de 5 minutos para estabilização das cargas. As pastilhas, molde e prensa, podem ser vistos na figura 3.4.



Figura 3.4 – Prensa Hidráulica (SCHWING SIWA, ART6500089 modelo), matriz metálica e pastilhas.

#### 3.3.4 Sinterização dos compósitos cerâmicos

Após a compactação, as pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização na faixa de temperatura de  $1300^{\circ}\text{C}$ ,  $1350^{\circ}\text{C}$  e  $1400^{\circ}\text{C}$  durante 48 horas. A sinterização foi realizada com o uso de um forno tipo mufla de alta temperatura modelo Jung 0614, figura 3.5 seguido de resfriamento gradual ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) do forno até a temperatura ambiente.



Figura 3.5: Forno tipo Mufla Jung 0614 1400°C – Laboratório de Cerâmicas especiais LCA/ Oficina de engenharia Mecânica - UFPE

### 3.4 Caracterização dos compósitos cerâmicos

#### 3.4.1 Absorção (A.A)

Este ensaio avalia a queima da peça cerâmica, através de sua porosidade, pela quantidade de água absorvida pela peça cerâmica após a sinterização.

O corpo-de-prova é pesado para determinação da massa seca (MS), logo em seguida o material é imerso em um recipiente com água, onde se eleva a temperatura da mesma até seu ponto de ebulição, permanecendo por 2 horas. Após 2 horas de fervura, deixa-se esfriar no próprio recipiente com água por 24 horas.

Novamente volta-se a pesar os corpos-de-prova para determinar a massa úmida (MU). Com posse destes números, determinamos então o percentual de absorção, utilizando a equação (2) a seguir:

$$\% \text{ Absorção} = \frac{\text{MU} - \text{MS}}{\text{MS}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

MS = Peso do material seco;

MU = Peso do material úmido.

### 3.4.2 Ensaio de Microdureza Vickers

A dureza é uma propriedade mecânica que consiste na mensuração da resistência à deformação permanente através da relação existente entre a força aplicada, pela área de endentação. A resistência em questão gera uma tensão (CRAIG; POWERS, 2004).

A dureza vickers, que foi introduzida por Smith e Sandland (1925) apresenta um endentador em forma de pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de  $136^{\circ}$  entre as faces opostas. Se o teste utilizar cargas que variam entre 1 a 120 kgf o número de dureza é o mesmo qualquer que seja a carga em materiais homogêneos, para cargas muito pequenas, a dureza vickers pode variar de uma carga para outra, devendo ser mencionada qual carga foi utilizada.

O comportamento mecânico dos compósitos cerâmicos sinterizados foi investigado através medição da microdureza Vickers com penetrador modelo HVS-5 nº 0021. Para esta medição, os compósitos sinterizados foram lixados com lixas de #220, #360, #600, #1000, #1200, #1500 sucessivamente e em seguida foi feito um polimento mecânico com pasta de diamante com granulometria de 1 micron. Testes de microdureza vickers foram realizadas no dispositivo de microdureza acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021 no Laboratório de Cerâmicas Especiais LCA/ oficina de Engenharia Mecânica, CTG – UFPE.

Foi utilizada uma carga de 3 kgf durante um tempo de 10 segundos. Foram realizadas 5 repetições em cada amostra. Os valores de microdureza foram calculados pela equação 3:

$$H_v = 1854 \times C/d^2 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:  $H_v$  = microdureza Vickers (kgf/mm<sup>2</sup>),  $C$  = carga aplicada (kgf) e  $d = 2a$  = diagonal média (mm). Na figura 3.6, temos o equipamento usado no ensaio.



Figura 3.6 – Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavelt com penetrador modelo HVS-5 nº 0021, Laboratório de Cerâmicas Especiais LCA/ oficina de Engenharia Mecânica, CTG – UFPE.

Foi realizado também o ensaio de dureza vickers das pastilhas cerâmicas antes e após a imersão em petróleo cru.

### 3.5 – Caracterização microestrutural do compósito

#### *3.5.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV*

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta muito útil no estudo e caracterização de materiais, pois a microestrutura está relacionada com várias características e propriedades dos materiais. Nesta análise a superfície da amostra a ser examinada é rastreada com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletidos ou retroespalhados é coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A superfície da amostra pode ou não estar polida, mas deve necessariamente conduzir eletricidade segundo



Callister (2002). No caso das cerâmicas foi necessário um revestimento de ouro muito fino, antes da realização da análise.

A microestrutura dos compósitos cerâmicos após a sinterização foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura modelo HITACHI TM 3000, no Laboratório de Microscopia, Departamento de Engenharia Mecânica da CTG, UFPE.

### 3.6 – Imersão em petróleo cru

As amostras de Petróleo terra e mar oriundos de Sergipe foram analisadas no laboratório da Refinaria Abreu e Lima (RNEST) em Pernambuco, com a finalidade de se conhecer as características do petróleo no qual as amostras cerâmicas foram imersas por um período de 90 dias.

As amostras de Petróleo terra e mar foram colocadas em placas de petri e as pastilhas cerâmicas foram totalmente imersas no mesmo. A figura 3.7 mostra como foram feitas as imersões em petróleo.

Devido aos custos do processamento, as amostras imersas foram apenas AlZr, AlZrY 3% e AlZrLa 3%.



Figura 3.7 – Pastilhas cerâmicas imersas em Petróleo Terra e Mar.

Amostras Al Zr - Alumina 95% e Zircônia 5%

Amostra Al Zr Y – Alumina 67%, Zircônia 30% e ítria 3%

Amostra Al Zr la – Alumina 67%, Zircônia 30% e Lantânio 3%

### 3.6.1 Microscopia Ótica

Através dessa análise é possível verificar detalhes da superfície da amostra em estudo, como possíveis defeitos, imperfeições ou mesmo marcas. Esse experimento foi realizado através de um microscópio óptico Olympus BX 51 com ampliação de 100 e 200 vezes como consta na figura 3.8 abaixo, onde foi possível analisar a superfície após a sinterização e antes da imersão em petróleo cru e assim avaliar os resultados.

Foi realizada a difração de raios – X, bem como a microscopia eletrônica de varredura das pastilhas cerâmicas após a imersão em petróleo cru.



Figura 3.8 – Microscópio óptico Olympus BX51, Laboratório de Microscopia – Oficina de Engenharia Mecânica, CTG – UFPE.

## 3.7 Revestimento Cerâmico – Aspersão térmica

### 3.7.1 Preparação das ligas

A alumina utilizada no processo de aspersão foi a alumina Calcinada A-1 fabricada pela Alcoa e a adição de zircônia e ítria na composição das ligas cerâmicas estudadas foi feita a partir do óxido comercial do tipo YSZ (zircônia estabilizada com ítria), Al-1075 fabricada pela Sulzer Metco, de composição  $\text{ZrO}_2 + 7\% \text{Y}_2\text{O}_3$ . Não foi realizada aspersão térmica usando as composições iniciais,

devido ao custo da pesquisa. A composição das misturas está apresentada na tabela 3.4:

Tabela 3.4 - Composição dos compósitos cerâmicos utilizados no processo de aspersão térmica.

Composição	Mistura	Composição
$\text{Al}_2\text{O}_3$	80%	AlZrY 20%
$\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$	20%	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	90%	AlZrY 10%
$\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$	10%	

A preparação dos pós foi realizada primeiramente pela separação da faixa granulométrica desejada, para tanto foram submetidos ao processo de peneiramento. A peneira utilizada foi de 140 mesh (106  $\mu\text{m}$ ). Esta granulometria é a mesma da liga comercial Al-1075.

Os pós foram pesados em balança de precisão 0,01g e em seguida foram homogeneizados em misturador mecânico em “Y” por 50 minutos.

Previamente as deposições os pós foram submetidos ao processo de secagem em uma estufa a 110 °C, por um período de 24 horas. Esta temperatura garante a desumidificação dos mesmos, pois está acima da temperatura de evaporação da água e o tempo é o suficiente para garantir a secagem de todo o volume de pó contido nas bandejas de secagem.

### 3.7.2 Preparação do substrato

A chapa metálica utilizada como substrato foi gentilmente cedida pela Petrobrás, e se refere a uma amostra do tanque de petróleo utilizado na empresa em questão. Trata-se de um aço ASTM A 516 grau 60 de fabricação nacional, classificado pela norma ASTM (1987).

As superfícies dos substratos foram preparadas a partir de jateamento abrasivo com óxido de alumínio branco de granulação 36 mesh (500  $\mu\text{m}$ ), com

ângulo de incidência de 90° em relação à superfície e aproximadamente 150 mm de distância, pressão do ar comprimido de 60 psi em conformidade com a norma Petrobras 2568 e em seguida foi realizado as medições de rugosidade em rugosímetro portátil digital Mitutoyo SJ – 201.

### 3.7.3 *Planejamento das deposições*

As deposições dos revestimentos foram concretizadas em parceria com a empresa Revesteel Metalização situada na cidade Pinhais no estado do Paraná.

Foram depositados dois compósitos cerâmicos pelo processo de aspersão térmica plasma (APS – *Atmospheric Plasma Spray*), preparadas a partir da mistura mecânica de pós com base de alumina ( $Al_2O_3$ ) contendo 10 e 20 % de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), para duas condições de preparação do substrato, com e sem a presença de uma camada de ligação (Bond coat). O material utilizado para preparação da camada de ligação foi do tipo MCrAlY (M = Ni, Co ou Ni Co), especificamente a superliga de níquel Ni-343, do fabricante Praxair, de composição química Ni22%Cr10%Al 1%Y e esta camada de ligação foi depositada pelo processo de aspersão térmica de alta velocidade (HVOF – High Velocity Oxi-Fuel).

Para as deposições sem a camada de ligação, ou seja, revestimento cerâmico sobre o substrato de aço carbono foram testadas três condições de pré-aquecimento do substrato, sendo elas: temperatura ambiente (T.A.), 150 °C e 250 °C.

Os ensaios de aderência por tração (norma ASTM C633) somente foram realizados para estudar a influência da camada de ligação, sendo testada somente para a liga contendo 20% de YSZ nas condições do substrato com Bond coat em temperatura ambiente e sem Bond coat com pré-aquecimento de 150 °C. A tabela 3.5 resume o planejamento das deposições executado.

Tabela 3.5 – Planejamento das deposições.

<b>Amostra</b>	<b>Bond Coat</b>	<b>Liga Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +</b>	<b>Pré-aquecimento</b>
<b>01</b>	NiCrAlY	10% YSZ	T.A.
<b>02</b>	NiCrAlY	20% YSZ	T.A.
<b>03</b>	---	10% YSZ	T.A.
<b>04</b>	---	10% YSZ	150°
<b>05</b>	---	10% YSZ	250°
<b>06</b>	---	20% YSZ	T.A.
<b>07</b>	---	20% YSZ	150°
<b>08</b>	---	20% YSZ	250°
<b>AD01</b>	NiCrAlY	20% YSZ	T.A.
<b>AD02</b>	---	20% YSZ	150°

Todas as amostras foram feitas em triplicata  
T.A – Temperatura ambiente  
AD – Corpos de prova usados no ensaio de adesão

### 3.7.4 Deposição dos revestimentos

O equipamento utilizado para a aplicação do bond coat por HVOF foi da marca Sulzer Metco com a pistola Diamond Jet 2700. Os parâmetros fixados para estas deposições estão descritos na Tabela 3.6 e foram definidos a partir dos valores recomendados pelo fabricante.

**Tabela 3.6 - Parâmetros do HVOF para deposição do *Bond coat*.**

Parâmetro	Valor
Tipo de Pistola	DJ 2700
Pressão de Oxigênio (bar)	10,3
Fluxo de Oxigênio (l/min)	189
Pressão de Propileno (bar)	6,9
Fluxo de Propileno (l/min)	89
Pressão de ar (bar)	7,2
Vazão de ar (l/min)	384
Pressão Gás de Arraste N <sub>2</sub> (bar)	150
Distância de Aspersão (mm)	200
Taxa de Deposição (g/min)	40

O equipamento utilizado para a aplicação dos revestimentos por APS foi da marca Sulzer Metco com a pistola 9MB. Os parâmetros fixados para estas deposições estão descritos na Tabela 3.7 e foram definidos a partir dos valores recomendados pelo fabricante para deposição da liga comercial de óxido de alumínio.

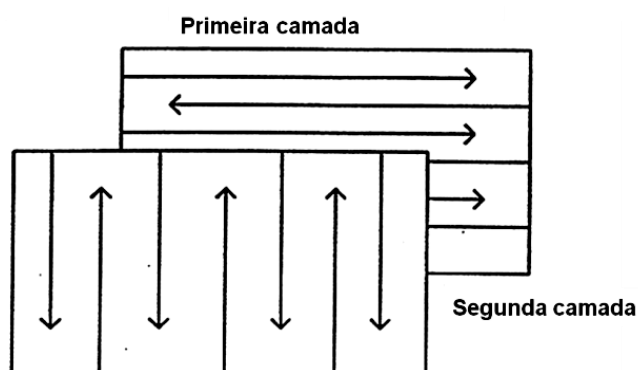
**Tabela 3.7 - Parâmetros do APS para deposição do compósito cerâmico.**

Parâmetro	Valor
Gás de Plasma	Ar
Tipo de Pistola	9 MB
Bico	732 A
Porta de Pó (Powder Port)	#2
Pressão de Gás Primário (bar)	6,9
Pressão de Gás Secundário (bar)	5,6
Fluxo Primário (ft <sup>3</sup> /h)	96
Fluxo Secundário (ft <sup>3</sup> /h)	33
Corrente (A)	500
Tensão (V)	75
Distância de Aspersão (mm)	125
Taxa de Deposição (g/min)	38
Fluxo de Gás de Arraste (ft <sup>3</sup> /h)	13,5

As deposições foram feitas por operação manual e o número de passes necessário para alcançar a espessura desejada foi definido por aplicações em chapas de teste. A espessura desejada para o bond coat foi de 100 à 200  $\mu\text{m}$  conseguida após 4 passes; e para a camada cerâmica entre 200 à 300  $\mu\text{m}$ , alcançada após 15 passes.

De uma forma geral os revestimentos depositados por aspersão térmica são produzidos por diversos passes, sendo cada passe composto por movimentos horizontais (primeira camada) e verticais (segunda camada), como observado na Figura 3.9.

Figura 3.9 - Movimentos e camadas que constituem um passe de aspersão térmica



Fonte: Norma Petrobrás N-2568.

Os equipamentos de aspersão a plasma e HVOF bem como as amostras sendo aspergidas estão apresentadas nas figuras 3.10 e 3.11 respectivamente.

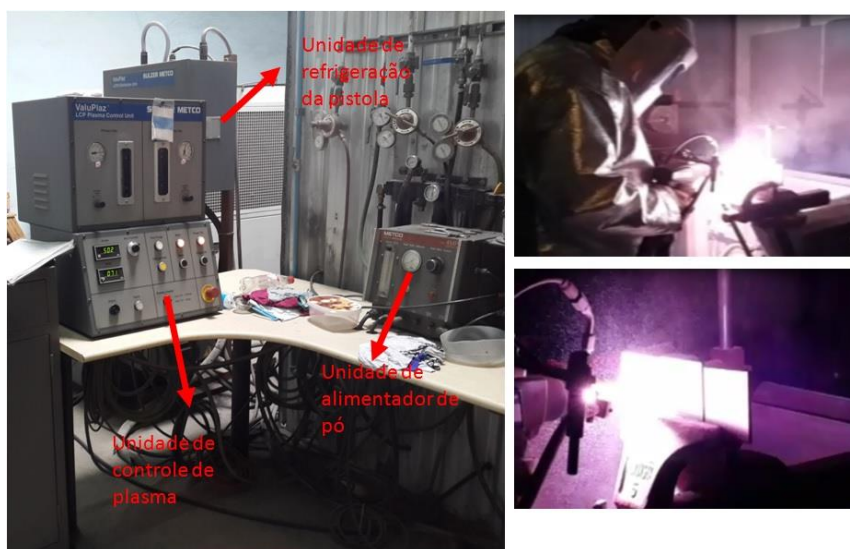


Figura 3.10 – Equipamento de Aspersão plasma e processo de aspersão nos corpos-de-prova. Aspersão feita na Revesteel.



Figura 3.11 – Equipamento de Aspersão HVOF e processo de aspersão nos corpos-de-prova. Aspersão feita na Revesteel – PR.

### 3.7.5 Caracterização dos revestimentos

Na caracterização dos revestimentos cerâmicos foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da morfologia da estrutura dos revestimentos e Espectrometria de energia dispersiva (EDS) com a finalidade de se fazer a identificação da distribuição dos elementos nos revestimentos e ensaios de aderência e riscamento.

### 3.7.6 Ensaio de aderência

Uma das técnicas de avaliação quantitativa para revestimentos aspergidos termicamente é a análise da aderência dos revestimentos, ensaio este que obedece a norma ASTM C-633, a qual descreve um método de ensaio destrutivo para revestimentos de aspersão térmica, onde um corpo de prova revestido é colado a outro (contra-prova) de mesma dimensão, não revestido, e puxado com auxílio de uma máquina tração. A avaliação é feita a partir da tensão necessária para o rompimento das amostras coladas e do local onde ocorre a separação das mesmas.



A Figura 3.12 apresenta esquematicamente as formas de falha que podem ocorrer no ensaio de aderência.

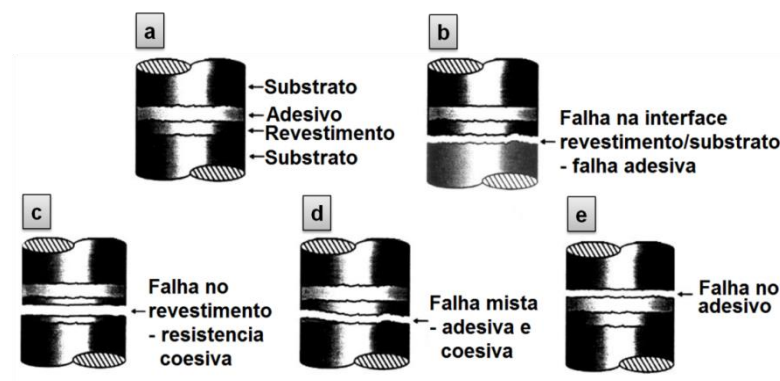


Figura 3.12 – Modos de falha do revestimento no ensaio de aderência. Segundo procedimento da Norma N2568/11.

O corpo de prova antes do ensaio apresenta a montagem da (figura 3.12 (a)); a análise do local do rompimento permite definir o tipo de falha, que pode ser: adesiva quando a ruptura do corpo ocorre na interface revestimento/substrato (Figura 3.12 (b)); coesiva que ocorre entre as lamelas (camadas) do próprio revestimento (Figura 3.12 (c)); mista que ocorre uma mistura da falha adesiva e coesiva (Figura 3.12 (d)); falha no adesivo seria na interface com o corpo de prova sem revestimento, indicando que a adesão e coesão ficaram acima do limite do adesivo (Figura 3.12 (e)).

Quando ocorre falha prematura, ou seja, com uma tensão abaixo da esperada, na região do adesivo indica que o problema pode estar na preparação superficial, ou no processo de cura da cola. Já no caso de uma falha prematura da forma coesiva é coerente se dizer que o problema ocorreu principalmente devido aos parâmetros de processo ou problema da liga.

A cola utilizada para preparação dos corpos de prova para o ensaio de aderência foi a Araldite Profissional 24H. Esta cola exige um processo de cura em temperatura ambiente por 24 horas.

O processo de colagem das amostras foi realizado utilizando um gabarito onde foi possível posicionar alinhadamente 4 corpos de prova revestidos e 4 contra-provas, sendo esta junta colada tensionada por uma mola, a qual é comprimida por um parafuso.

As amostras utilizadas para o ensaio de aderência foram preparadas conforme a norma ASTM C633, com dimensões de 2,54 mm de diâmetro com 30 mm de comprimento. Como foi pretendido estudar a influência da camada de ligação, o ensaio de adesão foi testado apenas para a liga contendo 20% de YSZ nas condições do substrato com bond coat em temperatura ambiente e sem Bond coat com pré-aquecimento de 150 °C.

O planejamento do ensaio de adesão está representado na tabela 3.8 a seguir:

Tabela 3.8 – Planejamento ensaio de adesão.

<b>Amostra</b>	<b>Bond Coat</b>	<b>Liga Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +</b>	<b>Pré-aquecimento</b>
<b>AD01</b>	NiCrAlY	20% YSZ	T.A.
<b>AD02</b>	---	20% YSZ	150°

T.A – Temperatura ambiente

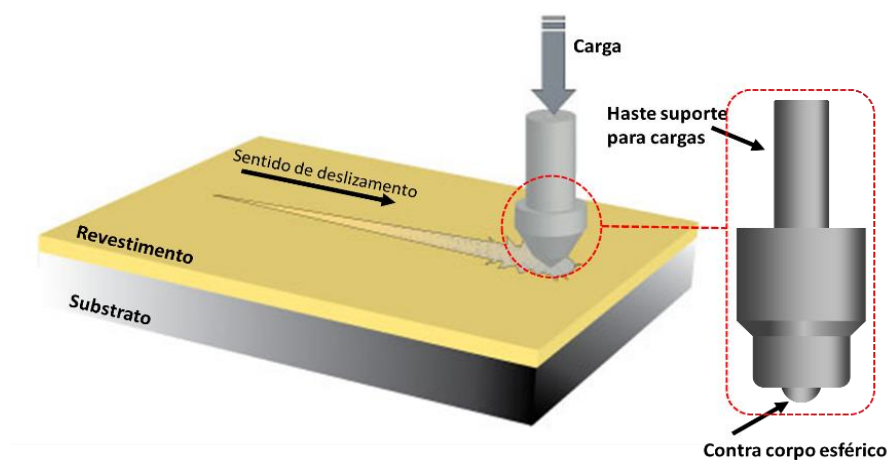
### 3.7.7 Testes de riscamentos

Os testes de riscamentos foram realizados com o intuito de identificar o comportamento tribológico dos compósitos cerâmicos na condição de como aspergido sendo testado sobre uma condição severa de desgaste, ou seja, pressão de contato elevada com baixo ângulo de deslizamento.

Os testes foram conduzidos sobre a rugosidade dos revestimentos na condição de como aspergido, o que permite simular uma condição de operação onde não há nenhum tipo de acabamento após aspersão.

A figura 3.13 a seguir apresenta um desenho esquemático dos testes de riscamentos executados.

Figura 3.13 – Teste de riscamento.



Fonte: Adaptado de Anton Paar csm – instruments

Testes preliminares foram conduzidos com dois tipos de contra corpo: um tipo piramidal de base quadrada (endentador Vickers) e outro esférico de diâmetro 1,6 mm. O contra corpo esférico foi adotado para os testes pois o endentador Vickers gerou penetração excessiva, chegando ao substrato, isto ocorreu pela pressão de contato ser muito alta devido o raio da ponta ser muito pequeno, em torno de 1,3  $\mu\text{m}$  (PULECIO, 2010). A tabela 3.9 apresenta os parâmetros do ensaio de riscamento.

**Tabela 3.9 – Parâmetros utilizados no ensaio de riscamento**

Carga (kg)	Comprimento do risco (mm)	Velocidade do risco (mm/min)	Raio do indentador (mm)
0,5 / 2,5 / 7,5	40	120	0,8

Foram feitos riscos com as cargas 0,5 kg, 2,5 kg e 7,5 kg. A menor carga é limitada ao peso da haste do contra corpo, as outras foram conseguidas pela adição de anéis com peso padrão.

A caracterização das trilhas foi realizada por microscópio confocal modelo Lext OLS400 3D Laser, Fabricante Olympus. Esta técnica permite gerar imagens tridimensionais da topografia da amostra através de reflexão de um laser através

de lentes objetivas. Neste é possível visualizar a imagem gerada pelo laser, a imagem por microscopia ótica e uma imagem por modelagem 3D.

Os riscos foram analisados em duas regiões, no início e fim das trilhas, sendo realizadas três medições em cada uma dessas regiões, totalizando seis medições por risco, sendo assim os resultados são apresentados em função da média e desvio padrão destas medições. As medições foram realizadas em uma seção transversal da trilha, sendo calculada a área da impressão gerada pelo indentedor, além da largura e a penetração. A figura 3.14 mostra uma imagem esquemática de como foram feitas as medições.

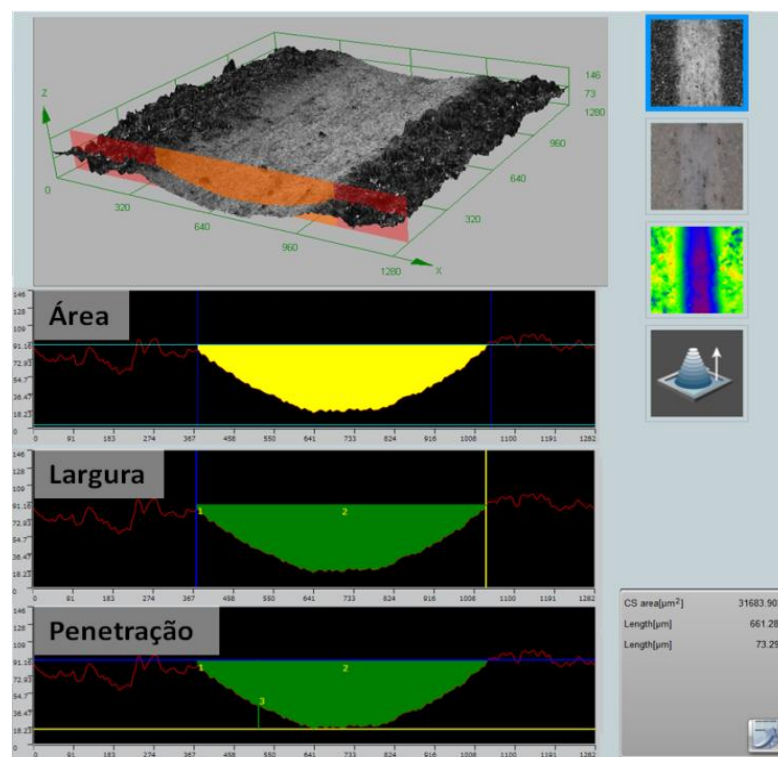


Figura 3.14 – Exemplo de medição das dimensões da trilha formada no riscamento, por microscopia confocal.

### *3.7.8 Caracterização Microestrutural*

Para a análise da morfologia e distribuição dos óxidos na microestrutura foi utilizada a técnica de mapeamento por EDS, onde é feita uma série de varreduras de EDS sobre uma determinada área, sendo associada uma cor a cada elemento permitindo assim visualizar a distribuição dos elementos nesta área, ou seja, é possível mapear a área analisada em função dos elementos presentes na microestrutura.

As chapas de teste utilizadas para caracterização microestrutural foram preparadas nas dimensões 100x100x5 mm, seguida de preparação metalográfica dos revestimentos aspergidos como corte, embutimento, lixamento e polimento.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos pós

#### 4.1.1 Difração de raios-X

Partindo dos pós precursores da análise, foi feito a difração de raios-X, onde foi possível a identificação dos parâmetros característicos das matérias-primas usadas na elaboração dos compósitos. Seus difratogramas estão representados nas figuras 4.1 (a) – 4.1 (d) abaixo:

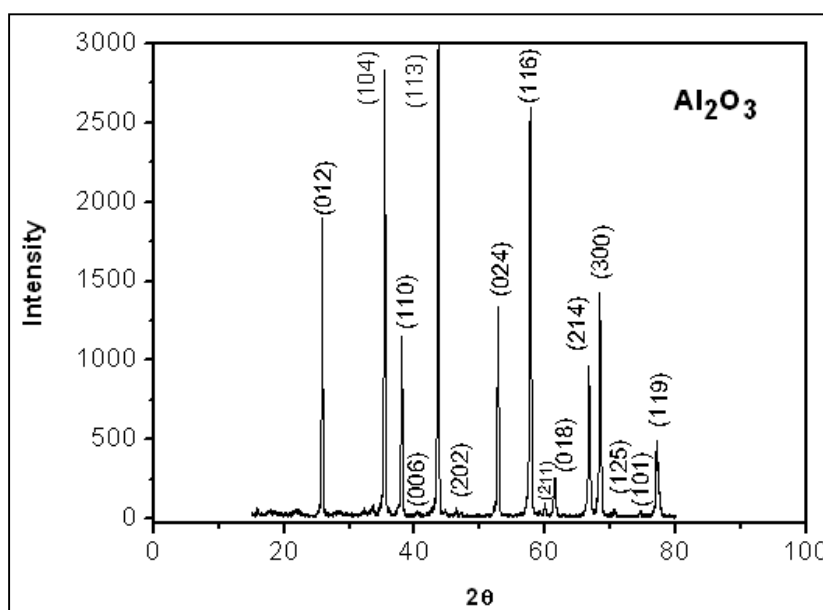


Figura 4.1 (a) – Difratograma do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

A figura 4.1 (a) apresenta o difratograma referente a amostra de alumina que foi utilizada na pesquisa, os picos característicos foram indexados ( $d_{113}$ ), ( $d_{104}$ ), ( $d_{116}$ ), ( $d_{012}$ ), ( $d_{300}$ ), ( $d_{024}$ ), ( $d_{110}$ ) e ( $d_{214}$ ) de acordo com a literatura padrão JCPDF (Internacional Centre for Diffraction Data). A mesma análise foi feita nos demais difratogramas e confere os picos indexados com óxido analisado.

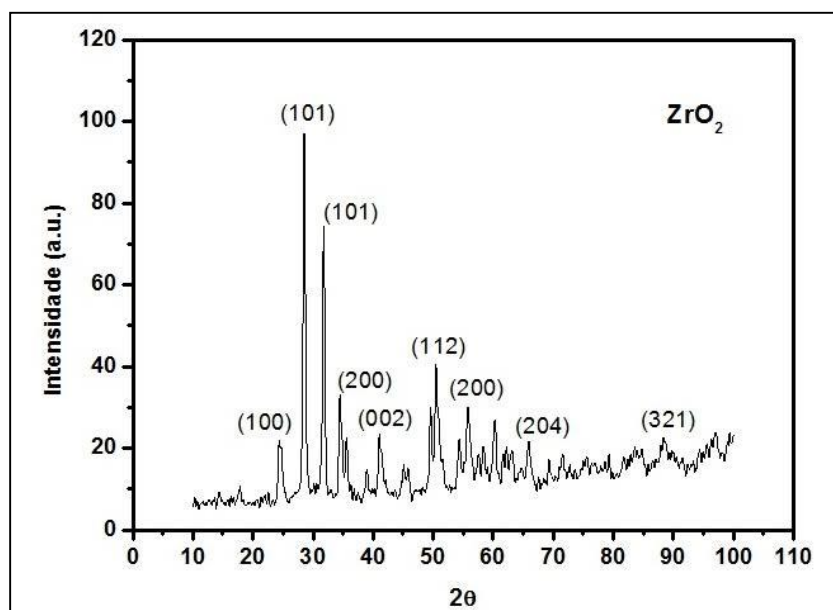


Figura 4.1 (b) – Difratoograma do óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>).

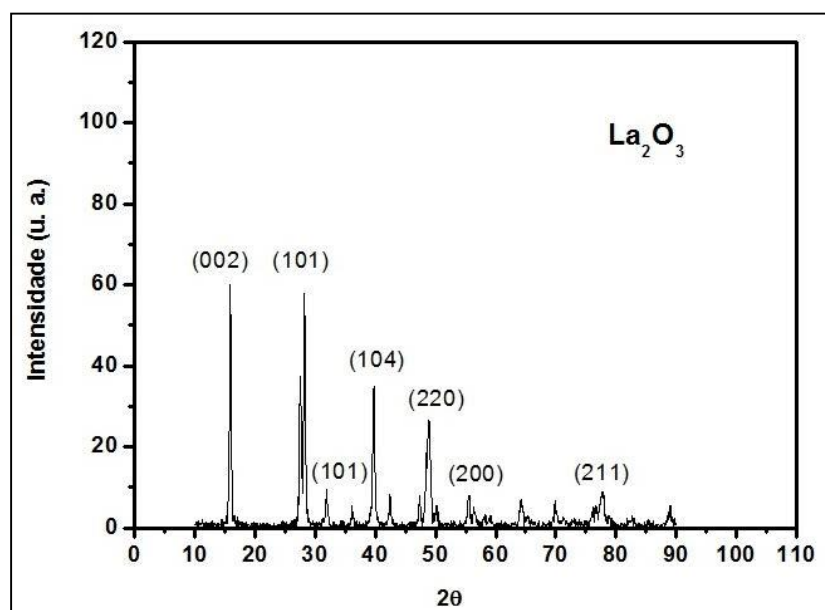


Figura 4.1 (c) – Difratoograma do óxido de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

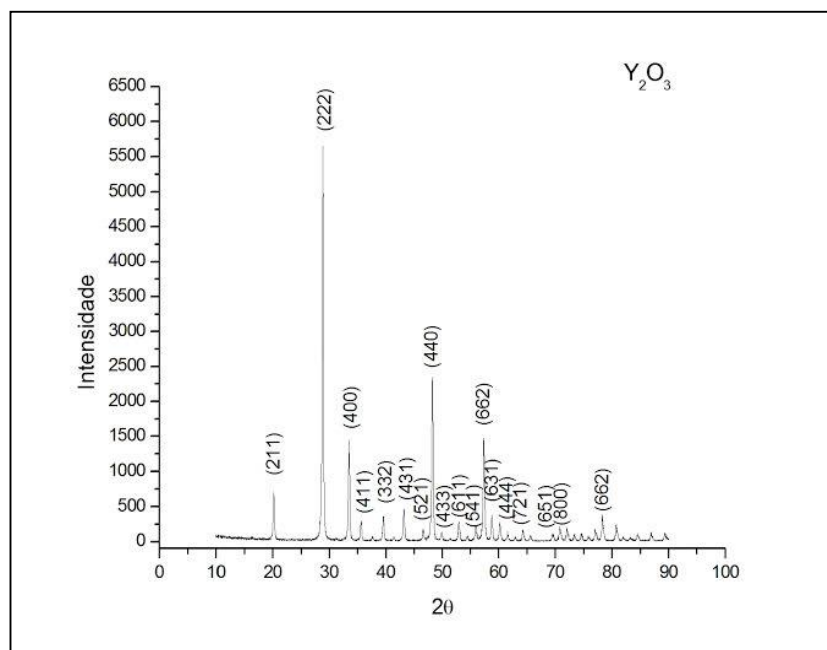


Figura 4.1 (d) – Difratoograma do óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ).

Os difratogramas apresentados dos óxidos precursores, indicam concordância com a literatura padrão JCPDF referente as difrações de raios-x dos referidos óxidos e pode-se concluir que a matéria-prima utilizada é pura analiticamente e autêntica.

#### 4.1.2 Caracterização do compósito cerâmico

Após a sinterização na temperatura de 1350 °C, o compósito AlZrY foi submetido ao ensaio de Difração de Raio X para determinação das fases cristalinas presentes em sua composição antes da imersão em petróleo cru.

A figura 4.2 apresenta o difratograma do compósito AlZrY e em relação a esta análise podemos observar os picos característicos das matérias-primas usadas neste compósito conforme literatura padrão JCPDF.



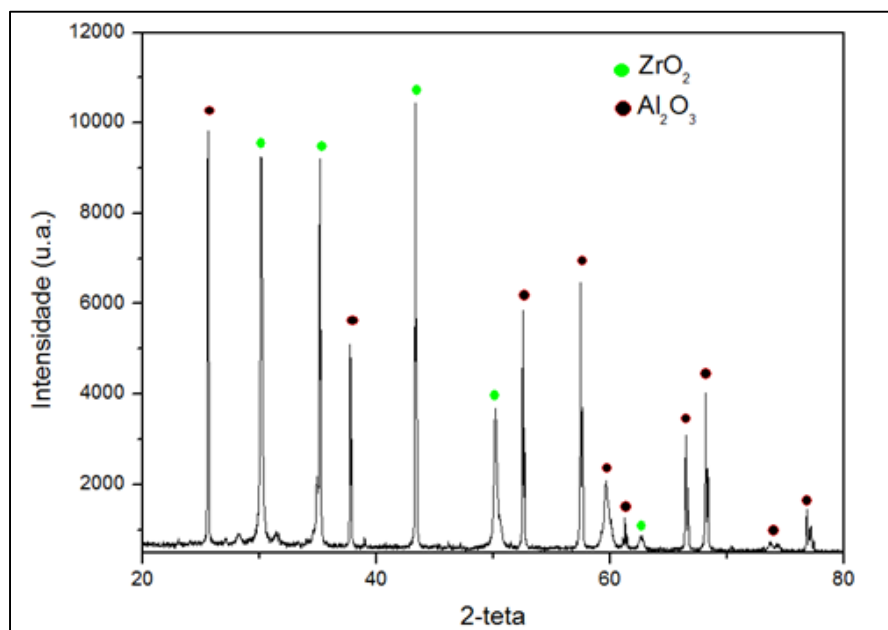


Figura 4.2 – Difratoograma do compósito AlZrY 3%.

O compósito cerâmico não apresentou fase adicional, o que foi observado foram apenas as fases constituintes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ . A presença da fase referente ao óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) é pouco observada nos padrões de DRX, pois uma das desvantagens da análise é que a mesma só detecta elementos cujos percentuais sejam maiores que 5% e como nesta amostra de compósito usado na pesquisa, o óxido de ítrio apresentava teor de 3%, não foi detectado.

A difração de Raio-X foi realizada apenas no compósito Al Zr Y pois foi a composição escolhida para o processo de aspersão térmica.

#### 4.1.3 – Análise do tamanho de partícula (ATP)

Esta análise foi realizada com a finalidade de se avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho das partículas, logo a análise granulométrica foi feita na Alumina padrão usada na pesquisa antes e após a moagem em moinho de bolas por 24h. As figuras 4.3 e 4.4 mostram os resultados:

Gráfico 4.3 - Distribuição granulométrica para alumina padrão antes da moagem.

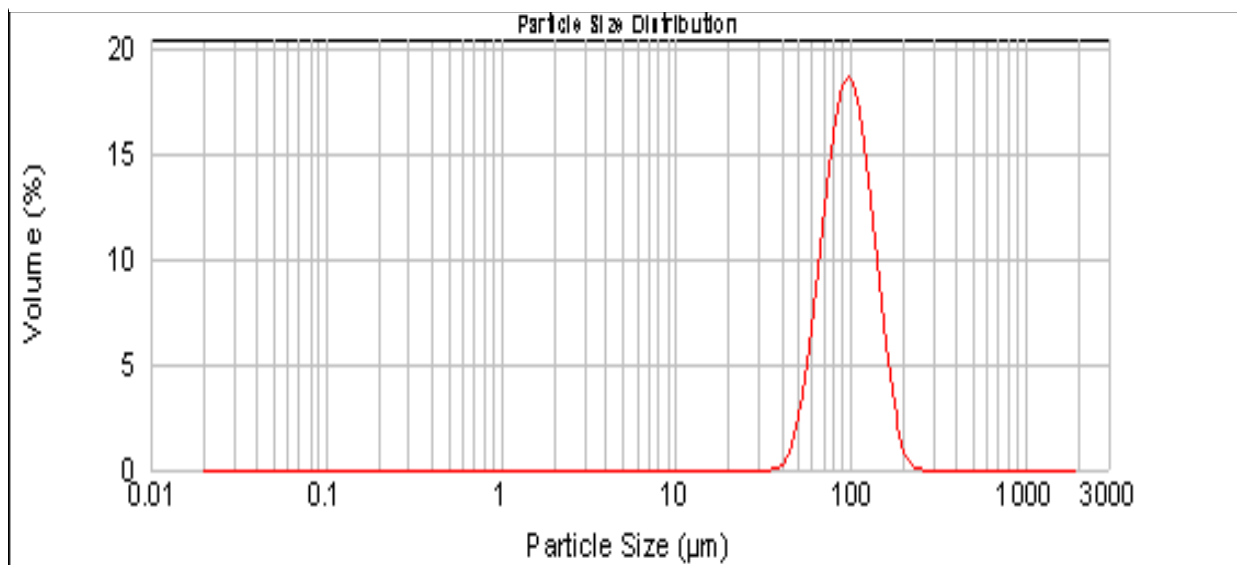
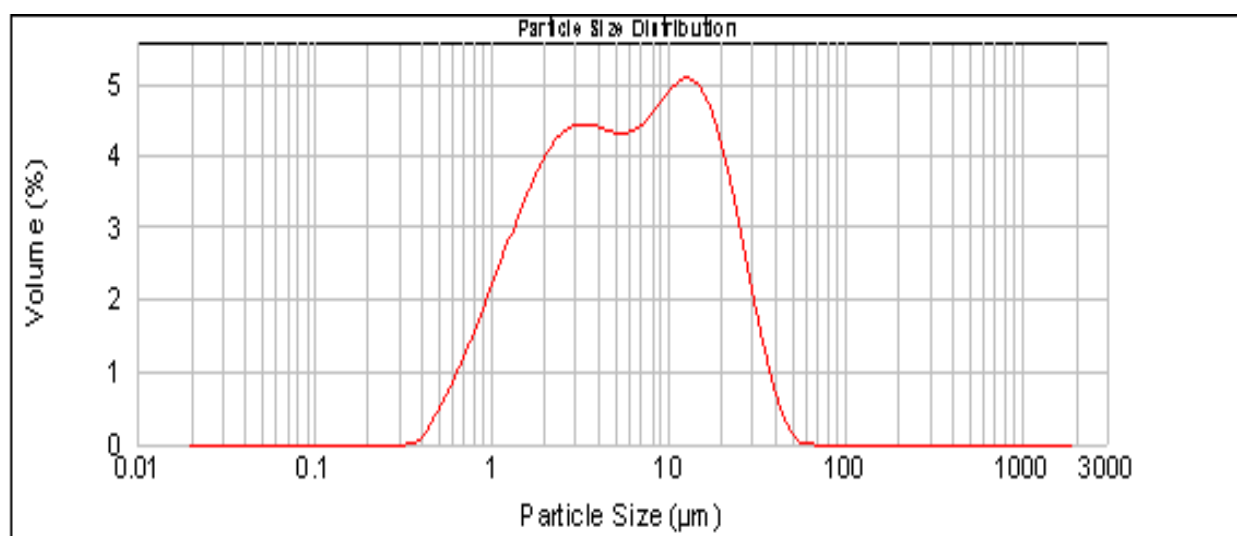


Gráfico 4.4- Distribuição granulométrica para alumina padrão após moagem por 24 horas.



Verifica-se que o método de moagem escolhido foi bastante eficaz reduzindo o tamanho de partícula do material de  $\sim 96\mu\text{m}$  para  $\sim 5\mu\text{m}$ , como pode ser facilmente observado através de comparação entre os resultados de ambas as amostras. A redução do particulado, provenientes da moagem gerou uma distribuição granulométrica bimodal, com distribuição de partículas diferente da condição anterior a moagem, com isso foi obtido melhor homogeneidade do compósito segundo Piorino (1990).

#### 4.1.4 – Absorção (A.A)

O ensaio de absorção foi realizado seguindo norma (ABNT NBR 15097:2004) nas pastilhas sinterizadas por 48h. Os seus resultados estão representados na tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1 – Resultados de absorção % dos compósitos cerâmicos.

Amostras	1300 °C	1350 °C	1400 °C
Al Zr	21,81	18,87	12,88
Al Zr Y 3%	18,76	16,93	12,96
Al Zr La 3%	19,91	19,36	16,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrO <sub>2</sub> 20%– Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7%	-	-	12,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrO <sub>2</sub> 10% – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7%	-	-	12,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1 a 2%	20,95	18,82	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – ZrO <sub>2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1 a 2%	21,88	20,63	-

No início da pesquisa, foram analisados os compósitos variando os percentuais de ítria e Lantânio de 1 a 2% porém os resultados de absorção e dureza Vickers não foram satisfatórios, e por isso o enfoque seguinte foi no compósito Al Zr Y (3-7%). Os ensaios de absorção e dureza vickers também não foram realizados nos compósitos Al Zr Y 7% em temperaturas de sinterização entre 1300 e 1350 °C, pois devido os resultados preliminares foi observado o aumento de dureza e melhora na densificação do corpo cerâmico em temperaturas de sinterização maiores.

Pelos resultados expostos pode-se observar que a temperatura de sinterização foi insuficiente para densificação do corpo cerâmico, pois segundo (Ohring, 1992) a faixa de temperatura onde ocorre a sinterização é de 0,5 a 0,8 vezes a temperatura de fusão do material e os óxidos cerâmicos presentes nos compósitos, apresentam altos pontos de fusão. As amostras sinterizadas a 1400 °C apresentaram corpos cerâmicos com menor porosidade, ou seja, com menor absorção.

#### 4.1.5 - Dureza Vickers (MPa)

Os testes de dureza Vickers feitos inicialmente nos materiais sinterizados em temperaturas entre 1300 – 1350°C não apresentaram valores significativos, o que corrobora com os resultados obtidos no ensaio de absorção. Isto confirma que a temperatura de sinterização das amostras foi insuficiente para contemplar melhores resultados. Podemos observar os mesmos na tabela 4.2 a seguir:

Tabela 4.2 – Resultados de dureza Vickers dos compósitos cerâmicos, expressos em MPa\*. \* Mega Pascal.

<b>Amostras</b>	<b>1300 °C</b>	<b>1350 °C</b>	<b>1400 °C</b>
<b>AlZr</b>	105,82	369,72	886,55
<b>AlZrY 3%</b>	172,41	385,51	929,02
<b>AlZrLa 3%</b>	116,41	149,95	766,12
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> 20%– Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7%</b>	-	-	653,34
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> 10% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7%</b>	-	-	1451,55
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1 a 2%</b>	120,82	245,27	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1 a 2%</b>	115,43	143,67	-

Um aspecto importante na densificação do compósito cerâmico alumina – zircônia é que ocorre a inibição da cristalização da zircônia em presença de alumina, exigindo para isso, elevada temperatura de sinterização para densificação e homogeneização da microestrutura segundo Garcia et. al (2006).

#### 4.1.6 – Caracterização Microestrutural

Baseados nas imagens obtidas pelo MEV e que estão representadas pelas figuras 4.5 a – c podemos verificar que nas amostras com o maior percentual de óxido de ítrio, houve uma distribuição mais homogênea das partículas e que temperaturas maiores de sinterização proporcionou menor porosidade e melhor densificação dos compósitos cerâmicos, apesar de algumas amostras ainda conter aglomerados.

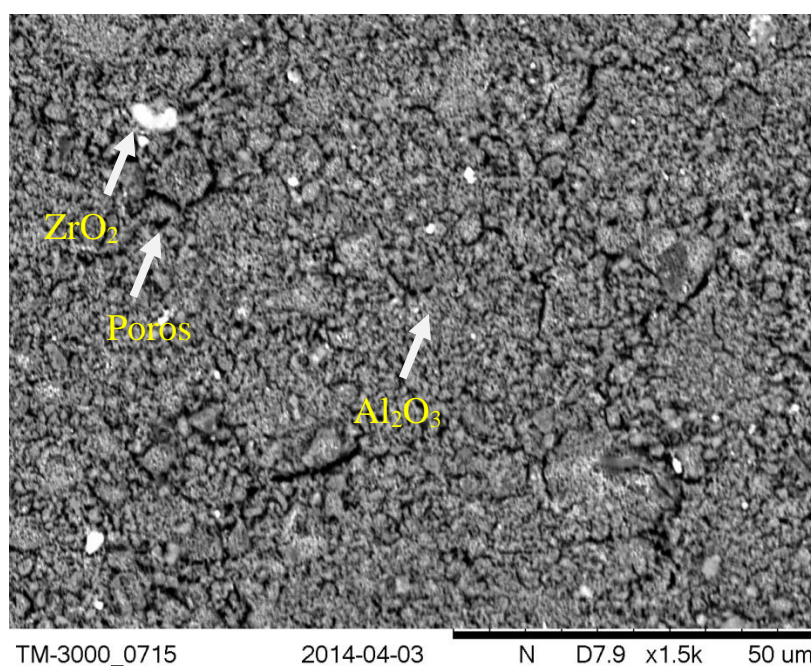


Figura 4.5 (a) - amostra Al Zr Y 3% sinterizado a 1350 °C por 48h.

Observando a micrografia a figura 4.5 (a), podemos ver que a amostra Al Zr Y 3% apresentou aglomerado, o que dificulta o empacotamento das partículas do pó durante a etapa de compactação e consequentemente na densificação através da sinterização. Além do aglomerado presente a amostra apresenta elevada porosidade, contribuindo para a menor densificação dos compósitos cerâmicos.

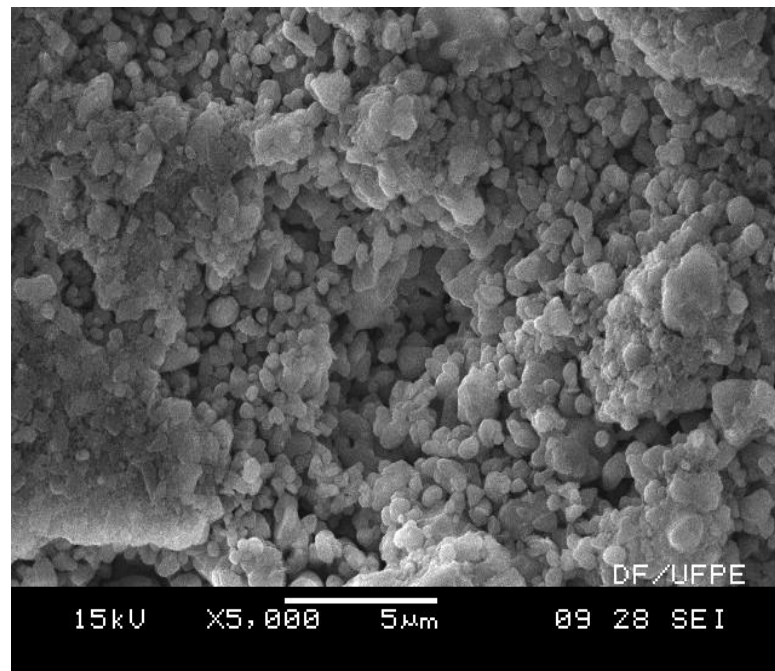


Figura 4.5 (b) - amostra Al 20 % Zr 7% Y sinterizado a 1400 °C por 48h.

A micrografia da figura 4.5 (b) apresenta uma maior uniformidade dos grãos, bem como menor quantidade de poros no compósito Al 20 % Zr 7% Y o que corrobora para os melhores resultados de dureza vickers. Porém apresentou aglomerado e porosidade o que contribuiu para uma densificação menor frente aos demais compósitos sinterizados a 1400°C, observando os resultados de dureza vickers.

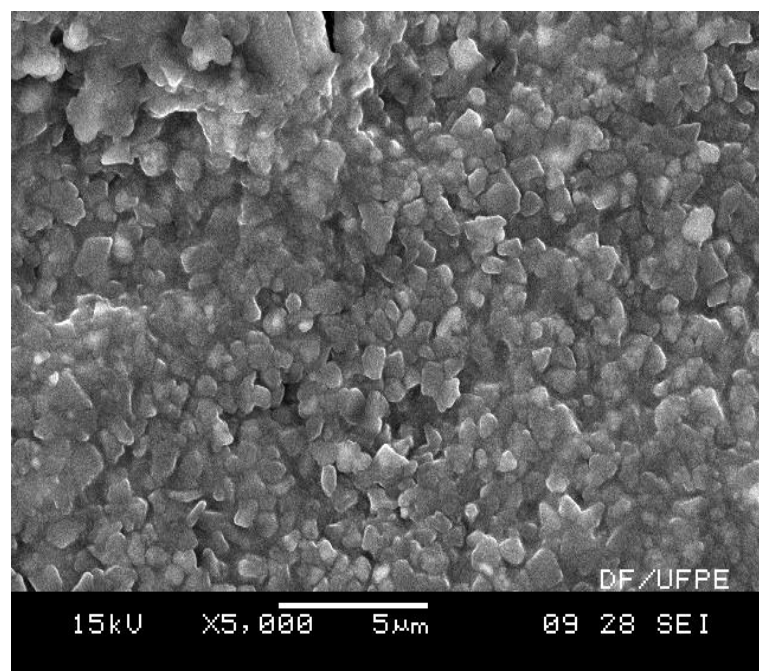


Figura 4.5 (c) - amostra Al 10% Zr 7% Y sinterizado a 1400 °C por 48h.

A micrografia da figura 4.5 (c) apresenta uma maior uniformidade dos grãos, bem como menor quantidade de poros no compósito Al 10% Zr 7%Y o que por sua vez também colaborou com os melhores resultados de absorção e dureza vickers desta amostra. A maior temperatura de sinterização contribuiu para densificação do corpo cerâmico.

### 5.1 Caracterização e estabilidade ao petróleo

O primeiro passo antes de ser avaliada a estabilidade dos compósitos cerâmicos frente ao ambiente agressivo de petróleo cru, onde as amostras foram imersas por três meses, o Petróleo de Terra e Mar foram caracterizados quanto seu teor de enxofre, densidade, viscosidade e demais parâmetros correlatos no laboratório RNEST e os resultados estão na tabela 4.4:

Tabela 4.4 – Caracterização do Petróleo Terra e Mar. (RNEST – Refinaria Abreu e Lima – PE).

AMOSTRAS UFPE			
Amostra mar	Ensaio	Res NUM	Unidade
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - MAR - SOLIC.: UFPE.	VISC. CIN. 50 GC	10,97	mm <sup>2</sup> /s
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - MAR - SOLIC.: UFPE.	ENXOFRE TOTAL	2251	mg/kg
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - MAR - SOLIC.: UFPE.	NUMERO ACIDEZ TOTAL	0,05	mg KOH/g
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - MAR - SOLIC.: UFPE.	AGUA E SEDIMENTOS	0,6	% volume
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - MAR - SOLIC.: UFPE.	SAL COMO NACL	83,5	mg/kg
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - MAR - SOLIC.: UFPE.	DENS. 20/4 GC	0,8557	
<sup>0</sup> API AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - MAR - SOLIC.: UFPE.	<sup>0</sup> API	33,15	

Amostra terra	Ensaio	Res NUM	Unidade
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - TERRA - SOLIC.: UFPE.	VISC. CIN. 50 GC	364,9	mm <sup>2</sup> /s
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - TERRA - SOLIC.: UFPE.	NUMERO ACIDEZ TOTAL	0,09	mg KOH/g
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - TERRA - SOLIC.: UFPE.	ENXOFRE TOTAL	4368	mg/kg
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - TERRA - SOLIC.: UFPE.	AGUA E SEDIMENTOS	0,05	% volume
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - TERRA - SOLIC.: UFPE.	SAL COMO NACL	37,8	mg/kg
C AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - TERRA - SOLIC.: UFPE.	DENS. 20/4 GC	0,9237	
<sup>0</sup> API AMOSTRA DE PETRÓLEO SERGIPANO - TERRA - SOLIC.: UFPE.	<sup>0</sup> API	21,09	

Baseado na classificação do American Petroleum Institute – API e de acordo com os resultados das tabelas apresentadas, o petróleo Mar é considerado um óleo leve, pois seu grau API é 33,15 e o petróleo Terra segundo seu grau API é considerado óleo pesado. O grau API é também uma das formas de se expressar densidade e segundo Skzlo et al.,(2012) quanto maior for a densidade do petróleo, maior seu grau API. O óleo leve tem maior valor comercial, pois é através do mesmo que obtemos maior quantidade de derivados nobres, de elevado valor comercial, como a gasolina, o diesel e o GLP.

O número de acidez total é um índice que mede a acidez naftênica do petróleo e estes tipos de ácidos naftênicos podem atacar as unidades da refinaria causando corrosão em equipamentos e tubulações de unidades de destilação de cru com temperaturas mais elevadas. É considerado alto quando o valor presente no petróleo é superior a 0,5mg KOH/g. O petróleo de Terra e de Mar não apresentaram valores altos de acidez naftênica, em contrapartida baseado na Portaria ANP nº 42, que especifica o teor de enxofre entre 500 – 1800 mg/kg, os valores de teor de enxofre são altos para os dois petróleos.

#### 4.2.1 – Difração de raios-x após exposição ao petróleo

Após imersão em petróleo de Terra e Mar o composto Al Zr Y3% sinterizado a 1350 °C foi submetido à análise de difração de raios X e seus difratogramas estão apresentados abaixo nas figuras 4.6 a – b.

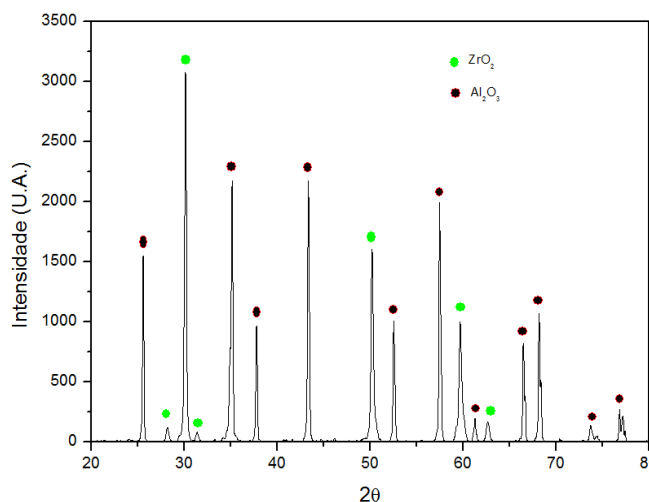


Figura 4.6.a – Compósito Al Zr Y 3% sinterizado a 1350 °C após imersão em petróleo de mar.

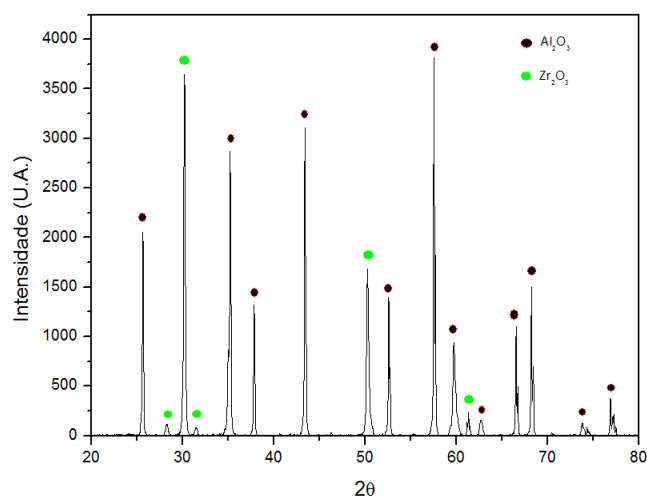


Figura 4.6.b – Compósito Al Zr Y 3% sinterizado a 1350 °C após imersão em petróleo de terra.



Após comparação dos difratogramas do compósito Al Zr Y 3% sinterizado a 1350 °C, antes e após a imersão em petróleo de terra e mar, não apresentou transformação de fase, pois não houve presença de picos referentes a outras fases indicando que o compósito mostrou boa estabilidade ao petróleo.

Apenas o compósito Al Zr Y 3% sinterizado a 1350 °C foi submetido à difração de raios-x antes e após a imersão em petróleo, pois o objetivo desta análise era detectar se houve transformação de fase no compósito Al Zr Y, pois esta composição foi a escolhida para aspergir o substrato metálico.

#### 4.2.2 – Microscopia ótica

Os compostos cerâmicos que apresentaram melhores resultados nas análises prévias de dureza vickers e absorção, foram submetidos a análise de microscopia ótica antes e após a imersão em Petróleo por um período de 90 dias. As imagens estão expostas nas figuras 4.7 (a – f) a seguir.

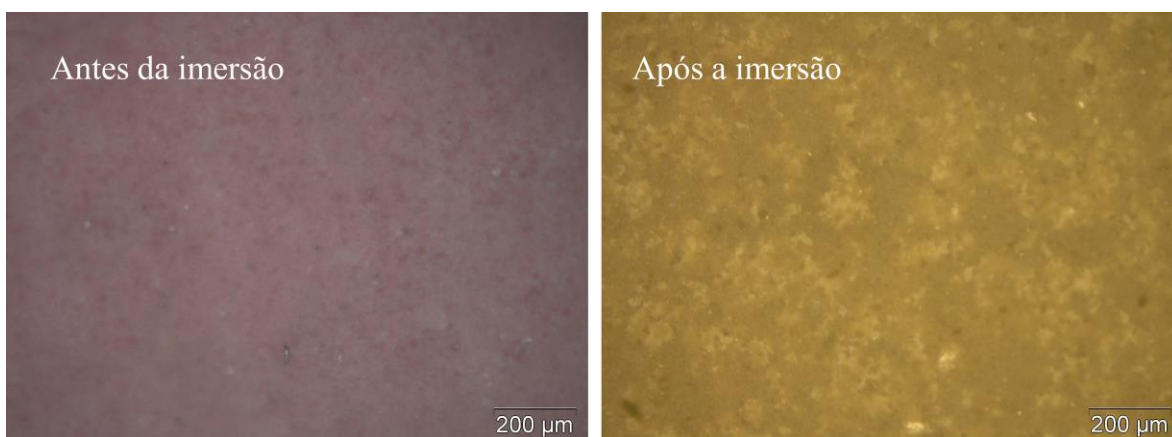


Figura 4.7 (a) – Amostra Al Zr sinterizadas a 1350 °C antes e após imersão em Petróleo Mar.

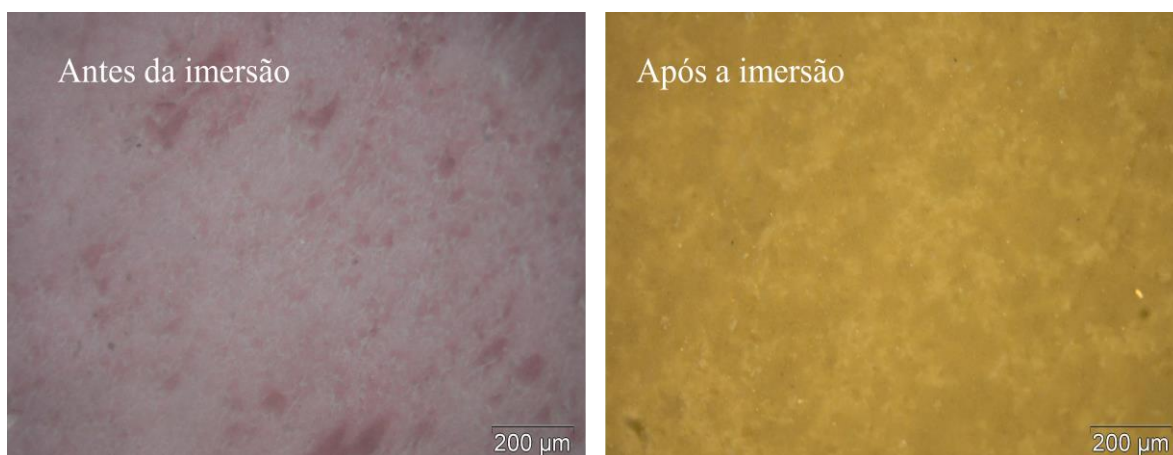


Figura 4.7 (b) - Amostra Al Zr sinterizadas a 1350 °C antes e após imersão em Petróleo Terra.

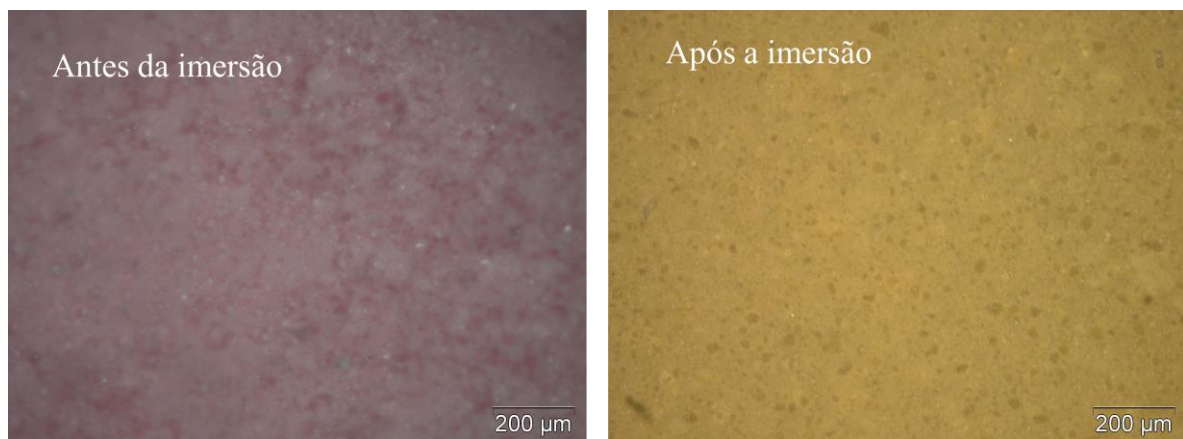


Figura 4.7 (c) - Amostra Al Zr Y3% sinterizadas a 1350 °C antes e após imersão em Petróleo Mar.

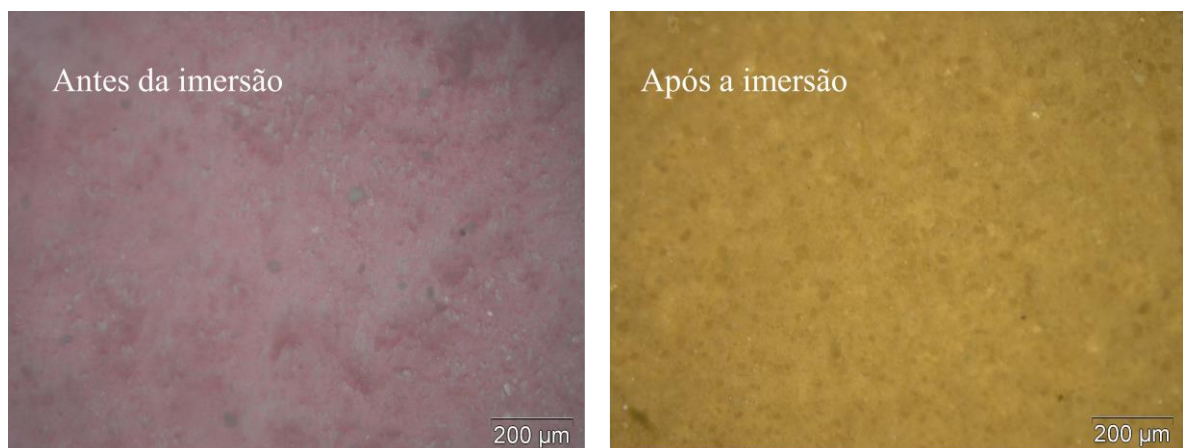


Figura 4.7 (d) - Amostra Al Zr Y 3% sinterizadas a 1350 °C antes e após imersão em Petróleo Terra

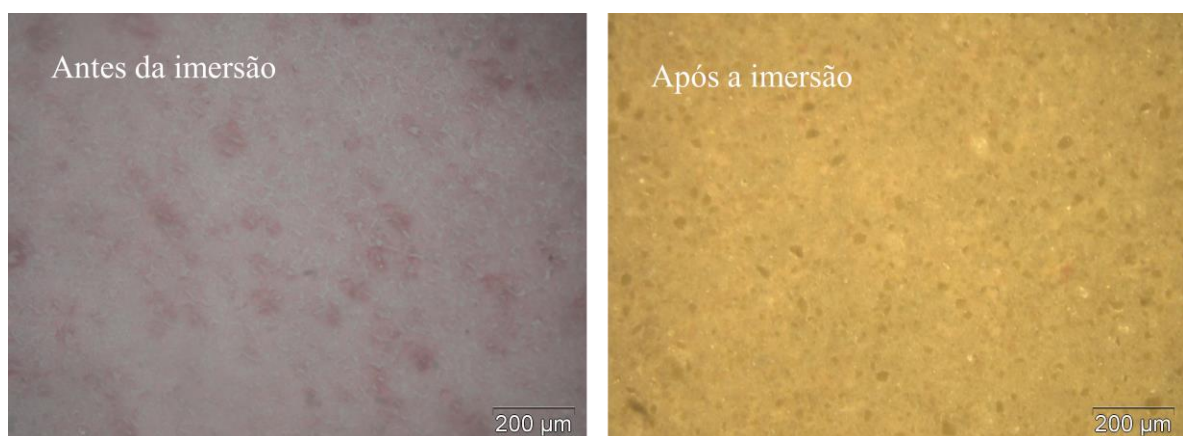


Figura 4.7 (e) - Amostra Al Zr La 3% sinterizadas a 1350 °C antes e após imersão em Petróleo Mar.

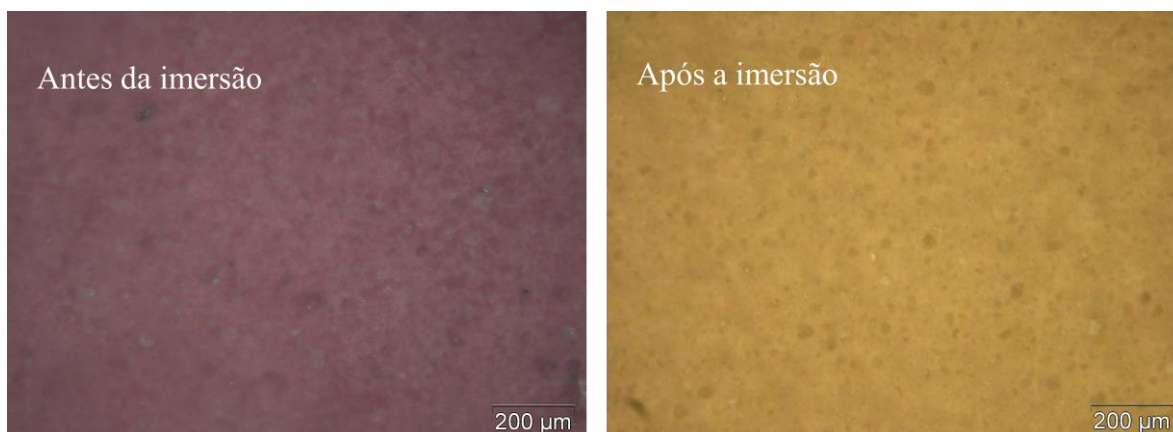


Figura 4.7 (f) - Amostra Al Zr La 3% sinterizadas a 1350 °C antes e após imersão em Petróleo Terra.

Os resultados mostram que não houve degradação ou alteração significativa na superfície das amostras, ou seja, não foi observada fissuras, ou outra evidência de ataque químico provocado pelo petróleo, o que sugere boa estabilidade química para o período adotado na pesquisa que foi de 90 dias.

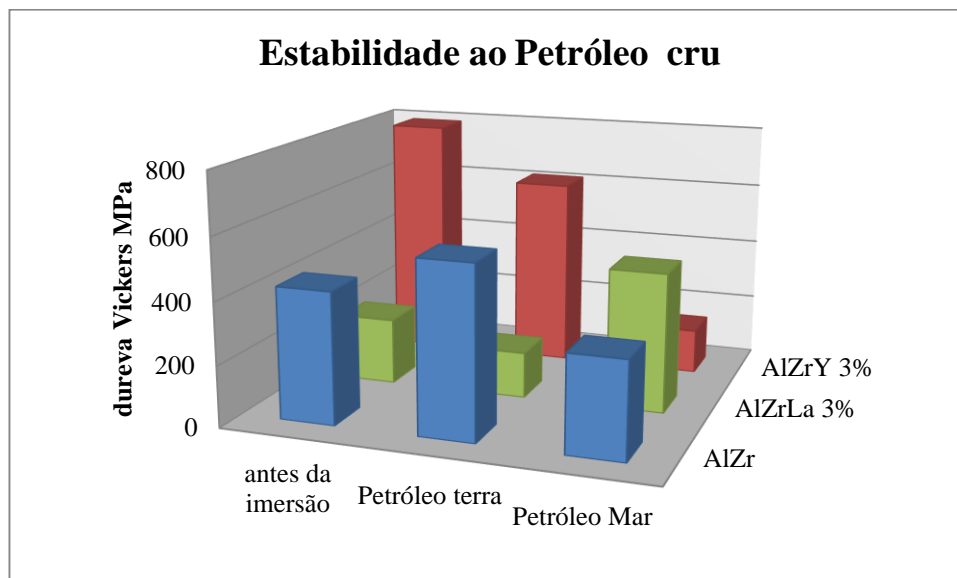
#### 4.2.3 – Dureza Vickers

Os compósitos cerâmicos Al Zr, Al Zr Y 3% e Al Zr La 3% foram submetidos ao ensaio de dureza Vickers antes e após a imersão em Petróleo cru para avaliar se houve mudanças estruturais no compósito. Os resultados estão expostos na tabela 4.5 e na figura 4.4 a seguir:

Tabela 4.5 – Resultados da dureza Vickers dos compósitos após imersão em Petróleo (MPa).

Amostras	Padrão	Petróleo de Mar	Petróleo de Terra
AlZr	427,93 +/- 9,08	314,09 +/- 16,54	555,23 +/- 20,07
AlZrY 3%	790,81 +/- 61,84	144,53 +/- 10,17	614,41 +/- 35,68
ALZrLa 3%	215,41 +/- 14,63	452,51 +/- 30,44	150,39 +/- 9,28

Figura 4.8 - Resultados da dureza vickers dos compósitos cerâmicos antes e após imersão em Petróleo (MPa).



Pela análise dos dados expostos podemos observar que houve um aumento de dureza nos compósitos AlZr e AlZrLa 3% após imersão em petróleo de terra e mar respectivamente e nos demais compósitos Al Zr Y 3% após imersão em petróleo de terra e mar, AlZr após imersão em petróleo mar e AlZrLa 3% após a imersão em petróleo terra pode-se observar uma diminuição da dureza. Isto se deve à propriedade de dureza em um sólido ser uma medida à resistência, à fratura, e à deformação plástica/elástica destes materiais, e ambientes corrosivos podem alterar o grau de dureza destes sólidos segundo De Campos et al (2002).

Outro fato de relevante é que as amostras imersas em petróleo são do mesmo lote das amostras que foram submetidas aos ensaios preliminares de dureza e absorção, mas não são as mesmas amostras, logo este fato também pode ter colaborado com as variações encontradas nos ensaios de dureza após a imersão em petróleo.

A camada superficial do material deve apresentar maior grau de dureza do que as camadas mais internas, porém o contato com substâncias químicas do petróleo como o enxofre entre outros, pode ter causado desgaste na camada superficial, expondo, portanto as camadas internas de menor dureza. Esta diminuição da dureza em cerâmicos após exposição a ambientes corrosivos também pôde ser observada no trabalho de De Campos et al (2002).

### 4.3 Aspersão térmica

#### 4.3.1 Rugosidade

Antes da aspersão térmica das chapas metálicas, a superfície do substrato foi preparada com um jateamento abrasivo e após este procedimento, foram tomadas as medições de rugosidade das superfícies, o que é um parâmetro importante na aspersão.

Os resultados, bem como, a identificação das amostras estão apresentados nas tabelas 4.6 e 4.7 a seguir:

Tabela 4.6 – Rugosidades dos compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%$  YSZ e as condições do experimento.

T.A – Temperatura ambiente no substrato.

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\%$ YSZ							
Amostra 1				Amostra 3			
Bond coat				-			
T.A				T.A			
Ra $\mu\text{m}$		Ry $\mu\text{m}$		Ra $\mu\text{m}$		Ry $\mu\text{m}$	
Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad
5,73	0,31	33,74	3,86	7,21	1,51	33,69	0,38
Amostra 4				Amostra 5			
-				-			
150 °C				250 °C			
Ra $\mu\text{m}$		Ry $\mu\text{m}$		Ra $\mu\text{m}$		Ry $\mu\text{m}$	
Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad
6,84	0,1	42,45	1,76	6,29	0,22	35,03	1,71

Tabela 4.7 – Rugosidades dos compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\%$  YSZ e as condições do experimento.

T.A – Temperatura ambiente no substrato.

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\%$ YSZ							
Amostra 02				Amostra 06			
Bond coat				-			
T.A				T.A			
Ra $\mu\text{m}$		Ry $\mu\text{m}$		Ra $\mu\text{m}$		Ry $\mu\text{m}$	
Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad
6,17	0,4	34,62	1,11	6,89	0,76	39,8	4,08
Amostra 07				Amostra 08			
-				-			
150 °C				250 °C			
Ra $\mu\text{m}$		Ry $\mu\text{m}$		Ra $\mu\text{m}$		Ry $\mu\text{m}$	
Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad
7,19	1,13	42,24	2,69	6,53	0,36	36,93	1,43

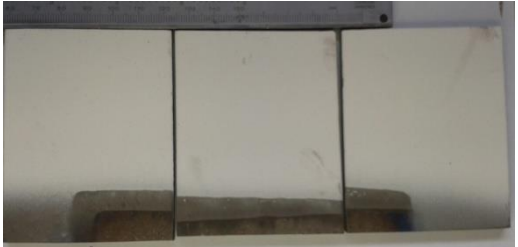
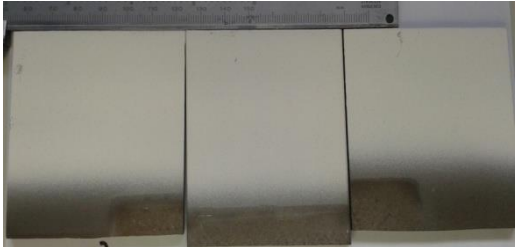
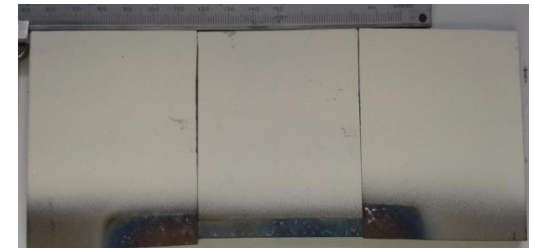


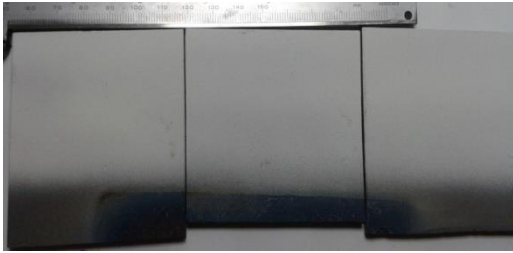

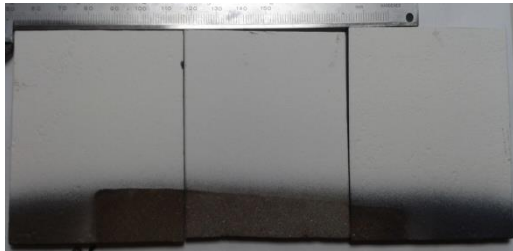

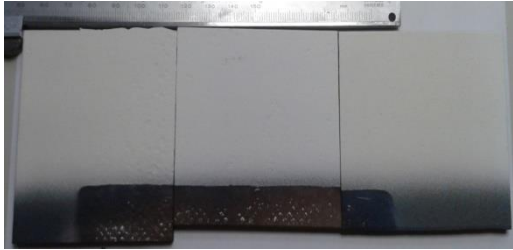
As medições apresentadas nas Tabelas 4.6 e 4.7 mostram que a superfície foi preparada de forma adequada, observada pelas faixa de rugosidade  $R_a$  e  $R_y$  dos substratos dos 14 lotes de corpos de prova, de acordo com Paredes (1998) e Norma N2568/11 os valores facilitam uma boa aderência do revestimento ao substrato.

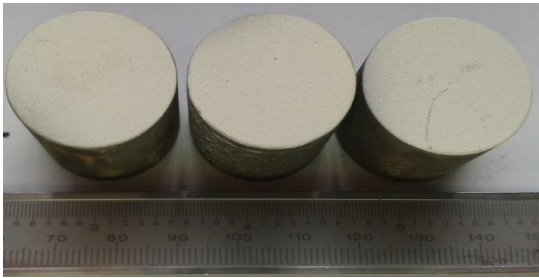
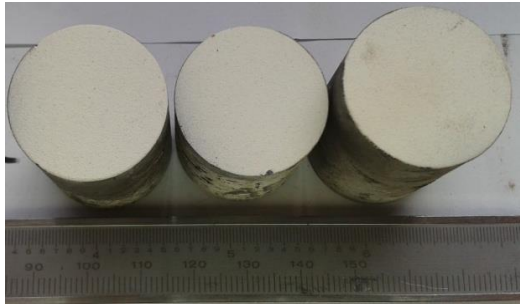
#### 4.3.2 Deposições

Na Figura 4.9 observa-se o aspecto visual dos corpos de prova após aplicação dos revestimentos por aspersão térmica.

Figura 4.9 - Superfície dos revestimentos depositados nas chapas planas e nos tarugos para ensaio de aderência.

	<p>Identificação da amostra</p> <p>Amostra: 01</p> <p>Composição: <math>Al_2O_3 + 10\%</math> YSZ</p> <p>Bond Coat: sim</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: não</p>
	<p>Amostra: 02</p> <p>Composição: <math>Al_2O_3 + 20\%</math> YSZ</p> <p>Bond Coat: sim</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: não</p>
	<p>Amostra: 03</p> <p>Composição: <math>Al_2O_3 + 10\%</math> YSZ</p> <p>Bond Coat: não</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: não</p>

	<p>Amostra: 04</p> <p>Composição: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ YSZ}</math></p> <p>Bond Coat: não</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: <math>150^\circ\text{C}</math></p>
	<p>Amostra: 05</p> <p>Composição: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ YSZ}</math></p> <p>Bond Coat: não</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: <math>250^\circ\text{C}</math></p>
	<p>Amostra: 06</p> <p>Composição: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ YSZ}</math></p> <p>Bond Coat: não</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: não</p>
	<p>Amostra: 07</p> <p>Composição: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ YSZ}</math></p> <p>Bond Coat: não</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: <math>150^\circ</math></p>
	<p>Amostra: 08</p> <p>Composição: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ YSZ}</math></p> <p>Bond Coat: não</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: <math>250^\circ</math></p>

	<p>Amostra: AD 01</p> <p>Composição: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ YSZ}</math></p> <p>Bond Coat: sim</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: não</p>
	<p>Amostra: AD 02</p> <p>Composição: <math>\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ YSZ}</math></p> <p>Bond Coat: não</p> <p>Pré-aquecimento do substrato: <math>150^\circ \text{ C}</math></p>

Os revestimentos depositados não apresentaram trincas superficiais nem salpicos de grande tamanho. A espessura atingida para o Bond coat foi de 100 a 200  $\mu\text{m}$  conseguida após quatro passes; e para a camada cerâmica entre 200 a 300  $\mu\text{m}$ , alcançada após 15 passes.

#### 4.3.3 Aderência

A Tabela 4.7 apresenta os resultados do ensaio de aderência. O modo de falha foi do tipo mista adesiva e coesiva, característica de revestimentos cerâmicos depositados por aspersão térmica plasma.



Tabela 4.8 – Resultados ensaio de aderência.

Amostra	Carga (N)	Tensão (MPa)	Média (MPa)
Teste cola 1	9191	18,4	21,63
Teste cola 2	12602	24,87	
AD 1.1	3555	7,02	7,33
AD 1.2	3326	6,56	
AD 1.3	4260	8,41	
AD 2.1	3871	7,64	8,14
AD 2.2	4176	8,24	
AD 2.3	4326	8,54	

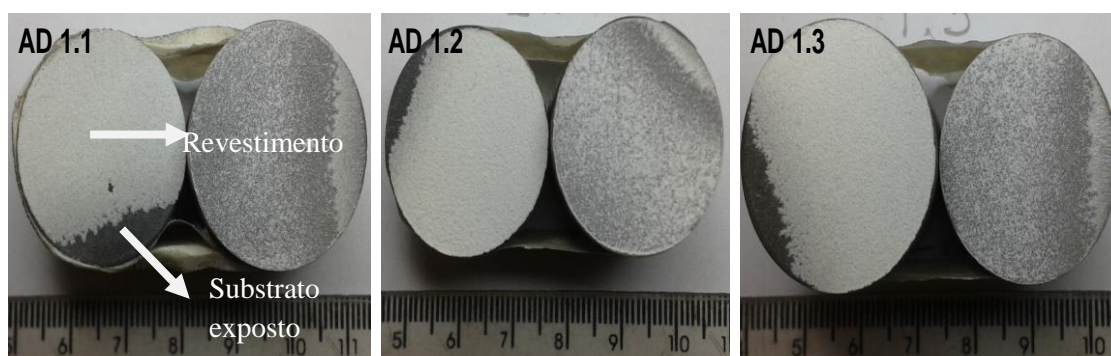
Teste cola – ensaio realizado apenas com Araldite 24h.

AD 1.1 – 1.3 - amostras em triplicata, composição:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 20% YSZ, com Bond Coat e substrato em temperatura ambiente.

AD 2.1 – 2.3 - composição:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 20% YSZ, sem Bond Coat e substrato pré- aquecido 150°C.

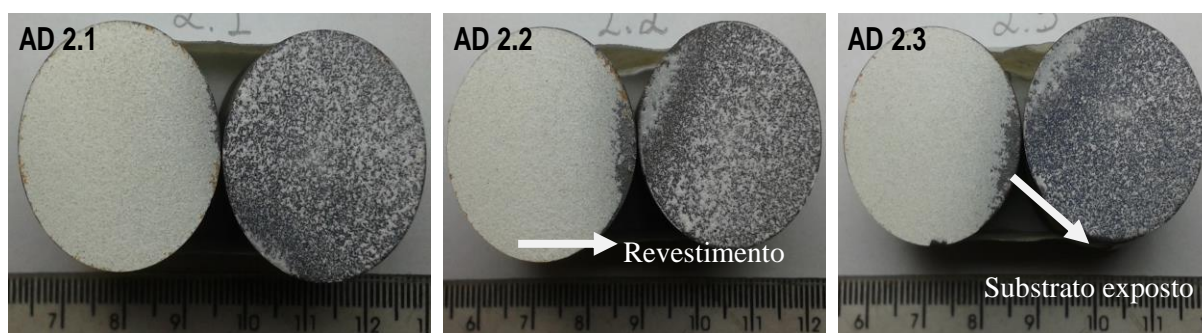
Na Figura 4.10 é visto as amostras do experimento AD01 (com Bond coat e sem pré-aquecimento) após os ensaios de aderência, nestas podem ser visto que a falha ocorreu na interface do revestimento cerâmico e o Bond coat de forma mista entre falha adesiva e coesiva.

Figura 4.10 – Amostras do experimento AD01 após ensaio de aderência.



Na Figura 4.11 são vistas as amostras do experimento AD02 (sem Bond coat e com pré-aquecimento de 150 °C) após o ensaio de aderência, podemos observar que a falha também ocorreu na interface do revestimento cerâmico com o substrato, de forma mista entre falha adesiva e coesiva, porém com uma maior exposição do substrato, o que sugere uma melhoria na aderência coesiva devido ao efeito do pré-aquecimento. Esta melhoria influenciou nos valores de tensão de ruptura, onde os resultados do experimento AD02 são ligeiramente maiores que o do AD01 baseado na média de seus valores.

Figura 4.11 – Amostras do experimento AD02 após ensaio de aderência.



Em geral pode-se comentar que os valores obtidos para este revestimento cerâmico do compósito experimental é adequado, obtendo valores equivalentes aos mostrados na literatura para revestimentos do tipo barreira térmica, Robert e Dongming (1999).

#### 4.3.4 Teste de riscamento

Inicialmente foi caracterizada a rugosidade dos revestimentos, sendo identificada uma similaridade de rugosidade média ( $R_a$ ) para todos os experimentos com e sem pré-aquecimento, independente do compósito utilizado. Em relação a rugosidade total ( $R_t$ ), o único revestimento que apresentou resultado diferente foi o compósito 1 ( $Al_2O_3 + 10\% YSZ$ ) com valor ligeiramente inferior.

A tabela 4.9 e a figura 4.12 a seguir mostram os resultados de rugosidade para os experimentos 1, 2, 5 e 8. Nele é visto que não há influência do pré-aquecimento, e tão pouco do compósito, na rugosidade, exceto para o experimento 1, que possivelmente foi

afetado pela deposição manual, ou seja, pequenas variações de velocidade e distância de deposição podem ter gerado essa variação.

Tabela 4.9 – Rugosidade dos substratos após aspersão térmica.

	<b>Ra</b>	<b>Desv Pad</b>	<b>Rt</b>	<b>Desv Pad</b>
<b>Experimento 1</b>	8,01	0,97	47,27	7,88
<b>Experimento 2</b>	8,32	1,54	61,24	7,86
<b>Experimento 3</b>	9,99	0,46	62,83	9,72
<b>Experimento 4</b>	8,01	0,72	61,22	10,42

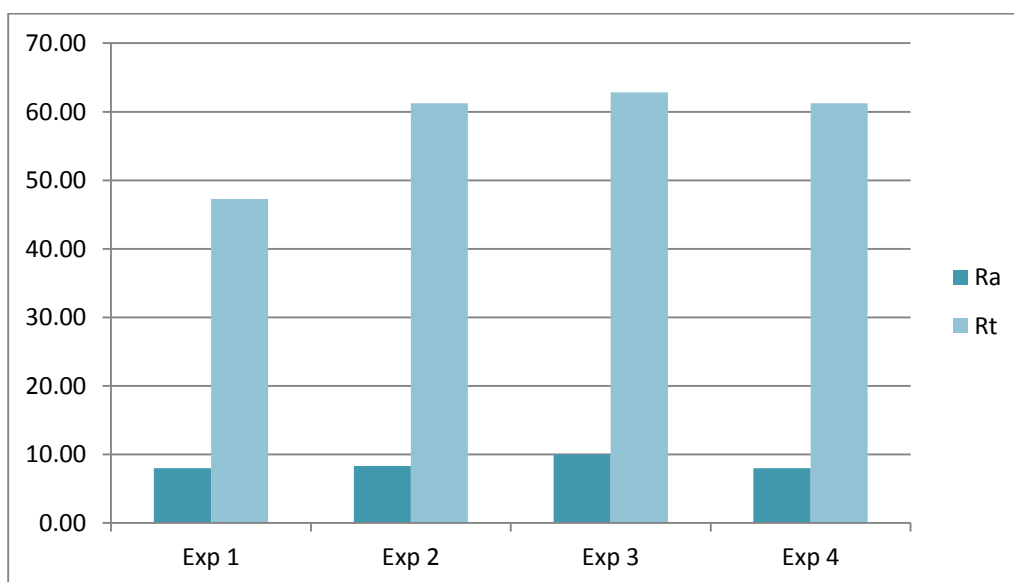
Experimento 1 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10% YSZ / com Bond coat/ T.A

Experimento 2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 20% YSZ / com Bond coat/ T.A

Experimento 3 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10% YSZ / sem Bond coat/ T.A

Experimento 4 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 10% YSZ / sem Bond coat/ 150°C

Figura 4.12 – Rugosidade dos substratos após aspersão térmica.

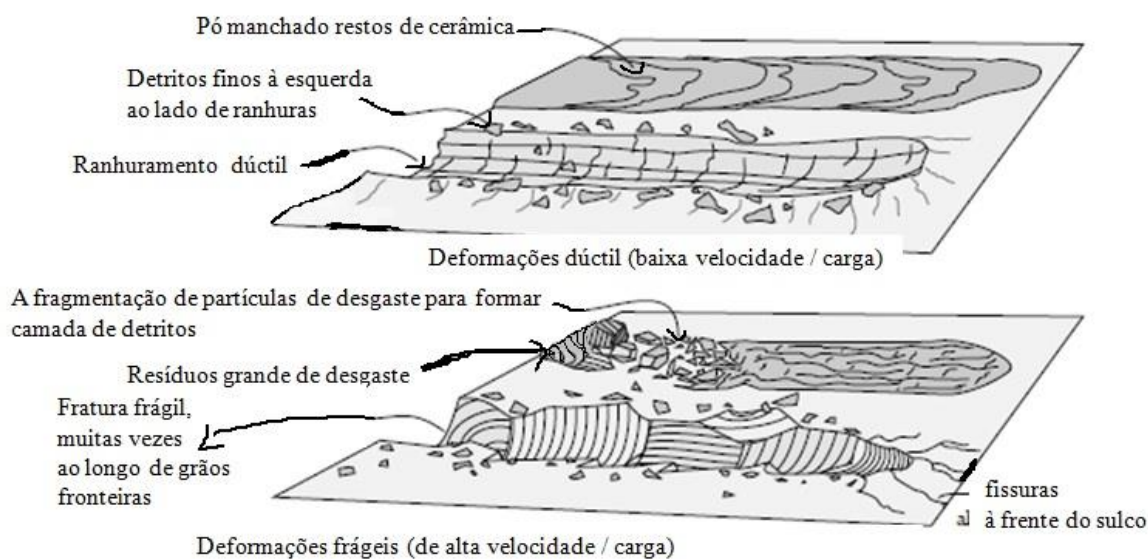


A identificação dos mecanismos de desgastes envolvidos no riscamento foi auxiliado pelas imagens de MEV (BSE e SE) e as figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 mostram as trilhas dos riscos gerados pelas cargas de 0,5 e 2,5 Kg, dos experimentos 1( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ YSZ}$ ) e 2( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ YSZ}$ ) com Bond coat em temperatura ambiente.

Nas imagens é possível identificar os mecanismos de deformação dúctil e frágil. Segundo Stachowiak, Gwidon e Batchelor (2014) em uma deformação dúctil, que é observada em deslizamentos moderados, tem-se um escoamento plástico com deslocamento de material em vez de sua remoção e pelas imagens podemos observar a formação de sulcos dúcteis em contrapartida, devido ao revestimento ser formado por partículas de pequenas dimensões, ocorre também o efeito da fratura frágil que por sua vez é caracterizada pela extensa fratura ao longo das fronteiras do grão. As imagens com 5000x de ampliação do MEV permitem verificar a formação de detritos fragmentados.

A Figura 4.13 apresenta um esquema dos dois mecanismos de deformação dúctil e frágil em cerâmicas.

Figura 4.13 - Mecanismos de deformação dúctil e frágil em cerâmicas.



Fonte: Adaptado de Stachowiak, Gwidon e Batchelor (2014).

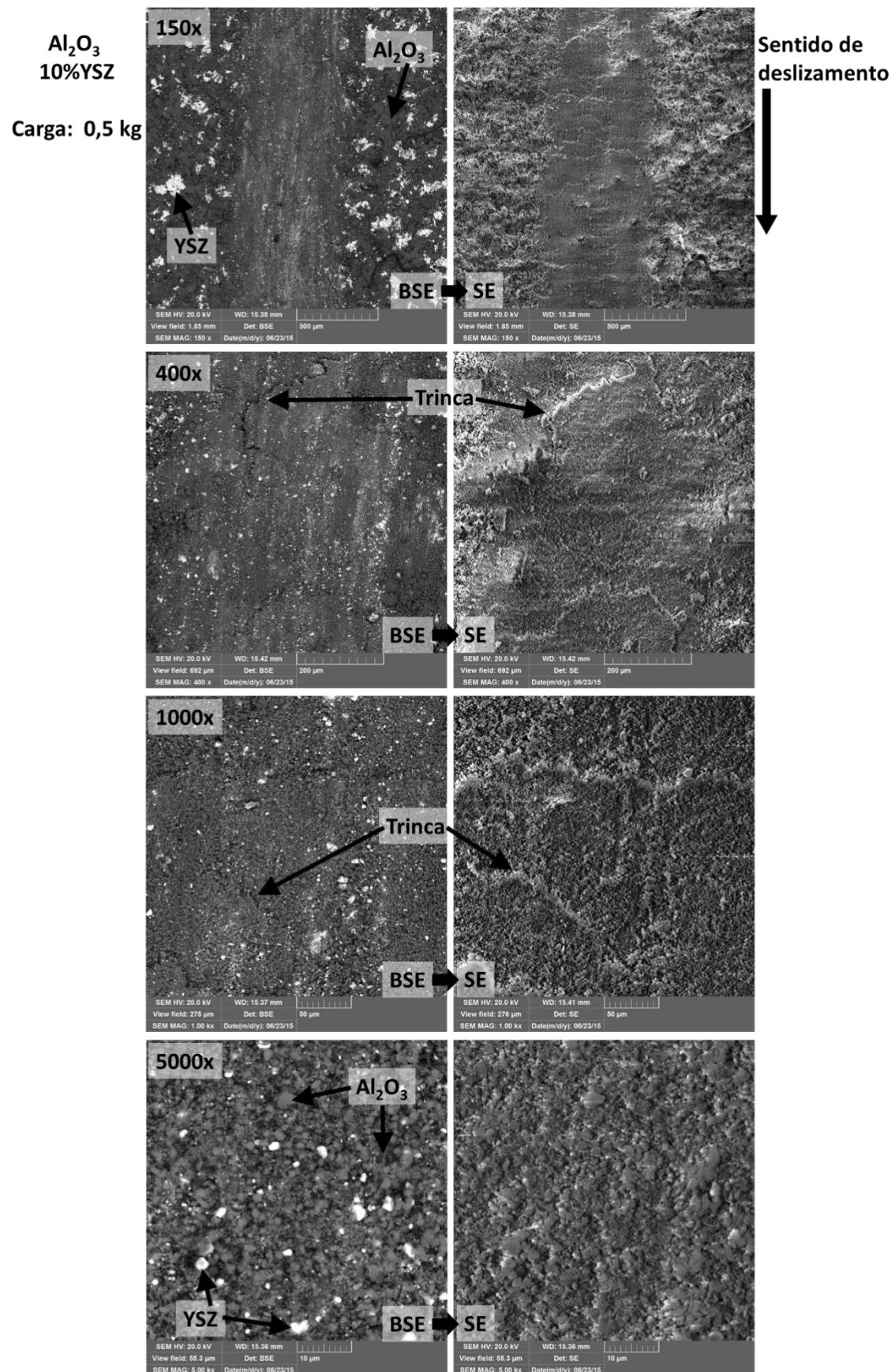


Figura 4.14 – MEV da trilha do risco com carga de 0,5 kg do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +10%YSZ, com Bond coat em temperatura ambiente.



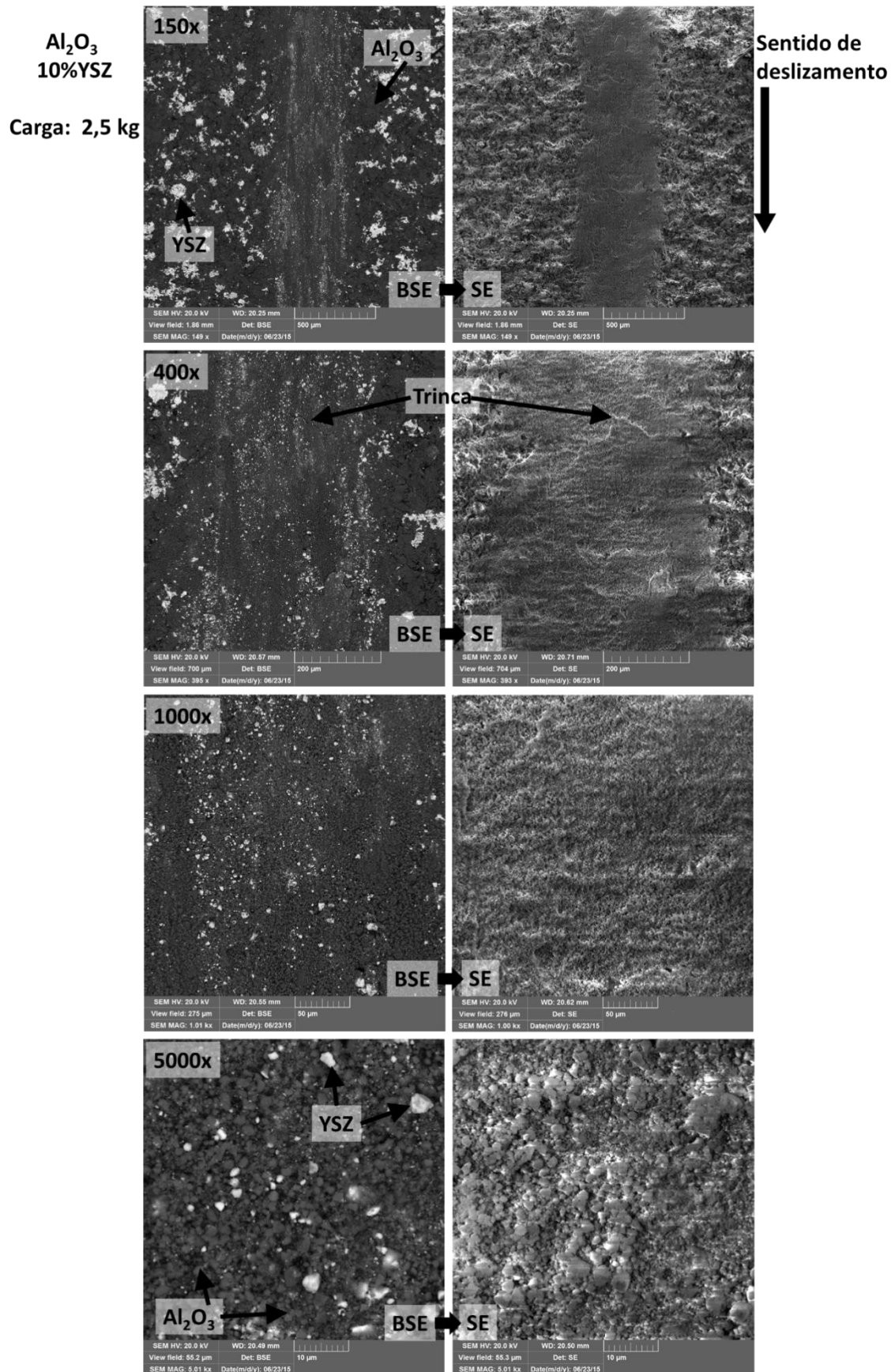


Figura 4.15 – MEV da trilha do risco com carga de 2,5 kg do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +10%YSZ, com Bond coat em temperatura ambiente.

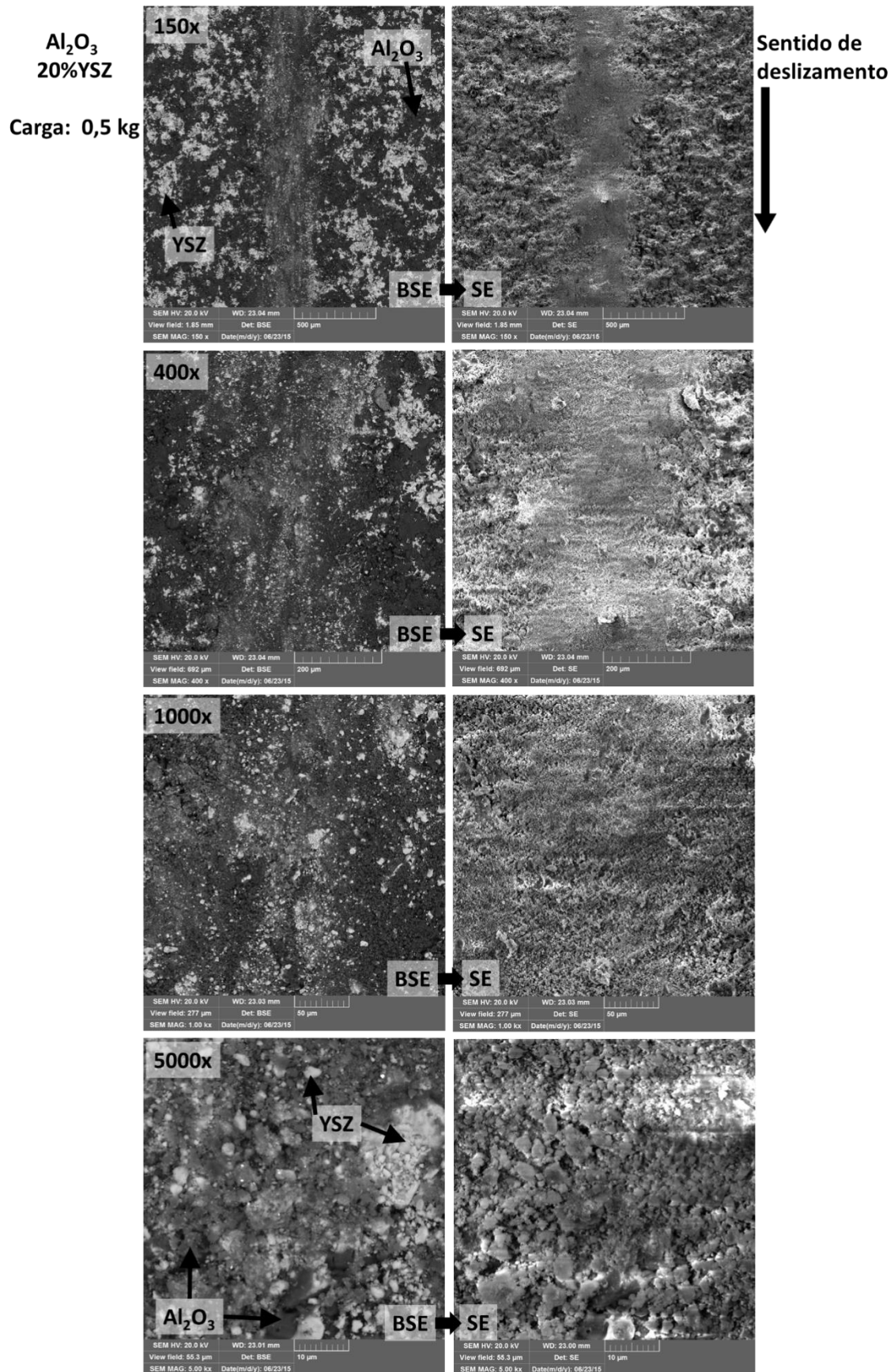


Figura 4.16 – MEV da trilha do risco com carga de 0,5 kg do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +20%YSZ, com Bond coat em temperatura ambiente.

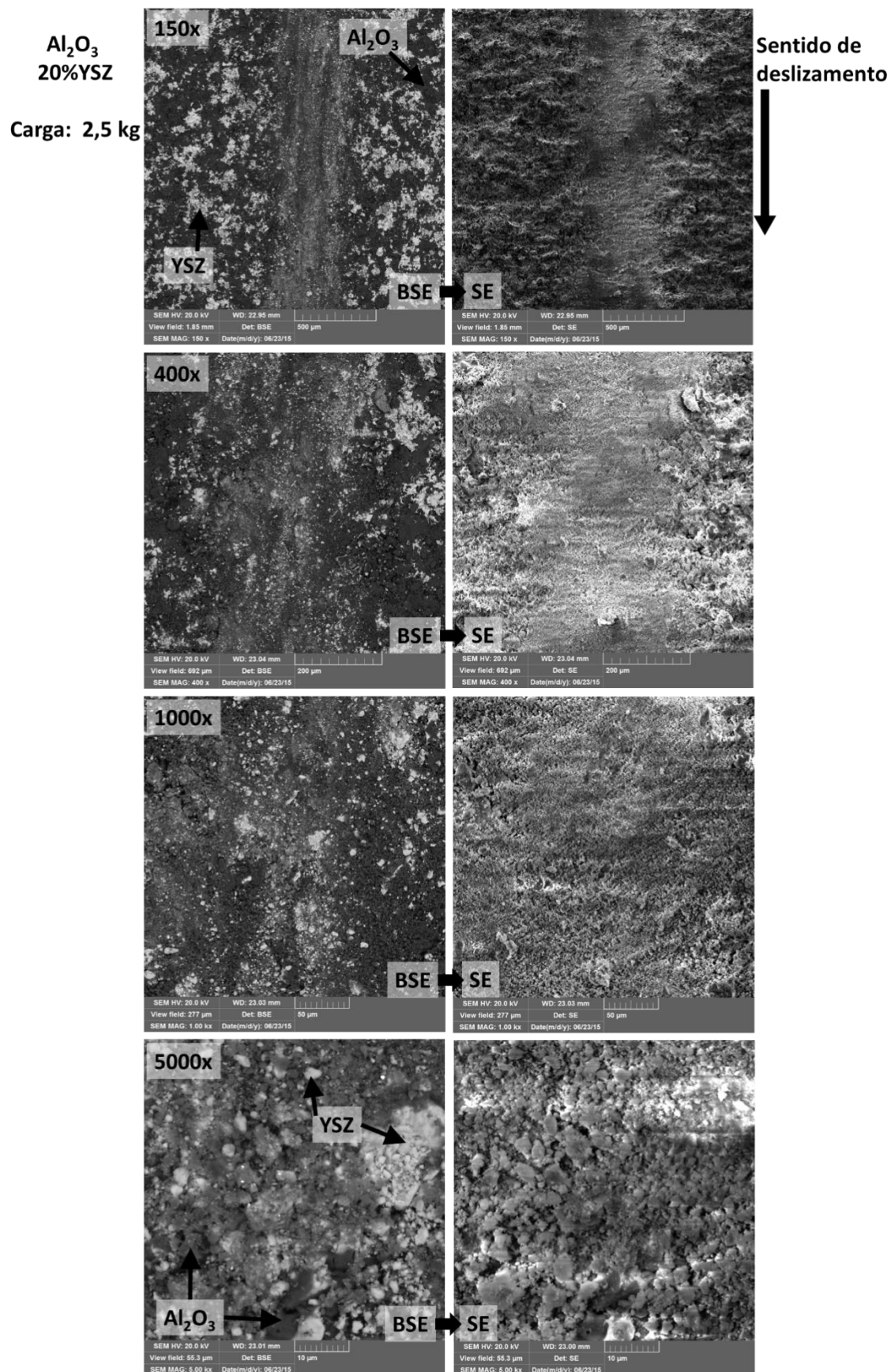


Figura 4.17 – MEV da trilha do risco com carga de 2,5 kg do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +20%YSZ, com Bond coat em temperatura ambiente.



Foi observado que o compósito contendo 20% de YSZ apresenta maior resistência ao desgaste por riscamento, isto pode ser observado na figura 4.18 onde são apresentados os resultados do cálculo da área da seção transversal da trilha.

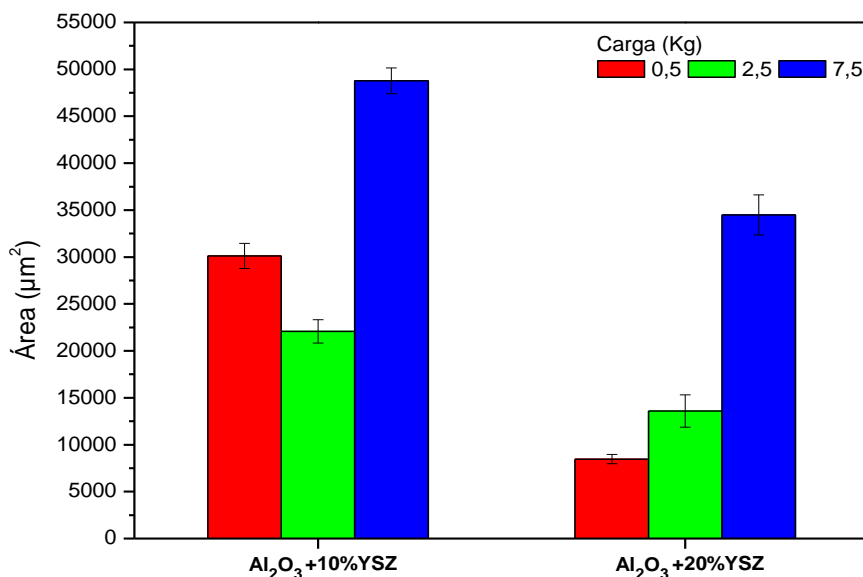


Figura 4.18 – Efeito da quantidade de YSZ misturado ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre a área desgastada durante o ensaio de riscamento.

A figura 4.19 mostra o efeito do pré-aquecimento sobre a resistência ao desgaste por riscamento para o compósito contendo 20% de YSZ, onde foi analisada em função da área da seção transversal da trilha.

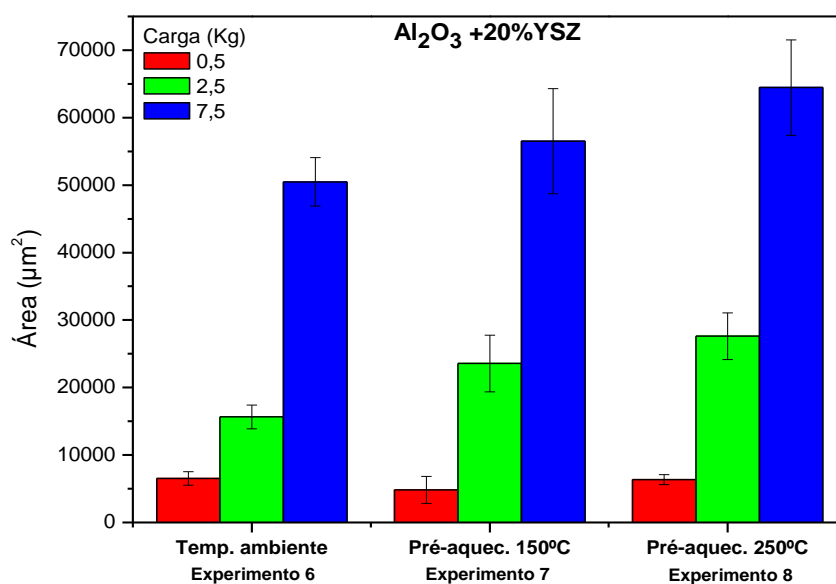


Figura 4.19 – Efeito da temperatura de pré-aquecimento na área desgastada pelo ensaio de riscamento para o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\%\text{YSZ}$ .

De uma maneira geral, a resistência ao riscamento diminui em função do aumento da temperatura de pré-aquecimento. Isto ocorre porque há uma fragilização da microestrutura cerâmica devido ao tempo de solidificação ser menor.

Os resultados para o efeito do pré-aquecimento para o compósito contendo 10% de YSZ foram comprometidos pela pequena espessura dos revestimentos, logo os experimentos 3 (temperatura ambiente e sem Bond Coat), 4 (sem Bond coat e com pré-aquecimento do substrato em 150 °C) e 5 (sem Bond coat e com pré-aquecimento do substrato em 250 °C) apresentaram espessura de revestimento menor que a profundidade de penetração do contra corpo durante o ensaio de riscamento, logo isto invalida os ensaios devido haver contato direto do contra corpo com o substrato.

Esta falta de espessura é atribuída às variações de velocidade de deposição que eventualmente podem ocorrer durante as deposições manuais.

#### *4.3.4 Caracterização microestrutural*

De uma forma geral, os dois compósitos misturados produziram revestimentos com a estrutura esperada, composta por uma matriz de alumina, contendo YSZ bem distribuída. No entanto, o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{YSZ}$  apresentou tamanhos menores de YSZ quando comparada o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{YSZ}$ . Isto é mostrado pelas figuras 4.20 e 4.21 respectivamente, onde são apresentadas as análises por MEV e os mapas de EDS para o dois compósitos.

Os mapas de EDS permitem identificar as regiões onde estão localizadas as partículas de YSZ, e ainda, quando comparadas com a mesma região nas imagens por MEV-BSE, é possível distingui-las pela coloração branca.

As imagens de MEV-SE mostram as mesmas regiões analisadas por MEV-BSE, onde é possível perceber as irregularidades da superfície após lixamento e polimento, revelando a presença de vazios no interior do revestimento. Os vazios são inerentes do processo de deposição por aspersão térmica a plasma, apresentado por Robert e Dongming, 1999.

Segundo Pawlowski (2008), as tensões aplicadas na preparação metalográfica podem não manter a integridade microestrutural de um revestimento aspergido, principalmente revestimentos porosos como os cerâmicos.

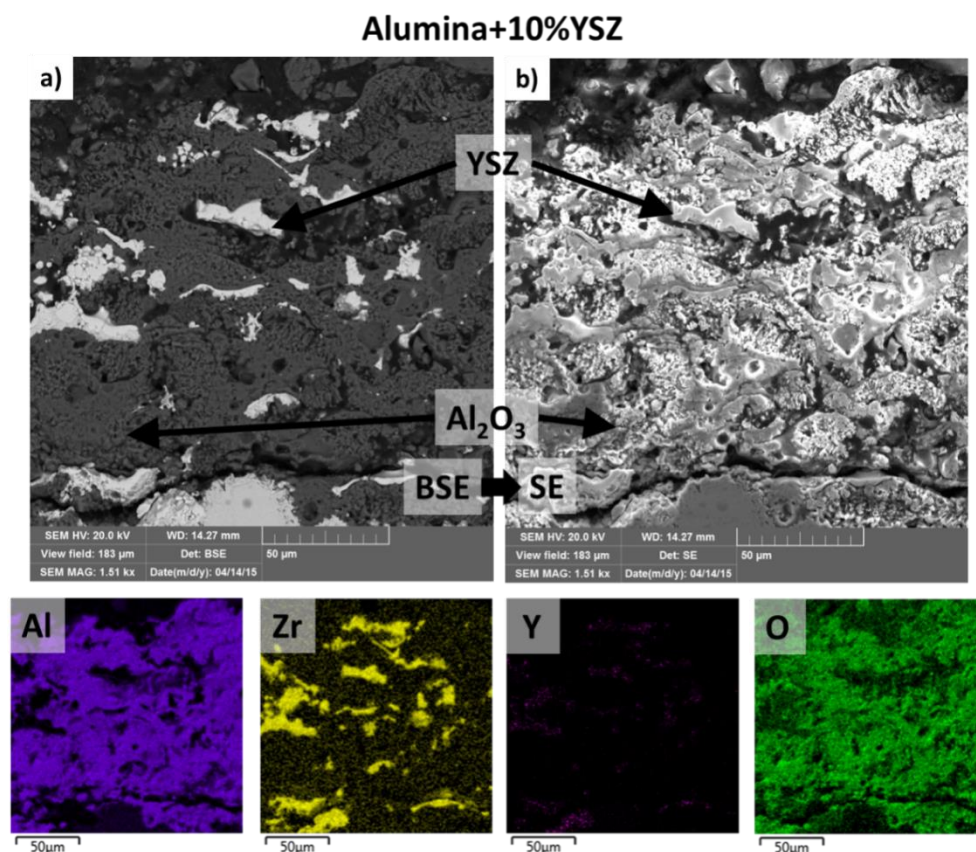


Figura 4.20 – MEV do experimento 01, compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +10% YSZ. Em a) imagens pelo detector BSE e em b) mesma região pelo detector SE. Os mapas de EDS mostram as regiões ricas em Al, Zr, Y e O.

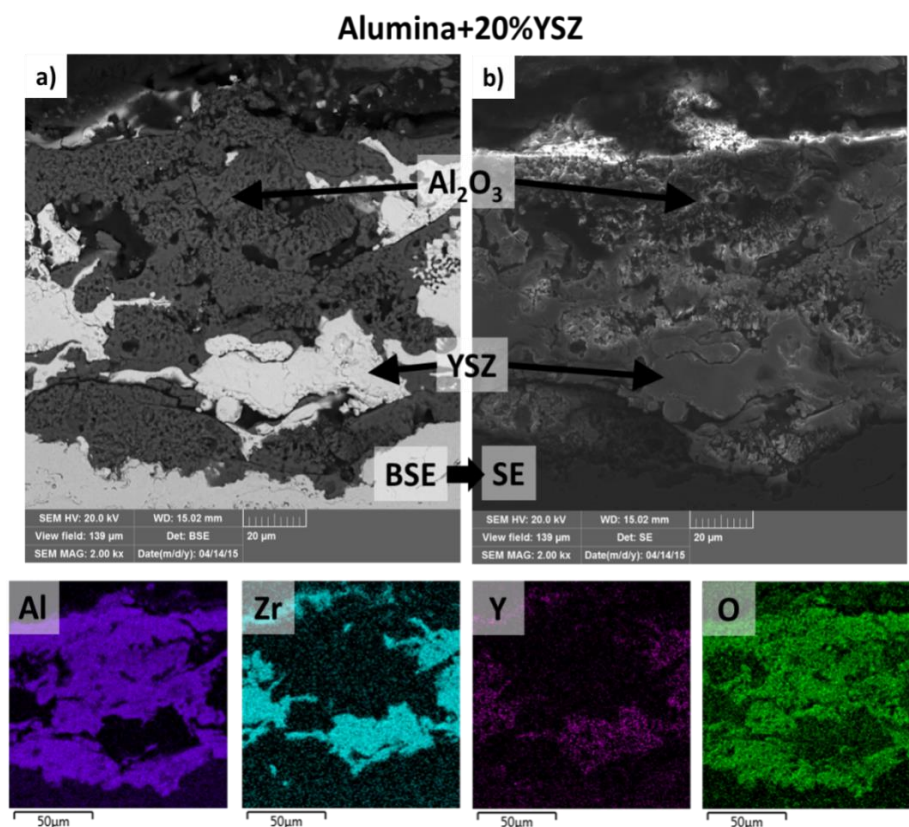


Figura 4.21 – MEV do experimento 02, compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +20% YSZ. Em a) imagens pelo detector BSE e em b) mesma região pelo detector SE. Os mapas de EDS mostram as regiões ricas em Al, Zr, Y e O.

A figura 4.22 mostra o revestimento do experimento 01, onde foi depositado o compósito contendo 10% de YSZ sobre a camada de ligação (Bond coat). Em (a) e (b) é apresentado uma visão geral do revestimento, onde é possível verificar a distribuição das partículas de YSZ, já em (c) e (d) o revestimento cerâmico é destacado com maior ampliação, apresentando uma estrutura porosa formada pela matriz da alumina. Este tipo de morfologia dos revestimentos cerâmicos foi observado por Mats, E. (2004).

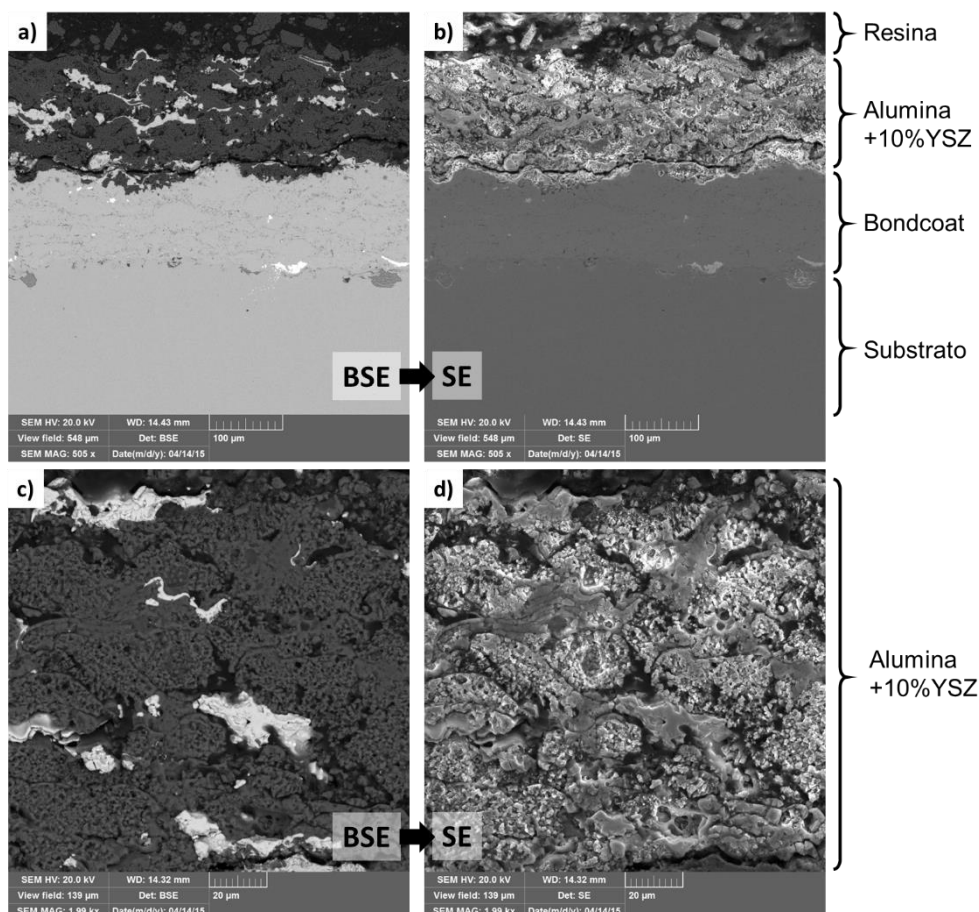


Figura 4.22 – MEV do experimento 01. Em a) e c) imagens pelo detector BSE e em b) e d) mesma região pelo detector SE.

A figura 4.23 mostra o revestimento do experimento 02, onde foi depositado a compósito contendo 20% de YSZ sobre a camada de ligação (Bond coat). Em (a) e (b) é apresentado uma visão geral do revestimento, permitindo verificar a maior quantidade das partículas de YSZ; já em (c) e (d) o revestimento cerâmico é destacado com maior ampliação, apresentando a mesma estrutura porosa formada pela matriz da alumina. No entanto é possível verificar maior interação entre partículas de YSZ.

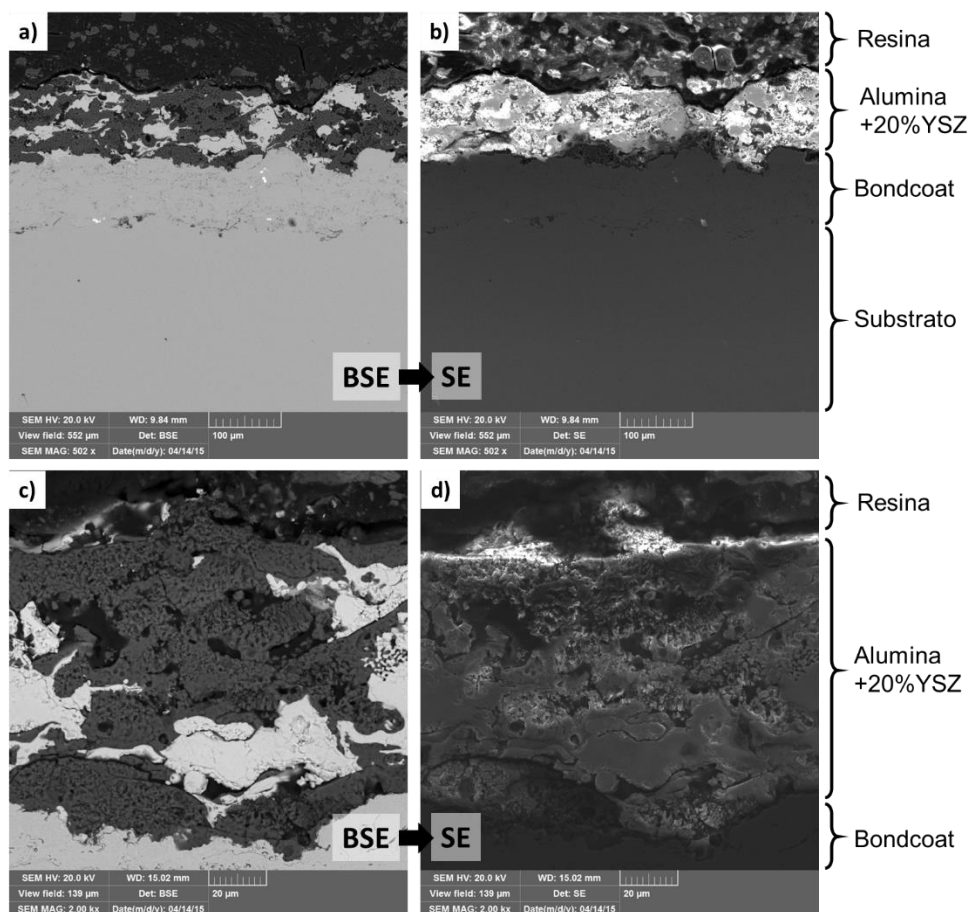


Figura 4.23 – Imagem do experimento 02. Em a) e c) imagens pelo detector BSE e em b) e d) mesma região pelo detector SE.

A figura 4.24 mostra os revestimentos dos experimentos 03, 04 e 05, onde foi depositado a compósito contendo 10% de YSZ sobre três condições de temperatura do substrato: em (a) e (b) temperatura ambiente; em (c) e (d) pré-aquecimento de 150 °C; e em (e) e (f) pré-aquecimento de 250 °C. Nestas é possível perceber o efeito do pré-aquecimento em função das panquecas de YSZ, as quais apresentaram maior molhabilidade em função do aumento da temperatura do substrato.

O efeito da molhabilidade é caracterizado pelas panquecas mais finas e alongadas (figura 4.24 (e)); isto ocorre devido ao menor gradiente de temperatura entre a partícula aspergida e o substrato, fazendo com que as partículas demorem mais para perder calor e solidificar e, com isso, se acomodam melhor na rugosidade da superfície.

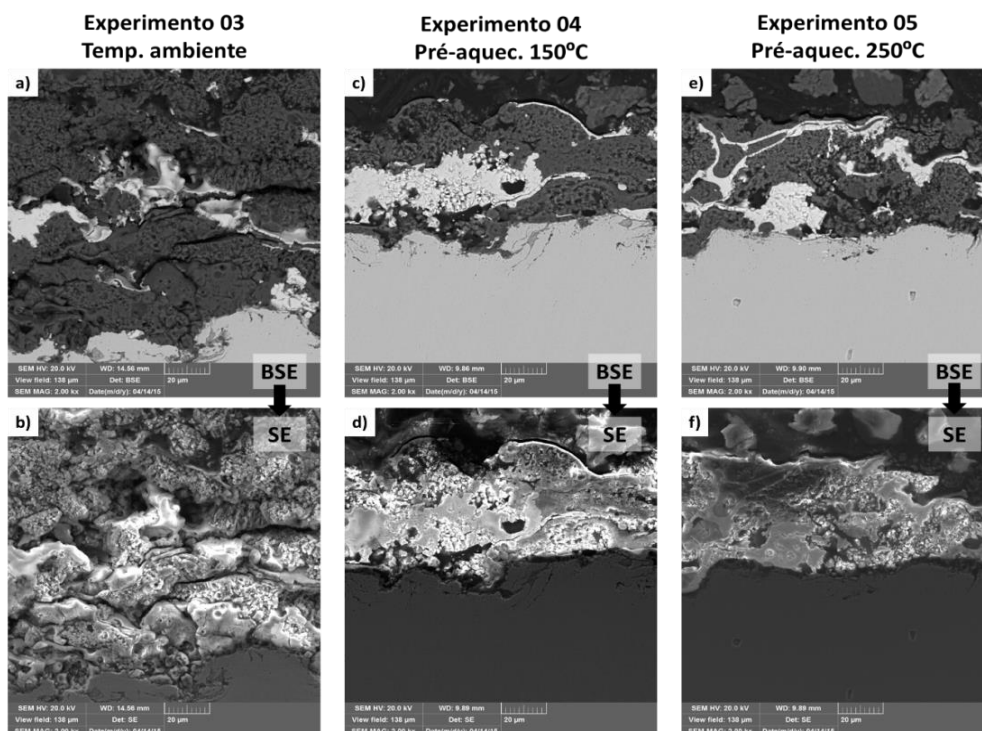


Figura 4.24 – MEV dos experimentos depositados com a compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10% YSZ.

Na figura 4.24, também, é possível observar que o pré-aquecimento melhorou as interfaces entre as panquecas, ou seja, reduziu os vazios nas ligações entre as partículas aspergidas.

A figura 4.25 mostra os revestimentos dos experimentos 06, 07 e 08, onde foi depositado a compósito contendo 20% de YSZ sobre as três condições de temperatura do substrato. Nestas, também, ocorre um efeito de maior molhabilidade, devido o pré-aquecimento do substrato.

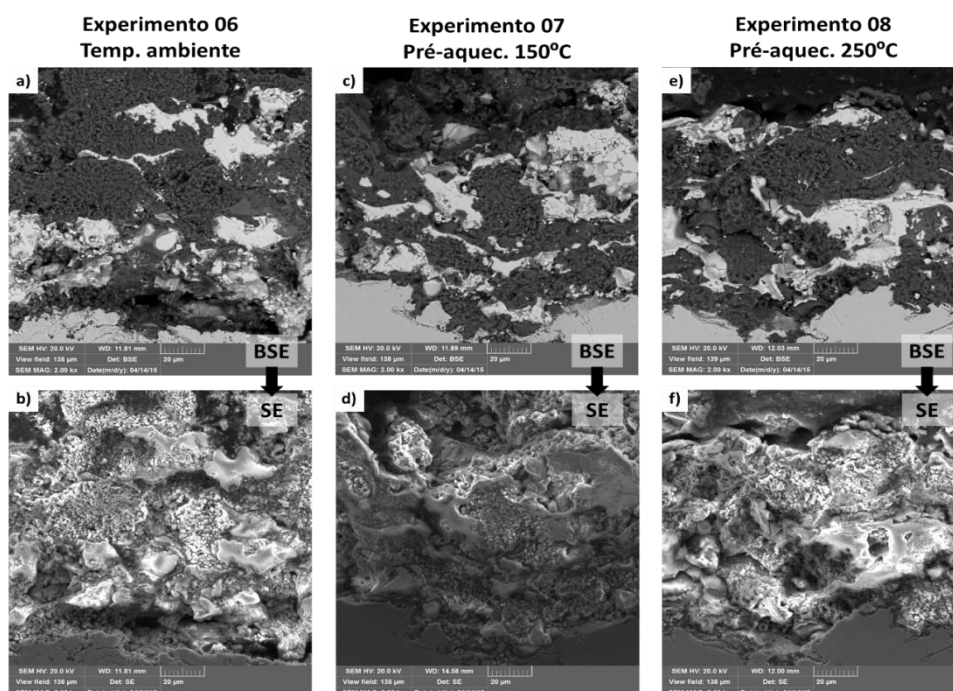


Figura 4.25 – MEV dos experimentos depositados com a compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20% YSZ.



A figura 4.26 permite comparar os revestimentos dos experimentos 05 e 08 com ampliação de 5000x, esta maior ampliação permite verificar que a microestrutura da matriz de alumina é idêntica e independe da quantidade de YSZ do compósito. Também mostra a boa interface entra as partículas de alumina e YSZ, o que evidencia uma grande afinidade entre os materiais na condição de aplicados por aspersão térmica plasma (APS).

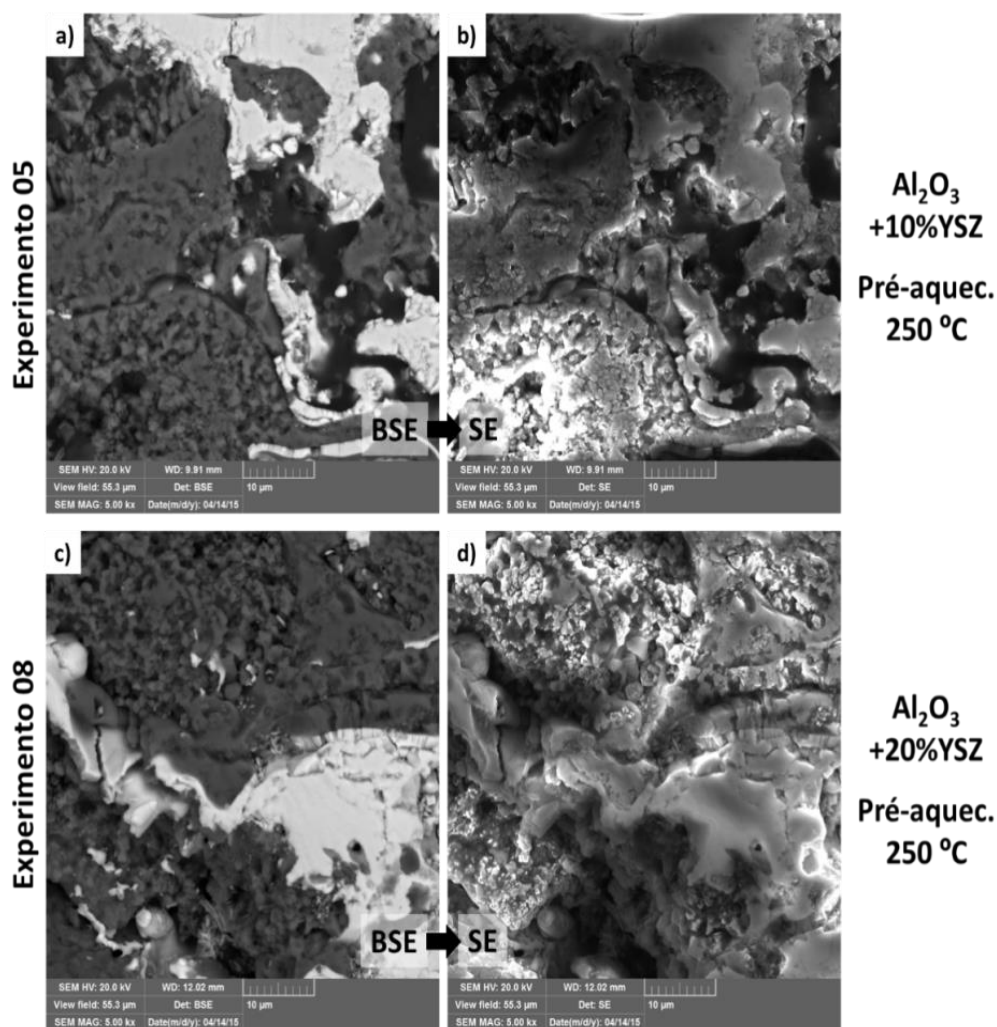


Figura 4.26 – MEV dos experimentos 05 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{YSZ}$ ) e 08 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{YSZ}$ ) em a) e c) com detector BSE e em b) e d) mesma região com o detector SE.

Segundo H.E. Evans e M.P.Taylor (2003) a microestrutura de revestimentos cerâmicos do tipo barreira térmica apresentam morfologia com microestrutura porosidade e aderência suficientes para resistir os efeitos térmicos (dilatação contração). Nas figuras apresentadas neste trabalho, foi possível observar que a deposição dos compósitos experimentais de  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{YSZ}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{YSZ}$  podem ser consideradas adequadas para utilização como barreira térmica em ambientes corrosivos como o petróleo cru.






## 5. CONCLUSÕES

- ✚ Na caracterização microestrutural dos compósitos cerâmicos produzidos foi observado que os óxidos não reagiram quimicamente e não houve transformação de fase.
- ✚ Baseado nos resultados obtidos nos ensaios de absorção, dureza vickers e MEV podemos concluir que a adição de óxidos de elementos terras raras contribuiu para a melhora das propriedades mecânicas dos compósitos.
- ✚ A sinterização dos compósitos com maior percentual de óxidos de elementos terras raras (3 a 7%) entre as temperaturas de 1350 – 1400 °C apresentou melhores resultados em termos de densificação destes compósitos.
- ✚ As amostras de Petróleo sergipano caracterizadas permitiu classificar o petróleo terra como óleo pesado; o petróleo Mar como leve; e o teor de enxofre de ambas amostras foi elevado. Os compósitos cerâmicos submetidos à imersão em petróleo cru por 90 dias apresentaram boa estabilidade estrutural, microestrutural e propriedades mecânicas.
- ✚ Os compósitos cerâmicos Al Zr Y 7% foram depositados pelo processo de aspersão térmica a plasma com sucesso nas chapas metálicas usadas na fabricação de tanques de armazenamento e transporte de petróleo.
- ✚ No teste de riscamento dos revestimentos cerâmicos foi possível detectar os mecanismos de deformação dúctil e frágil que é característico de cerâmicas.
- ✚ O compósito Al Zr Y 7% com 20% de óxido de zircônio apresentou maior resistência ao desgaste por riscamento.
- ✚ O pré-aquecimento das chapas metálicas contribuiu para melhorar a aderência coesiva do revestimento cerâmico e reduziu os vazios nas ligações entre as

partículas aspergidas, contribuindo para um melhor ajuste das mesmas na rugosidade das superfícies metálicas.

- ✚ Os revestimentos depositados não apresentaram trincas superficiais e de um modo geral podemos concluir que os revestimentos formados pelos compósitos cerâmicos obtiveram a estrutura esperada e são considerados adequados para utilização como barreira térmica e em ambientes corrosivos como o petróleo cru.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-  Fazer ensaios não-destrutivos como termografia, ultra-som, líquido penetrante entre outros, para monitoramento da corrosão.
-  Testar o revestimento aspergido como cupom de corrosão em tanque de armazenamento de petróleo para se avaliar a performance do revestimento frente ao ambiente agressivo do petróleo cru.
-  Testar o revestimento aspergido na área naval e offshore (petroleiros).

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, D.S.de. **Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica.** Tese de doutorado, INPE, 2005.

ALBARO, J.L.A.; **A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial.** Cerâmica industrial, v. 5, n. 5, p. 14-20 e 23-29, 2000.

ANTON PAAR. Disponível em:< <http://www.csm-instruments.com/Scratch> >. Data da consulta 26/06/2015.

ASTM C 633. **Standard Test Method for Adhesion or Cohesive Strength of Flame Sprayed Coatings.** 1993.

ASHBY, M.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. **Materials engineering, science, processing and design.** London: Elsevier Ltd, 2007.

ASHIS K. D.; KOUISHIK B. **Dry sliding wear of zirconia-toughened alumina with different metal oxide additives.** Ceramics International. v. 35, n. 3, p. 997-1002, Apr., 2009.

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P. **The science and engineering of materials.**4.ed. California: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificação e Métodos de Ensaio: NBR 13.818 – Absorção de Água – Anexo B – Rio de Janeiro, 1997.

AWS Thermal Spraying – Practice, Theory and Applications. American Welding Society: Miami, Florida, 1985, 184 p.

A. Feder, J. Alcala, L. Lianes, M. Anglada, J. Eur. Ceram. Soc. 23, 15 (2003) 2955.

B. Basu. **Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics.** Int. Mater. Rev. 50(4), 2005, 239-256.

BELOUS, A.G.;PASHKOVA, E. G.; V'YUNOV, O. I. **Effect of combined doping (Y<sup>3+</sup>+Fe<sup>3+</sup>) on structural features of nanodispersed zirconium oxide.** Journal of Materials Science.v.40, p. 5273-5280, 2005.

BERNAL S.; BLANCO G.; CIFREDO G.; PÉREZ-OMIL J. A .; PINTADO J. M.; RODRÍGUEZ-IZQUIERDO J. M. Reductibility of ceria - lanthana mixed oxides under temperature programmed hydrogen and inert gas flow conditions. J. Alloys Compds. v.250, p. 449-454, 1997.

CALLISTER JR., William D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CAMERINI, Rafael Vieira ; de Souza, Rodrigo Buchfink ; RODRIGUES, R. I. ; CAMERIINI, C. S. ; Balzaretto, Naira Maria ; PEREIRA, A. S. **Proteção Contra o Desgaste Por Que Usar Materiais Cerâmicos?**. Cerâmica Industrial (Impresso), v. 18, p. 42, 2013.

CARAM JR., Rubens. Estrutura e propriedades dos materiais. Apostilha de aula. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2000.

CESTEROS Y.; FERNÁNDEZ R.; ESTELLÉ J.; SALLAGRE P.; MEDINA F. SUEIRAS J. E.; FIERRO J. L.G. Characterization and catalytic properties of several La/Ni and Sr/Ni solids. Applied Catalysis, v. 152, p. 249-269, 1997.

CRANMER, D.C. Overview of technical, engineering, and advanced ceramics. In: Engineered Materials Handbook, vol.4, CERAMICS AND GLASSES. Ed. S.J. Schneider. Materials Park: ASM International, 1991. p.16-20.

Craig RG, Powers JM. **Materiais Dentários Restauradores**. 11a ed. Trad. Cimara Fortes Ferreira. São Paulo: Santos; 2004.

C. Piconi, G. Maccauro, Biomaterials 20, 1 (1999) 1.Hannink, R.H.J.; Kelly, P.M.; Muddle, B.C. (2000).**Transformation toughening in zirconia – containing ceramics**. J Am Ceram Soc, Vol. 83, No 3, (Mar, 2000) pp. 461-487, ISSN 1551-2916.

C. Kuranaga, M. C. A. Nono, Proc. of the Third International Latin-American Conference on Powder Technology, Florianópolis, SC (2001) 661.

CHIANG, Y-M; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1997.

DEBEIR, J. -C. e. a. (1993). A Expansão do Sistema energético capitalista, Uma história da energia. Ed. da UnB, Brasília. p. 169-206.

De Campos, S.D; ESPÍNDOLA, C; Da Silveira, C.B. De Campos, É. A. **Resistência Química de vitro-cerâmicos pertencentes a sistemas  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$  frente**

**ao tratamento com soluções ácidas e básicas.** Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis – SC, Química Nova, 2002.

DORE, E.; HUBNER, H.W. Alumina-processing, properties and applications. New York-USA: Springer-Verlag, 1984. p.75.

DIEGO, Alexandra Almeida; Dos Santos Claudinei; LANDIM, Karine Tenório; ELIAS, Carlos Nelson. **Characterization of ceramic powers used in the ceramic systems to fixed dental prosthesis.** Mat. Res., São Carlos, v. 10, n. 1, Mar. 2007. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392007000100011>. Acesso em 02 de Fevereiro. 2010.

De AZA, A.H.; CHEVALIER, J.;FANTOZZI, G. et al. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. Biomaterials, v. 23, p. 937-945, 2002.

EVANS, A.G. HEUER, A.H. Transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack –TIP stress fields. J Americ Ceram Soc, 63 [5-6]. 1980. p. 241-248.

FARIAS, R. F. Introdução à Química do Petróleo, Rio de Janeiro, editora Ciência Moderna Ltda.,2008.

F.B. Mainier; J.C. Ferreira; L. P. Nunes, Uma visão crítica da importância da proteção catódica nos projetos de tanques de armazenamento de combustíveis e produtos químicos com relação à proteção de aquíferos. Anais: 4º Seminário de Proteção Catódica e Controle de Interferência, Associação Brasileira de Corrosão, 8/10 junho, São Paulo, 1994, p.200.

FISHER, G. R. et al. The eutetic and liquidus in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  system. Journal of Materials Science, v. 16, p. 3447–3451, 1981.

FINCKE, J. R., Diagnostics and sensor development for thermal sprays technologies, Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition, Orlando, Florida, USA, p. 1-9, 1992.

FONSECA, M.G; DE PAULA, G. R; TEIXEIRA, R. A; MELCHIADES, F. G; BOSCHI, A. O. Estudo de Matérias primas fundentes. Anais do 43<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 1999.

FONSECA, S. T. Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas. 2007. 89 p. (INPE-15153- TDI/1285). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/12.07.12.40>>. Acesso em: 29 maio 2013.

GARCIA, R.H.L.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A.H.A. Síntese por co-precipitação e caracterização microestrutural do compósito cerâmico 3YTZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: 50 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau. Anais do 50 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006.

GAO H. J. Epitaxial growth of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu thin films on LaAlO<sub>3</sub>. Applied Physics Letters v. 75, n. 15, p. 2223-2225, 1999.

GENTIL, Vicente. Corrosão. 3<sup>a</sup>ed., Rio de Janeiro: LTC, 1994.

GITZEN, W.H. Alumina as a ceramic material. American Ceramic Society, Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1970. 253 p.

GUPTA, T. K., BECHTOLD, J.H., KUZNICKI, R. C., CADOFF, L. H. ROSSING, B. R. Stabilization of tetragonal in polycrystalline zircônia. Journal of Materials Science, v.12, p. 2421-2426, 1997.

GERMAN, M.R., Powder metallurgy science. 2.ed. [S.l.]: Metal Powder Industries, 1994. p.472.

HANNINK RH, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. Journal of the American Ceramic Society 83 (3): 461-487.2000.

HARMER, H.; ROBERTS, E. W.; BROOK, R. J. Rapid sintering of pure and doped α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Transactions and Journal of the British Ceramic Society, v. 78, n. 1, p. 22-25, 1979.

HEUER, A. H. Transformation toughening in ZrO<sub>2</sub>-containing ceramics. JournalAm. Ceram. Soc., v. 70, n. 10, p. 689-698, 1987.

H.E. Evans and M.P.Taylor, Delamination Processes in Thermal Barrier Coating Systems. Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, UK, 2003.

HIRSCHMANN, A. C. O. Compósitos cerâmicos porosos de alumina - zircônia para aplicação em sistemas de controle térmico para satélites: obtenção e caracterização. 2008. 140 p. (INPE-15324-TDI/1367). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2008. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtcm18@80/2008/06.27.19.18>>. Acesso em: 24 de julho de 2013.

HENCH, L.L. Bioceramics: from concept to clinic. Journal of the American Ceramic Society, v.74, n.7, p.1487-1510, 1991.

HIGGINS, R.A. Properties of materials. 2. ed. New York: Industrial Press Inc., 1994.

HSU H. W.; CHANG Y. H.; CHEN G. J.; LIN K. J. Magnetic and electrical properties of the oxide system of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ . J. Magnetism and Magnetic Materials, v. 191, p. 90-96, 1999

INÁCIO, M. A.; NONO, M. C. A; SOUZA, J.V.C.; MINEIRO, S.L.. Estudo da Influência das inclusões de  $3\text{Y-ZrO}_2$  em compósitos cerâmicos de alumina-zircônia para aplicação como ferramenta cerâmica. 2º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. 2011.

JIAN, W.; ZHIHAO, J.; XIAOTIAN, W. A comparison of failure predictions by dynamic bending and cyclic bending fatigue techniques for  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . IntJourn Fatigue, 15, n1, p.37-40, 1993.

JCPDS – Internacional Center for Diffraction Data.

LADEIRA, L.W.A. Conjugados duplex de WC-Co/NiCrAl ou NiCr processados por aspersão térmica para aplicações em meios corrosivos e/ou desgaste. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

LIMA, C.C.; TREVISAN, R. Aspersão térmica – fundamentos e aplicações. São Paulo: Artliber Editora, led. 2008.148p.

KAMEL, N.; AMAR, H.; TAOUINET, M.; BENAZZOUZ, C.; KAMEL, Z.; FODIL-CHERIF, H.; TELMOUNE, S.; SLIMANI, R.; ZAHRI, A.; SAHEL, D. Comparative study of simulated zirconia inert matrix fuel stabilized with yttrium, lanthanum or



praseodymium: Synthesis and leaching tests. *Progress in Nuclear Energy*. v.48, p. 70-84, 2004.

KAWABE, Y.; YAMANAKA, A.; HORIUCHI, H.; TAKASHIMA, H.; HANAMURA, E. Luminescence of color centers formed in alkali-earth-doped yttrium orthoaluminate crystals. *Journal of Luminescence*, v. 121, p. 517-526, 2006.

KESKI, J. R.; CUTLER, I. B. Effect of manganese oxide on sintering of alumina. *Journal of American Ceramic Society*, v. 48, n. 12, p. 653-654, 1965.

KINGERY, W. D. *Introduction to ceramics*. Ed. John Willey & Sons, Inc, New York, 2<sup>a</sup> edição, 1960.

KRELL, M.; MA, H. Nanocorundum - Advanced synthesis and processing. *NanoStructuredMaterials*, v. 11, n. 8, p. 1141-1153, 1999.

KURANAGA, C. Obtenção de  $ZrO_2$  dopada com concentrado de óxido de ítrio e de terras raras. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL). Lorena, 1997. 78 p.

MAFFEI N.; KURIAKOSE A . K. Performance of planar single cell lanthanum gallate based solid oxide fuel cells. *J. of Power Sources*, v.75, p. 162-166, 1998.

MAZEROLLES, L.; MICHEL, D.; PORTIER, R. Interfaces in oriented  $Al_2O_3 - ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 69, n. 3, p. 252 – 255, 1986.

MAMOTT, G.T., et al. Dynamic studies of zirconia crystallization. *J Materials Science*. 26. p. 4054-4061. 1991.

MINEIRO, S. L. Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas. 2007. 196 p. (INPE-15156-TDI/1288). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/12.07.12.32>>. Acesso em: 24 de julho de 2013.

MARCHI, J. Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio. dissertação de mestrado, IPEN, São Paulo, SP, Brasil, 1999.

MATS Eskner, *Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings*. Doctoral Thesis Department of Materials Science and Engineering Royal Institute of Technology SE-100 44 Stockholm, Sweden. ISBN 91-7283-786-1. ISRN KTH/MSE--04/29--SE+MAT/AVH. Stockholm 2004.

MIYOSHI, K.; FARMER, S. C.; SAIYR, A. Wear properties of two-phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ceramics at temperatures from 296 to 1073 K. *Tribology International*. v. 38, n. 11-12, p. 974–986, 2005.

NÓBREGA, M.C.; JOÃO, M.; CROIX, S.P.L.; PRENSAGEM UNIAXIAL DE CERÂMICA DENTAL. 1998. UFRJ. Disponível em: <<http://www.dentaria.com/artigos/ver/?art=102>>. Acesso em: 19 ago 2012.

NONO, M. C. A. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (Ce-TZP). Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 1990.

NONO, M. C. A. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, S. Pedro, SP (2000) 18601.

NORMAN, C.J.; JONES, S.L.; LEIGH, B.M. The preparation of zirconia powders. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, v.85, p.173-174, 1986.

YONGNING L.; XIANJI Z. Effect of lanthanum additions on electrode properties of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ . *J. Alloys and Compds*. v. 267, p.231-234, 1998.

OLIVEIRA, A. P. A. influência de fatores físico-químicos na produção de pós de zircônia. Tese (Doutorado) - PUC-RJ, 1997.

PAREDES, R. S. C. Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra a corrosão marinha. Florianópolis – SC: FEM, UFSC, 1998. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998. 245 p.

PAWLOWSKI, L., The science and engineering of thermal spray coatings. England: John Wiley & Sons, 2008.

PETROBRAS N-2568- Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica. 2004.

PICONI, C., MACCAURO, G., Zirconia as a ceramic biomaterial, a review, *Biomaterials*, v. 20, pp. 1-25, 1999.

PULECIO, S. A. R., Modelamento do ensaio de indentação instrumentada usando elementos finitos e análise dimensional: análise de unidade, variações experimentais, atrito e geometria e deformações do indentador, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering. 2. ed. CRC Press, 1995.

R. Andreola. Conformação de Molas Cerâmicas por Moldagem por injeção a Baixa pressão, “Programa de Pós-Graduação em Materiais – PGMAT – UCS, Universidade de Caxias do sul, Caxias do Sul – RS, 2007.

ROBERT A. Miller, Dongming Zhu, Thermal Barrier Coatings for Advanced Gas Turbine and Diesel Engines. Ohio Aerospace Institute, Cleveland, Ohio Glenn Research Center, Cleveland, Ohio. NASA/TM—1999-209453. National Aeronautics and Space Administration Glenn Research Center. October 1999

ROCHA, J. C. Produção de alumina sinterizada a partir do pó e otimização dos parâmetros de sinterização para máxima resistência mecânica. Tese de mestrado, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1981. Tese Maria Cecília morais, 2004.

ROY, S. K.; COBLE, R. L. Solubilities of magnesia, titania, and magnesium titanate in aluminum oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 51, n. 1, p. 1-6, 1968.

SÁ, M.C.C. de; MORAES, B. de; Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de alumina-zircônia para próteses dentárias. 2004. Tese – Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2004.

S. Foster, M. Vergara, R. Hirata, Poluição das águas subterrâneas. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 1993, 55p.

SHAOBO Q.; ZUPEI Y.; FENG G.; CHANGSHENG T. The effect of La doping on the electrostriction and electric hysteresis of  $0,85\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,10\text{BaTiO}_3-0,05\text{PbTiO}_3$  ceramics. *Ceramics International*, v.26, p. 651-654, 2000.

STACHOWIAK, GWIDON W. e ANDREW W. Batchelor. 2014. “Computational Hydrodynamics”. Em *Engineering Tribology* (4<sup>th</sup> Edition). Acedido 14 de julho de 2014. [Http:// app.kovel.com/hotlink/toc/id:kpETE00005/ engineering – tribology/engineering – tribology](http://app.kovel.com/hotlink/toc/id:kpETE00005/engineering-tribology/engineering-tribology).

STEVENS, R., An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n 113.

SURYANARAYANA, R., Plasma spraying: theory and applications. World Scientific, 1993, 293 p.

SZKLO A. ULLER V.C.BONFÁ M.H.P. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 3. Ed. Rio de Janeiro, 2012.

TÄFENER, U.; CARLE, V.; SCHÄFER, U.; HOFFMANN, M. J. Preparation and microstructural analysis of high- performance ceramics. In: *ASM Handbook* v. 9:

metallography and microstructures of ceramics, composite-metal forms, and specialpurpose alloys. USA: ASM International, 2004.

Sampaio, C.H.; Tavares, L.M.M. Caracterização para o Beneficiamento Gravimétrico. \_Cap 02 in. Beneficiamento Gravimétrico. Editora UFRGS.2005.

VAN VLACK, L.H. Princípios de ciência dos materiais. 3.d. São Paulo: Edgard Blücher, 1977.

VASCONCELOS, M. Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras raras ítricas. 2006, 96 p.Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

V. Gentil, Corrosão. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 1994.

VURAL, M., Zeytin, S., Ucisik, A.H., Plasma-sprayed oxide ceramics on steel substrate, Surface and Coatings Technology, n.97, p 347-354, 1997.

WANG, J.; STEVENS, R. Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. J. Mat. Science. v. 24, p. 3421-3440, 1989.

WANG, W.; WIDIYASTUTI, W.; OGI, T.; LENGGORO, I.W.; OKUYAMA, K. Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors. Chemical Materials, v.19, p.1723-1730, 2007.

X. Miao, S. Scheppokat, N. Claussen, M.V. Swain, Characterisation of an oxidised layer on reaction bonded mullite/zirconiac by indentation, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (6) (1998) 653–659.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORADO

REVISTA INDEXADA Materials Science Forum (2015)

1. Mechanical and Microstructural Characterization of  $Al_2O_3 - ZrO_2$  Ceramic Composite Reinforced with Rare Earth Oxides ( $Y_2O_3$ ) for inert coating of Storage and Transport Systems of Crude Petroleum; Silva, J.C. , Sanguinetti Ferreira, R.A., Yadava, Y.P. Vol 820 (2015) pp 213-217.

### Trabalhos publicados em Congressos

Silva, J.C., Ferreira, R.A. S, Yadava, Y.P. Aproveitamento do lodo da estação de tratamento de efluentes de indústria cerâmica na composição de massa cerâmica para produção de louças sanitárias. In. Anais do 57<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5<sup>o</sup> congresso Ibero americano de cerâmica. Natal – RN, 2013.

Caracterização física e mecânica de compósitos cerâmicos  $Al_2O_3 - ZrO_2$  reforçados com óxidos de terras raras desenvolvido para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru. Silva, J. C., Yadava, Y.P, Ferreira R. A. S. In: 58 congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves-RS. 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica. , 2014.

Caracterização e processamento mecânico de compósito cerâmico  $Al_2O_3 - ZrO_2$  reforçados com óxidos de terras raras de transporte desenvolvido para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru. Silva, J.C.,Yadava, Y.P, Ferreira, R.A.S. 1<sup>o</sup> Congresso Ibero-Americano de Superfície, Materiais e aplicações de Vácuo. Período de 21 a 24 de outubro, Natal – RN, 2014.

Desenvolvimento de compósito cerâmico  $Al_2O_3 - ZrO_2$  reforçados com óxidos de terras raras para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru. Silva, J.C; Albuquerque, L.T; Ferreira, R.A.S; Yadava, Y.P. Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia dos Materiais (CBECimat). Período de 09 a 13 de novembro, Cuiabá – MT, 2014.

Caracterização física e mecânica de compósitos cerâmicos  $Al_2O_3 - ZrO_2$  reforçada com óxidos de terras raras desenvolvido para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru. Silva, J. C., Ferreira, R.A.S;Yadava, Y.P. Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, CONEM 2014, período de 10 a 15 de agosto, Uberlândia – MG.

Evaluation of mechanical and microstructural behavior in ceramic composites  $Al_2O_3 - ZrO_2$  reinforced with rare earth oxides for applications in the oil sector. XIII Encontro da SBPMat, período de 28 de setembro a 2 de outubro, João Pessoa -PB, 2014.