



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**BRUNA DE SOUZA CONSTANTINO**

**Produção e estudo de estabilidade em petróleo cru do  
compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  para aplicação como  
revestimento cerâmico depositado por aspensão térmica em  
matrizes metálicas**

RECIFE, 2017

BRUNA DE SOUZA CONSTANTINO

**Produção e estudo de estabilidade em petróleo cru do  
compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  para aplicação como  
revestimento cerâmico depositado por aspensão térmica em  
matrizes metálicas**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração:  
Engenharia de Materiais e Fabricação

Orientador:  
Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava

RECIFE, 2017

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

C758p Constantino, Bruna de Souza.  
Produção e estudo de estabilidade em petróleo cru do compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  para aplicação como revestimento cerâmico depositado por aspersão térmica em matrizes metálicas / Bruna de Souza Constantino. - 2017.  
100 folhas, il., gráfs., tabs.  
  
Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.  
Inclui Referências e Apêndice.  
  
1. Engenharia Mecânica. 2.  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ . 3. Compósitos. 4. Corrosão. 5. Petróleo cru. 6. Revestimentos cerâmicos. I. Yadava, Yogendra Prasad. (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-171

23 de fevereiro de 2017

“PRODUÇÃO E ESTUDO DE ESTABILIDADE EM PETRÓLEO CRU DO  
COMPÓSITO CERÂMICO  $AL_2O_3 - ZRO_2 - LA_2O_3$  PARA APLICAÇÃO COMO  
REVESTIMENTO CERÂMICO DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA EM  
MATRIZES METÁLICAS”

BRUNA DE SOUZA CONSTANTINO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE MESTRE 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. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ  
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)

---

Prof. Dr. RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA (UFPE)

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> JULIANA CARVALHO DA SILVA ARAÚJO (FACULDADE  
METROPOLITANA DO RECIFE)

Aos meus pais, Creuza e Edilson, pelo apoio e amor incondicional.  
À minha irmã Camila, que tanto ajudou na realização deste sonho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pela proteção diária e por colocar pessoas maravilhosas na minha vida e convívio.

Aos meus pais, Creuza e Edilson, e em especial à minha mãe, por ser este ser iluminado - um verdadeiro exemplo e fonte de forças.

À minha irmã Camila. A realização deste sonho se dá graças ao seu apoio desde o início.

Ao Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava, pela orientação e seus ensinamentos. Mas, principalmente por todo apoio, amizade e confiança. Sou eternamente grata pela compreensão nos momentos difíceis que se mostraram nesse período.

Grandes amigos foram igualmente importantes. Os de longas datas, Amanda Carvalho e Karol Morais, por serem uma segunda família. E os que conheci durante o curso e que fizeram parte dessa caminhada, Elizeth Alves e Ana Carla.

Às valiosas contribuições dadas por todos os colegas do laboratório – Andréa Gonçalves, Camila Brasileiro, Júlia Pontual, Juliana Mendes, Juliana Carvalho, Larissa Tavares, Natasha Gomes, Noelle D'Emery, Raquel Cordeiro, Rebeka Domingues e demais, pelo agradável período de convivência, pela troca de ideias e apoio mútuo. Lembrarei de cada um de vocês com imenso carinho.

Ao departamento e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, que junto aos seus professores contribuíram na minha formação.

Ao Laboratório de Cerâmicas Avançadas e ao CETENE, pelos equipamentos e estrutura utilizadas para a pesquisa. Agradeço ainda ao apoio técnico e disponibilidade de Janaína e Ivaldo.

Ao CNPq, à UFPE. À FACEPE, pelo apoio financeiro por meio de bolsa de mestrado fornecida.

“Busca apenas o que tem sentido e valor, algo necessário e que não se  
pode prescindir.”  
*Hermann Hesse*

## RESUMO

A atual configuração energética brasileira e mundial é fortemente dependente de fontes provenientes do petróleo. No entanto, devido à composição do petróleo cru e suas condições de produção, os equipamentos responsáveis pelo seu armazenamento e transporte são vitimados por agressões corrosivas. Problemas gerados direta ou indiretamente pela corrosão representam uma grande parcela dos custos totais para as empresas produtoras de petróleo e gás. Deste modo, revestimentos cerâmicos aplicados por meio de aspersão térmica hipersônico estão sendo estudados, visando aplicações como proteção contra a corrosão em matrizes metálicas da indústria petrolífera e que devem apresentar boas características de estabilidade química, resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas. Neste trabalho foram estudadas cerâmicas produzidas a partir dos óxidos cerâmicos  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  e  $La_2O_3$ , onde foram fixados 2% (em massa) de Lantânia e adicionados 10%, 15% e 20% de Zircônia numa matriz de Alumina. Os pós cerâmicos foram pesados, misturados em moinho de bolas, compactados em prensa uniaxial e sinterizados em um dos três ciclos térmicos diferentes – 1350°C, 1500°C e 1650°C. Assim, foram obtidas 09 amostras diferentes. Foram utilizadas na caracterização dos materiais as técnicas de: Análise de Tamanho de Partículas (ATP), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), Microdureza Vickers e Difração de Raios-X (DRX). As amostras tiveram sua estabilidade analisada após 90 dias de imersão contínua em petróleo cru provenientes de poços de origem de mar e de terra do estado de Sergipe. As avaliações da estabilidade das cerâmicas indicam que todas as amostras estudadas apresentaram uma boa resposta após a imersão em petróleo cru, no entanto, quanto às propriedades mecânicas, as cerâmicas sinterizadas a 1650°C se destacam.

**Palavras-chave:** Alumina-Zircônia-Lantânia. Compósitos. Corrosão. Petróleo cru. Revestimentos cerâmicos.

## ABSTRACT

The current Brazilian and world energy configuration is strongly dependent on sources from the oil. However, due to the composition of the crude oil and production conditions, equipment for its storage and transport are victimized by corrosive attacks. Problems generated directly or indirectly by corrosion represent a large portion of the total costs to the oil and gas producing companies. Thus, ceramic tiles applied through spraying hypersonic heat are being studied, aimed at applications such as protection against corrosion in metallic arrays of the oil industry and that must be chemically stable and resistant to corrosion and high temperatures. This work studied ceramics produced from ceramic oxides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , where were fixed 2% (by mass) of Lantania and added 10%, 15% and 20% of a Zirconia in an Alumina matrix. Ceramic powders produced by mixing in ball mill, compressed in an uniaxial press and sintered in one of the three different thermal cycles – 1350°C, 1500°C e 1650°C, obtaining 09 different samples. Were used in the characterization of materials techniques of: particle size analysis (PSA), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Vickers micro hardness and x-ray Diffraction (XRD). The samples had their stability analyzed after 90 days of continues immersion on crude oil from source wells of sea and land of the Sergipe. The stability evaluation of the ceramics indicates that all the studied samples presented a good response after the immersion in crude oil however, regarding the mechanical properties, the ceramics sintered at 1650°C stand out.

**Keywords:** Alumina-Zirconia-Lantania. Composites. Corrosion. Crude oil. Ceramic coatings.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Comparação entre os diferentes aspectos das cerâmicas avançadas e tradicionais .....	22
Figura 2.2 Rotas de produção da Alumina de alta pureza. ....	26
Figura 2.3 Transformações de fase do $ZrO_2$ . ....	28
Figura 2.4 Pequenas partículas de Zircônia dispersas em matriz Alumina. (1) grão de Alumina, (2) grão de Zircônia. ....	30
Figura 2.5 Fluxo básico da produção de cerâmicas policristalinas pelo método de queima dos pós. ....	33
Figura 2.6 Esquema de um moinho de bolas em movimento. ....	35
Figura 2.7 Etapas de prensagem uniaxial simples: preenchimento, compactação e extração. ....	37
Figura 2.8 Esquemática das principais técnicas de prensagem: (a) uniaxial de ação simples, (b) uniaxial de dupla ação e (c) isostática a frio.....	37
Figura 2.9 Sinterização em estado sólido. ....	40
Figura 2.10 Estágio da sinterização em estado sólido. ....	40
Figura 2.11 Sinterização em estado líquido. ....	41
Figura 2.12 Representação esquemática de um revestimento de barreira térmica. As temperaturas relativas nas diferentes partes do revestimento são indicadas. ....	45
Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental. ....	47
Figura 3.2 Moinho de bolas com proteção de segurança (a) e jarro de alumínio (b). ....	49
Figura 3.3 Prensa hidráulica. ....	49
Figura 3.4 Matriz metálica (a) e pastilha obtida por prensagem uniaxial dos pós (b). ....	50
Figura 3.5 Forno Jung 1400. ....	51
Figura 3.6 Forno EDG 1700. ....	51
Figura 3.7 Esquemática do ciclo térmico 01. ....	52
Figura 3.8 Esquemática do ciclo térmico 02. ....	53
Figura 3.9 Esquemática do ciclo térmico 03. ....	53
Figura 3.10 Esquema de penetrador Vickers e impressão gerada na peça ensaiada. ....	59
Figura 3.11 Placa de <i>petri</i> contendo pastilha cerâmica imersa em petróleo	60

cru. ....	
Figura 4.1 Análise de DRX do óxido de alumínio e a respectiva identificação dos índices de Miller. ....	61
Figura 4.2 Análise de DRX do óxido de zircônio e a respectiva identificação dos índices de Miller. ....	62
Figura 4.3 Análise de DRX do óxido de lantânio e a respectiva identificação dos índices de Miller. ....	62
Figura 4.4 Distribuição granulométrica do óxido de alumínio após 12 horas de moagem. ....	64
Figura 4.5 Distribuição granulométrica do óxido de alumínio após 18 horas de moagem. ....	64
Figura 4.6 Distribuição granulométrica do óxido de alumínio após 24 horas de moagem. ....	64
Figura 4.7 Distribuição granulométrica da mistura cerâmica, na proporção em peso de 78% Alumina – 20% Zircônia – 2% Lantânia, após 12 horas de moagem. ....	65
Figura 4.8 Distribuição granulométrica da mistura cerâmica, na proporção em peso de 83% Alumina – 15% Zircônia – 2% Lantânia, após 12 horas de moagem. ....	66
Figura 4.9 Distribuição granulométrica da mistura cerâmica, na proporção em peso de 88% Alumina – 10% Zircônia – 2% Lantânia, após 12 horas de moagem. ....	66
Figura 4.10 Análise de DRX da amostra 01 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1350°C, durante 24 horas). ....	67
Figura 4.11 Análise de DRX da amostra 02 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1350°C, durante 24 horas). ....	68
Figura 4.12 Análise de DRX da amostra 03 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1350°C, durante 24 horas). ....	68
Figura 4.13 Análise de DRX da amostra 04 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , 1500°C por 2h). ....	69
Figura 4.14 Análise de DRX da amostra 05 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1500°C, 2 horas no patamar). ....	69
Figura 4.15 Análise de DRX da amostra 06 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1500°C, 2 horas no patamar). ....	70
Figura 4.16 Análise de DRX da amostra 07 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , 1650°C por 2h). ....	70

Figura 4.17 Análise de DRX da amostra 08 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15.ZrO}_2\text{-2.La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1650°C, 2 horas no patamar). .....	71
Figura 4.18 Análise de DRX da amostra 09 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10.ZrO}_2\text{-2.La}_2\text{O}_3$ , 1650°C por 2 horas). .....	71
Figura 4.19 Imagens de MO com comparativo da microestrutura apresentada pelas amostras 01-09 antes da imersão em petróleo cru: (a) Amostra 01, (b) Amostra 02, (c) Amostra 03, (d) Amostra 04, (e) Amostra 05, (f) Amostra 06, (g) Amostra 07, (h) Amostra 08 e (i) Amostra 09. ....	72
Figura 4.20 Microscopia eletrônica de varredura da amostra 01 com aumento de 3000x. ....	73
Figura 4.21 Microscopia eletrônica de varredura da amostra 02 com aumento de 3000x. ....	73
Figura 4.22 Microscopia eletrônica de varredura da amostra 03 com aumento de 3000x. ....	74
Figura 4.23 Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) Amostra 01, (b) Amostra 02, (c) Amostra 03, aumento de 3000x; (d) Amostra 04, (e) Amostra 05, (f) Amostra 06, (g) Amostra 07, (h) Amostra 08 e (i) Amostra 09, aumento de 2000x. ....	74
Figura 4.24 Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS da região em destaque e discriminação dos elementos analisados na Amostra 01. ....	75
Figura 4.25 Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS da região em destaque e discriminação dos elementos analisados na Amostra 02. ....	76
Figura 4.26 Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS da região em destaque e discriminação dos elementos analisados na Amostra 03. ....	76
Figura 4.27 Medidas das indentações e média da microdureza Vickers das Amostras do Grupo G1 – sinterização a 1350°C, 24h. ....	78
Figura 4.28 Medidas das indentações e média da microdureza Vickers das Amostras do Grupo G2 – sinterização a 1500°C, 2h. ....	78
Figura 4.29 Medidas das indentações e média da microdureza Vickers das Amostras do Grupo G3 – sinterização a 1650°C, 2h. ....	79
Figura 4.30 Imagens de MO da superfície da amostra 01, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de mar durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c)	

90 dias. ....	81
Figura 4.31 Imagens de MO da superfície da amostra 01, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de terra durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias. ....	81
Figura 4.32 Imagens de MO da superfície da amostra 02, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de mar durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias. ....	81
Figura 4.33 Imagens de MO da superfície da amostra 02, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de terra durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias. ....	82
Figura 4.34 Imagens de MO da superfície da amostra 03, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de mar durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias. ....	82
Figura 4.35 Imagens de MO da superfície da amostra 03, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de terra durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias. ....	82
Figura 4.36 Imagens de MO comparativas das superfícies das amostras 01-09 após a imersão em petróleo cru de mar durante 90 dias: (a) Amostra 01, (b) Amostra 02, (c) Amostra 03, (d) Amostra 04, (e) Amostra 05, (f) Amostra 06, (g) Amostra 08, (h) Amostra 09. ....	83
Figura 4.37 Imagens de MO comparativas das superfícies das amostras 01-09 após a imersão em petróleo cru de terra durante 90 dias: (a) Amostra 01, (b) Amostra 02, (c) Amostra 03, (d) Amostra 04, (e) Amostra 05, (f) Amostra 06, (g) Amostra 07, (h) Amostra 08 e (i) Amostra 09. ....	84
Figura 4.38 Estudo comparativo da microdureza Vickers média das amostras antes da imersão e após 90 dias imersas em petróleo cru de origem de mar terra. ....	85
Figura 4.39 Difrátogramas da amostra 01 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{.ZrO}_2\text{-}2\text{.La}_2\text{O}_3$ , a $1350^\circ\text{C}$ – 24h) após 90 antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra. ....	86
Figura 4.40 Difrátogramas da amostra 02 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{.ZrO}_2\text{-}2\text{.La}_2\text{O}_3$ , a $1350^\circ\text{C}$ – 24h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra. ....	87
Figura 4.41 Difrátogramas da amostra 03 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{.ZrO}_2\text{-}2\text{.La}_2\text{O}_3$ , a $1350^\circ\text{C}$ – 24h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de	

mar e de terra. ....	87
Figura 4.42 Difrátogramas da amostra 04 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20. $\text{ZrO}_2$ , 2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , a 1500°C – 2h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra. ....	89
Figura 4.43 Difrátogramas da amostra 05 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,15. $\text{ZrO}_2$ , 2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , a 1500°C – 2h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra horas. ....	89
Figura 4.44 Difrátogramas da amostra 06 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,10. $\text{ZrO}_2$ , 2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , a 1500°C – 2h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra. ....	89
Figura 4.45 Difrátogramas da amostra 07 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20. $\text{ZrO}_2$ ,2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , a 1650°C – 2h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de terra. ....	90
Figura 4.46 Difrátogramas da amostra 08 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15. $\text{ZrO}_2$ ,2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , a 1650°C – 2h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de terra. ....	90
Figura 4.47 Difrátogramas da amostra 09 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10. $\text{ZrO}_2$ ,2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , a 1650°C – 2h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de terra. ....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Características desejáveis dos pós para cerâmicas avançadas. ....	23
Tabela 2.2 Propriedades de óxidos de alto ponto de fusão. ....	24
Tabela 2.3 Propriedades mecânicas de produto acabado a base de $\alpha$ -Alumina. .....	27
Tabela 2.4 Propriedades da Zircônia. ....	29
Tabela 2.5 Consumo de terras raras por área no ano de 2014. ....	31
Tabela 2.6 Reserva e produção mundial de terras raras. ....	31
Tabela 2.7 Caracterização do Petróleo Terra e Mar. (RNEST – Refinaria Abreu e Lima – PE). ....	42
Tabela 3.1 Composições das cerâmicas do tipo $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $La_2O_3$ para origem dos corpos de prova. ....	48
Tabela 3.2 Ciclos térmicos de sinterização - parâmetros. ....	51
Tabela 3.3 Amostras produzidas – composição e parâmetros de queima. ....	54
Tabela 3.4 Parâmetros de varredura das amostras. ....	55
Tabela 4.1 Diâmetro médio da distribuição em volume das partículas dos óxidos cerâmicos antes da moagem. ....	63
Tabela 4.2 Diâmetro médio da distribuição em volume das partículas do óxido de alumínio para diferentes tempos de moagem de alta energia. ....	65
Tabela 4.3 Resultados dos ensaios físicos após a sinterização a 1350°C, 1500°C e 1650°C. ....	77
Tabela 4.4 Microdureza Vickers média das amostras sinterizadas. ....	80
Tabela 4.5 Microdureza Vickers média das amostras antes da imersão e após 90 dias imersas em petróleo cru de origem de mar terra. ....	85

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	17
1.2	JUSTIFICATIVA.....	18
1.3	OBJETIVOS .....	19
<b>1.3.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>20</b>
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS – ASPECTOS GERAIS.....	20
2.2	CERÂMICAS AVANÇADAS .....	21
2.3	ÓXIDOS CERÂMICOS .....	24
<b>2.3.1</b>	<b>Óxido de Alumínio</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Óxido de Zircônio</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Elementos de terras raras</b> .....	<b>30</b>
<b>2.3.4</b>	<b>Óxido de Lantânio</b> .....	<b>31</b>
2.4	COMPÓSITOS CERÂMICOS.....	32
2.5	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS .....	33
<b>2.5.1</b>	<b>Modificação do tamanho de grão</b> .....	<b>34</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Prensagem</b> .....	<b>36</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Sinterização</b> .....	<b>38</b>
2.6	INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS.....	41
2.7	REVESTIMENTOS CERÂMICOS .....	44
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
3.1	MATERIAIS .....	48
<b>3.1.1</b>	<b>Seleção dos materiais</b> .....	<b>48</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Processamento dos materiais</b> .....	<b>48</b>
3.1.2.1	<i>Moagem</i> .....	48
3.1.2.2	<i>Compactação uniaxial</i> .....	49
3.1.2.3	<i>Sinterização</i> .....	50
3.2	ETAPA DE CARACTERIZAÇÃO .....	54
<b>3.2.1</b>	<b>Caracterização dos pós</b> .....	<b>54</b>
3.2.1.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	54

3.2.1.2	<i>Análise de Tamanho de Partículas (ATP)</i> .....	55
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização das cerâmicas sinterizadas</b> .....	<b>56</b>
3.2.2.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	56
3.2.2.2	<i>Microscopia Ótica</i> .....	56
3.2.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	57
3.2.2.4	<i>Ensaio de Energia Dispersiva</i> .....	57
3.2.2.5	<i>Densidade Aparente</i> .....	58
3.2.2.6	<i>Microdureza Vickers</i> .....	58
3.3	IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU.....	59
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>61</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS.....	61
4.1.1	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	<b>61</b>
4.1.2	<b>Análise de Tamanho de Partículas (ATP)</b> .....	<b>63</b>
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS APÓS SINTERIZAÇÃO.....	67
4.2.1	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	<b>67</b>
4.2.2	<b>Microscopia Ótica (MO)</b> .....	<b>72</b>
4.2.3	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>73</b>
4.2.4	<b>Ensaio de Energia Dispersiva</b> .....	<b>75</b>
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS APÓS A SINTERIZAÇÃO.....	77
4.3.1	<b>Densidade Relativa (DR)</b> .....	<b>77</b>
4.3.2	<b>Microdureza Vickers</b> .....	<b>77</b>
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL APÓS IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU.....	80
4.4.1	<b>Microscopia Ótica (MO)</b> .....	<b>80</b>
4.4.2	<b>Microdureza Vickers</b> .....	<b>84</b>
4.4.3	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	<b>86</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>92</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Ao longo dos tempos, os materiais tem sido um fator determinantemente crucial na competitividade dos indivíduos e sociedades. A ciência moderna dos materiais confia nas três principais classes de materiais, distinguidas pela sua natureza química: metais, cerâmicas e polímeros e suas ligas e compósitos. As cerâmicas são os materiais sintéticos mais antigos. E hoje possuem uma vasta variedade em termos de utilização e propriedades mecânicas, térmicas, óticas, eletrônicas e biológicas (HEIMANN, 2010). Existem dois grandes grupos de materiais cerâmicos, as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas.

Recentemente, as definições de materiais cerâmicos foram ampliadas e, além das cerâmicas estruturais tradicionais já conhecidas, cerâmicas para novas aplicações desenvolvidas, como materiais dielétricos, magnéticos e óticos. Além dos já conhecidos óxidos e silicatos usados como matéria-prima, há também sulfetos, nitretos e outras classes de compostos (WHITE, 2003).

Cerâmicas encontram aplicações em vários campos. Existem aplicações para cerâmicas naturais e sintéticas, há também aplicações tradicionais e em engenharia. As modernas cerâmicas têm sido largamente estudadas e produzidas para específicas aplicações, como em: altas temperaturas, desgaste e corrosão, corte e trituração, aplicações médicas e compósitos (SURENDRANATHAN, 2015).

As cerâmicas avançadas possuem características excelentes no quesito resistência a elevadas temperaturas e a ambientes químicos corrosivos. Outras características, intrínsecas a estes materiais, como a tenacidade a fratura, vem sendo estudadas e melhoradas a partir da incorporação de óxidos de terras raras.

Usufruindo dessas características, novas aplicações para cerâmicas avançadas vêm sendo estudadas, como o desenvolvimento de compósitos cerâmicos inertes à corrosão provocada por ambiente de petróleo cru,

materiais estes que possam ser aplicados como revestimento de matrizes metálicas na indústria do petróleo.

Revestimentos do tipo matriz Alumina com Zircônia estabilizada com 7% de Ítria (Y-TZP) foram recentemente estudados e foram aplicados, em escala laboratorial, como *top coat* por técnica de aspersão térmica a plasma e obtendo bons resultados (ARAÚJO, 2015).

Desta forma, esta dissertação de mestrado busca desenvolver, produzir e caracterizar compósitos do tipo Alumina-Zircônia-Lantânia para fins de revestimento cerâmico com boas propriedades mecânicas e quimicamente inertes ao ambiente agressivo de petróleo cru, onde a adição de Lantânia busca a estabilização da Zircônia, mesmo à temperatura ambiente.

Para a caracterização dos compósitos produzidos, foram utilizadas técnicas para a geração de informações sobre a estrutura, química e propriedades da cerâmica.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A atual configuração energética brasileira e mundial, ainda é fortemente dependente de fontes provenientes do petróleo. No entanto, devido à sua composição e condições de produção, equipamentos de armazenamento e transporte de petróleo cru são vitimados por agressões corrosivas, tendo consequências diretas e indiretas na danificação destes equipamentos podendo levar à sua paralisação, falhas e até acidentes catastróficos.

O setor cerâmico, bastante amplo e heterogêneo, vem passando ultimamente por significativos progressos. E que, devido às boas características mecânicas e elevada estabilidade química, as cerâmicas avançadas passaram a ser alvo de pesquisas voltadas para o uso como revestimento para proteção contra a corrosão de matrizes metálicas.

Este trabalho busca contribuir com as pesquisas realizadas para este segmento, desenvolvendo e estudando um compósito cerâmico próprio para esta finalidade.

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo Geral

Desenvolver compósitos cerâmicos do tipo Alumina-Zircônia reforçados com óxidos de elementos de terras raras (Lantânia) que apresentem boas propriedades mecânicas, estabilidade química e resistência a ambiente de petróleo cru para uso como revestimento de matrizes metálicas de armazenamento deste fluido.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Produzir cerâmicas formadas com os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  a partir de processo termomecânico;
- Avaliar o efeito das temperaturas  $1350^\circ\text{C}$ ,  $1500^\circ\text{C}$  e  $1650^\circ\text{C}$  na formação de compósitos cerâmicos e nas suas propriedades;
- Caracterizar a estrutura e transformação de fase dos compósitos cerâmicos do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  por meio das técnicas de difração de raios-X;
- Estudar o comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ;
- Estudar a estabilidade dos compósitos cerâmicos em ambiente de petróleo cru com origem de poços de mar e de terra do estado de Sergipe.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. MATERIAIS CERÂMICOS – ASPECTOS GERAIS

Cerâmicas são, por definição, materiais inorgânicos, não metálicos e predominantemente policristalinos que podem ser moldados à temperatura ambiente a partir de uma variedade de matérias-primas. Suas propriedades finais são obtidas a partir de sinterização a altas temperaturas. São materiais insolúveis em água e em muitos ácidos e contém pelo menos 30% de compostos cristalinos (HEIMANN, 2010).

De modo geral, as cerâmicas podem ser classificadas como cerâmicas tradicionais ou avançadas.

Vidros, produtos estruturais a base de argila, louças brancas e os refratários enquadram-se no grupo das cerâmicas tradicionais (CALLISTER, 2002). Cerâmicas tradicionais estão baseadas, em grande parte, em matérias-primas naturais, como: micas; quartzos e feldspatos; grupos de silicatos, gipsitas, magnesitas e calcitas; e minerais não silicatos (HEIMANN, 2010).

Cerâmicas avançadas têm aplicações que vão desde o uso como revestimentos para fins de barreiras térmicas para lâminas de turbina a gás e sensores e atuadores a biocerâmicas para reconstrução óssea e implantes, entre outros. E são constituídas de materiais quimicamente sintéticos de elevada pureza (HEIMANN, 2010). Cerâmicas avançadas são comumente formadas a partir de estruturas óxidas - óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), óxido de titânio ( $TiO_2$ ); perovskitas e ferríticas.

As cerâmicas são preparadas a partir de pós e fabricadas pela aplicação de calor, exibindo características como dureza, resistência, baixa condutividade elétrica, fragilidade, estabilidade química e resistência à corrosão.

Nas cerâmicas cristalinas, que possuem um conjunto de átomos distribuídos periodicamente e regularmente no espaço, a deformação plástica ocorre de maneira similar aos metais - através do movimento das discordâncias. No entanto, por existirem poucos sistemas de escorregamento, este movimento é

dificultado, gerando materiais de elevada dureza e comportamento frágil (CALLISTER, 2002).

Entretanto, cerâmicas (cristalinas e não cristalinas) fraturam antes de apresentar deformação plástica considerável, onde o material falhará de maneira frágil, com pouca absorção de energia. A fratura se dá através da seção reta do material, em direção perpendicular à carga aplicada e é impulsionada pela formação e propagação de trincas - através dos grãos e ao longo de planos cristalográficos. Em virtude disso, algumas aplicações são limitadas quanto ao uso dos materiais cerâmicos. Sendo esta a sua principal desvantagem, frente aos metais (CALLISTER, 2002).

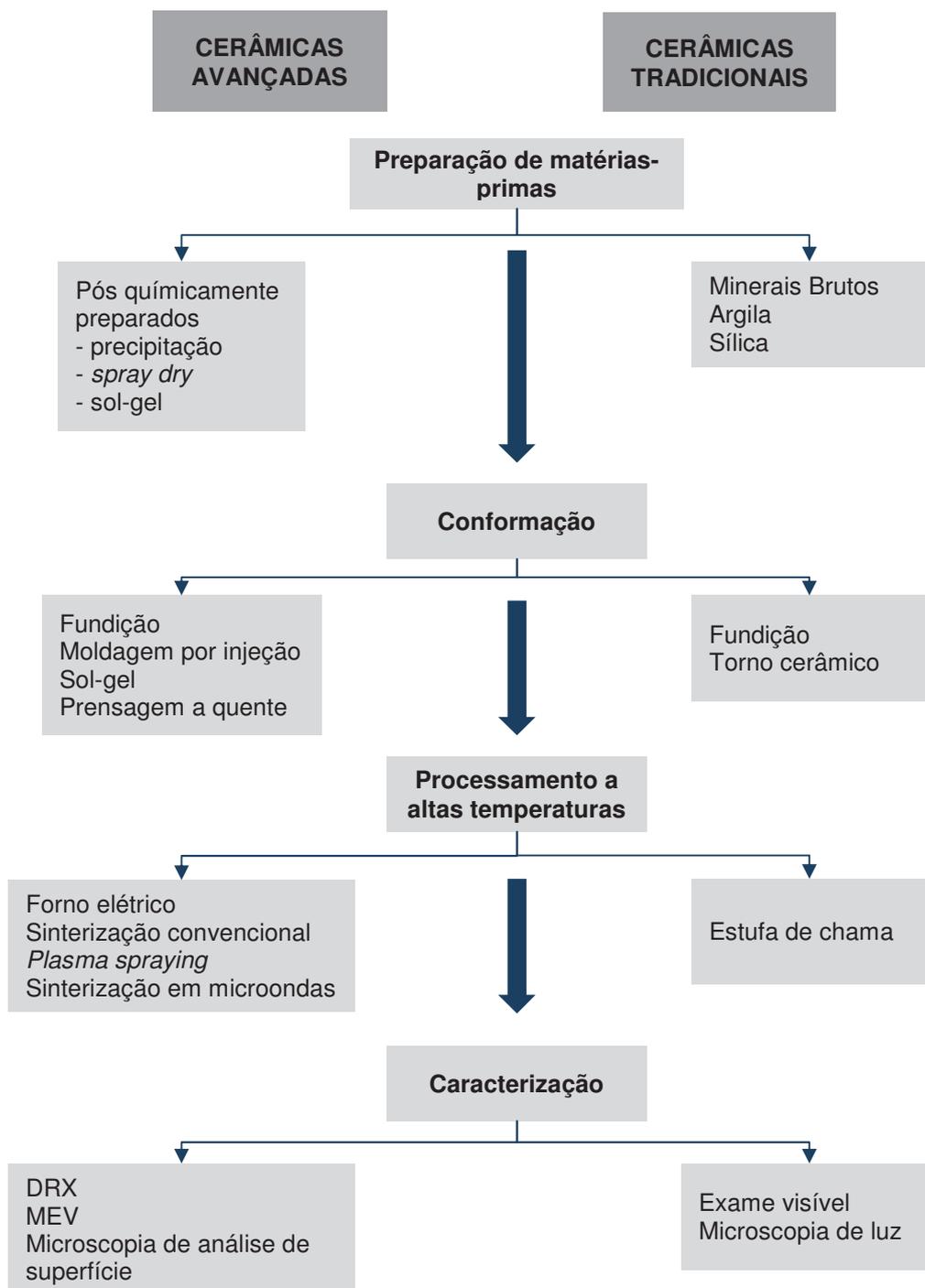
A presença de pequenos defeitos como trincas, poros internos e contornos de grão, pode atuar como intensificadores de tensão fazendo com que sua resistência à fratura seja substancialmente menor do que a prevista na teoria das forças de ligações atômicas. A porosidade excessiva é também prejudicial à sua resistência à fratura, pois, além de serem concentradores de tensão, reduzem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada (CALLISTER, 2002).

## 2.2. CERÂMICAS AVANÇADAS

Cerâmicas avançadas têm sido desenvolvidas apenas nos últimos 100 anos (diferentemente das cerâmicas tradicionais que tem milhares de anos de aplicações) e exibem elevadas propriedades mecânicas, de resistência à corrosão/oxidação, elétricas, óticas e/ou magnéticas (CARTER e NORTON, 2007).

O fluxograma mostrado na Figura 2.1 traz uma comparação entre as cerâmicas tradicionais e as avançadas, em termos das matérias-primas utilizadas, processamento e métodos de caracterização.

Figura 2.1 - Comparação entre os diferentes aspectos das cerâmicas avançadas e tradicionais.



(Adaptado de CARTER e NORTON, 2007)

Atualmente mais da metade das suas aplicações encontra-se no setor elétrico - na forma de capacitores, substratos e porcelanas elétricas, mas setores como o de biomateriais e cerâmicas estruturais têm incrementado o uso dessas cerâmicas. Compostos como nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carbeto de silício ( $\text{SiC}$ ), Zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), carbeto de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), e Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) compõem as

cerâmicas estruturais, sendo Alumina e Zircônia também bastante utilizadas como biocerâmicas (CARTER e NORTON, 2007).

Cerâmicas avançadas devem apresentar uma série de propriedades específicas, muitas delas relacionadas à sua composição química e microestrutura controlada. Tamanho de partícula, distribuição, forma, estado de aglomeração dos pós constituintes, composição química e de fase também são fatores determinantes (RAHAMAN, 2005). Algumas das características desejáveis dos pós para cerâmicas avançadas estão mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Características desejáveis dos pós para cerâmicas avançadas.

<b>CARACTERÍSTICA DO PÒ</b>	<b>PROPRIEDADE DESEJADA</b>
Tamanho de partícula	Fina (< 1µm)
Distribuição do tamanho de partícula	Monodispersa
Forma de partícula	Esférica ou equiaxial
Estado de aglomeração	Sem aglomeração ou aglomeração suave
Composição química	Elevada pureza
Composição de fase	Fase única

(Adaptado de RAHAMAN, 2005)

A presença de impurezas pode reger ou limitar as propriedades das cerâmicas produzidas. Por exemplo, a Alumina de alta pureza (> 99,99%) apresenta uma menor tendência ao crescimento anormal de grão, tomando-se cuidado para evitar a absorção de impurezas durante a queima (NAITO et al., 2003).

Fases podem afetar significativamente matérias-primas com uma mesma composição química. Exemplos importantes são notados nas fases da Titânia – anatásio e rutilo; Alumina – alfa e gama; e na Zircônia – monoclinica, tetragonal e cúbica (NAITO et al., 2003).

O tamanho de partículas afeta diretamente a taxa e a temperatura de sinterização, já uma adequada distribuição de tamanho é importante para uma alta densidade de empacotamento (NAITO et al., 2003).

### 2.3. ÓXIDOS CERÂMICOS

Óxidos são matérias-primas frequentemente utilizadas para a fabricação de componentes cerâmicos e que, em grande parte, são produzidos por processos químicos a fim de conferir-lhes elevada pureza (CARTER e NORTON, 2007). Eles são os compostos cerâmicos dominantes, principalmente por seu caráter refratário e estabilidade química a altas temperaturas na presença de atmosfera contendo oxigênio (WHITE, 2003).

O íon  $O^{2-}$  tem a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6$  (uma configuração cheia). Assim, a transferência de elétrons na maioria dos óxidos cerâmicos é completa, tornando suas ligações extremamente fortes (WHITE, 2003).

A Tabela 2.2 traz as propriedades de alguns dos principais óxidos (com aplicação em diversos campos). Entre eles estão os óxidos de alumínio, óxido de ítrio e óxido de zircônio, todos estes óxidos de elevado ponto de fusão (HEINRICH e GOMES, 2016).

Tabela 2.2 - Propriedades de óxidos de alto ponto de fusão.

ÓXIDO	DENSIDADE	PONTO DE FUSÃO	COEF. DE EXPANSÃO	COND. TÉRMICA	MÓDULO DE YOUNG		RESISTÊNCIA ELÉTRICA ESPECÍFICA	
			$\alpha_{20/1000}$	100 °C	1000 °C	25 °C	225 °C	1000 °C
	[g/cm <sup>3</sup> ]	[°C]	10 <sup>-6</sup> /K	W/(m·K)	GN/m <sup>2</sup>		Ω·cm	
BeO	3,01	2570	8,9	210	20	390	10 <sup>14</sup>	10 <sup>8</sup>
MgO	3,57	2840	14,0	35	7	310	10 <sup>14</sup>	10 <sup>7</sup>
CaO	3,32	2580	13,0	14	7	-	10 <sup>14</sup>	10 <sup>6</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,99	2050	8,3	25	6	410	10 <sup>14</sup>	10 <sup>8</sup>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,50	2450	8,0	14	3	180	-	-
ZrO <sub>2</sub>	5,56	2680	10,0 <sup>a</sup>	2	2	240	10 <sup>11a</sup>	10 <sup>a</sup>
HfO <sub>2</sub>	9,68	2900	10,0 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-
ThO <sub>2</sub>	10,05	3220	9,0	10	3	240	10 <sup>14</sup>	10 <sup>5</sup>

\*estabilizado, apenas para suporte

(Adaptado de HEINRICH e GOMES, 2016)

Quanto ao tipo, eles podem ser classificados como óxidos binários (ZnO e MgO), e também nas formas conhecidas como Alumina cerâmica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zircônia cerâmica (ZrO<sub>2</sub>), Perovskitas (compostos cuja estrutura pode ser

escrita da forma  $A^{XII}B^{VI}O_3$ ), Silicatos (estruturas contendo  $SiO_2$ ), Espinélio ( $Al_2MgO_4$ ) e suas estruturas relacionadas.

### 2.3.1. Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio, conhecido como Alumina, é um material cerâmico de grande aplicação tecnológica e boas características, como: elevado módulo de elasticidade, resistência ao desgaste e ao ataque químico, estabilidade química e a elevadas temperaturas e baixa condutividade elétrica (SILVA et al., 2013).

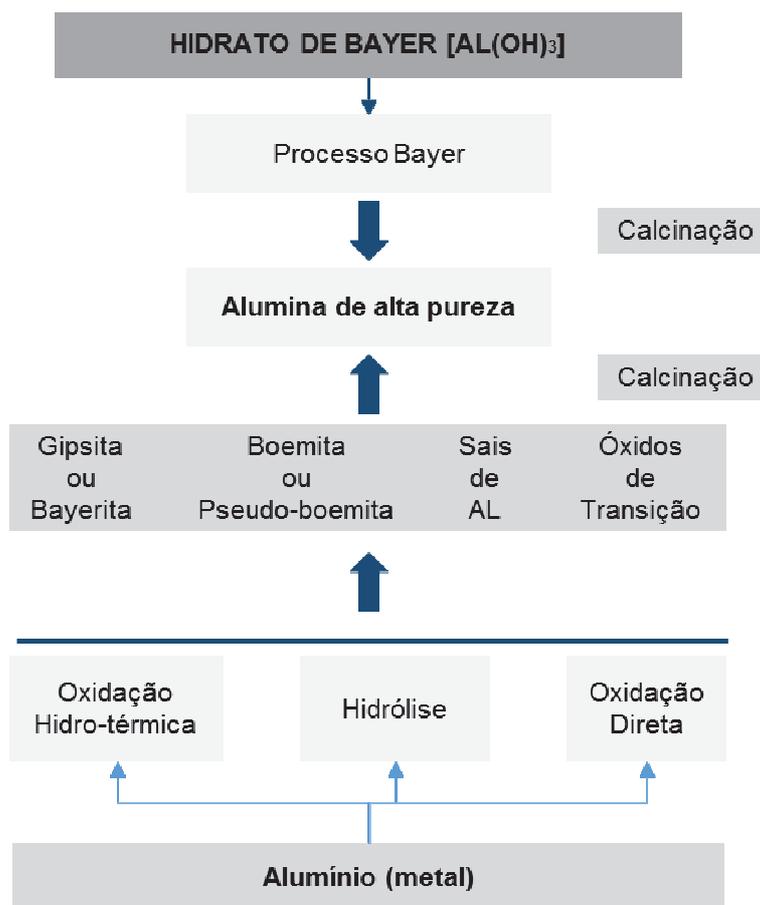
A forma cristalina mais conhecida da Alumina é a  $\alpha$ -Alumina, ou corundum, mas também existem outras fases do  $Al_2O_3$ , como,  $\kappa$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ , entre outras aluminas de transição menos conhecidas e investigadas como, por exemplo,  $\eta$  e  $\chi$  (ROCHA, 2011).

As excelentes propriedades físicas e químicas do  $Al_2O_3$  garantem a ele uma grande variedade de aplicações. Essas propriedades dependem fortemente do seu tamanho de partículas e das condições de processamento (WHITE, 2003).

A Alumina é produzida a partir do minério Bauxita - mistura de  $Al_2O_3$ -hidratada e óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), Sílica ( $SiO_2$ ) e Titânia ( $TiO_2$ ) - utilizando o processo Bayer. A impureza dominante é o NaO, em até 0,5%. Seu tamanho de grão pode ser ajustado entre 0,1-25  $\mu m$  e um cuidadoso controle nos processos de precipitação, calcinação e moagem da  $Al_2O_3$  podem gerar Aluminas de até 99,99% de pureza (CARTER e NORTON, 2007).

As rotas de produção da Alumina de alta pureza (Processo Bayer e produção a partir do alumínio metal) estão mostradas na sequência mostrada na Figura 2.2.

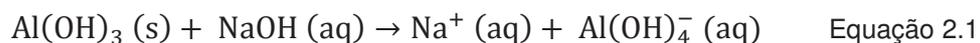
Figura 2.2 - Rotas de produção da Alumina de alta pureza.



(Adaptado de CARTER e NORTON, 2007)

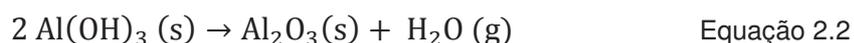
A etapas de produção da Alumina pelo processo Bayer são (CARTER e NORTON, 2007):

- Beneficiamento físico: a bauxita é moída de forma grosseira, tamanho de partícula < 1 mm, aumentando sua área superficial total e reduzindo o tempo necessário na reação seguinte;
- Digestão: a bauxita moída é tratada com solução de hidróxido de sódio, a 150-160 °C. A maior parte da alumina hidratada entra em contato com aluminato de sódio, Equação 2.1;



- Filtragem: as impurezas sólidas ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) são removidas por filtragem;

- Precipitação: após o resfriamento, a solução de aluminato de sódio é tratada com gibsita e à temperatura mais baixa o hidróxido de alumínio reformula como a fase estável;
- Lavagem: O precipitado é filtrado e lavado para reduzir o teor de sódio;
- Calcinação: o pó é calcinado, entre 1100-1200°C, e convertido em óxido, Equação 2.2;



- Moagem: o pó é moído até conferir a distribuição e o tamanho de grão desejados. Neste estágio os grãos de Alumina possuem fina granulação, 5–10  $\mu\text{m}$  e pureza de 99,5%. As condições de calcinação/ moagem podem dar aluminas de até 99,99% de pureza.

As Aluminas de alta pureza,  $\geq 99,99\%$  apresentam tamanho de grão em submícrons e distribuição uniforme e possuem aplicações como cerâmicas de elevada resistência (rolamentos, ferramentas de corte), materiais óticos, materiais eletrônicos (peças cerâmicas em semicondutores) (NAITO et al., 2003). Algumas propriedades mecânicas da  $\alpha$ -Alumina estão mostradas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas de produto acabado a base de  $\alpha$ -Alumina.

PROPRIEDADE	VALOR [UNIDADE]	
Densidade	3,98	g/cm <sup>3</sup>
Resistência à Flexão	420	MPa
Módulo de Young	380	GPa
Resistência à compressão	3	GPa
Calor específico	770	J/kg·K
Condutividade térmica	33	W/m·K
Dureza Vickers	17	GPa

(Adaptado de SANTANA, 2015)

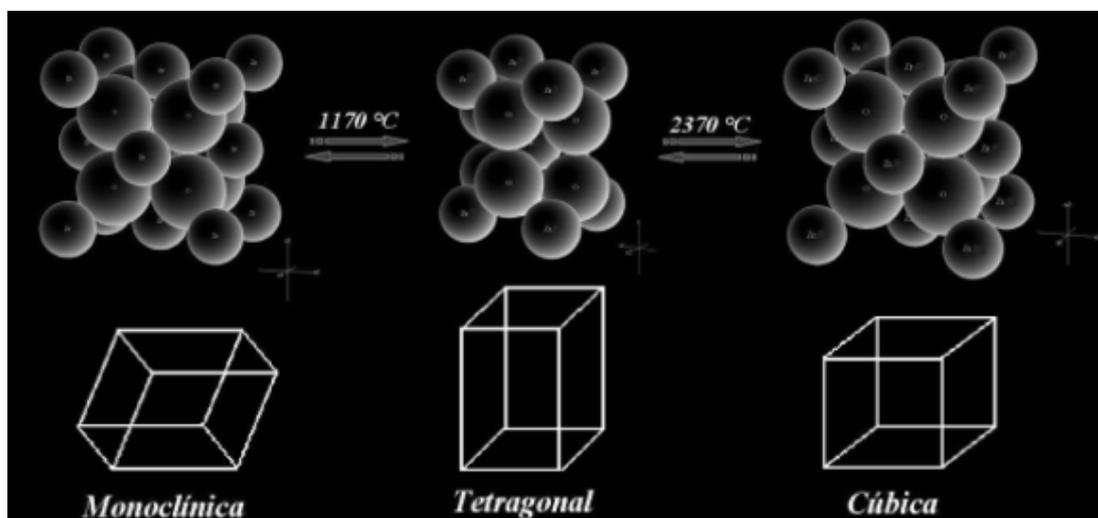
A Alumina pura sinterizada possui alguns inconvenientes, como o excessivo número de poros intragranulares e um crescimento anormal de grão, o que pode levar a um declínio de suas propriedades mecânicas (SANTANA, 2015). Algumas dessas limitações podem ser melhoradas com a inclusão de Zircônia em sua matriz (CHEVALIER, 2006).

### 2.3.2. Óxido de Zircônio

Também denominado por Zircônia, o óxido de zircônio é um material que tem atraído muitas atenções devido as suas boas propriedades: elevada dureza, estabilidade química, resistência à abrasão e condutividade iônica. Suas aplicações vão desde o uso como catalisadores a revestimentos para uso como barreira térmica (FRANÇA et al., 1999) (SILVA et al., 2013).

O  $ZrO_2$  apresenta três formas polimórficas, dependendo da temperatura: monoclinica, tetragonal e cúbica. Inicialmente tem-se a fase de estrutura cristalina monoclinica, estável à pressão atmosférica e entre a temperatura ambiente e  $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente; com o aquecimento, a partir dessa temperatura, há a primeira transformação de fase, onde a Zircônia passa a se apresentar como uma fase de estrutura cristalina tetragonal, estável até temperaturas em torno de  $2370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; a temperaturas superiores a esta, a Zircônia sofre uma nova transformação de fase e assume a estrutura cúbica até o seu ponto de fusão (SANTOS, 2012). A Figura 2.3 traz uma exemplificação dessas transformações de fase.

Figura 2.3 - Transformações de fase do  $ZrO_2$ . (SANTOS, 2012)



Fonte: SANTOS, 2012.

A transformação de fase é acompanhada de uma mudança de volume. A transformação da fase tetragonal para cúbica gera um aumento de  $\sim 2,5\%$  em seu volume, enquanto a transformação da fase tetragonal para a monoclinica,

numa etapa de resfriamento, gera um aumento de volume de ~4,5% (SANTOS, 2012).

À temperatura ambiente, a estrutura cristalina estável da Zircônia é a monoclinica, no entanto esta fase é muito frágil, dificultando sua aplicação em componentes estruturais. Estudos anteriores mostram que a adição de aditivos formando uma solução intersticial permite a retenção das fases tetragonal e/ou cúbica mesmo a temperaturas mais baixas, conferindo à cerâmica maiores valores de resistência mecânica e tenacidade à fratura. Assim, a Zircônia pode ser estabilizada com a adição de alguns óxidos, como MgO, CaO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pois eles são capazes de formar solução sólida com a ZrO<sub>2</sub> (SANTANA, 2015) (SOMAVILLA, 2013).

Algumas das propriedades físicas da Zircônia (M – monoclinica, T – tetragonal, PSZ – parcialmente estabilizada) são mostradas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Propriedades da Zircônia.

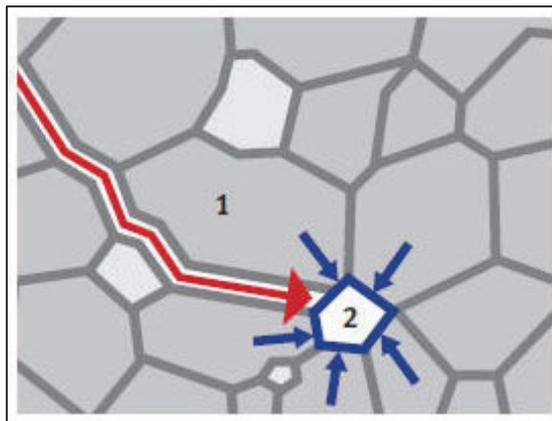
PROPRIEDADE	VALOR [UNIDADE]	
Densidade ( $\rho$ )	5,86 <sup>(T)</sup>	g/cm <sup>3</sup>
Tenacidade a fratura ( $K_{1C}$ )	7 – 14 <sup>(PSZ)</sup>	MPa·m <sup>1/2</sup>
Módulo de Young (E)	150 – 220 <sup>(PSZ)</sup>	GPa
Dureza Vickers, 500g (Hv)	6,6 – 7,3 <sup>(M)</sup>	GPa
Condutividade térmica (k)	1,9 – 3,4 <sup>(PSZ)</sup>	W/m·K
Parâmetro de rede, a	5,156 <sup>(M)</sup> / 3,64 <sup>(T)</sup>	Å
Parâmetro de rede, b	5,191 <sup>(M)</sup>	Å
Parâmetro de rede, c	5,304 <sup>(M)</sup> / 5,27 <sup>(T)</sup>	Å
Ângulo $\beta$	98,9 <sup>(M)</sup>	°

(M) Monoclinica; (T) tetragonal; (PSZ) Zircônia parcialmente estabilizada.

(Adaptado de SOMAVILLA, 2013)

A Zircônia pode ainda ser utilizada como reforço, como no caso das cerâmicas de matriz Alumina, onde a metaestabilidade da fase tetragonal está ligada ao tamanho de partícula, morfologia e localização intra ou intergranular (SANTOS, 2012). A Figura 2.4 mostra uma pequena partícula de zircônia tetragonal estabilizada com Ítria em uma matriz de Alumina estável. A presença dessas partículas inibe o início ou a propagação de trincas.

Figura 2.4 - Pequenas partículas de Zircônia dispersas em matriz Alumina. (1) grão de Alumina, (2) grão de Zircônia.



Fonte: KUNTZ, 2006.

### 2.3.3. Elementos de terras raras

Os elementos de terras raras são um grupo de 17 elementos da tabela periódica: o Ítrio (Y), o escândio (Sc) e a série dos lantanídeos (entre eles o lantânio (La), cério (Ce), hólmio (Ho), európio (Eu), gadolínio (Gd)). Os terras raras aparecem como compostos de cátions trivalentes em carbonatos, óxidos, fosfatos e silicatos (GAMBOGI, 2016).

Os elementos de terras raras são obtidos, principalmente, dos minerais dos grupos da bastnaesita  $(Ce, La)CO_3F$ , monazita  $(Ce, La)PO_4$ , argilas iônicas portadoras de terras raras e xenotímio  $(YPO_4)$  (ANDRADE, 2015).

O consumo global de terras raras está em ascensão. Dados da Roskill Information Services Ltd. afirmam que no ano de 2014 foram consumidas 119000 toneladas de terras raras. A Tabela 2.5 mostra uma divisão de consumo por área, dos quais 26% representam o consumo nas demais áreas (incluindo cerâmicas, vidros, pigmentos e usos diversos). Compostos de ítrio, por exemplo, tem uma vasta aplicação em cerâmicas e aplicações metalúrgicas.

Tabela 2.5 - Consumo de terras raras por área no ano de 2014

CONSUMO DE TERRAS RARAS NO ANO DE 2014	
ÁREA	PARTICIPAÇÃO (%)
Catalisadores	23
Produtos magnéticos	22
Metalurgia	16
Polimento	13
Outros usos	26

Fonte: GAMBOGI, 2016.

No topo da produção e de reservas de terras raras está a China. Quanto ao número de reservas, o Brasil assume a segunda colocação. Dados referentes às reservas e produção dos cinco maiores países detentores de reservas de terras raras estão dispostos na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Reserva e produção mundial de terras raras

DISCRIMINAÇÃO	RESERVAS (10 <sup>3</sup> T)		PRODUÇÃO (T)	
	2014 <sup>(P)</sup>	2013 <sup>(R)</sup>	2014 <sup>(P)</sup>	(%)
Brasil	22.000 <sup>(1)</sup>	600	0 <sup>(2)</sup>	0
China	55.000	95.000	95.000	95.000
Estados Unidos da América	1.800	5.500	7.000	7.000
Austrália	3.200	2.000	2.500	2.500
Índia	3.100	2.900	3.000	3.000

(1) Reserva lavrável em OTR; (2) refere-se à produção de monazita, a partir do estoque da INB no município de São Francisco do Itabapoana – RJ; (r) revisado; (p) dado preliminar.

(Adaptado de ANDRADE, 2015)

#### 2.3.4. Óxido de Lantânio

O óxido de lantânio, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também chamado de Lantânia, é um dos óxidos de terras raras mais conhecidos, tem característica substancialmente inorgânico, estrutura hexagonal, alto ponto de fusão (2315 °C) e baixa solubilidade em água.

Com o aquecimento, o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passa por mudanças na sua estrutura cristalina. A primeira delas ocorre a 310°C quando sua estrutura cristalina muda de

hexagonal para cúbica de face centrada, e a segunda a 865°C passando para cúbica de corpo centrado (ARAÚJO, 2015).

Suas aplicações são variadas: materiais eletrônicos – telefones celulares, discos rígidos de computador, monitores e televisões; lasers; vidros óticos (este óxido confere aumento da densidade, índice de refração, e dureza) e fibra ótica (LANTHANUM, 2016).

Elementos de terra rara, por exemplo, o cério e o lantânio, podem ser utilizados não somente como estabilizador do óxido de zircônio tetragonal, mas também como auxiliar da  $Al_2O_3$ , SiC,  $Si_3N_4$ , entre outras, o que confere a estas cerâmicas melhores propriedades físicas e mecânicas (SOUSA, 2013).

#### 2.4. COMPÓSITOS CERÂMICOS

Compósitos são materiais formados a partir da combinação de mais de um material ou fase. Esta combinação busca atingir as melhores características de cada um de seus componentes.

Compósitos são constituídos por uma fase dispersa envolta por uma fase contínua, a matriz. Suas propriedades são dependentes das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da distribuição da fase dispersa (CALLISTER, 2002). O reforço é o elemento responsável pela estrutura interna do compósito, sendo mais resistente. Enquanto a matriz dá forma estável e acrescenta a necessária tenacidade ao compósito, determina a temperatura máxima de serviço do compósito, controla a sua resistência ao meio ambiente, além de permitir uma superfície com bom acabamento (RIBEIRO, 2016).

Alguns compósitos têm materiais cerâmicos como sua fase matriz, os chamados CMCs. CMCs visam à união das boas características dos materiais cerâmicos, como boa resistência a oxidação e degradação a elevadas temperaturas, ao melhoramento de suas limitações, a baixa tenacidade à fratura, por exemplo. O que permite a variedade de aplicações desses materiais (CALLISTER, 2002). Um exemplo clássico de compósito de matriz cerâmica é o concreto onde, além da matriz (cimento), a fase dispersa (agregados) são materiais cerâmicos (CARTER e NORTON, 2007).

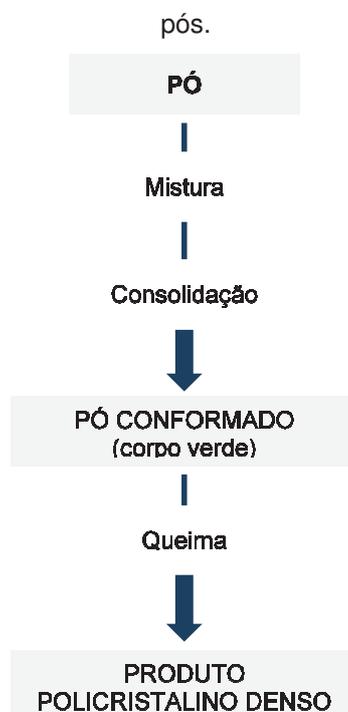
Os valores de tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos são valores entre 1 – 5 MPa m<sup>1/2</sup>, enquanto CMCs melhorados com finos particulados, podem ter esses melhorados para algo entre 6 – 20 MPa m<sup>1/2</sup>. Essas melhorias podem ser explicadas a partir do fenômeno da transformação de fases que inibe a propagação das trincas (CALLISTER, 2002).

## 2.5. PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

A produção de cerâmicas avançadas exige cuidadoso controle em cada uma de suas etapas de fabricação, pois suas propriedades finais são dependentes, além da natureza química e das propriedades físicas das matérias-primas, do processo produtivo.

A rota de fabricação a partir da queima de pós compactados é largamente utilizada na fabricação de cerâmicas policristalinas. Essa rota, simplificada na Figura 2.5, inicia pela etapa de preparação do pó cerâmico (trituração, mistura e moagem) e as etapas de secagem, conformação (prensagem, extrusão, etc.) e queima do pó (RAHAMAN, 2005).

Figura 2.5 - Fluxo básico da produção de cerâmicas policristalinas pelo método de queima dos pós.



Fonte: RAHAMAN, 2005.

### 2.5.1. Modificação do tamanho de grão

A fim de aumentar sua capacidade de sinterização, inicialmente os pós cerâmicos são moídos até a ordem de micrômetros. Por outro lado, com a moagem surgem forças atrativas nas superfícies das partículas que tendem a formar aglomerações descontroladas e dificultar a processabilidade (RAHAMAN, 2005). Assim, a granulometria desses materiais deve ser conhecida e controlada.

A sinterabilidade, densificação que ocorre com o aquecimento a temperaturas abaixo da fusão, é um requisito fundamental de qualquer pó. O tamanho de partícula (distância entre elas numa dispersão), a área de superfície específica, o tamanho cristalino e a densidade dos pós, são fatores de influência na sinterabilidade. Pós finos, em geral, são sinterizados a temperaturas mais baixas e resultarão numa microestrutura mais fina (PAPINI, 2003). Por fim, a resistência de sólidos frágeis à propagação de trincas pode ser fortemente influenciada pela microestrutura (GARCÍA e HOTZA, 2012).

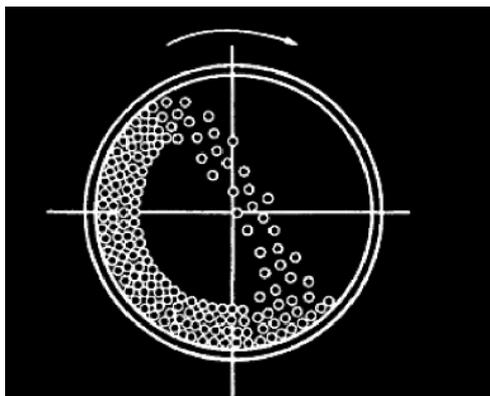
Além do diâmetro médio, a distribuição granulométrica do pó é uma informação importante, pois para diferentes distribuições de tamanho de partícula, diferente será o seu comportamento durante o processamento e suas propriedades finais (HAUSNER, 1981). A distribuição influencia a estabilidade dos pós, pós bem dispersos são mais estáveis, o que melhora a reprodutibilidade de sua análise (PAPINI, 2003).

Existe uma variedade de métodos para síntese de pós cerâmicos, divididos entre métodos mecânicos e químicos. Métodos mecânicos, envolvendo moagem a altas velocidades, vem sendo bastante empregados em cerâmicas avançadas (RAHAMAN, 2005).

Partículas sólidas podem ser quebradas em partículas menores por meio de moagem. Dentre as máquinas disponíveis para esta operação, está o moinho de bolas. Moinhos de bolas consistem em um cilindro horizontal (jarro) e bolas (feitas de material resistentes como aço, ou Alumina). Neste processo o jarro realiza um movimento rotatório constante, fazendo com que as bolas se choquem umas contra as outras, contra as paredes do jarro e às partículas do

material, provocando a redução do tamanho das partículas. Para os moinhos de bolas, este processo se dá devido à compressão, ao impacto e a fricção das partículas entre o movimento do moinho e as partículas. E são capazes de obter elevadas frações de partículas finas (RAHAMAN, 2005). A Figura 2.6 mostra um esquema de um moinho de bolas em girando em torno do seu eixo.

Figura 2.6 - Esquema de um moinho de bolas em movimento.



Fonte: RAHAMAN, 2005.

A moagem de alta energia se distingue dos outros processos de moagem pela alta taxa de transferência de energia envolvida, gerada pela elevada velocidade de giro e frequência de impacto com forças compressivas e cisalhamento, levando a redução do tamanho de partícula. O aumento do tempo de processamento e da relação de peso entre bolas e mistura, também são responsáveis por aumentar a energia envolvida na moagem (GUIMARÃES, 2006).

O tempo de moagem depende do tipo de moinho utilizado e da relação entre o número de bolas e a quantidade de material. No entanto, maiores tempos de moagem levam a uma maior contaminação do material com o meio de moagem, o jarro e as bolas. E a quantidade de bolas presentes no jarro também deve ser predefinida, de modo que seja obedecida a relação expressa na Equação 2.3 (RÊGO, 2012).

$$P = V \times d_b \times p \times 0,6 \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde,

P: a quantidade de bolas [kg];

V: volume da câmara de moagem (L);

$d_b$ : peso específico das bolas (kg/L);

p: a taxa de ocupação aparente das bolas (0,5 - 0,55 da capacidade total da câmara).

### 2.5.2. Prensagem

Após a síntese dos materiais, a cerâmica toma a forma de um compactado verde com tamanho e forma pré-definidos a partir de um dos principais processos: compactação, fundição, extrusão ou injeção.

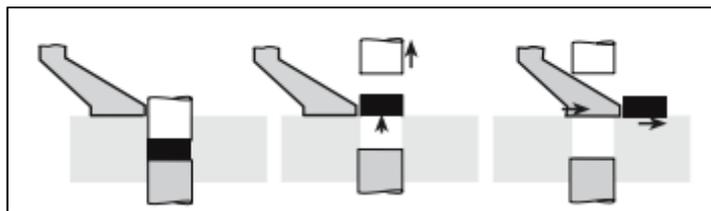
O processo de fundição utiliza um molde contendo a cerâmica como suspensão e é realizado à temperatura ambiente. A pasta é vazada dentro de um molde poroso que remove o líquido e deixa o particulado compactado no molde. Esse método se destaca na produção de cerâmicas sanitárias (CARTER e NORTON, 2007).

As técnicas de moldagem, que incluem extrusão e injeção, consistem em misturar o pó cerâmico em uma grande fração de volume de líquido produzindo uma massa que é deformada plasticamente sob pressão (CARTER e NORTON, 2007). Estes métodos são capazes de formar peças com formas variadas.

A compactação de pós é simplesmente a pressão de um pó em fluxo livre, onde o pó pode ser prensado a seco ou com a adição de um ligante. A pressão pode ser aplicada em único eixo (uniaxial) ou isostaticamente. A escolha do método de prensagem depende da forma final do produto (CARTER e NORTON, 2007). De modo geral, o processo de prensagem tem três etapas distintas: preenchimento da cavidade do molde, compactação e extração da peça, Figura 2.7.

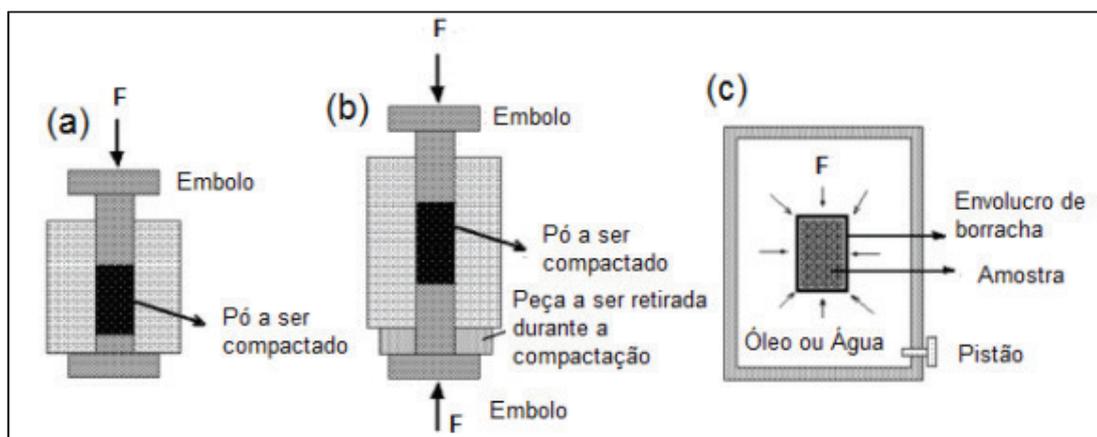
A Figura 2.8 esquematiza as principais técnicas e etapas de prensagem.

Figura 2.7 - Etapas de prensagem uniaxial simples: preenchimento, compactação e extração.



Fonte: CARTER e NORTON, 2007.

Figura 2.8 - Esquematisação das principais técnicas de prensagem: (a) uniaxial de ação simples, (b) uniaxial de dupla ação e (c) isostática a frio.



Fonte: RÊGO, 2012.

A prensagem uniaxial, a mais empregada no processamento de cerâmicas, é geralmente utilizada na formação de formas simples. Contém molde com os seguintes elementos básicos punção superior, punção inferior e a matriz. Na prensagem uniaxial de ação simples, o punção superior é introduzido na cavidade que contém o pó, enquanto a matriz e punção inferior permanecem imóveis (BRISTOT et al., 2014). Também pode ser de dupla ação, onde tem-se a aplicação de forças em dois sentidos, comumente utilizada para peças de elevada espessura (RÊGO, 2012).

A prensagem isostática consiste numa matriz elastomérica flexível que é preenchida pelo pó cerâmico e posteriormente selada; sua superfície externa é comprimida pela ação de um fluido pressurizado gerando o compactado verde (BRISTOT et al., 2012). A pressão aplicada é transmitida ao molde flexível pelo líquido, de acordo com a lei de Pascal, sendo o pó prensado uniformemente em todas as direções, conservando a forma do molde. Este processo é o utilizado na fabricação de velas automotivas e permite a fabricação de peças

simples e simétricas, ou com detalhes complexos e uma alta razão comprimento - diâmetro (CAMARGO, 1993).

Neste tipo de prensagem, as pressões utilizadas podem ser de até 300 MPa, dependendo do material e do tipo de prensa, a fim de maximizar a densidade do compactado (CARTER e NORTON, 2007).

### 2.5.3. Sinterização

Sinterização é a etapa de fabricação de cerâmicos e de outros materiais, onde ocorre a densificação de compactados, com a transformação de um pó em um corpo sólido, através do transporte de matéria. É um processo termicamente ativado que visa desenvolver as propriedades desejadas nos materiais. A temperatura de sinterização é, aproximadamente,  $2/3$  da temperatura de fusão do material. Entretanto, a ideia de sinterização é unir as partículas sem fundi-las. Podendo-se, no entanto, usar um aditivo que funde (CARTER e NORTON, 2007).

Durante o processo de sinterização convencional de um pó compactado, ocorrem os fenômenos de densificação e de crescimento de grão através de mecanismos de difusão atômica. Mesmo existindo formas emergentes na produção de cerâmicas, como as técnicas de sinterização por prensagem a quente, a sinterização por plasma (*spark plasma sintering*) ou a sinterização por corrente pulsada, a sinterização convencional ainda é a técnica mais atrativa, devido ao seu baixo custo e simplicidade, se comparada às demais (LAKSHMANAN, 2012).

Considerando a lógica geral do processo de sinterização, pode-se afirmar que (CARTER e NORTON, 2007):

- Quando as partículas de pó cristalino se juntam, a junção é um contorno de grão;
- O corpo sólido formado terá densidade menor que 100%, ainda com presença de poros;
- Embora a sinterização envolva grãos de pós sólidos, se houver um componente de baixa temperatura de fusão, pode-se formar um líquido

(sinterização em fase líquida), onde este líquido é considerado uma fase transitória;

- Após e durante a sinterização, alguns grãos vão crescer e consumir outros (CARTER e NORTON, 2007).

A força motriz para a sinterização é a diminuição da energia de superfície do sistema devido à redução da porosidade. Esta diminuição de energia de superfície ocorre porque a interface material/poro é substituída por uma interface material/material (ROCHA, 2011). Como a superfície do sistema é uma região de concentração de defeitos estruturais, a energia da superfície é bem maior que a energia no interior da estrutura cristalina. Logo, é possível diminuir a energia do sistema, diminuindo a sua área superficial. Na sinterização, o sistema tenta evoluir para o seu estado de menor energia.

São fatores que influenciam a sinterização (ROCHA, 2011):

- A natureza do material de partida;
- A densidade do compactado verde,
- O tamanho e a área superficial das partículas;
- A atmosfera, a temperatura e a taxa de aquecimento.

O processo de sinterização pode ser dividido em dois tipos: sinterização em fase sólida e sinterização em fase líquida. E a cinética destes dois tipos é bastante distinta, quanto à forma com a qual o material é transportado para o fechamento dos poros.

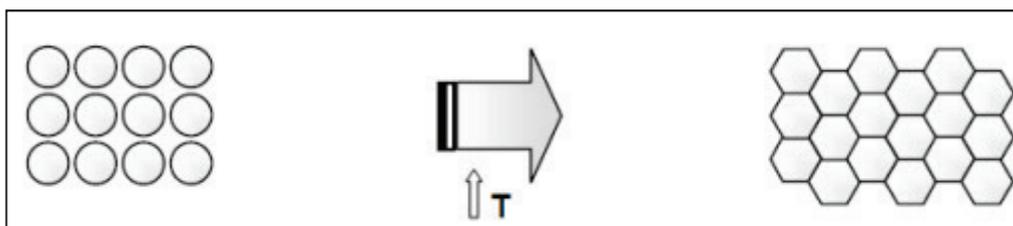
Na sinterização em fase sólida, o transporte ocorre, geralmente, por difusão. Este processo é muito utilizado em sistemas óxidos e requer pós muito finos e altas temperaturas, para promover a difusão atômica (SILVA, 2000).

Este tipo de sinterização é caracterizado pela presença de 3 estágios: inicial, intermediário e final. No estágio inicial ocorre: a formação de interface e crescimento do pescoço, a densidade do corpo aumenta (de 60%, quando ainda compactado verde, para 65%), diminuição da área superficial e ainda não se verifica crescimento dos grãos. Já no estágio intermediário, os grãos começam a crescer, a densificação do corpo passa de 65% para 90% e

ocorrem mudanças estruturais no material. No estágio final, acontece uma mudança acentuada na microestrutura do material, a eliminação dos poros e crescimento dos grãos (ROCHA, 2011).

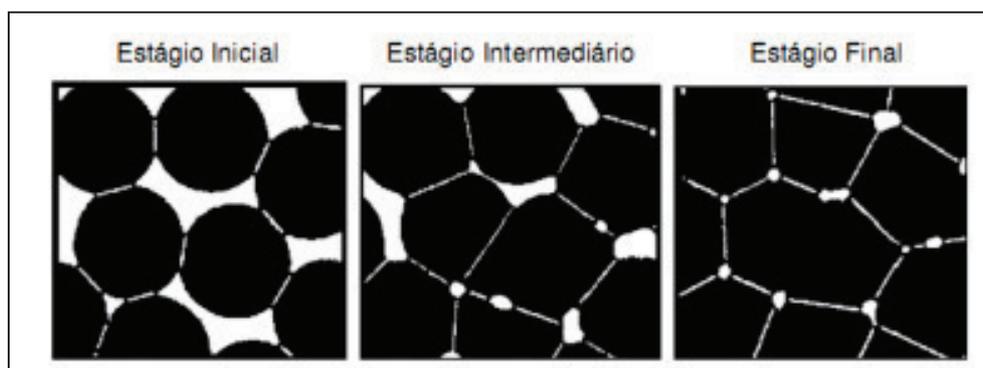
As Figuras 2.9 e 2.10 mostram, respectivamente, um esquema da sinterização no estado sólido e seus estágios.

Figura 2.9 - Sinterização em fase sólida.



Fonte: ROCHA, 2011.

Figura 2.10 - Estágio da sinterização em fase sólida.



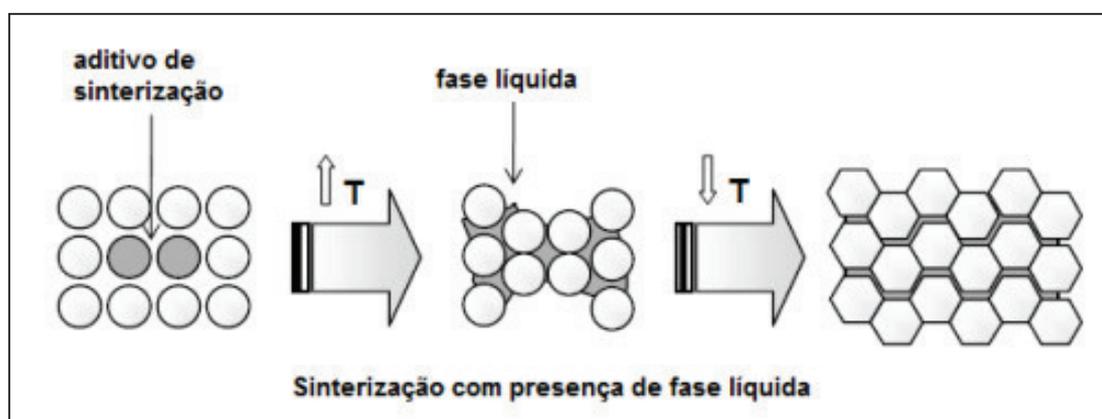
Fonte: RÊGO, 2012.

Nos casos de sinterização em fase líquida, o transporte de material se dá pelo líquido formado na estrutura. Este líquido pode ser formado pela fusão de um dos componentes ou pela reação entre componentes do sistema. A quantidade de aditivos formadores de fase líquida interfere na fração volumétrica de líquido, influenciando também a taxa de sinterização e microestrutura final (ROCHA, 2011).

A sinterização com formação de fase líquida é, geralmente, mais rápida. Nela são verificados três estágios distintos. O primeiro estágio é o de rearranjo de partículas, onde ocorre a formação de fluido viscoso que molha e se espalha pelas partículas, juntando-as por pressão capilar; já aqui a densificação pode ser completa, caso o volume de líquido seja suficiente para preencher os poros.

No segundo estágio, o de solução-precipitação, se dá a dissolução de pequenas partículas sólidas presentes no líquido e, como a pressão capilar continua atuando, pode ocorrer um rearranjo adicional durante o crescimento de grão, conduzindo a uma maior densificação. No estágio final, conhecido como coalescência, ocorre uma diminuição na taxa de densificação e, simultaneamente, recristalização e crescimento de grão até a parada do processo (ROCHA, 2011). Uma exemplificação de sinterização em estado líquido é feita na Figura 2.11.

Figura 2.11 - Sinterização com fase líquida.



Fonte: ROCHA, 2011.

A adição de pequenas quantidades de inclusões nanométricas, como a presença de Zircônia numa matriz Alumina, pode inibir o crescimento de grãos durante a sinterização, favorecendo o aumento das propriedades finais da cerâmica. No entanto, a presença dessas inclusões pode dificultar a densificação durante a sinterização (RODRIGUES et al., 2012).

## 2.6. INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

O petróleo é um composto formado por uma mistura de hidrocarbonetos (aproximadamente 90% da composição dos óleos crus) e também elementos como nitrogênio, enxofre e oxigênio (VIEIRA, 2013). Ele não possui fórmula química e sim uma composição que pode sofrer variações de acordo com a sua origem, apresentando diferentes características de densidade, enxofre, acidez e cor (ARAÚJO, 2015).

A Tabela 2.7 apresenta as características de amostras de petróleo cru de origem de poços sergipanos de terra e de mar, material cedido para pesquisas no Laboratório de Cerâmicas Avançadas da UFPE.

Tabela 2.7 - Caracterização do Petróleo Terra e Mar. (RNEST – Refinaria Abreu e Lima – PE)

AMOSTRA	ENSAIO	RES NUM	UNIDADE
Amostra M – Amostra de petróleo cru extraído de poços de mar do estado de Sergipe	VISC. CIN. 50 GC	10,97	mm <sup>2</sup> /s
	ENXOFRE TOTAL	2251	mg/kg
	NÚMERO ACIDEZ TOTAL	0,05	mg KOH/g
	ÁGUA E SEDIMENTOS	0,60	% volume
	SAL COMO NAACL	83,50	mg/kg
	DENS. 20/4 GC	0,8557	-
	° API	33,15	-
Amostra T – Amostra de petróleo cru extraído de poços de terra do estado de Sergipe	VISC. CIN. 50 GC	364,90	mm <sup>2</sup> /s
	ENXOFRE TOTAL	4368	mg/kg
	NÚMERO ACIDEZ TOTAL	0,09	mg KOH/g
	ÁGUA E SEDIMENTOS	0,05	% volume
	SAL COMO NAACL	37,80	mg/kg
	DENS. 20/4 GC	0,9237	-
	° API	21,09	-

(Adaptado de ARAÚJO, 2015)

Com base na classificação do American Petroleum Institute – API, o petróleo cru de origem de mar (amostra M) analisado na tabela 2.9 é considerado um óleo leve (grau API 33,15) – de maior valor comercial, capaz de gerar maior quantidade de derivados nobres como a gasolina, o diesel e o GLP. Já o petróleo cru de origem de terra (amostra T) apresenta um grau API 21,09 e é considerado um óleo pesado (de menor valor comercial). A classificação dos óleos está relacionada à densidade apresentada pelos óleos e ao teor de enxofre (ARAÚJO, 2015).

A análise do número de acidez total, índice que mede a acidez naftênica do petróleo, também é importante. Ácidos naftênicos podem atacar as unidades da refinaria causando corrosão em equipamentos e tubulações de unidades de destilação de cru com temperaturas mais elevadas. Este índice é considerado alto quando o valor presente no petróleo é superior a 0,5mg KOH/g. As amostras analisadas, apesar de apresentarem baixos valores de acidez

naftênciã, apresentam alto teor de enxofre total, índice também nocivo às agressões por corrosão. A Portaria ANP nº 42 especifica que teor de enxofre ideal é algo entre 500 – 1800 mg/kg (ARAÚJO, 2015).

Devido às características dos fluidos presentes utilizados neste segmento, a corrosão torna-se um grande problema, econômico e até ambiental, que afeta todas as etapas, como na produção e no processamento e transporte de produtos e equipamentos. A investigação da corrosão em aplicações de campos petrolíferos é importante, uma vez que a os custos devido à corrosão representa uma grande parcela dos custos totais para as empresas produtoras de petróleo e gás a cada ano em todo o mundo. Onde a corrosão geral e a localizada são os tipos mais comuns nas ocorrências (FINŠGAR e JACKSON, 2014).

A presença de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), problemas característicos da indústria de petróleo e gás, provoca graves danos corrosivos ao sistema – incentivados pela produção de hidrogênio. Como um ácido fraco, o  $\text{H}_2\text{S}$  pode facilmente tornar-se uma fonte de íons de hidrogênio particularmente se estiver presente em poços muito profundos em que a pressão diminui o pH. A corrosão por  $\text{H}_2\text{S}$  é também conhecida como corrosão "ácida" (TIU e ADVINCULA, 2015). O  $\text{CO}_2$ , quando dissolvido em água forma o ácido carbônico, podendo causar corrosão generalizada ou localizada; já o  $\text{H}_2\text{S}$ , quando dissolvido em água forma uma solução aquosa - ácido sulfídrico, que também pode causar corrosão (PELLIOCCIONE et al., 2014).

Em sistemas de produção de petróleo, o óleo está sempre associado à presença de água. E, há forte corrosão em tanques de armazenamento de óleo bruto, pois: na parte superior dos tanques, gases são evaporados a partir do produto armazenado, tais como compostos de enxofre, que se dissolveram na água; enquanto na parte inferior dos tanques, o acúmulo de sedimentos, água e outras impurezas promovem o ataque corrosivo (VIEIRA, 2013).

De modo geral, a corrosão pode ter consequências diretas e indiretas, entre elas: substituição do equipamento danificado, paralisação do equipamento por falhas ocasionadas por corrosão, emprego de manutenção preventiva –

pintura, adição de inibidores de corrosão, revestimentos, etc, e superdimensionamento de projetos (GENTIL, 2012).

São métodos frequentemente usados para o combate à corrosão dos equipamentos metálicos (GENTIL, 2012):

- Métodos baseados na modificação do processo, como a aplicação de proteção catódica;
- Métodos baseados na modificação do meio corrosivo, como a adição de inibidores de corrosão;
- Métodos baseados na modificação do metal, por exemplo a adição de elementos de liga e;
- Métodos baseados em revestimentos protetores, revestimentos orgânicos – tintas, revestimentos inorgânicos – esmaltes e cimentos, revestimentos metálicos, etc.

Assim, como alternativa aos tradicionais métodos de combate à corrosão está a deposição de revestimentos cerâmicos, que surgem como materiais interessantes por apresentarem resultados satisfatórios na inibição da corrosão do aço, aço galvanizado e do alumínio (SILVA et al., 2013).

## 2.7. REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Cerâmicas avançadas têm muitas de suas aplicações industriais voltadas para o setor de revestimentos cerâmicos por pulverização.

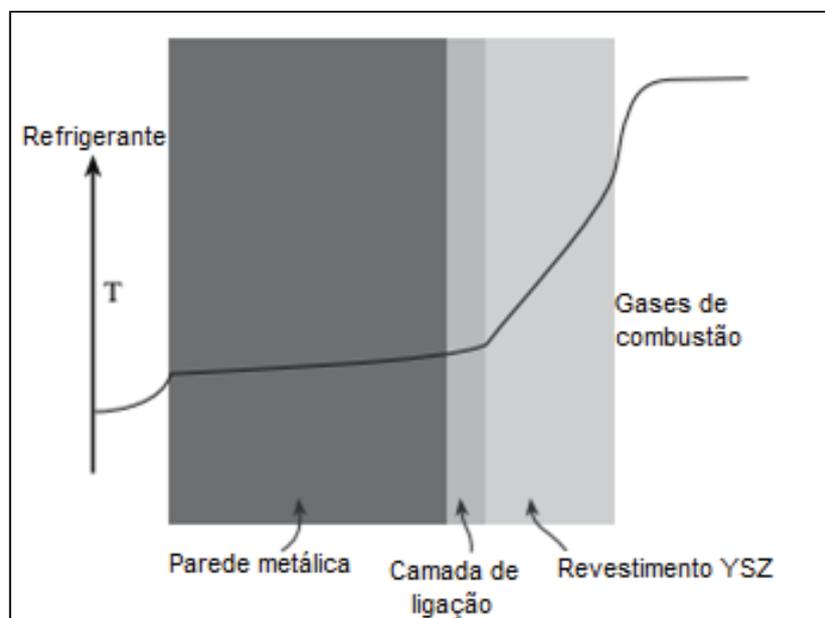
Dentre os diferentes processos de pulverização, está o revestimento conhecido como *plasma spraying*, ou pulverização por plasma, largamente utilizado na formação de revestimentos resistentes ao desgaste em componentes de motores diesel e para produção de revestimentos de barreira térmica (*thermal barrier coating - TBC*) em metais para motores de turbina. Nesta técnica, os pós-cerâmicos, suspensos em uma chama de plasma, são depositados sobre um substrato (CARTER e NORTON, 2007).

Esses sistemas apresentam, geralmente, duas camadas de revestimentos: uma camada de adesão (*bond coat*) e uma camada isolante (*top coat*). O *bond*

*coat* tem a função de melhorar a ligação entre o substrato e o *top coat*, enquanto o *top coat* deve proteger o substrato da oxidação e conseqüentemente da corrosão (ARAÚJO, 2015).

Cerâmicas do tipo Zircônia estabilizada com Ítria (YSZ, com porcentagem de Ítria entre 6-8% em peso) é um dos materiais mais investigados como *top coat* para uso como TBC. Enquanto ligas comerciais do tipo Ni-Cr-Al-Y são utilizadas na camada de ligação (CARTER e NORTON, 2007). A Figura 2.12 mostra uma esquematização desse tipo de revestimento sob um substrato metálico.

Figura 2.12 - Representação esquemática de um revestimento de barreira térmica. As temperaturas relativas nas diferentes partes do revestimento são indicadas.



(Adaptado de CARTER e NORTON, 2007)

Outras aplicações para os revestimentos cerâmicos estão em desenvolvimento, como o uso destas cerâmicas como revestimento para proteção contra a corrosão em matrizes metálicas da indústria petrolífera, no qual estes materiais devem apresentar boas características de estabilidade química, resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas.

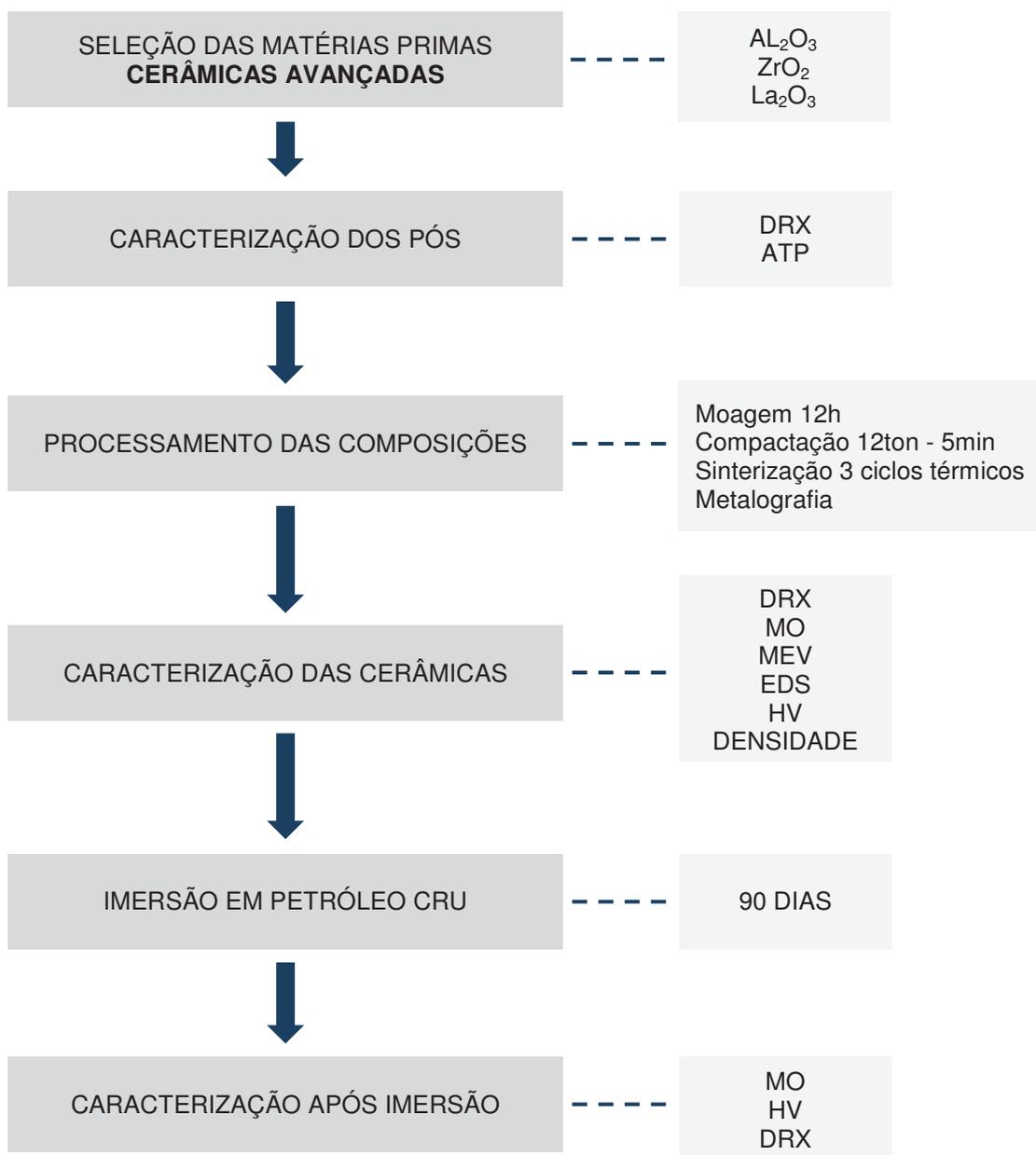
Estudos de caracterização e produção de novas cerâmicas avançadas para uso como *top coat*, como por exemplo, compósitos cerâmicos do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  aplicados em substratos metálicos por técnica de aspersão

térmica a plasma spray, vêm sendo desenvolvidos para conter a degradação por corrosão de matrizes metálicas na indústria do petróleo. Estas cerâmicas, além de terem sua microestrutura, as propriedades mecânicas e a estabilidade ao ambiente de petróleo cru analisadas, passam por análises após aplicação do revestimento sobre um substrato, com ensaios de adesão e riscamento (ARAÚJO, 2015).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve os materiais e a metodologia utilizada na fabricação e na caracterização da cerâmica do tipo Alumina-Zircônia reforçada com Lantânia. A caracterização destas cerâmicas foi realizada antes e após 90 dias de imersão em petróleo cru e seguiram o planejamento de experimentos ilustrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental.



### 3.1. MATERIAIS

#### 3.1.1. Seleção dos materiais

Os pós - óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 99% de pureza, ELIZABETH), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$  – 99% de pureza, Acros) e óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$  – 99,9% de pureza, VETEC) - foram pesados em balança analítica (MARCONI, modelo MA-2104N) de acordo com a proporção em peso indicada na Tabela 3.1. A Lantânia foi adicionada nas composições buscando a função de estabilizadora de Zircônia.

Tabela 3.1 - Composições das cerâmicas do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  para origem dos corpos de prova.

COMPOSIÇÃO	PROPORÇÃO EM PESO [%]		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{La}_2\text{O}_3$
C01	78	20	2
C02	83	15	2
C03	88	10	2

#### 3.1.2. Processamento dos materiais

Inicialmente os pós constituintes foram pesados de acordo com as 03 composições mostradas na Tabela 3.1 e então misturados e moídos em moinho de bolas de alta energia. Em seguida, as composições foram compactadas por prensagem uniaxial e sinterizadas convencionalmente em fornos de altas temperaturas, dando origem às amostras a serem caracterizadas.

##### 3.1.2.1. Moagem

A moagem foi realizada em moinho de bolas (MARCONI, modelo MA-500) regulado para atuar com agitação de 200rpm. Os pós foram colocados dentro de um jarro de alumínio contendo 31 bolas de Alumina. A Figura 3.2 apresenta imagens do moinho e jarro utilizados.

Figura 3.2 Moinho de bolas com proteção de segurança (a) e jarro de alumínio (b).



Esta etapa de moagem se deu em duas etapas. Primeiro, foram moídas amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante diferentes intervalos: 12h, 18h e 24h. Em seguida, após a análise de análise de tamanho de partícula, optou-se pela moagem das composições por 12 horas.

#### 3.1.2.2. *Compactação uniaxial*

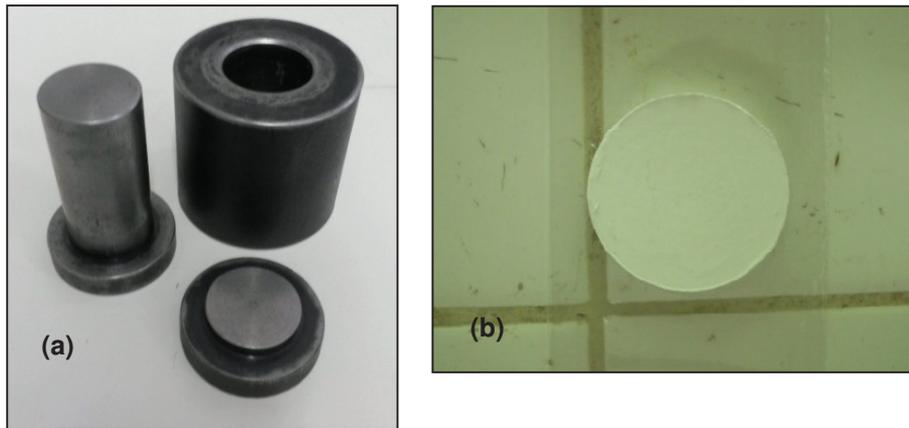
Os pós cerâmicos foram compactados em prensa hidráulica uniaxial (SCHIWING SIWA, modelo ART6500089), Figura 3.3, a partir da aplicação de uma carga de 12 toneladas em matriz cilíndrica (classe AISI D6, tratada termicamente).

Figura 3.3 - Prensa hidráulica



A figura 3.4 (a) mostra a matriz cilíndrica onde é contendo a mistura a ser prensada, respeitando a máxima capacidade do equipamento (15 toneladas). Com base nas composições, foram confeccionados corpos de provas (pastilhas) no formato de discos com diâmetro  $\varnothing 30$  mm, Figura 3.4 (b) apresenta um dos corpos de prova a verde.

Figura 3.4 – (a) Matriz metálica e (b) Pastilha obtida por prensagem uniaxial dos pós.



### 3.1.2.3. Sinterização

Em seguida, os compactados foram sinterizados em fornos de altas temperaturas no Laboratório de Cerâmicas Avançadas da UFPE:

- Forno tipo mufla Jung 1400, Figura 3.5, para as amostras sinterizadas a  $1350^{\circ}\text{C}$  e;
- Forno tipo mufla EDG 1700, Figura 3.6, para sinterização a  $1500^{\circ}\text{C}$  e  $1650^{\circ}\text{C}$ .

Figura 3.5 - Forno Jung1400.



Figura 3.6 - Forno EDG 1700.



Para sinterização das amostras foram utilizados três ciclos térmicos diferentes, mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Ciclos térmicos de sinterização - parâmetros.

CICLO TÉRMICO	TEMPERATURA DE QUEIMA [°C]	DURAÇÃO DO PATAMAR DE QUEIMA [h]
01	1350	24
02	1500	2
03	1650	2

No ciclo térmico 01, as amostras foram sinterizadas utilizando uma rampa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até atingir o patamar de  $1350^{\circ}\text{C}$ , que teve duração de 24h. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente dentro do forno, sem ventilação forçada.

As amostras sinterizadas com o ciclo térmico 02 foram inicialmente aquecidas, a uma taxa de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , até atingir  $700^{\circ}\text{C}$  e permanecendo por 1 hora neste patamar; em seguida, a temperatura foi aumentada até  $1050^{\circ}\text{C}$ , com rampa de aquecimento de  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ficando 0,5 hora neste patamar; a temperatura do forno foi novamente aumentada até  $1500^{\circ}\text{C}$ , rampa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , permanecendo nesta temperatura por 2 horas para sinterização das amostras; finalmente o forno foi resfriado até  $800^{\circ}\text{C}$ , ficando 0,5 hora neste patamar, e então resfriado até a temperatura ambiente.

O ciclo térmico 03 seguiu de forma análoga ao ciclo 02, apenas com diferença no parâmetro  $T_3$  (de  $1500^{\circ}\text{C}$  para  $1650^{\circ}\text{C}$ ).

Estas rampas de aquecimento estão esquematizadas nas Figuras 3.7, 3.8 e 3.9. Onde as rampas de resfriamento são teóricas, pois o equipamento não possui sistema de resfriamento forçado que garanta o desempenho da taxa descrita.

Figura 3.7 - Esquematização do ciclo térmico 01.

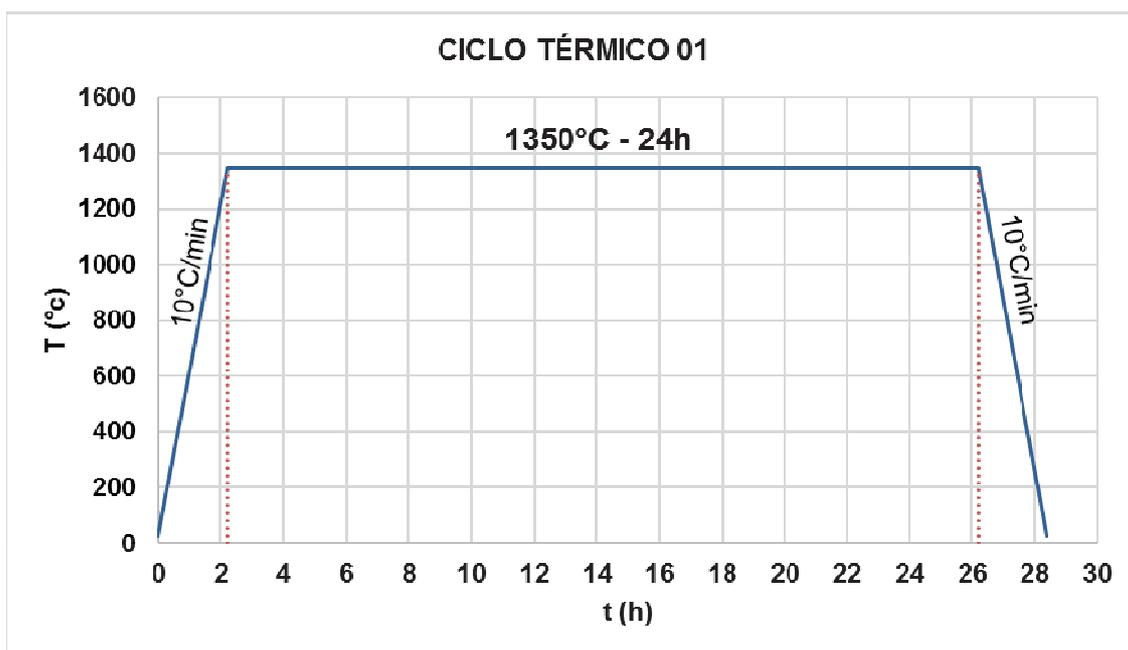


Figura 3.8 - Esquematização do ciclo térmico 02.

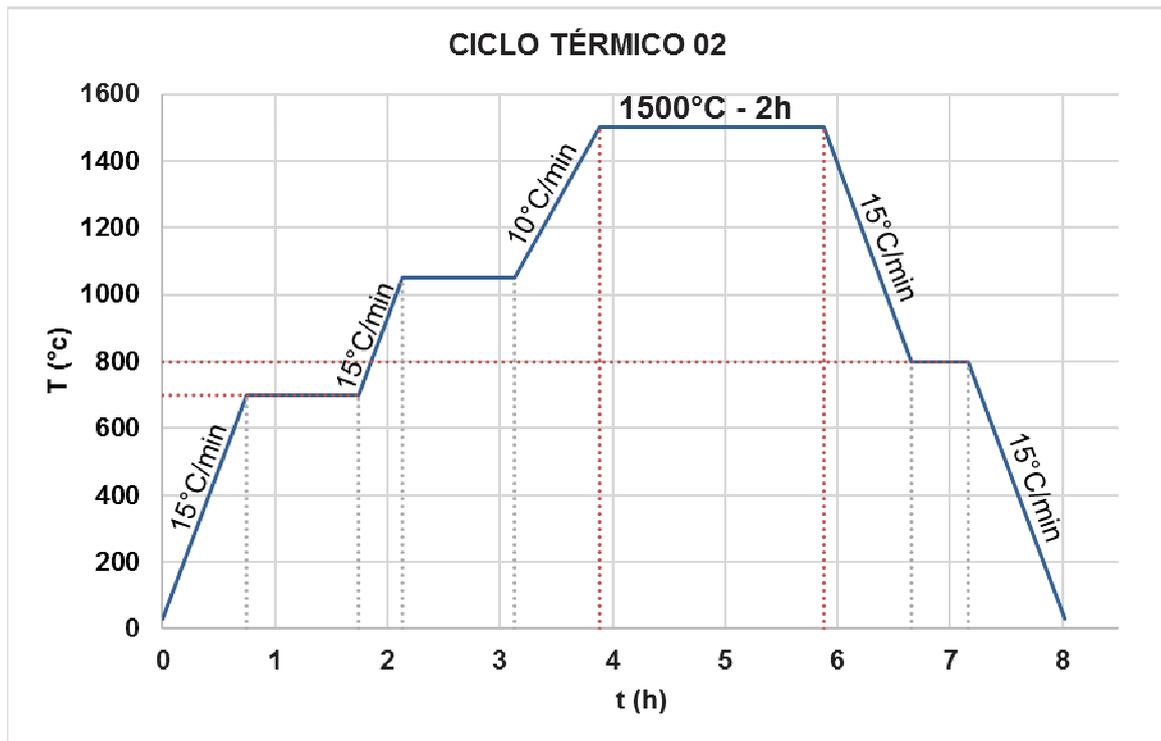
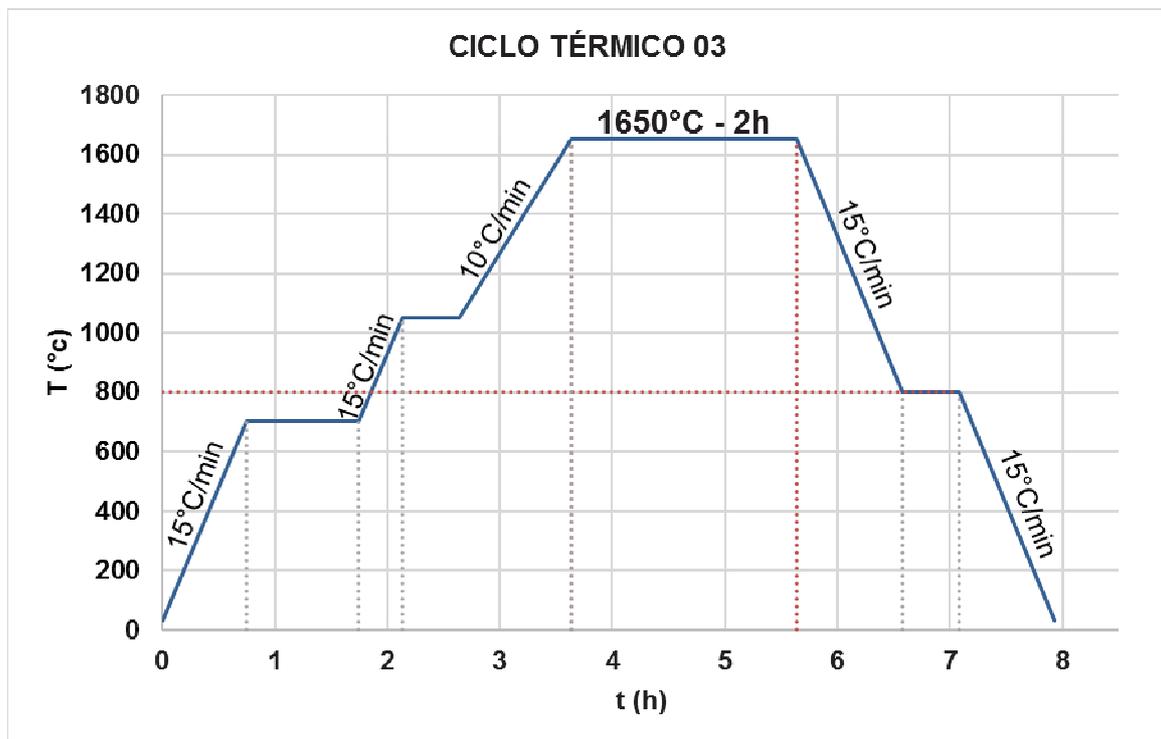


Figura 3.9 - Esquematização do ciclo térmico 03.



Como todas as 03 composições foram sinterizadas utilizando os parâmetros de queima descritos anteriormente, foram originadas 09 tipos diferentes de

amostras a serem estudadas. A tabela 3.3 especificadas traz dados de composição e parâmetros de queima das amostras.

Tabela 3.3 - Amostras produzidas – composição e parâmetros de queima.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO DOS PÓS DA MISTURA	PARÂMETROS DE QUEIMA	
		TEMPERATURA	DURAÇÃO DO PATAMAR
	[% PESO]	[°C]	[h]
01	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20% ZrO <sub>2</sub> – 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1350	24
02	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15% ZrO <sub>2</sub> – 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10% ZrO <sub>2</sub> – 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
04	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20% ZrO <sub>2</sub> – 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	02
05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15% ZrO <sub>2</sub> – 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10% ZrO <sub>2</sub> – 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20% ZrO <sub>2</sub> – 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650	02
08	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15% ZrO <sub>2</sub> – 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
09	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10% ZrO <sub>2</sub> – 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

## 3.2. ETAPA DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.2.1. Caracterização dos pós

Os pós constituintes foram inicialmente caracterizados por ensaios de Difração de Raios-X (DRX) e Análise de Tamanho de partículas (ATP).

#### 3.2.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

A análise por Difração de Raios-X foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE em difratômetro de raios-X (Bruker, modelo D8 Advanced Davinci) utilizando os parâmetros indicados na Tabela 3.4.

A técnica de DRX consiste na emissão de ondas eletromagnéticas (raios-X) gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre a amostra a ser analisada, difratando-os em determinados ângulos. Os raios difratados são detectados e transformados em sinais, que por sua vez são identificados em um gráfico: intensidade do sinal (expressa em contagem por segundo – cps) em função do ângulo de varredura ( $2\theta$  – ângulo de Bragg) (SANTOS, 2007).

Tabela 3.4 - Parâmetros de varredura das amostras.

PARÂMETRO	VALOR
Configuração	$\theta$ - $2\theta$
Radiação	CuK $\alpha$
K-Alpha1 [Å]	1,5406
K-Alpha2 [Å]	1,54439
K-Beta [Å]	1,39222
Energia no tubo	40 mA, 40 kV
Faixa angular ( $^{\circ}2\theta$ )	10 $^{\circ}$ a 80 $^{\circ}$
Tempo de varredura	18,733 min

Inicialmente foram identificados, isoladamente, os picos de cada óxido utilizado nas composições.

A análise das fases presentes nas amostras e a análise quantitativa foram realizadas a partir do *software* Match! versão 3.3.0 da Crystal Impact. A caracterização das fases presentes foi feita pela seleção no banco de dados da Inorganic Crystal Structure Database – ICSD, disponível no próprio software.

### 3.2.1.2. *Análise de Tamanho de Partículas (ATP)*

A influência da moagem na diminuição do tamanho de grão foi avaliada a partir de análise de tamanho de partículas (ATP). Estes ensaios foram realizados no CETENE, por análise via úmida em fluxo em equipamento da Microtrac, modelo S3500.

Partículas muito finas tendem a aglomerar. Nas análises de ATP, a dispersão é muito importante, para que os aglomerados não sejam considerados como uma

única partícula. A fim de evitar a aglomeração, forças de repulsão (maiores que as de atração) devem ser criadas, uma das formas é a partir da interação entre a superfície e o meio líquido (PAPINI, 2003).

### 3.2.2. Caracterização das cerâmicas sinterizadas

#### 3.2.2.1. *Difração de Raios-X (DRX)*

Análises de DRX foram feitas com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , para identificação dos materiais e determinação das fases presentes.

Desta vez o ensaio de DRX foi realizado com o intuito de identificar as fases presentes e a composição química das 09 amostras sinterizadas. O equipamento e os parâmetros foram os mesmos descritos no item 3.2.1.1.

#### 3.2.2.2. *Microscopia Ótica*

A caracterização microestrutural foi efetuada obtendo-se imagens utilizando microscópio ótico e de varredura.

Primeiro, as pastilhas foram lixadas no Laboratório de Metalografia da UFPE, em lixadeira elétrica rotativa (Arotec, modelo Aropol 2V) com lixas de carvão de silício de 220, 320, 400, 600, 1200 e 1500 *meshes*. Em seguida, elas foram polidas com pasta de diamante de 0,1  $\mu\text{m}$ , até que apresentassem aspecto espelhado. Com as superfícies polidas, as pastilhas estavam prontas para análise microestrutural - microscopia ótica (MO), e também para o ensaio de microdureza Vickers.

Para análise de microscopia ótica, foi utilizado o Microscópio Olympus, modelo BX51M, do Laboratório de Microscopia e Análise Macroestrutural da UFPE, onde também foram realizados os ensaios de MEV e EDS.

As imagens de MO foram obtidas em três campos para cada amostra, cada campo com aumentos de 50x, 100x e 200x.

### 3.2.2.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Para a obtenção das imagens de MEV, as amostras foram inicialmente cobertas com uma fina camada de grafite em unidade de recobrimento de carbono (Cressington, modelo 108carbon/A) do Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas da UFPE.

De modo geral, o funcionamento do microscópio eletrônico de varredura se baseia na focalização de um feixe de elétrons produzindo sinais (elétrons retro espalhados, elétrons secundários, elétrons Auger, etc.) quando o feixe de elétrons atinge a superfície de uma amostra. Os elétrons secundários, de baixa energia (<50eV), são os principais responsáveis pela formação da imagem analisada, pois são os que revelam a topografia da superfície da amostra (SANTANA, 2015). Se somente os elétrons retroespalhados (com energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário) forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe (DEDAVID et al., 2007).

Nesta pesquisa, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM3000, capaz de captar elétrons retroespalhados. As imagens ampliadas a 3000x revelaram detalhes da superfície do material como, por exemplo, informações sobre a morfologia e identificação dos compostos químicos utilizados nas amostras (quando complementadas com análises de EDS).

### 3.2.2.4. *Ensaio de Energia Dispersiva*

Com equipamento adaptado ao MEV, foi possível realizar o ensaio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Este equipamento consiste em um detector de raios-X que identifica os raios emitidos pelos elementos químicos da amostra devido à atuação do feixe de elétrons sobre ela, permitindo a identificação dos elementos presentes nas amostras analisadas (GOMES, 2016). No EDS é possível parar a varredura e analisar um ponto específico da imagem, sendo possível também a

determinação da porcentagem dos elementos presentes naquele ponto por microanálise de raios-X, gerando um espectro (DEDAVID et al., 2007).

Este ensaio foi realizado em todas as amostras e auxiliou na interpretação e caracterização da microestrutura de pontos selecionados da imagem.

#### 3.2.2.5. *Densidade Aparente*

Após a sinterização, as cerâmicas passaram ainda por ensaio de densidade de massa aparente. A determinação dos valores de massa foi feita em balança analítica (MARCONI, modelo FA2014N) com precisão analítica de  $10^{-4}$  g após deixar as amostras imersas em água destilada durante duas horas, para o preenchimento dos poros.

A densidade foi obtida de acordo com a Equação 3.1, utilizando método do picnômetro (GOMES, 2016).

$$d = \frac{(A_2 - A_1)}{(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde,

A1: massa do picnômetro vazio;

A2: massa do picnômetro + massa da amostra;

A3: massa do picnômetro + água + massa da amostra;

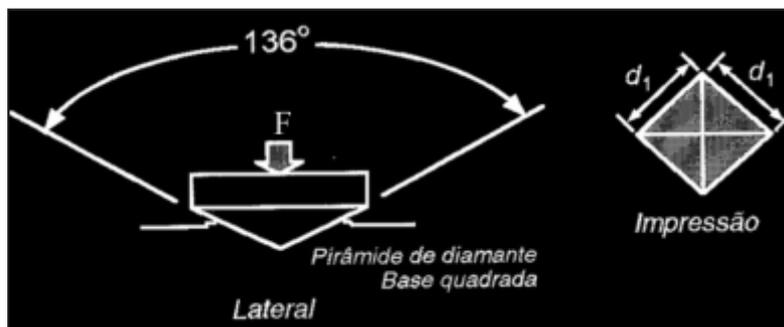
A4: massa do picnômetro + água.

#### 3.2.2.6. *Microdureza Vickers*

Para o ensaio de microdureza Vickers, utilizou-se um microdurômetro (Importécnica, modelo HVS-5) onde foi aplicada uma carga de 0,2 kgf, por 10s e identificação das impressões por lente de aumento de 10x no microscópio ótico acoplada ao equipamento. Foram realizadas 08 identificações por amostra, onde os resultados obtidos foram as médias das identificações.

Por se tratar de um equipamento digital, utilizando este equipamento, o operador identifica e mede as diagonais geradas, representada na Figura 3.10, na indentação enquanto o equipamento fornece a medida de dureza.

Figura 3.10 - Esquema de penetrador Vickers e impressão gerada na peça ensaiada.



Fonte: GOMES, 2016.

O resultado medido é obtido a partir da relação mostrada na Equação 3.2.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2 \times F \times \sin \frac{136}{2}}{d^2} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

HV é o valor de microdureza medido, em [kgf/mm<sup>2</sup>];

F é a carga aplicada sobre a peça e;

A é a área de impressão deixada no corpo, medida que é obtida com base nas diagonais (d<sub>1</sub> e d<sub>2</sub>) formadas pelo penetrador piramidal de diamante.

### 3.3. IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU

As pastilhas foram imersas totalmente, em condições estáticas, nos fluidos:

- Petróleo cru proveniente de poços de mar de Sergipe e;
- Petróleo cru proveniente de poços de terra de Sergipe.

Os óleos foram gentilmente cedidos para fins de pesquisa pela PETROBRAS e sua análise está disponível na Tabela 2.7.

A Figura 3.11 traz uma placa de *petri* contendo uma pastilha imersa em petróleo cru.

Figura 3.11 - Placa de *petri* contendo pastilha cerâmica imersa em petróleo cru.



A cada 30 dias as amostras foram retiradas para análise de Microscopia Ótica para avaliação do efeito corrosivo do petróleo cru na superfície das cerâmicas. Ao fim dos 90 dias, as amostras passaram também por novos ensaios de microdureza Vickers e de DRX.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

A fim de garantir o bom desempenho das cerâmicas produzidas, inicialmente foram realizadas análises e caracterização microestrutural dos materiais cristalinos constituintes –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  – antes de qualquer tipo de processamento e também logo após a etapa de moagem de alta energia.

#### 4.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os óxidos cerâmicos utilizados na produção das cerâmicas foram inicialmente analisados individualmente pela técnica de difração de raios-X (DRX). As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 trazem estas análises.

Figura 4.1 - Análise de DRX do óxido de alumínio e a respectiva identificação dos índices de Miller.

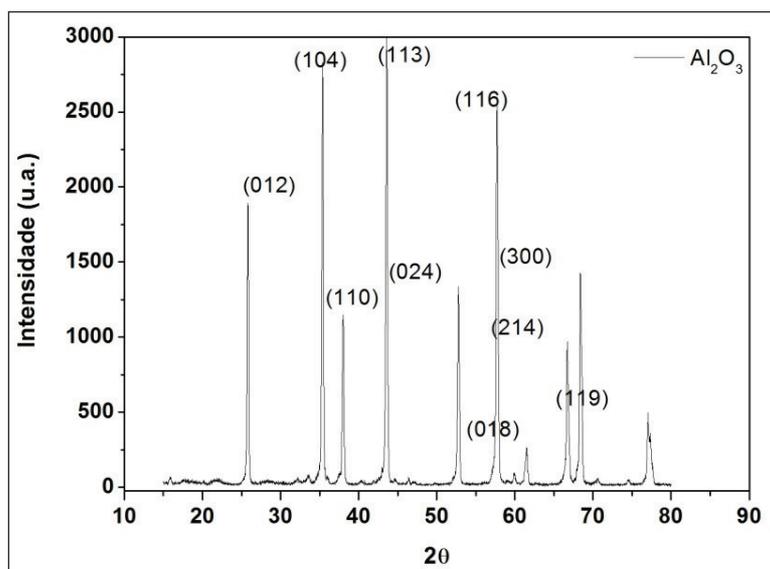


Figura 4.2 - Análise de DRX do óxido de zircônio e a respectiva identificação dos índices de Miller.

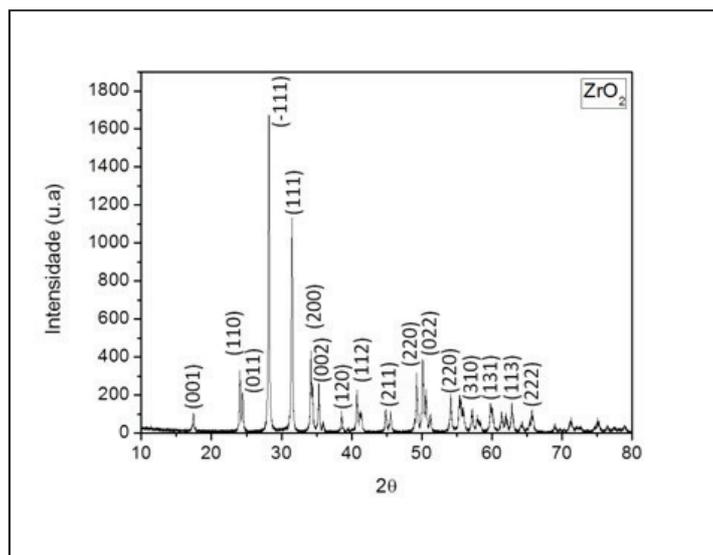
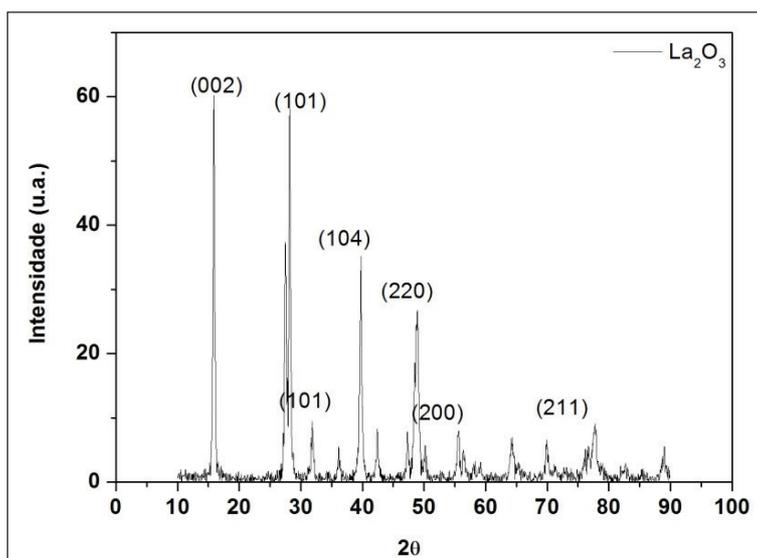


Figura 4.3 - Análise de DRX do óxido de lantânio e a respectiva identificação dos índices de Miller.



Os espectros obtidos apresentam picos bem definidos e de acordo com o esperado a partir de comparação com as cartas cristalográficas já difundidas desses materiais, confirmando a pureza das matérias-primas.

Os resultados de DRX da amostra de ZrO<sub>2</sub>, Figura 4.2, trazem os picos referentes à Zircônia na fase monoclinica, sua fase estável à temperatura ambiente. Este resultado segue como esperado, uma vez que o material submetido à análise ainda não passara por processamento térmico que justifique alguma transformação de fase.

#### 4.1.2. Análise de Tamanho de Partículas (ATP)

Antes do seu processamento, as matérias-primas foram também analisadas quanto ao tamanho e distribuição de partículas. Desta forma, a Tabela 4.1 traz os valores referentes ao diâmetro médio de partícula inicial e desvio padrão ( $\sigma$ ) das amostras de óxidos cerâmicos puros.

Tabela 4.1 - Diâmetro médio da distribuição em volume das partículas dos óxidos cerâmicos antes da moagem.

AMOSTRA SEM MOAGEM	DIÂMETRO MÉDIO [ $\mu\text{m}$ ]	
	Valor	$\pm\sigma$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	86,01	37,38
$\text{ZrO}_2$	15,32	8,30
$\text{La}_2\text{O}_3$	18,65	8,50

Os valores de diâmetro médio de partículas influenciam diretamente na qualidade da sinterização das cerâmicas. Assim, espera-se que as cerâmicas tenham, além de refinado tamanho de grãos, uma boa distribuição granulométrica (sendo necessário que os pós constituintes tenham tamanhos de partículas similares).

Para avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho e a distribuição das partículas, foram realizadas análises de ATP após a moagem do constituinte de maior tamanho médio de partículas inicial, a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As amostras de Alumina moídas durante 12, 18 e 24 horas em moinho de bolas de alta energia foram analisadas em análise por via úmida de fluxo. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

Figura 4.4 - Distribuição granulométrica do óxido de alumínio após 12 horas de moagem.

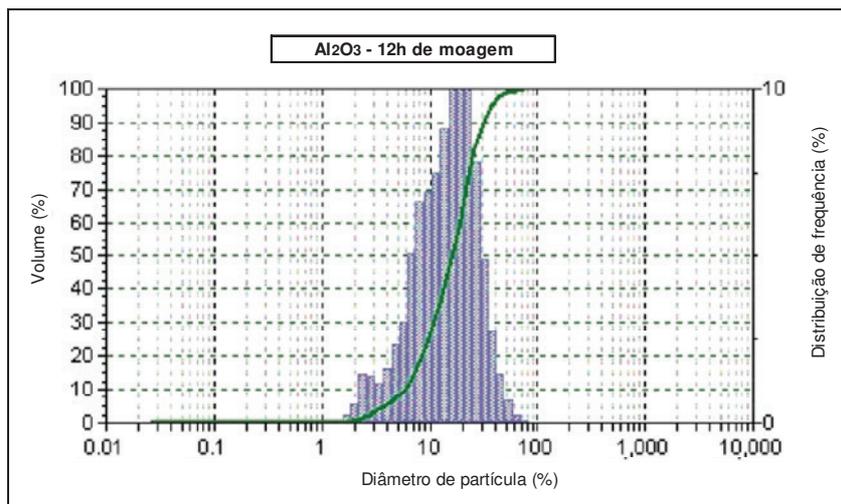


Figura 4.5 - Distribuição granulométrica do óxido de alumínio após 18 horas de moagem.

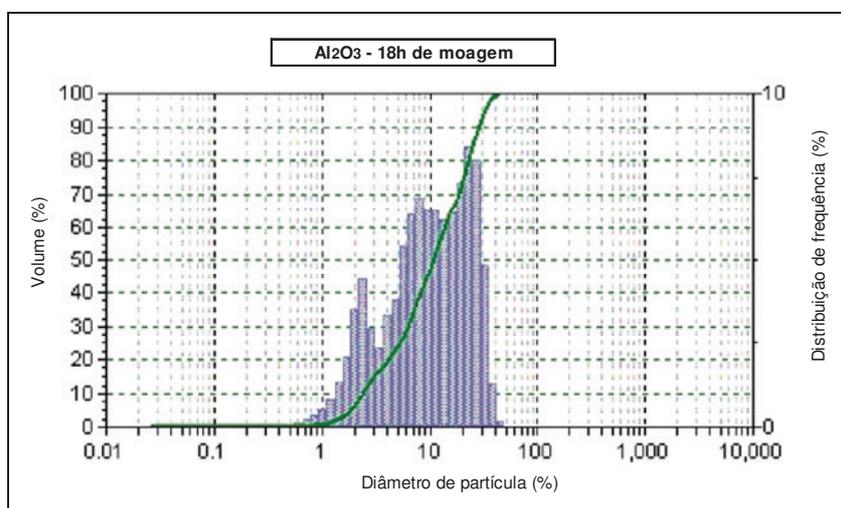
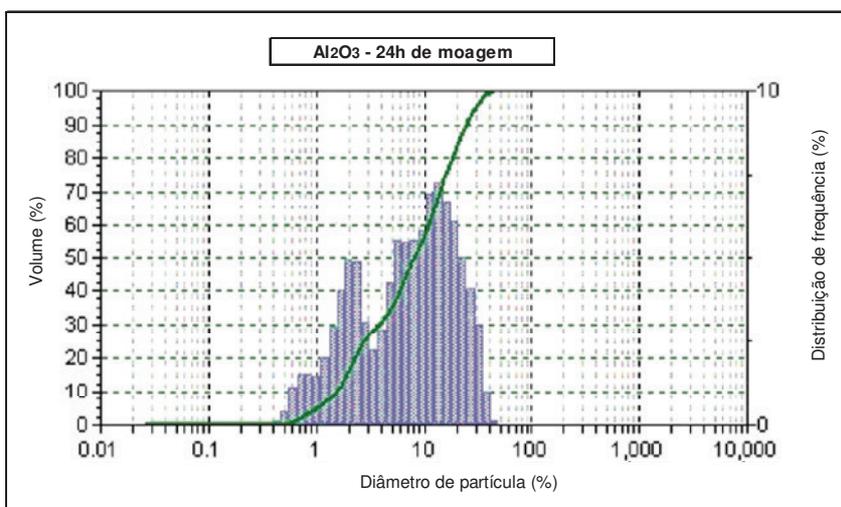


Figura 4.6 - Distribuição granulométrica do óxido de alumínio após 24 horas de moagem.



As curvas de distribuição granulométrica mostram que as partículas estão bem distribuídas, em torno de uma média, na moagem da Alumina por 12 h. Além de apresentar uma distribuição normal, enquanto as outras apresentaram um caráter bimodal. A Alumina moída por 12 h gerou uma diminuição de tamanho de grão de 79,36%, suficiente para reduzir seu tamanho a valores aproximados aos da Zircônia e da Lantânia. O que justifica a escolha de 12 horas de moagem das amostras a seguir.

Os valores de diâmetro médio, bem como os percentuais de diminuição de tamanho de grão da Alumina após a moagem estão mostrados na Tab. 4.2.

Tabela 4.2. Diâmetro médio da distribuição em volume das partículas do óxido de alumínio para diferentes tempos de moagem de alta energia.

AMOSTRA	TEMPO DE MOAGEM [h]	DIÂMETRO MÉDIO [μm]		DIMINUIÇÃO [%]
		Valor	$\pm\sigma$	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	17,75	9,78	79,36
	18	13,51	11,03	84,29
	24	10,78	9,14	87,47

Também foram analisadas amostras de três composições diferentes contendo Alumina-Zircônia-Lantânia após 12 horas de moagem. As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 trazem estes resultados.

Figura 4.7 - Distribuição granulométrica da mistura cerâmica, na proporção em peso de 78% Alumina – 20% Zircônia – 2% Lantânia, após 12 horas de moagem.

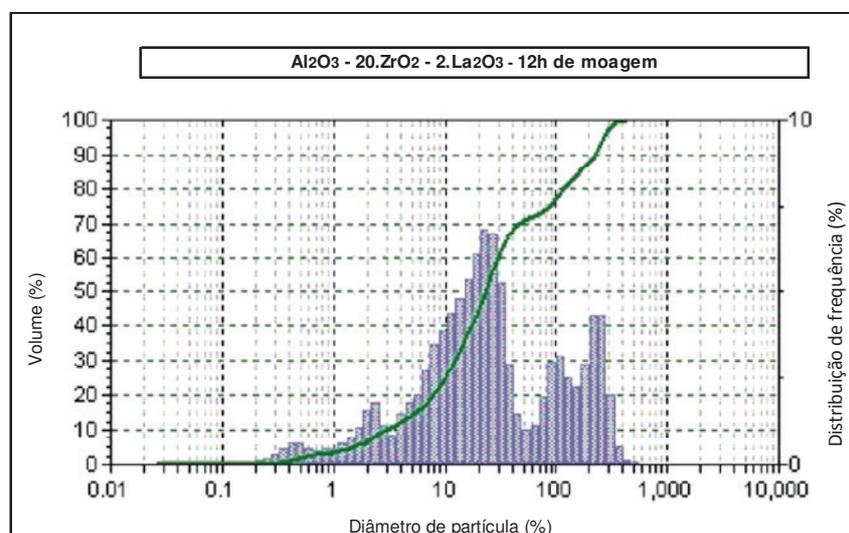


Figura 4.8 - Distribuição granulométrica da mistura cerâmica, na proporção em peso de 83% Alumina – 15% Zircônia – 2% Lantânia, após 12 horas de moagem.

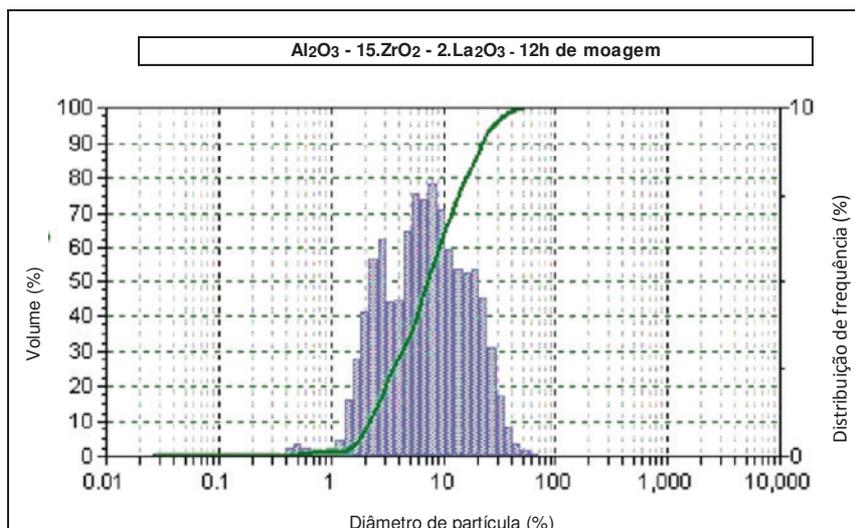
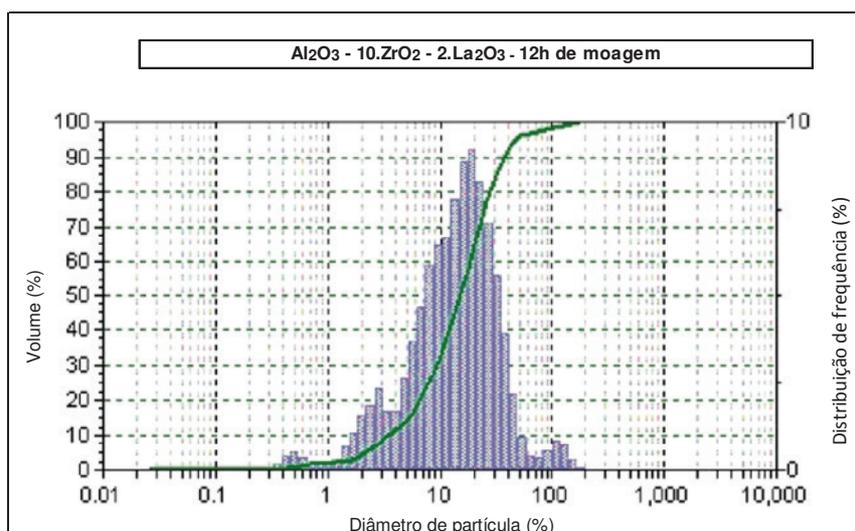


Figura 4.9 - Distribuição granulométrica da mistura cerâmica, na proporção em peso de 88% Alumina – 10% Zircônia – 2% Lantânia, após 12 horas de moagem.



A partir dos resultados de ATP por composição, as cerâmicas com 15 e 10% de Zircônia, Figuras 4.8 e 4.9, apresentam melhores distribuições de tamanho de grão. O que é realmente importante, pois sistemas com larga distribuição de tamanho de grão são mais propensas a um exagerado crescimento de grão na sinterização.

Os diâmetros médios de partículas apresentados pelas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 são, respectivamente,  $64,62 \pm 78,86$ ,  $10,14 \pm 7,93$  e  $20,05 \pm 7,02$ .

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS APÓS SINTERIZAÇÃO

### 4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Após as etapas de prensagem e sinterização, as cerâmicas do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , variando as porcentagens dos constituintes, passaram por análise de DRX para a identificação das fases cristalinas presentes.

Através das Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 pode-se verificar os resultados de DRX para as amostras 1, 2 e 3, sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$  durante 24h. Estes difratogramas mostram que não houve formação adicional de fases e que todos os picos indexados são picos característicos de um dos seus constituintes, indicando a formação de compósitos cerâmicos.

Nos difratogramas das amostras 1 e 2 percebe-se ainda a presença de alguns picos referentes à Zircônia na sua fase tetragonal (indicada nos gráficos como (T)), devido à transformação da fase monoclinica em tetragonal, indicando a efetividade do óxido de lantânio como agente estabilizador da Zircônia.

Figura 4.10 - Análise de DRX da amostra 01 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{.ZrO}_2\text{-}2\text{.La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a  $1350^\circ\text{C}$ , durante 24 horas).

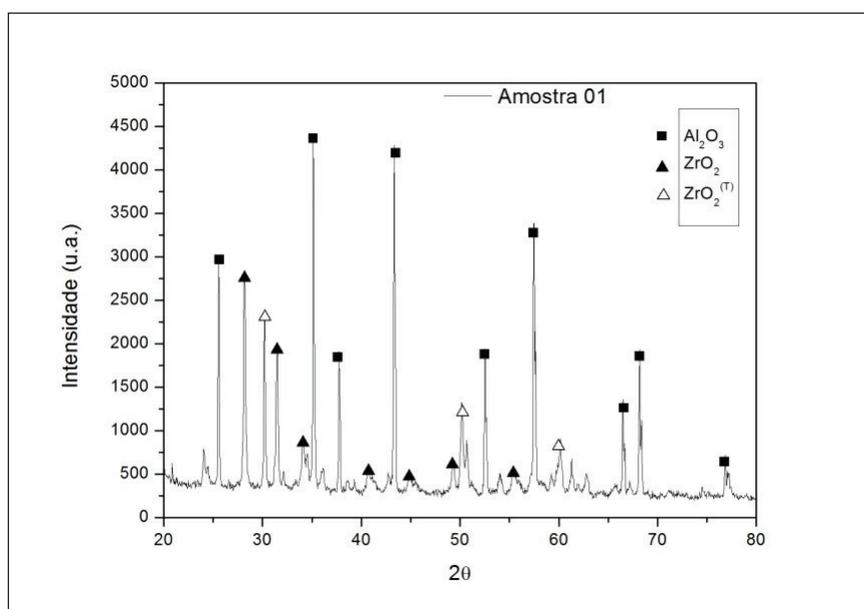


Figura 4.11 - Análise de DRX da amostra 02 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1350°C, durante 24 horas).

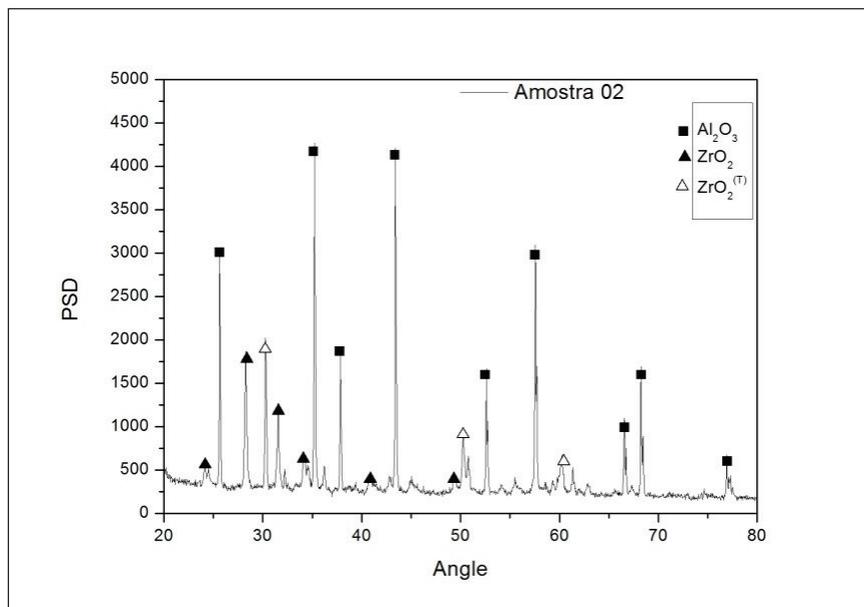
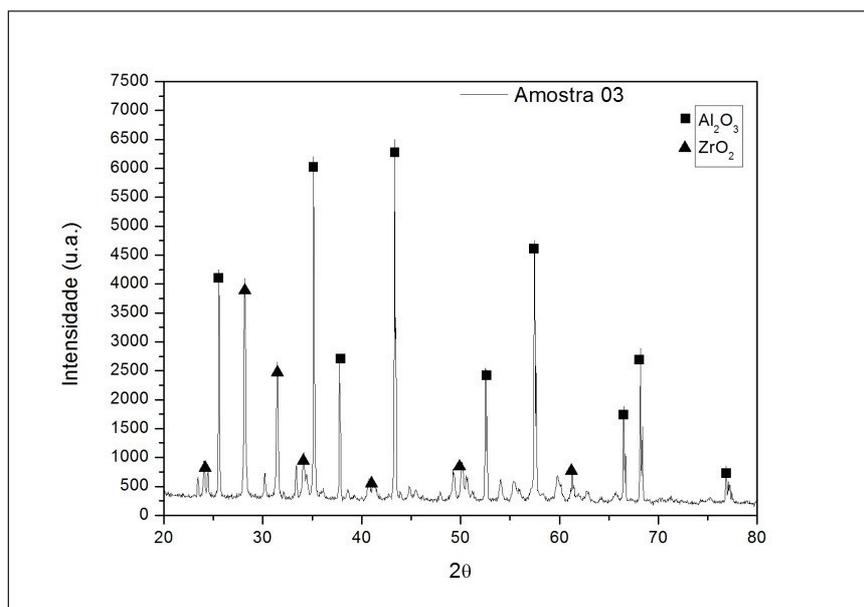


Figura 4.12 - Análise de DRX da amostra 03 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1350°C, durante 24 horas).



As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 trazem os resultados de DRX das amostras sinterizadas a 1500°C, durante 2h neste patamar. Estes difratogramas também mostram a presença de Zircônia tetragonal, mesmo à temperatura ambiente, indicando que a Zircônia foi parcialmente estabilizada com o óxido de lantânio.

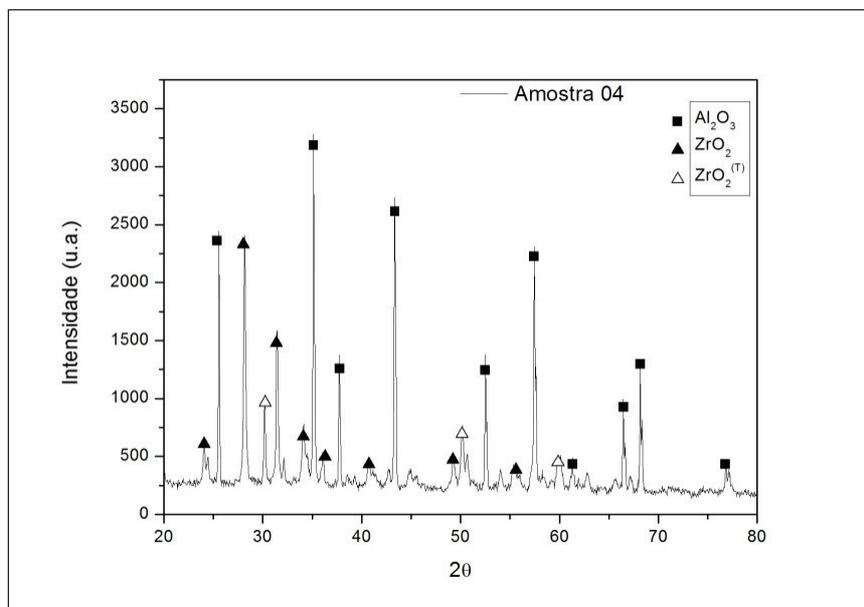
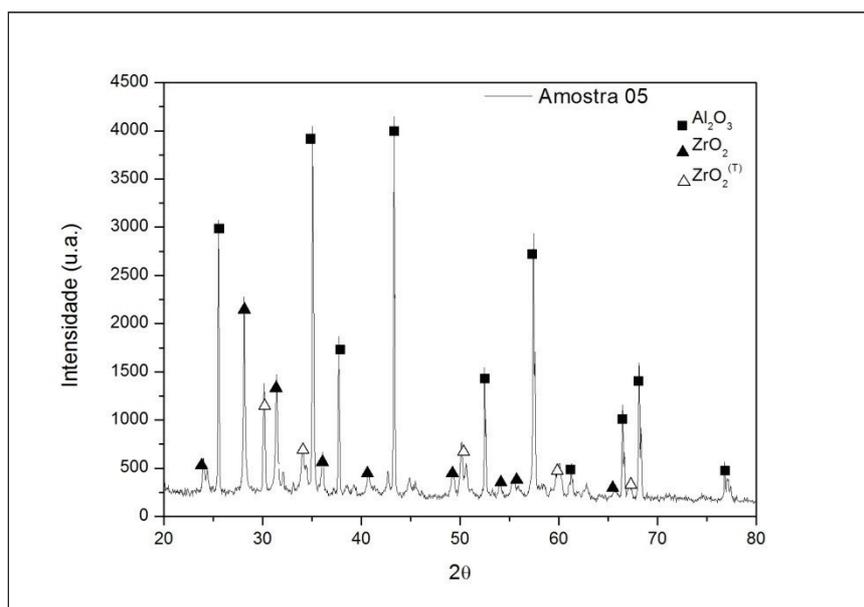
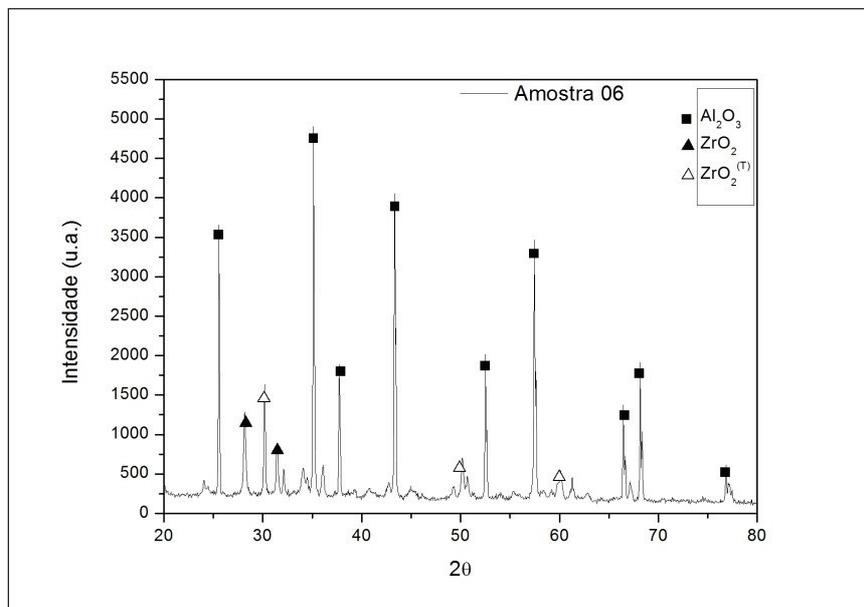
Figura 4.13 - Análise de DRX da amostra 04 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , 1500°C por 2h).Figura 4.14 - Análise de DRX da amostra 05 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1500°C, 2 horas no patamar).

Figura 4.15 - Análise de DRX da amostra 06 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1500°C, 2 horas no patamar).



As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 referem-se às análises de DRX realizadas nas amostras 7, 8 e 9, respectivamente, sinterizadas a 1650°C durante 2h neste patamar.

Figura 4.16 - Análise de DRX da amostra 07 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , 1650°C por 2h).

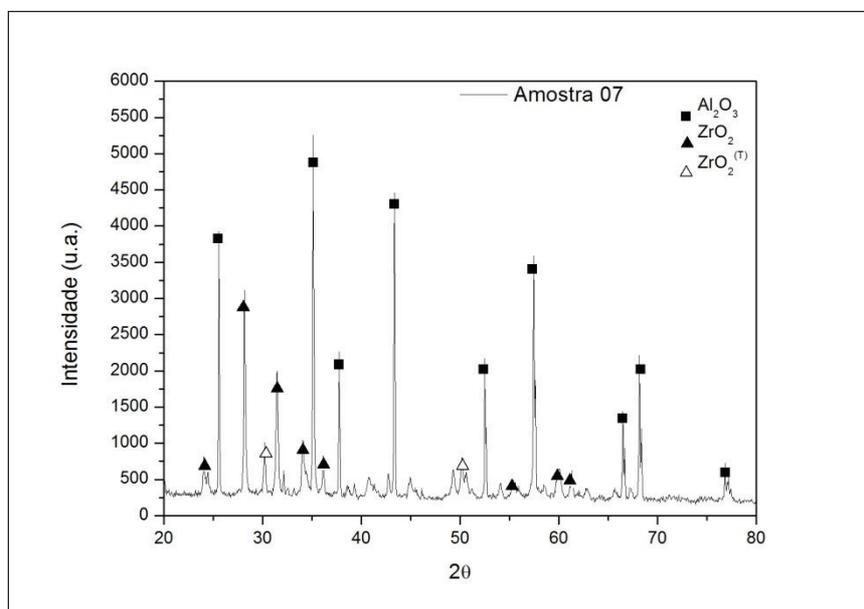


Figura 4.17 - Análise de DRX da amostra 08 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , sinterizada a 1650°C, 2 horas no patamar).

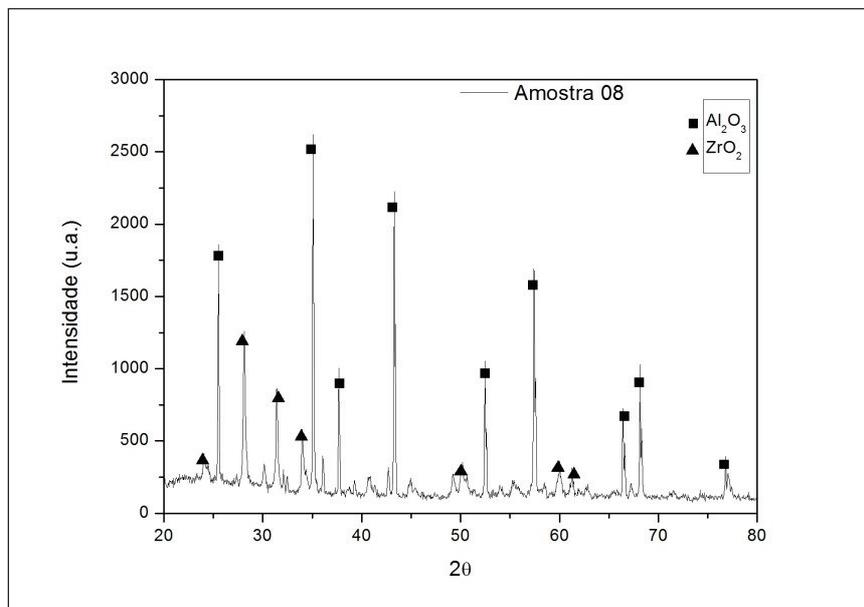
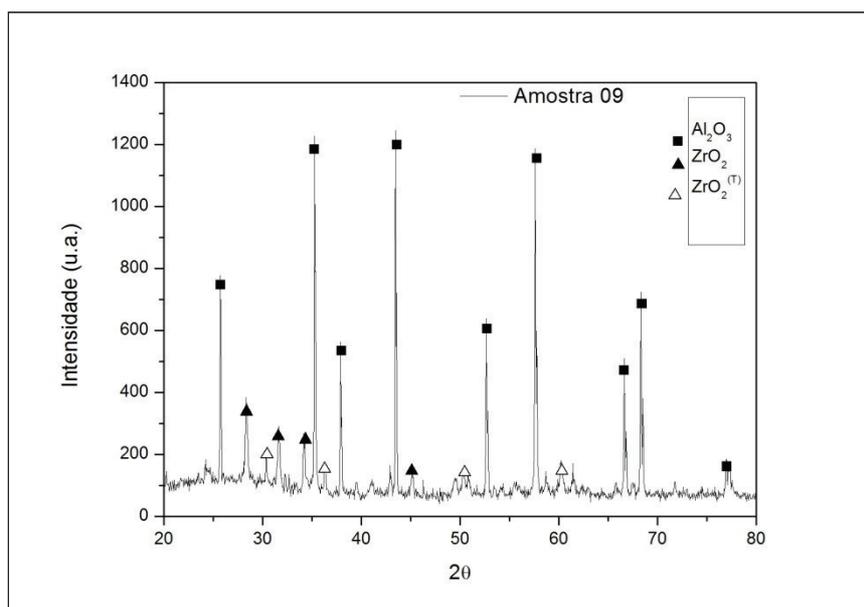


Figura 4.18 - Análise de DRX da amostra 09 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , 1650°C por 2 horas).



Independentemente dos parâmetros de queima utilizados, todas as amostras apresentaram apenas os picos referentes aos pós constituintes, configurando a formação de compósito cerâmico.

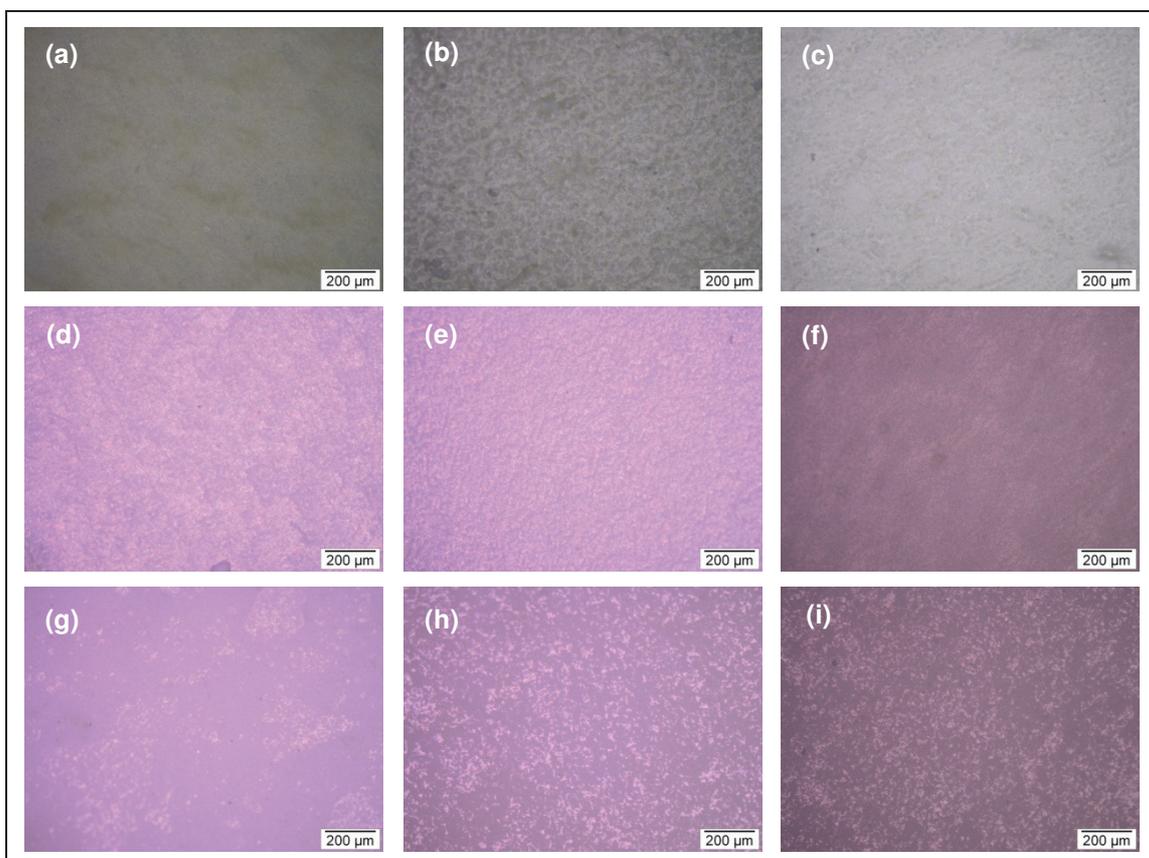
Para todas as amostras analisadas, a presença de Lantânia é pouco observada, pois esta análise é pouco sensível à detecção de elementos com menos de 5% do total da composição.

#### 4.2.2. Microscopia Ótica (MO)

As amostras foram investigadas por microscopia ótica, a fim de examinar sua microestrutura.

A Figura 4.19 traz imagens de MO das amostras 01 – 09 após a sinterização, utilizando um aumento de 100x para observação da superfície das amostras.

Figura 4.19 - Imagens de MO com comparativo da microestrutura apresentada pelas amostras 01-09 antes da imersão em petróleo cru: (a) Amostra 01, (b) Amostra 02, (c) Amostra 03, (d) Amostra 04, (e) Amostra 05, (f) Amostra 06, (g) Amostra 07, (h) Amostra 08 e (i) Amostra 09.



A partir das figuras acima, pode-se afirmar que os compósitos cerâmicos, apresentam superfície com boa homogeneidade. Estas imagens foram utilizadas no monitoramento quanto ao aparecimento de trincas ou outros defeitos a imersão em petróleo cru.

#### 4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Ainda para a análise da microestrutura das amostras e do seu comportamento após a sinterização, as amostras tiveram sua superfície analisadas em microscópio eletrônico de varredura com aumentos entre 1000 e 4000x.

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram os resultados de MEV dos compósitos cerâmicos para três diferentes tipos de composição, sinterizadas a 1350°C. Onde o compósito com 15% de Zircônia, Figura 4.24, aparenta uma maior densificação e microestrutura homogênea e com grãos refinados. Enquanto o compósito com 20% de Zircônia (Amostra 01) apresenta um aumento no tamanho de grão, mas dentro da normalidade.

Figura 4.20 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 01 com aumento de 3000x.

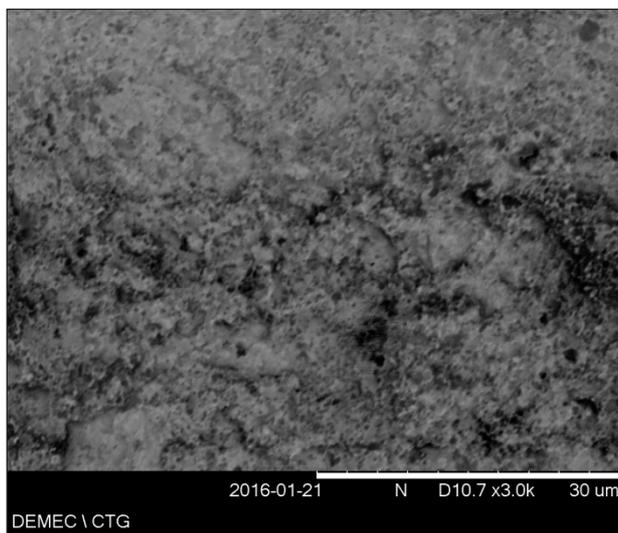


Figura 4.21 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 02 com aumento de 3000x.

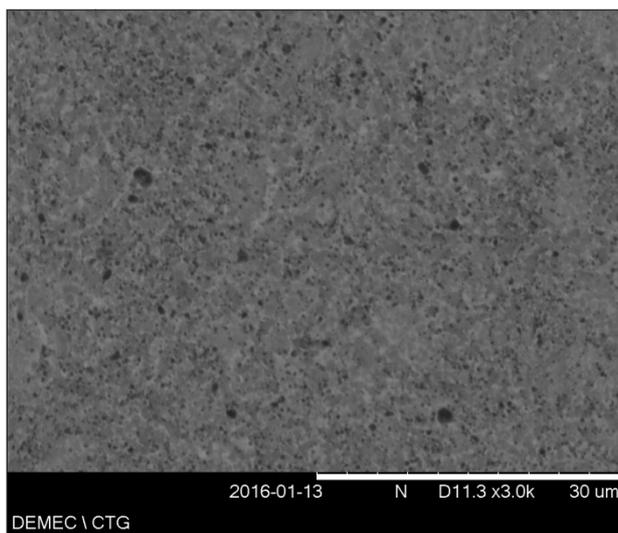
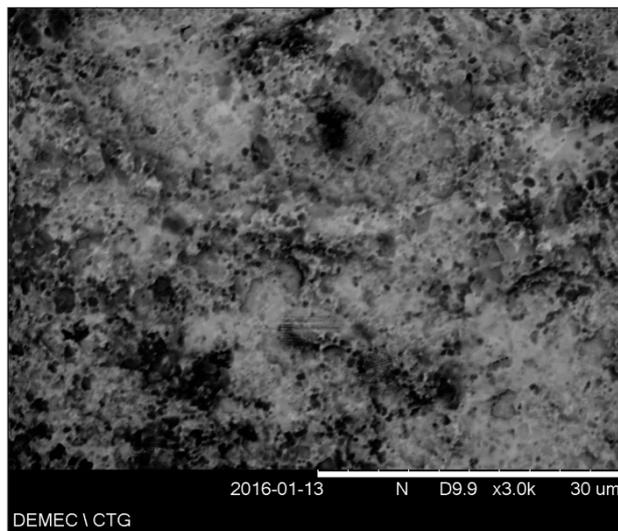
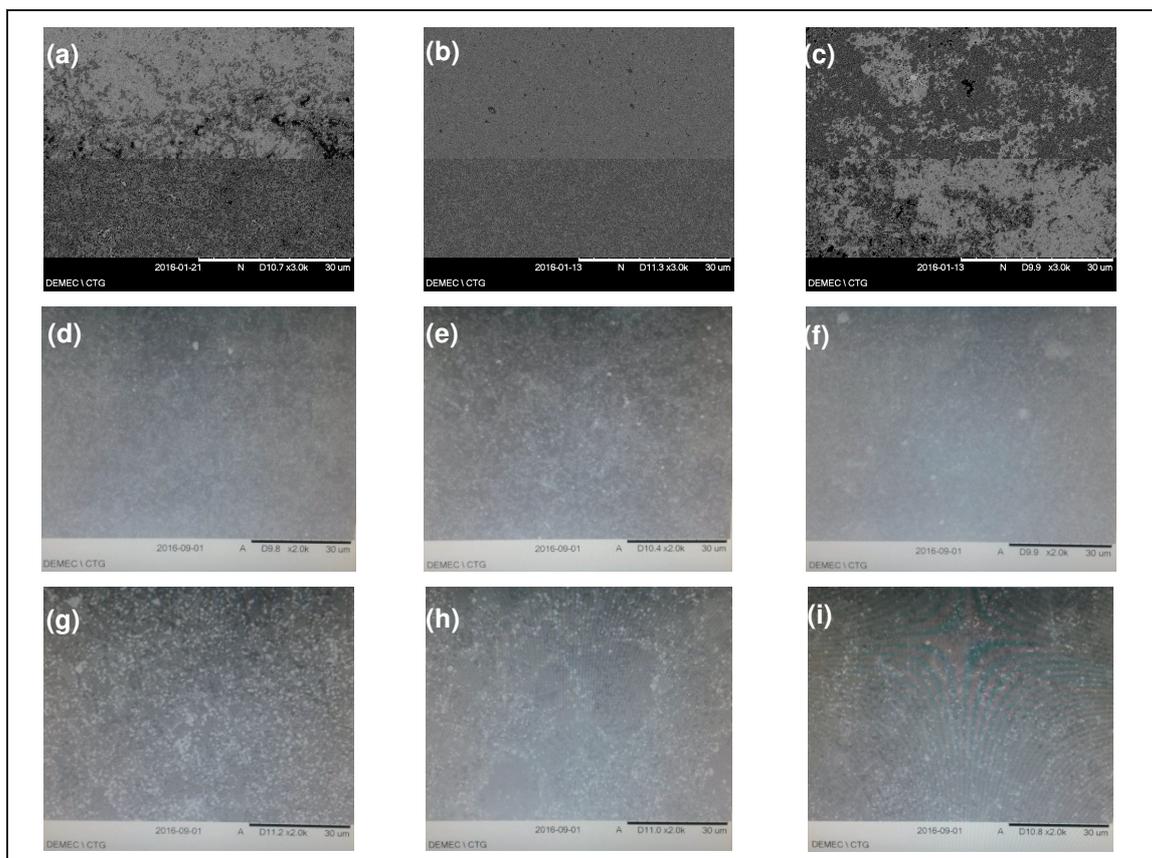


Figura 4.22 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 03 com aumento de 3000x.



A Figura 4.23 traz as imagens de MEV das 09 amostras sinterizadas.

Figura 4.23 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) Amostra 01, (b) Amostra 02, (c) Amostra 03, aumento de 3000x; (d) Amostra 04, (e) Amostra 05, (f) Amostra 06, (g) Amostra 07, (h) Amostra 08 e (i) Amostra 09, aumento de 2000x.



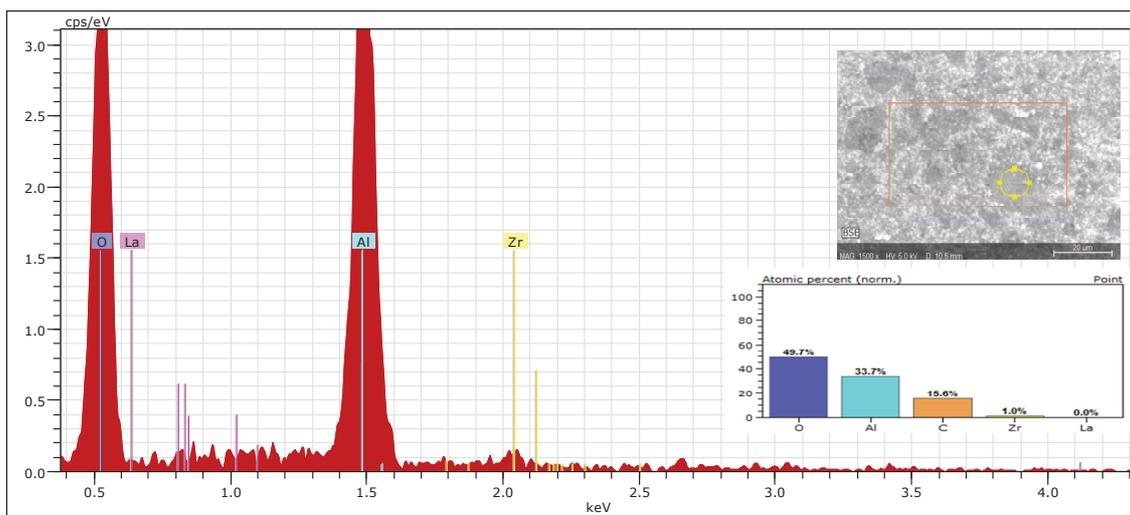
A partir das imagens de MEV apresentadas, pode-se afirmar que não houve a ocorrência de crescimento anormal de grãos nos corpos sinterizados.

As amostras sinterizadas a 1650 °C, na verdade o que se percebe é uma evolução microestrutural com o aumento da temperatura, pois ocorre aumento gradual da área de contato entre as partículas.

#### 4.2.4. Ensaio de Energia Dispersiva

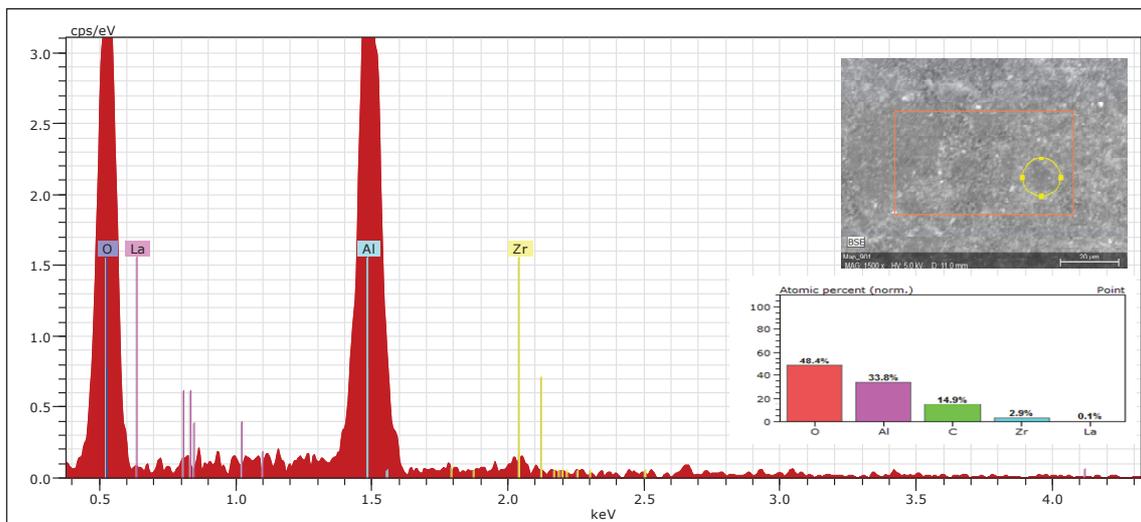
A microanálise química dos compósitos cerâmicos foi realizada com a técnica de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Algumas das regiões destacadas nesses compósitos estão mostradas nas Fig. 4.24, 4.25 e 4.26 para as três composições sinterizadas a 1350°C.

Figura 4.24 - Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS da região em destaque e discriminação dos elementos analisados na Amostra 01.



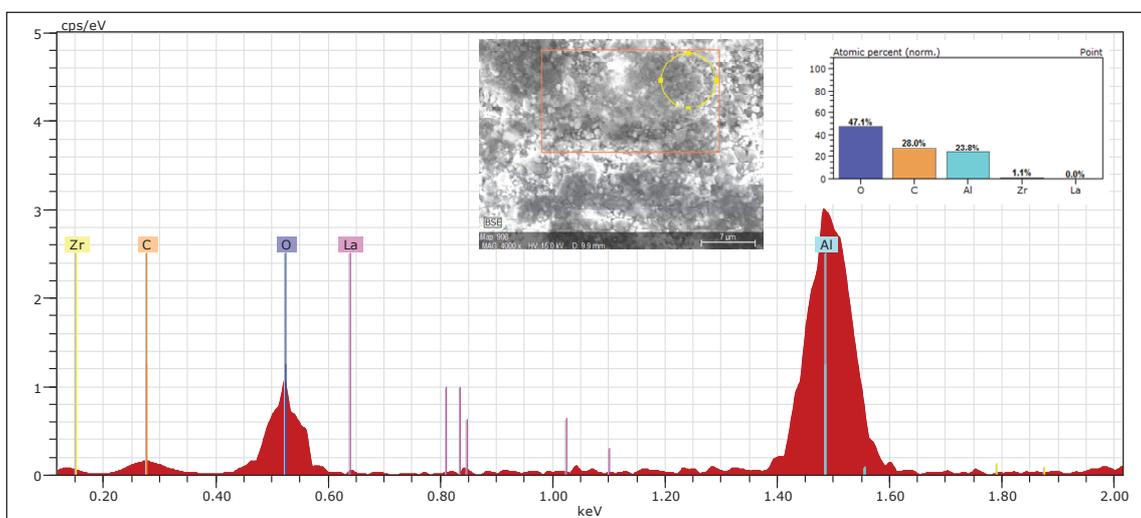
A região observada na Figura 4.24 traz um percentual atômico de 49,7% de O, 33,7% de Al, 15,6% de C e 1% de Zr.

Figura 4.25 - Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS da região em destaque e discriminação dos elementos analisados na Amostra 02.



A região observada na Figura 4.25 traz um percentual atômico de 48,4% de O, 33,8% de Al, 14,9% de C e 2,9% de Zr e 0,1% de La.

Figura 4.26 - Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS da região em destaque e discriminação dos elementos analisados na Amostra 03.



A região observada na Figura 4.26 traz um percentual atômico de 47,1% de O, 28% de C 23,8% de Al e 1,1% de Zr.

Os mapas químicos obtidos com o sistema de análise de EDS trazem apenas picos referentes aos elementos constituintes, com picos proeminentes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - composto de maior presença nas amostras. Estes mapas trazem ainda picos referentes ao elemento C, relacionados à camada de carbono utilizada na

metalização das amostras. Os resultados da microanálise por EDS das amostras sinterizadas a 1500 e 1650°C mostraram comportamento similar quanto aos percentuais dos elementos.

#### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS APÓS A SINTERIZAÇÃO

##### 4.3.1. Densidade Relativa (DR)

A densidade dos corpos sinterizados foi determinada pelo método do picnômetro a partir da medição das massas. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

Para todos os grupos de amostras sinterizadas, percebe-se que as amostras mais densas são as de 10%ZrO<sub>2</sub>.

Levando-se em conta as densidades teóricas da Alumina ( $d_{Al_2O_3} = 3,99$ ) e da Zircônia ( $d_{ZrO_2} = 5,56$ ), todas as amostras se mostraram menos densas que seus compostos constituintes, uma característica dos materiais porosos.

Um comparativo entre os patamares de queima de 1500 e 1650°C, verifica-se que o acréscimo de temperatura leva a um aumento na densificação, que também fica evidenciado nas imagens de MEV e nos valores de microdureza Vickers.

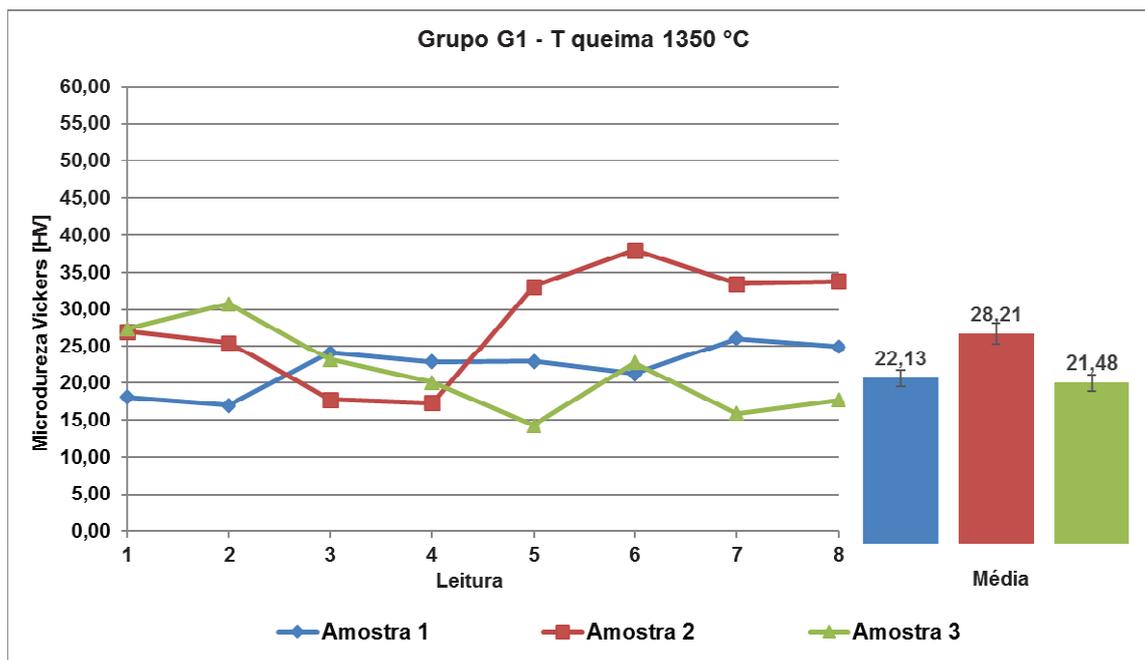
Tabela 4.3 – Densidade das amostras sinterizadas a 1350°C, 1500°C e 1650°C

AMOSTRA	01	02	03	04	05	06	07	08	09
Densidade g/cm <sup>3</sup>	1,50	1,56	1,72	1,22	1,50	1,85	2,36	3,15	3,28

##### 4.3.2. Microdureza Vickers

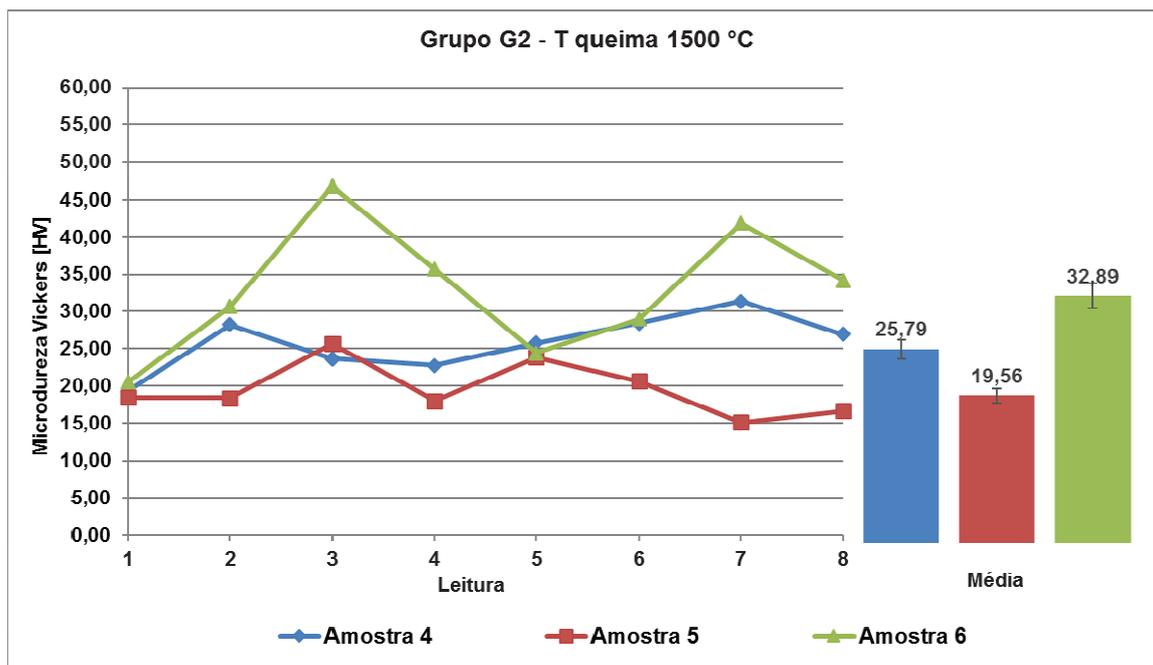
Após a preparação da superfície, as amostras foram submetidas a ensaio de microdureza Vickers. As Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 trazem, para cada grupo de amostras, os valores das 08 indentações medidas por amostra e suas médias, em kgf/mm<sup>2</sup> [HV]. Também são apresentados os valores das microdurezas médias para cada amostra, com sua representação em HV e barra de erro (para erro percentual de 5%).

Figura 4.27 - Medidas das indentações e média da microdureza Vickers das Amostras do Grupo G1 – sinterização a 1350 °C, 24h.



As amostras sinterizados a 1350°C não apresentaram resultados satisfatórios, neste ensaio, sendo as maiores durezas obtidas as da amostra 2, 28,81HV ou 282,34 MPa. Para este grupo de amostras, a composição com 15%ZrO<sub>2</sub> apresenta o valor de microdureza Vickers mais alto.

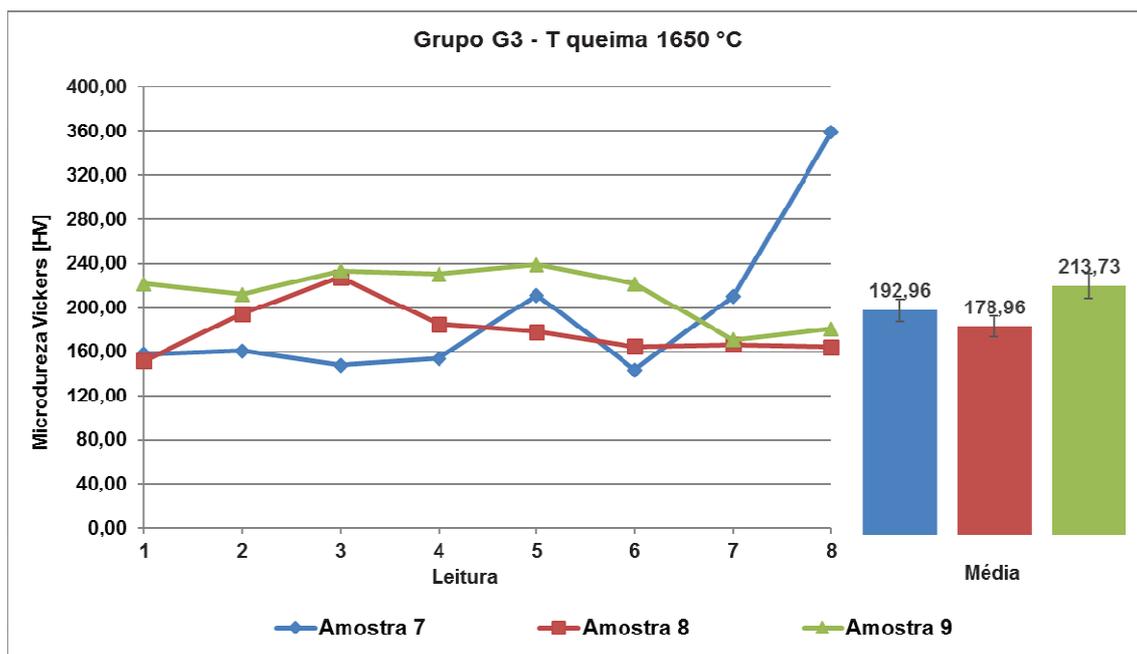
Figura 4.28 - Medidas das indentações e média da microdureza Vickers das Amostras do Grupo G2 – sinterização a 1500 °C, 2h.



Para o grupo de amostras sinterizadas a 1500°C, não houve aumento expressivo na microdureza medida. A amostra 6, com 10%ZrO<sub>2</sub>, mostrou o melhor desempenho (32,89HV ou 322,32 MPa).

A Figura 4.29 traz os valores de microdureza das amostras sinterizadas a 1650°C.

Figura 4.29 - Medidas das indentações e média da microdureza Vickers das Amostras do Grupo G3 – sinterização a 1650 °C, 2h.



Os materiais constituintes, por se tratarem de óxidos de elevado ponto de fusão, exigem elevadas temperaturas de sinterização. Desta forma, as amostras sinterizadas a 1650°C apresentaram um aumento considerável nesta propriedade física, evidenciando a influência da temperatura de sinterização na densificação, homogeneidade de microestrutura e propriedades finais das cerâmicas.

As amostras 7, 8 e 9 obtiveram microdurezas médias de 192,96HV (1891,01 MPa), 178,96HV (1.753,80 MPa) e 213,73HV (2.094,55 MPa), respectivamente.

A Tabela 4.4. traz um resumo das microdurezas médias das 09 amostras sinterizadas, podendo ser feito um comparativo entre elas.

Tabela 4.4 - Microdureza Vickers média das amostras sinterizadas.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO	T QUEIMA	t QUEIMA	MÉDIA	
	(wt%)	(°C)	(h)	[HV]	$\pm\sigma$
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 20% ZrO <sub>2</sub> . 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1350	24	22,13	3,21
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 15% ZrO <sub>2</sub> . 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1350	24	28,21	7,71
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 10% ZrO <sub>2</sub> . 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1350	24	21,48	5,68
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 20% ZrO <sub>2</sub> . 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	2	25,79	3,80
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 15% ZrO <sub>2</sub> . 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	2	19,56	3,58
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 10% ZrO <sub>2</sub> . 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	2	32,89	8,69
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 20% ZrO <sub>2</sub> . 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650	2	192,96	72,15
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 15% ZrO <sub>2</sub> . 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650	2	178,96	23,78
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 10% ZrO <sub>2</sub> . 2% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650	2	213,73	25,07

A análise da Tabela 4.4 deixa clara a melhora na dureza das cerâmicas, a partir do acréscimo da temperatura de sinterização.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL APÓS IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU

A etapa final de caracterização das cerâmicas produzidas consiste em analisar a estabilidade e algumas propriedades físicas após imersão por 90 dias em ambiente de petróleo cru. Os resultados de MO buscam a presença de trincas e outros defeitos gerados após a imersão, alterações de fases foram estudadas por DRX e modificações de microdureza também foram analisadas.

##### 4.4.1. Microscopia Ótica (MO)

Visto que a origem do petróleo cru influencia na sua composição, viscosidade, capacidade corrosiva, etc., as cerâmicas produzidas foram imersas em petróleo cru de poços de origem de mar e de terra e analisadas mês a mês, durante 90 dias, por MO.

As Figuras 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 e 4.35 trazem o monitoramento das amostras 01, 02 e 03 após a imersão 30, 60 e 90 dias de imersão em petróleo cru.

Figura 4.30 - Imagens de MO da superfície da amostra 01, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de mar durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias.

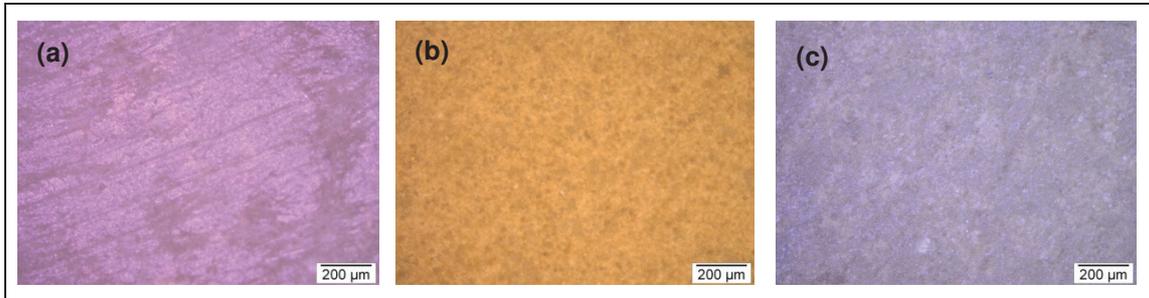


Figura 4.31 - Imagens de MO da superfície da amostra 01, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de terra durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias.

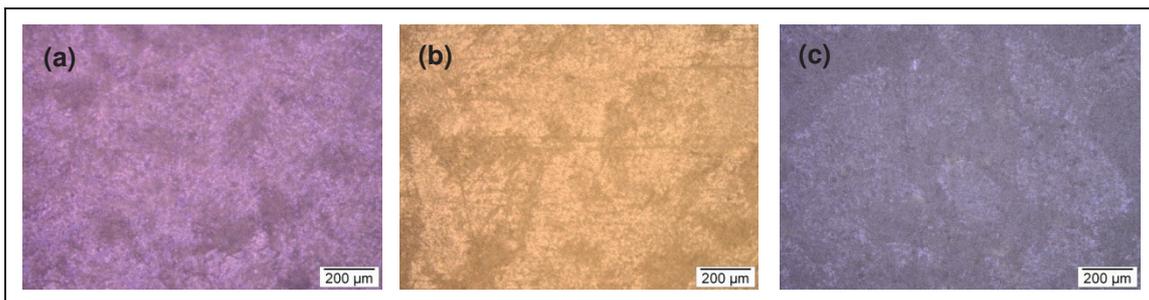


Figura 4.32 - Imagens de MO da superfície da amostra 02, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de mar durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias.

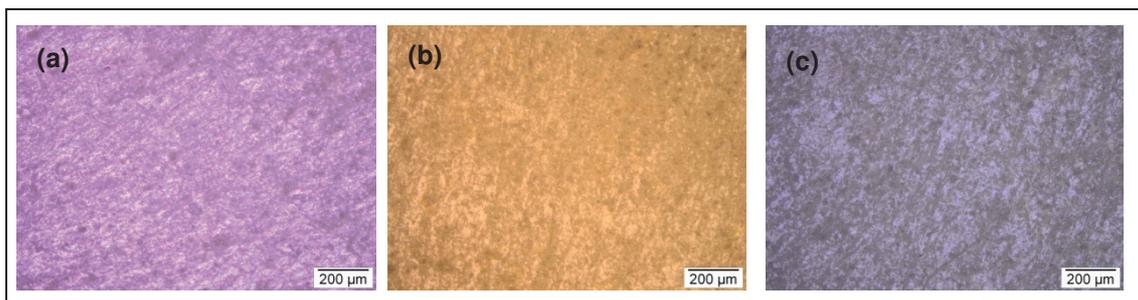


Figura 4.33 - Imagens de MO da superfície da amostra 02, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de terra durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias.

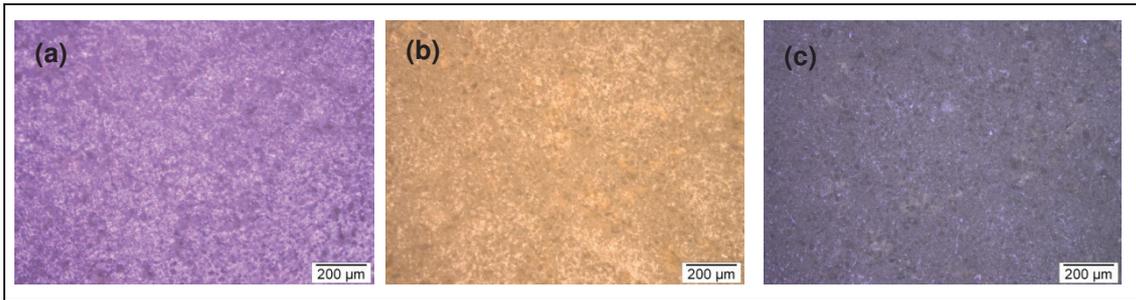


Figura 4.34 - Imagens de MO da superfície da amostra 03, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de mar durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias.

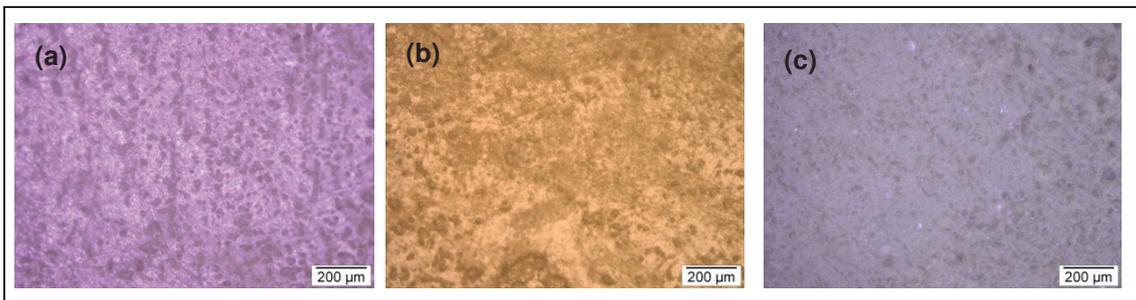
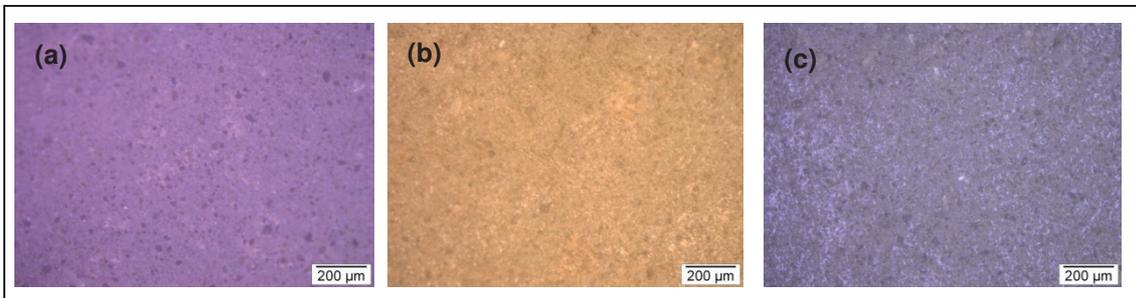


Figura 4.35 - Imagens de MO da superfície da amostra 03, aumento de 100x, após imersão em petróleo cru de terra durante: (a) 30 dias, (b) 60 dias e (c) 90 dias.



A Figura 4.36 agrupa as imagens de MO das amostras após a imersão durante 90 dias em petróleo de mar. Enquanto a Figura 4.37 traz o resultado das amostras após imersão em petróleo de terra, também após os 90 dias.

Figura 4.36 - Imagens de MO comparativas das superfícies das amostras 01-09 após a imersão em petróleo cru de mar durante 90 dias: (a) Amostra 01, (b) Amostra 02, (c) Amostra 03, (d) Amostra 04, (e) Amostra 05, (f) Amostra 06, (g) Amostra 08, (h) Amostra 09.

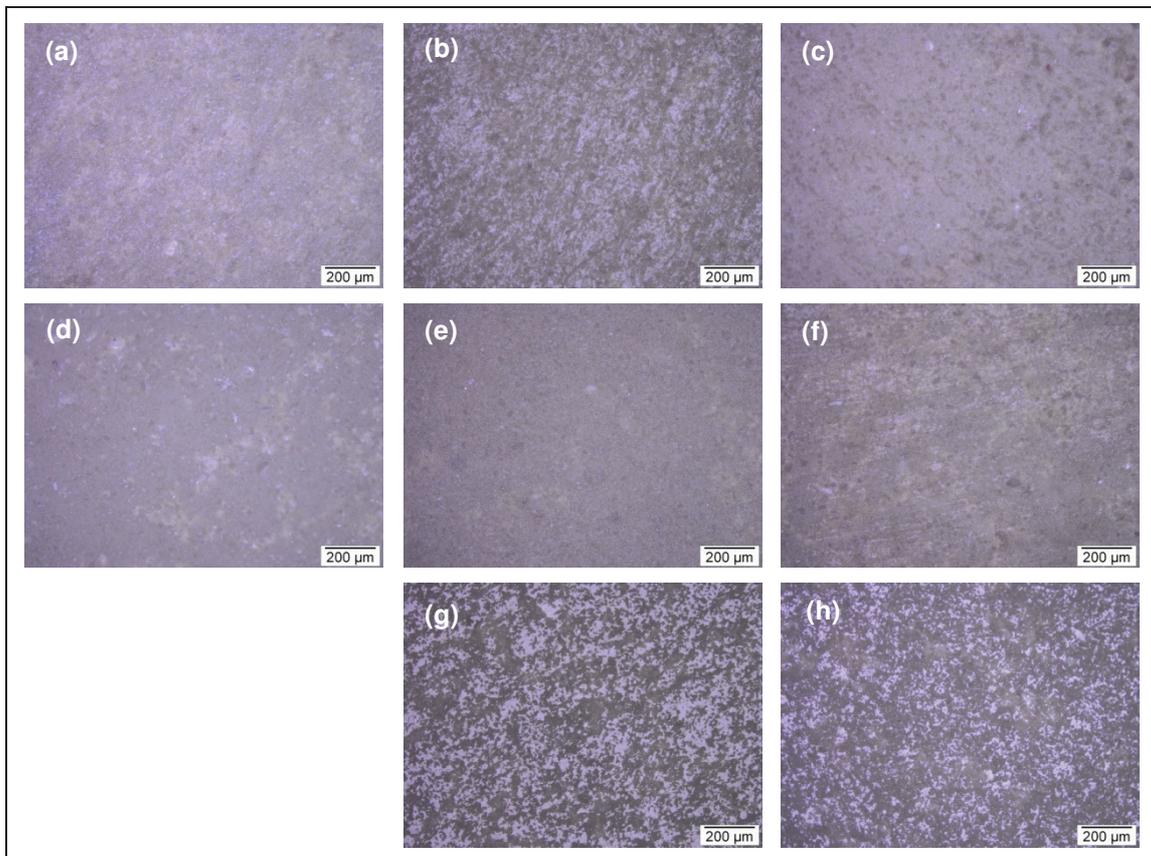
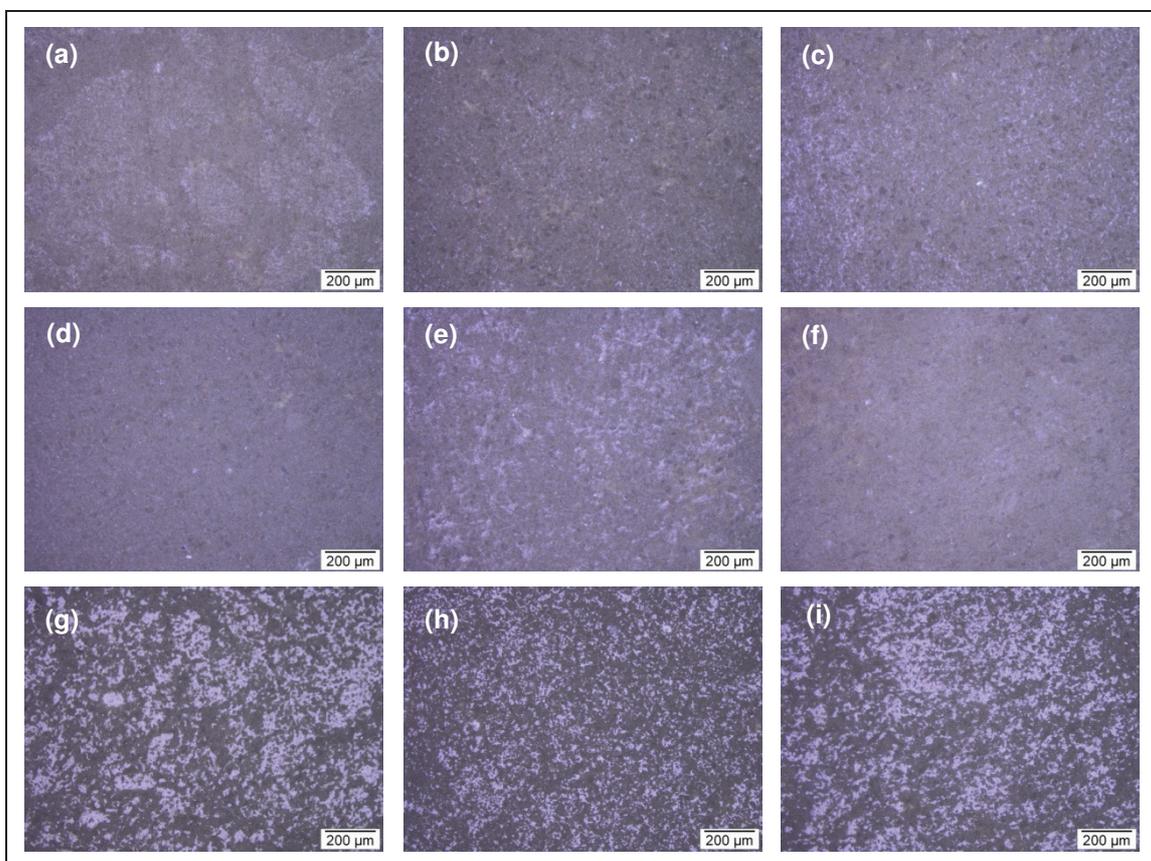


Figura 4.37 - Imagens de MO comparativas das superfícies das amostras 01-09 após a imersão em petróleo cru de terra durante 90 dias: (a) Amostra 01, (b) Amostra 02, (c) Amostra 03, (d) Amostra 04, (e) Amostra 05, (f) Amostra 06, (g) Amostra 07, (h) Amostra 08 e (i) Amostra 09.



Observando as imagens obtidas por MO, verifica-se que os compósitos cerâmicos mantiveram sua superfície livre de trincas visíveis, fissuras e outros sinais de deterioração devido o contato com o ambiente agressivo de petróleo cru, mesmo os óleos utilizados na pesquisa possuindo alto teor de enxofre total - um dos índices que caracteriza a ação nociva dos óleos, não apresentam anormalidades.

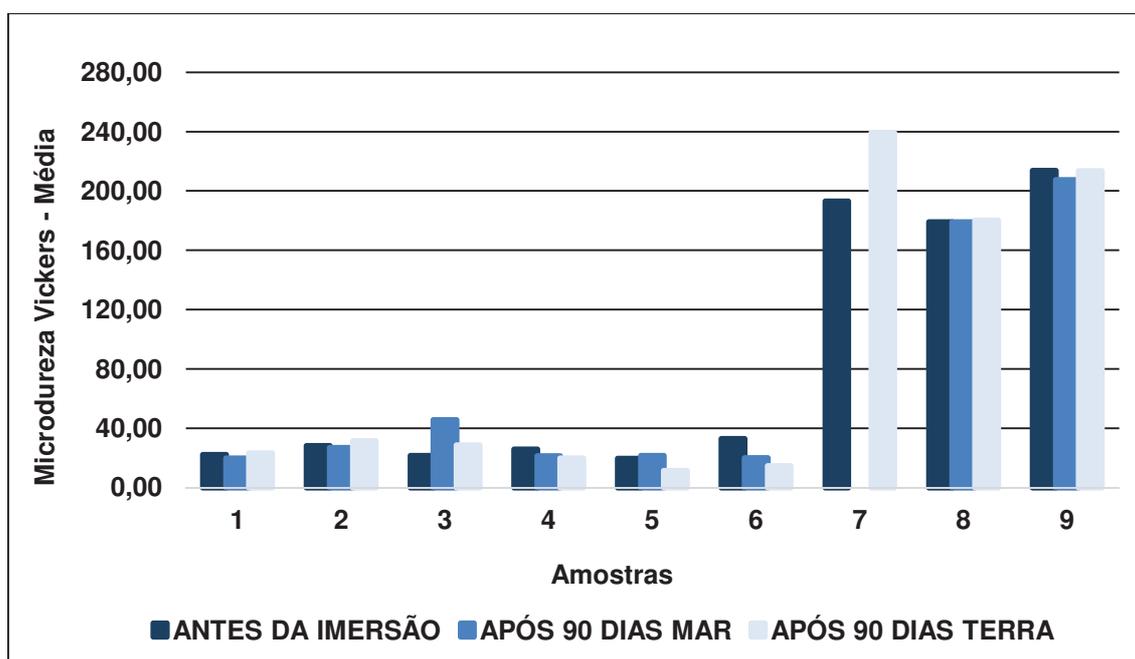
#### 4.4.2. Microdureza Vickers

As amostras foram novamente avaliadas quanto à dureza após 90 dias de imersão em petróleo de mar e de terra. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.5, enquanto a Figura 4.36 faz um comparativo do comportamento desta propriedade física.

Tabela 4.5 - Microdureza Vickers média das amostras antes da imersão e após 90 dias imersas em petróleo cru de origem de mar terra.

MICRODUREZA VICKERS - MÉDIA						
AMOSTRA	ANTES DA IMERSÃO		APÓS 90 DIAS MAR		APÓS 90 DIAS TERRA	
	[HV]	$\pm\sigma$	[HV]	$\pm\sigma$	[HV]	$\pm\sigma$
1	22,13	3,21	19,73	2,65	23,28	3,94
2	28,21	7,71	26,89	6,07	31,43	9,82
3	21,48	5,68	45,62	13,88	28,52	2,09
4	25,79	3,80	21,29	2,02	19,84	6,32
5	19,56	3,58	21,58	2,02	11,44	3,69
6	32,89	8,69	19,97	5,47	14,66	1,17
7	192,96	72,15	-	-	239,35	33,67
8	178,96	23,78	178,90	47,62	180,06	26,33
9	213,73	25,07	207,34	9,74	213,48	31,76

Figura 4.38 - Estudo comparativo da microdureza Vickers média das amostras antes da imersão e após 90 dias imersas em petróleo cru de origem de mar terra.



Analisando a Figura 4.38, percebe-se que quase todas as amostras, exceto a 3 e 5, tiveram sua dureza levemente diminuída após 90 dias imersas em petróleo cru de origem de mar. A amostra 7 não foi analisada nesta situação.

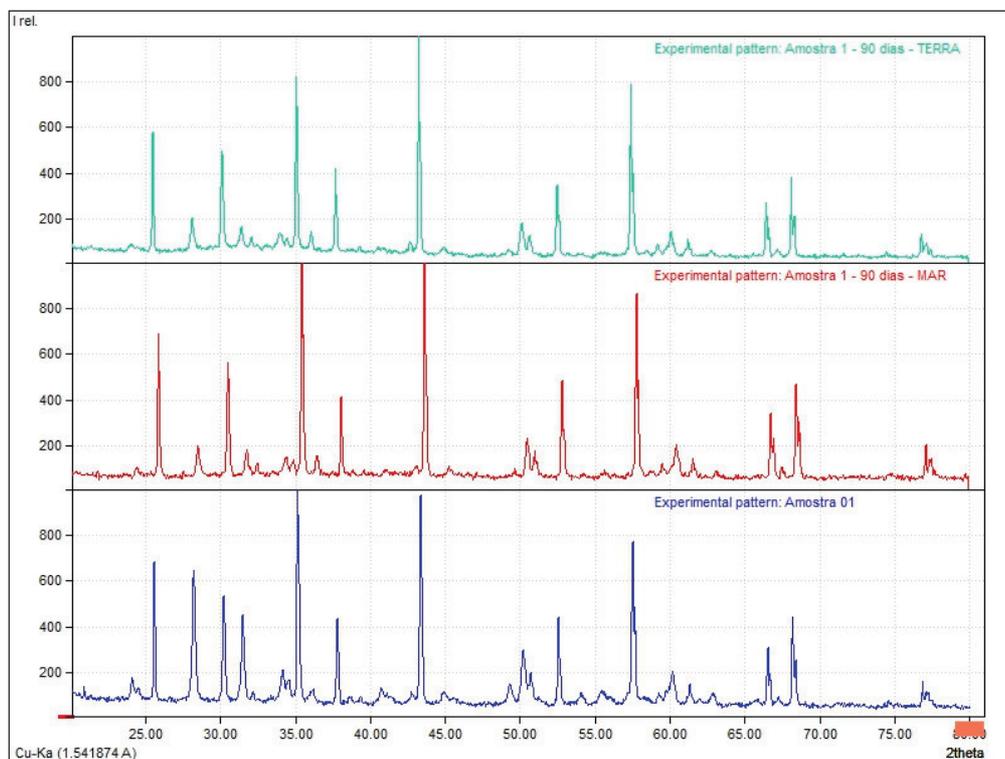
Todas amostras sinterizadas a 1350°C (amostras 1, 2 e 3) tiveram suas durezas levemente aumentada após 90 dias de imersão em petróleo cru de

terra. As amostras sinterizadas a 1500°C, que já apresentavam baixa dureza, tiveram uma diminuição brusca de sua dureza. Enquanto as amostras sinterizadas a 1650°C ou mantiveram a sua microdureza em valores inalterados - amostras 8 e 9, demonstrando mais estabilidade, ou tiveram algum incremento (amostra 7).

#### 4.4.3. Difração de Raios-X (DRX)

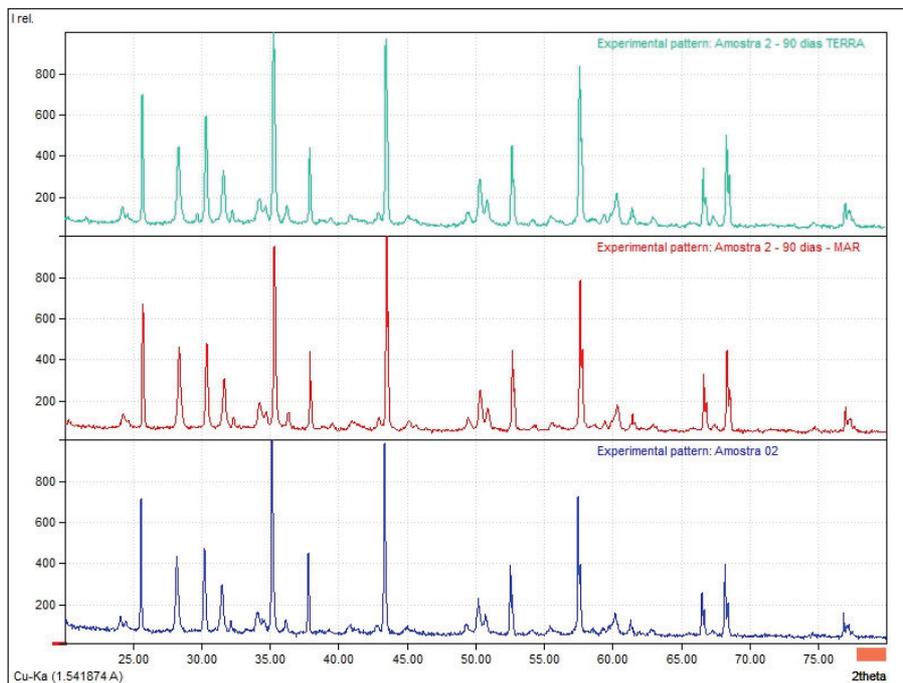
Após a exposição ao petróleo cru, as amostras foram caracterizadas por técnica de DRX e estes resultados são mostrados nos difratogramas abaixo, Figuras 4.39 – 4.41.

Figura 4.39 - Difratogramas da amostra 01 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20.\text{ZrO}_2\text{-}2.\text{La}_2\text{O}_3$ , a 1350°C – 24h) após 90 antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra.



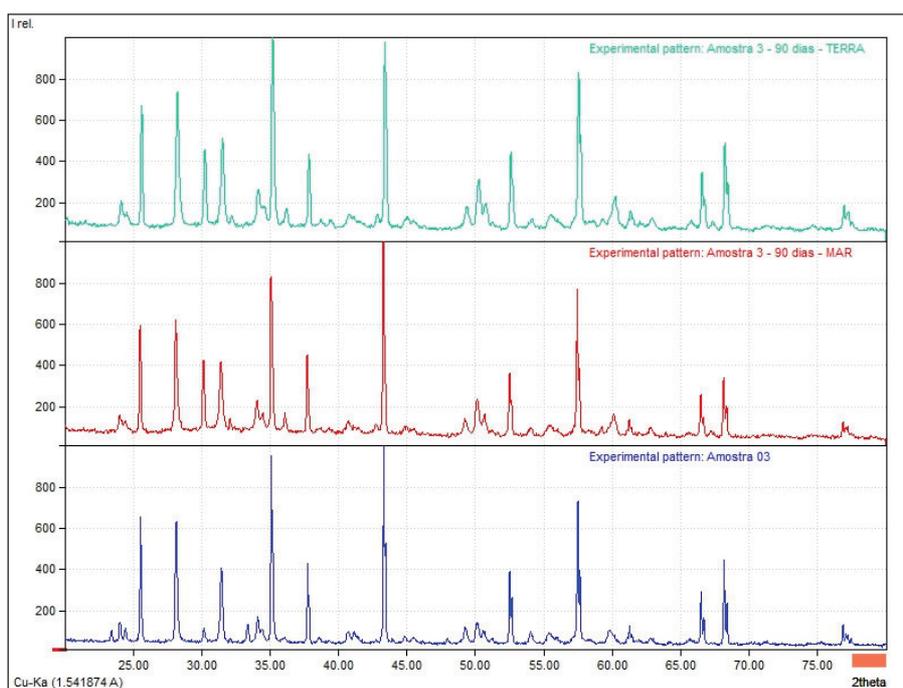
Uma varredura na difratograma da Figura 4.39, amostra 01 antes e após 90 dias de imersão em petróleo de mar (linha vermelha) e de terra (linha verde), mostra que as posições dos picos foram mantidas e que apenas os picos  $2\theta = 28^\circ$ ,  $31,5^\circ$  e  $50^\circ$  tiveram mudanças de intensidade.

Figura 4.40 - Difratomogramas da amostra 02 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , a 1350°C – 24h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra.



Análise da Figura 4.40, amostra 02 antes e após 90 dias de imersão em petróleo de mar e de terra, mostra que apenas o pico  $2\theta = 50^\circ$  teve uma leve mudança de intensidade, sem a presença de mudanças nas posições dos picos.

Figura 4.41 - Difratomogramas da amostra 03 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10. $\text{ZrO}_2$ -2. $\text{La}_2\text{O}_3$ , a 1350°C – 24h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra.



A análise dessas imagens mostra que não houve formação de fases adicionais, indicando a estabilidade química no período estudado para todas as amostras.

E que a amostra 03, Figura 4.41, traz apenas pequenas mudanças de intensidade de alguns picos, sendo eles o  $2\theta = 30^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $68,3^\circ$ .

As Figuras 4.42 – 4.47 trazem os resultados de DRX comparando as amostras 04-09 antes e após a imersão em petróleo cru de mar e de terra.

Figura 4.42 - Difratomogramas da amostra 04 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $20.\text{ZrO}_2$ ,  $2.\text{La}_2\text{O}_3$ , a  $1500^\circ\text{C} - 2\text{h}$ ) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra.

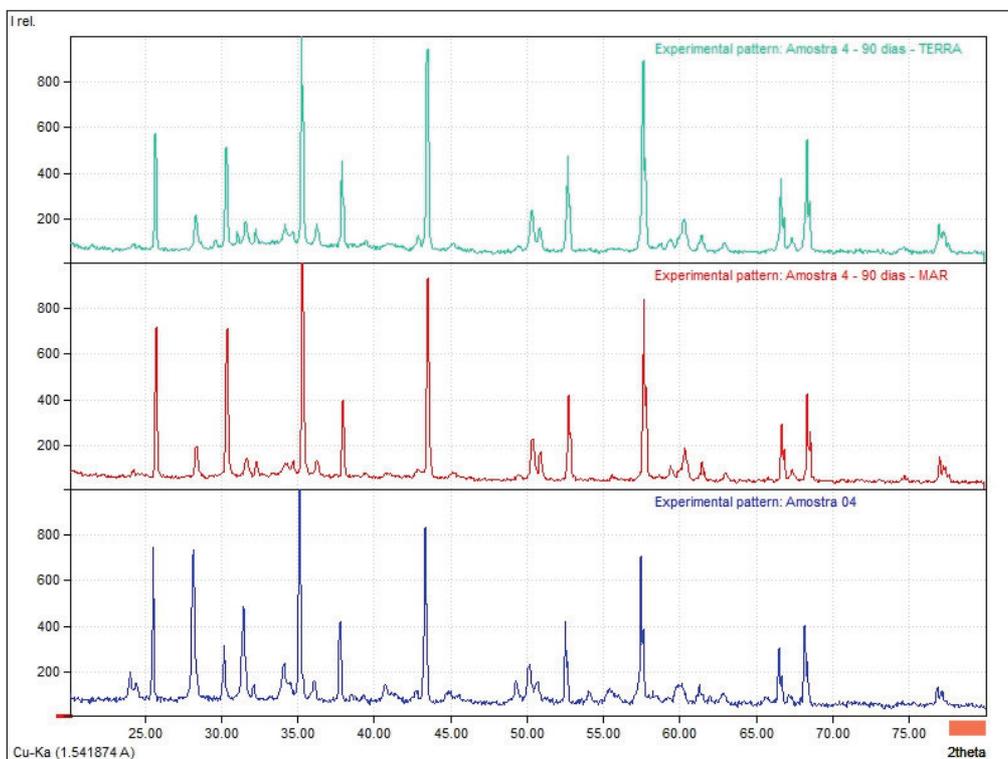


Figura 4.43 - Difratogramas da amostra 05 ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 15.\text{ZrO}_2, 2.\text{La}_2\text{O}_3$ , a  $1500^\circ\text{C} - 2\text{h}$ ) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra horas.

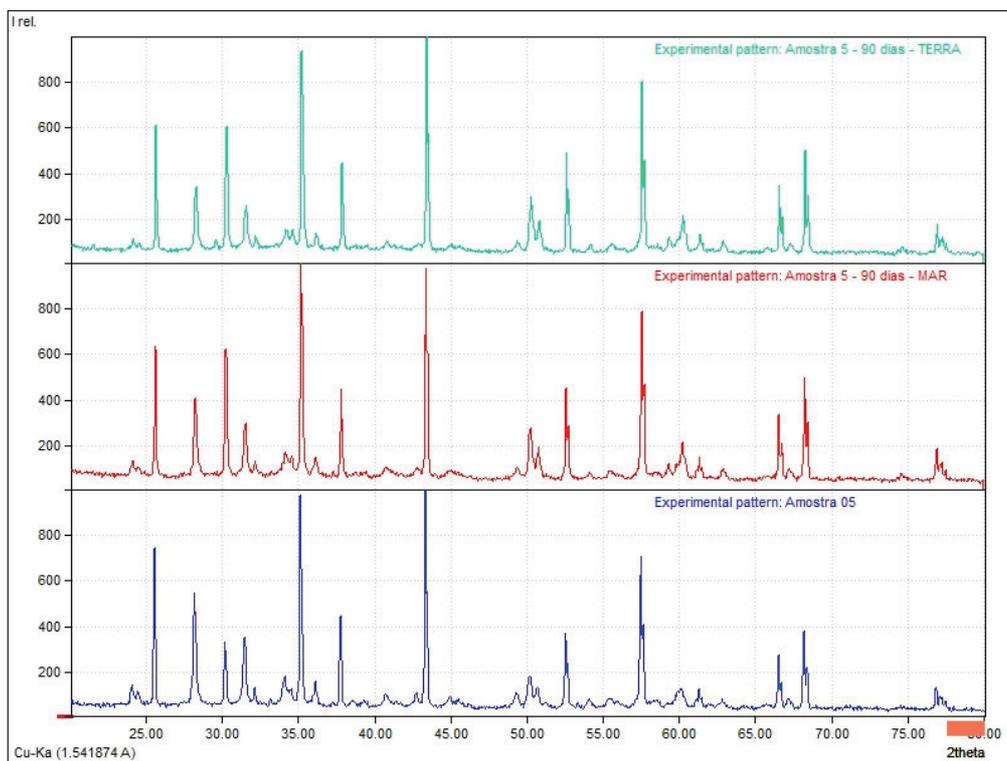


Figura 4.44 - Difratogramas da amostra 06 ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 10.\text{ZrO}_2, 2.\text{La}_2\text{O}_3$ , a  $1500^\circ\text{C} - 2\text{h}$ ) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra.

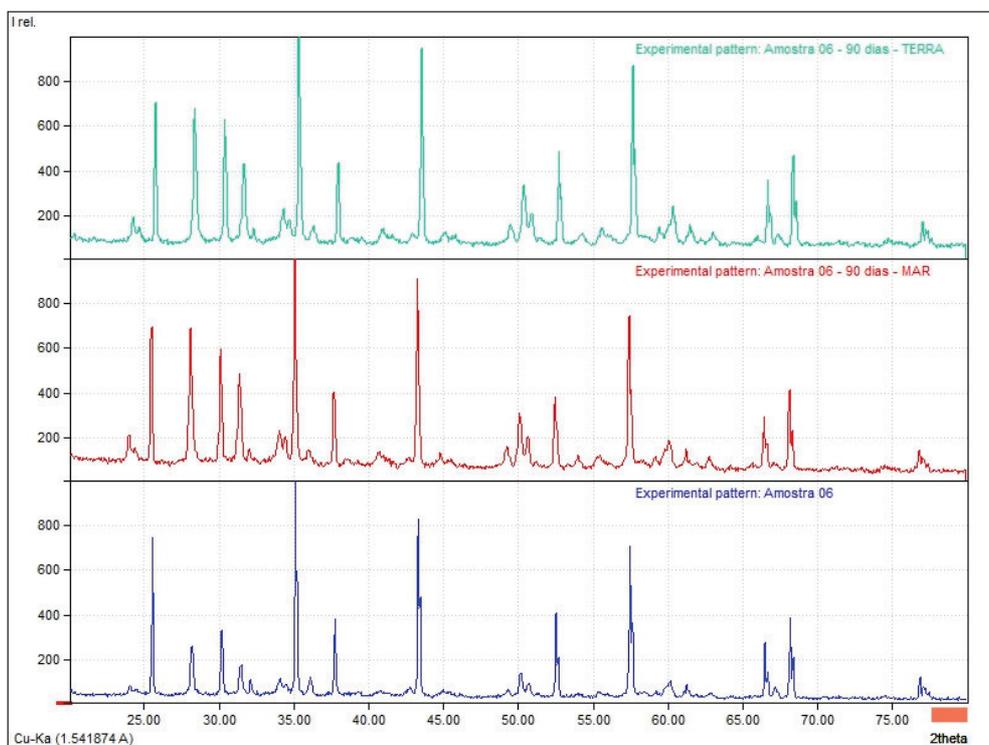


Figura 4.45 - Difratogramas da amostra 07 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $20.\text{ZrO}_2$ ,  $2.\text{La}_2\text{O}_3$ , a  $1650^\circ\text{C}$  – 2h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de terra.

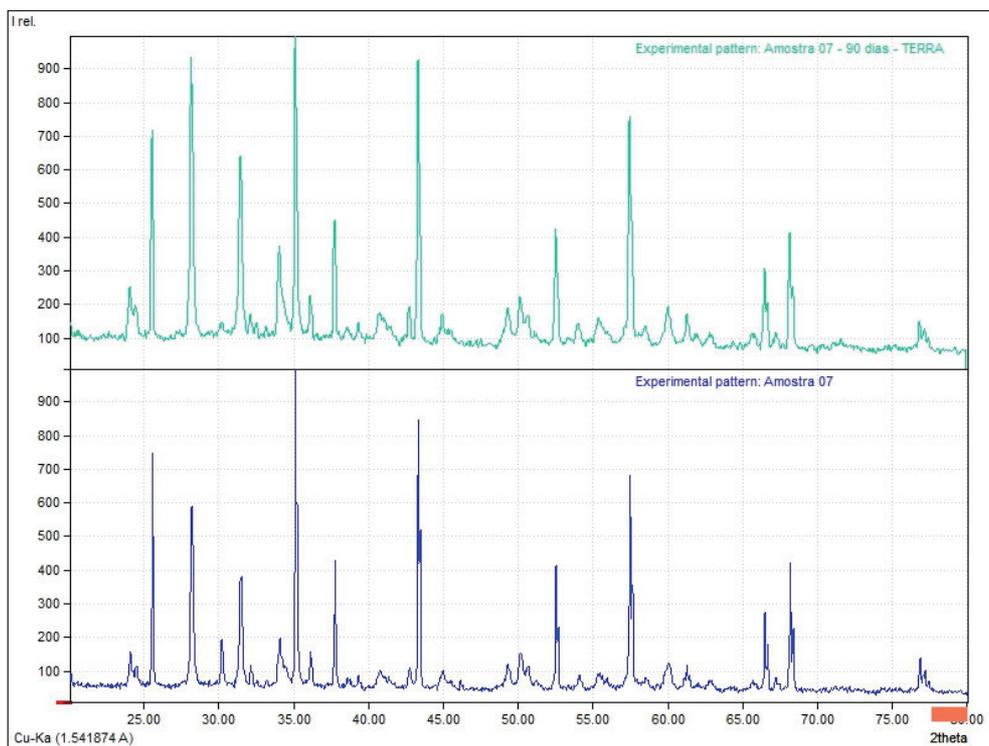


Figura 4.46 - Difratogramas da amostra 08 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $15.\text{ZrO}_2$ ,  $2.\text{La}_2\text{O}_3$ , a  $1650^\circ\text{C}$  – 2h) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra.

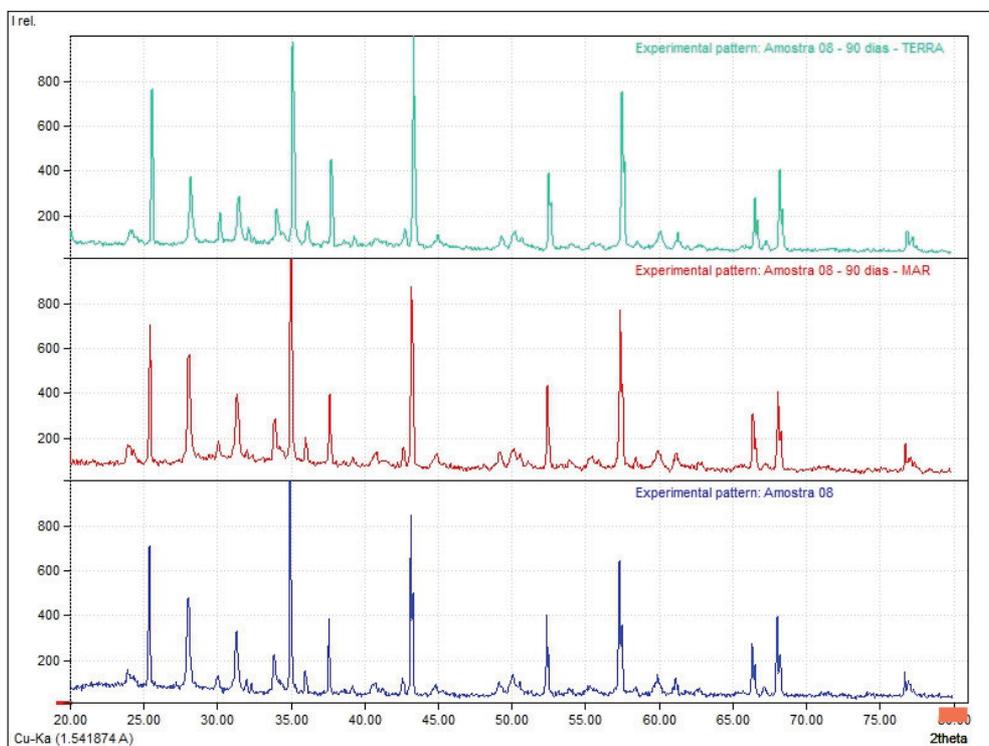
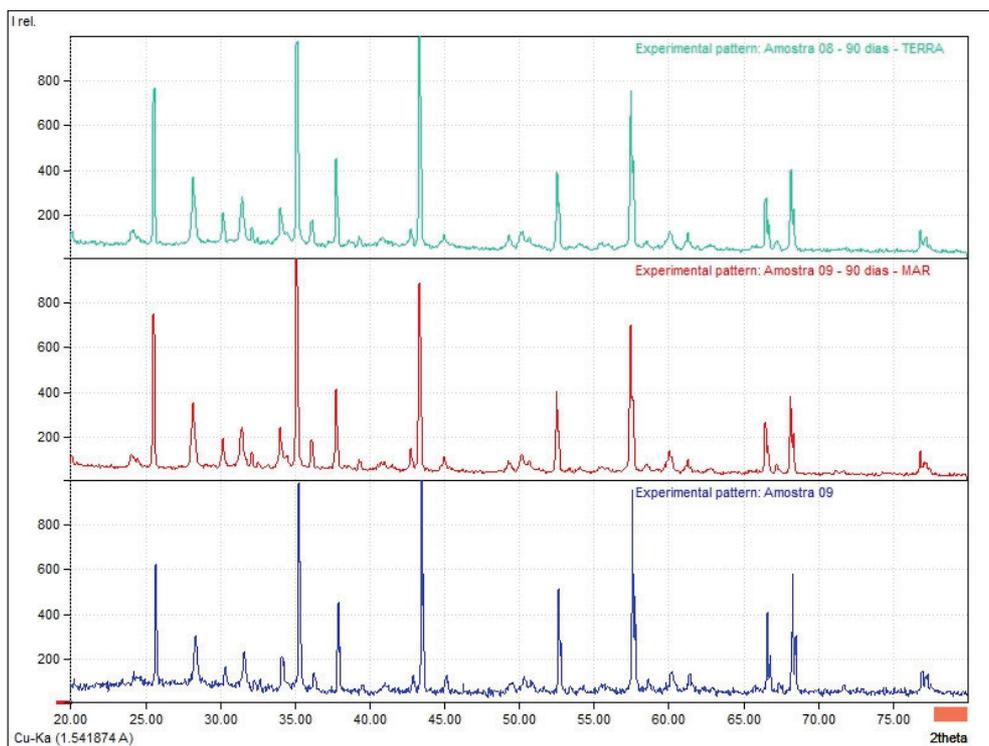


Figura 4.47 - Difratogramas da amostra 09 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $10.\text{ZrO}_2$ ,  $2.\text{La}_2\text{O}_3$ , a  $1650^\circ\text{C} - 2\text{h}$ ) antes da imersão e após 90 dias imersa em petróleo cru de mar e de terra.



Estes difratogramas confirmam a estabilidade dos compósitos em ambiente de petróleo cru nas condições estudadas, não existindo a formação de novas fases ou de novos picos referentes aos materiais de origem mesmo após o período imersas em petróleo cru.

## 5 CONCLUSÃO

- A análise das curvas de distribuição granulométrica das amostras de Alumina mostra que moagem durante 12h apresenta partículas bem distribuídas e considerável redução de tamanho médio de partículas (79,36%).
- As diferentes faixas de temperatura de sinterização influenciam as propriedades das cerâmicas baseadas nos óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . As amostras sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$  obtiveram valores de microdureza Vickers de 21,48HV enquanto, para a mesma composição as sinterizadas a  $1650^\circ\text{C}$  chegam a apresentar 213,73HV.
- Os resultados de HV muitas vezes tem uma variação grande, com grande espalhamento, devido às descontinuidades, como a variação de distribuição de tamanho de grão, que pode levar à fratura. Resultados apresentados pela distribuição de Weibull são mais precisos neste caso.
- Os resultados de DRX mostram que apenas foram verificados picos referentes às fases dos óxidos constituintes, configurando a formação de compósitos cerâmicos do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ .
- Ainda de acordo com os resultados de DRX, verifica-se o aparecimento de alguns picos referentes à fase tetragonal da Zircônia, o que indica o caráter estabilizador da Lantânia.
- Para caracterização microestrutural foram obtidas imagens de superfície MEV, onde o compósito com 15% $\text{ZrO}_2$  apresenta grãos mais agregados, bem como microestrutura homogênea.
- Uma das técnicas para avaliação da estabilidade em ambiente de petróleo cru foi por microscopia ótica. Imagens de MO indicam que não houve diferença, no que se refere ao aparecimento de trincas ou outras formas de degradação superficial nas amostras, mesmo após período de 90 dias imersas em petróleo cru de origem de mar e terra sergipano.
- A estabilidade dos compósitos em ambiente de petróleo cru também foi estudada por DRX, onde não foram verificados picos adicionais após a imersão por 90 dias.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a impregnação de petróleo cru na seção transversal das amostras por MO;
- Realizar ensaio de tenacidade à fratura e avaliar a sua relação com os valores de microdureza obtidos;
- Realizar ensaios de MEV e EDS na seção transversal das amostras após a imersão em petróleo cru;
- Aplicar o revestimento cerâmico como *top coat* em substrato metálico usadas na fabricação de tanques de armazenamento de petróleo cru, utilizando técnica de Aspersão Térmica Hipersônica (HVOF);
- Realizar ensaios quando ao desgaste e adesão do revestimento aspergido.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, R. H. P. de. **Terras raras**, In: Sumário mineral 2015: Brasília, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2015. p. 117–118.

ARAÚJO, Juliana C. da S. **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**. 2015. 126 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, PE.

BRISTOT V. M.; Schaeffer, L.; GRUBER, V.; GUIMARÃES FILHO, L. P. Estudo para utilização de prensagem uniaxial de aço simples para compactação para compactação de corpos moedores utilizada na indústria de placas de revestimentos cerâmicos. **Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica**, v. 18, n. 1, p. 47-55. 2014.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 5 ed. LTC, 2002.

CAMARGO, A. C. de. **Comparação das Características de Corpos de Alumina, a Verde e Após Sinterização, Obtidos pelos Processos de Prensagem Uniaxial, Prensagem Isostática e Prensagem Uniaxial e Isostática**. 1993. 206 f. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Springer, 2007.

CHEVALIER, Jérôme. What Future for Zirconia as a Biomaterial? **Biomaterials**, v. 27, n. 4, p. 535-543, set. 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparação de Amostras - Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, maio. 2014.

FRANÇA, Y. V.; LEITÃO, F.; SHIHOMATSU, H. M.; SCAPIN JR, W. S.; MORAES, N. M. P. de; SALVADOR, V. L.; FIGUEIREDO, A. M. G.; E. N. S., MUCILLO; R. MUCILLO. Determination of Yttrium and Lanthanum in Zirconium Dioxide by HPLC, X-Ray Fluorescence, and Neutron Activation Analyses. **Chromatographia**, v. 49, n. 1/2, p. 91-94, jan. 1999.

GAMBOGI, J. **Rare Earths - Advance Release**. In: 2014 Minerals Yearbook. U S GEOLOGICAL SURVEY, 2016.

GARCÍA, D. E.; HOTZA, D. Effect of the Particulate Size on Mechanical Properties of Alumina–Zirconia composites. **Materials Letters**, v. 82, p. 88-90, mai. 2012.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed – reimpressa. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GOMES, N. L. **Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial**. 2016. 98 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, PE.

GUIMARÃES, F. A. T. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> Usando Moagem de Alta Energia**. 2006. 105 f. Dissertação de Mestrado - Universidade São Francisco, Programa de Pós Graduação Strictu Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais. Itatiba, SP.

HAUSNER, H. H. Powder Characteristics and their Effect on Powder Processing. **Powder Technology**, v. 30, p. 3-8. 1981.

HEIMANN, R. B. **Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applicatios**. WILEY-VCH, 2010.

HEINRICH, J. G.; GOMES, C. M. **Introduction to Ceramics Processing** - Lecture Manuscript. TU CLAUSTRAL, 2016. p. 54. Disponível em: <<http://www.ceramics-processing.com/>> Acesso em: 20 dez. 2016.

KUNTZ, M. Validation of a New High Performance Alumina Matrix Composite for use in Total Joint Replacement. **Seminars in Arthroplasty**, v. 17, n. 3-4, p.141–145, set./dez. 2006.

LAKSHMANAN, A. **Sintering of Ceramics** – New Emerging Techniques. Rijeka: InTech., 2012.

LANTHANUM Oxide Product Stewardship Summary. W. R. GRACE & CO. - CONN. Disponível em: [https://grace.com/en-s/environment-health-and-safety/ProductStewardship/Documents/Lanthanum\\_Oxide.pdf](https://grace.com/en-s/environment-health-and-safety/ProductStewardship/Documents/Lanthanum_Oxide.pdf) Acesso em: 29 dez. 2016.

NAITO, M.; SHINOHARA, N.; UEMATSU, K. Raw Materials. In: SOMIYA, S.; ALDINGER, F; CLAUSSEN, N.; SPRIGGS, M.; UCHINO, K; KOUMOTO, K.; KANENO, M. **Handbook of Advanced Ceramics – Volume I**. Londres: Elsevier Inc – Academic Press, 2003. cap. 2.

PAPINI, C. J. **Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partícula**. 2003. 130 f. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP.

PELLIOCCIONE, A. S.; MORAES, M. F., GALVÃO, J. L. R.; MELLO, L. A.; SILVA, E. S. **Análise de Falhas em Equipamentos de Processo** – Mecanismos de Danos e Casos Práticos. 2 ed. – revisada. Rio de Janeiro: Interciência, 2014.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2 ed. Nova York: Marcel Dekker Inc., 2005.

RÊGO, S. A. B. da C. **Desenvolvimento e Produção de Cerâmica  $Al_2O_3-TiO_2$  Reforçada com Óxido de Terras Raras (Céria e Lantânia) para Revestimento Inerte de Peças Metálicas da Indústria Petrolífera**. 2012. 100

f. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, PE.

RIBEIRO, S. da S. **O Estudo da Microestrutura e Microdureza dos Compósitos: Magnésio-Cério E Magnésio-Óxido de Cério, Produzidos por Metalurgia do Pó.** 2016. 118 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São João del-Rei, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. São João del-Rei, MG.

ROCHA, C. D. **Estudo do Processamento da Alumina Visando Aplicação em Geometria Hemisférica.** 2011. 107 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Rio de Janeiro, RJ.

RODRIGUES, L.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Influência da Sinterização em Etapas na Microestrutura dos Nanocompósitos Cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 56, 2012, Curitiba, PR.

SANTANA, M. **Estudo e Caracterização de Compósitos Cerâmicos Submicrométricos de Alumina-Zircônia para Aplicações em Pilares Cerâmicos.** 2015. 106 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, SP.

SANTOS, H. E. S. dos. **Propriedades Mecânicas da Zircônia Tetragonal Policristalina Estabilizada por Ítria Submetida à Degradação Hidrotérmica.** 2012. 140 f. Dissertação de Mestrado - Instituto Militar de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Rio de Janeiro, RJ.

SANTOS, L. F. **Perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , Suportadas em Alumina e Zircônia, Aplicadas à Combustão do Metano.** 2007. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. São Carlos, SP.

SILVA, C. C. G. e. **Estudo de Sinterização de Nitreto de Silício com Adições dos Óxidos de Lantânio, Gadolínio e Alumínio.** 2000. 101 f. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP.

SILVA, M. R. da; FREDERICO, A. Del F.; SILVA, A. C. da; MONTANUCCIA, J. R., BATISTA JUNIOR, O.; MELQUIADES, R.; DALL'ANTONIA, L. H. Óxidos Mistos de  $Al_2O_3/ZrO_2$  como Inibidores de Corrosão do Aço SAE 1020. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 264-270, out./dez. 2013.

SOMAVILLA, L. M. **Zircônia Hidratada Nanocristalina Obtida a Partir do Tungstato de Zircônio**. 2013. 90 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais. Porto Alegre, RS.

SOUSA, A. G de. **Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em Alumina-Titânia reforçada com óxido de lantânio**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE.

SURENDRANATHAN, A. O. **An Introduction to Ceramics and Refractories**. Boca Raton: CRC Press, 2015.

TIU, B. D. B.; ADVINCULA, R. C. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. **Reactive and Functional Polymers**, v. 95 p. 25–45, ago. 2015.

VIEIRA, M. R. S. **Estudo dos Processos de Corrosão e Biocorrosão Causados por Fluidos da Indústria de Petróleo**. 2013. 152 f. Tese de doutorado - Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, PE.

WHITE, W. B. Basic Science of Advanced Ceramics. In: SOMIYA, S.; ALDINGER, F; CLAUSSEN, N.; SPRIGGS, M.; UCHINO, K; KOUMOTO, K.; KANENO, M. **Handbook of Advanced Ceramics – Volume I**. Londres: Elsevier Inc – Academic Press, 2003. cap. 1.

## APÊNDICE

### PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O MESTRADO

#### Trabalho submetido à Revista Indexada

Materials Research – Artigo submetido em 17/01/2017

**Development and Characterization of the Ceramic Composite Alumina-Zirconia with Lantania for Coating Applications in Petroleum Industry and Study of Effect of the Sintering Temperature on its Mechanical Properties.**

#### Resumos aceitos para publicação

1. CONSTANTINO, B. S.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Estudo da estabilidade do compósito cerâmico  $Al_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$**  In: 60<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia - SP.
2. CONSTANTINO, B. S.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Estudo do Efeito da Moagem para o Comportamento de Sinterização e Propriedade Mecânicas da Cerâmica Alumina-Zircônia-Lantânia** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2016, Natal - RN.
3. ALBUQUERQUE, L. T.; CONSTANTINO, B. S.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Caracterização Estrutural, Microestrutural e Propriedades Mecânicas dos Compósitos Cerâmicos Alumina-Titânia Reforçado com Ítria Após Imersão em Petróleo Cru por 90 dias** In: 22 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2016, Natal - RN.
4. CORDEIRO, R. B.; CONSTANTINO, B. S.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Produção e Caracterização de Compósito Cerâmico  $Al_2O_3-ZrO_2$  Reforçado com Óxido de Terra Rara ( $CeO_2$ ) para Utilização como Revestimento de Matrizes Metálicas para Armazenamento de Petróleo Cru** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2016, Natal - RN.

**Trabalhos publicados em Anais de eventos**

1. CONSTANTINO, B. S.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Study of the Stability of the Ceramic Composite  $ZrO_2-Al_2O_3$  Reinforced with Rare Earth Oxide for Coating Metallic Matrices for the Oil Industry** In: 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering, 2015, Rio de Janeiro - RJ.
2. YADAVA, Y. P.; CONSTANTINO, B. S.; FERREIRA, R. A. S. **Study of Microstructural Stability of  $La_2O_3$  reinforced Alumina-Zirconia Ceramics in Crude Petroleum for their application as Protective Coatings in Petroleum Industry** In: 25º Congresso Brasileiro de Microscopia, 2015, Armação dos Búzios - RJ.
3. ALBUQUERQUE, L. T.; CONSTANTINO, B. S.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. **Study of Stability of  $Al_2O_3-Y_2O_3-TiO_2$  Composite Study of Stability of  $Al_2O_3$  Ceramics in Crude Petroleum Environment for Inert Ceramics in Crude Petroleum Environment for Inert Coating Applications in Petroleum Industry** In: 3rd Brazilian Conference on Composite Materials, 2016, Gramado - RS.