



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MANUELLA BATISTA PADILHA

**PRODUÇÃO DO COMPÓSITO CERÂMICO BASEADO EM $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
REFORÇADO COM Dy_2O_3 PARA REVESTIMENTO DE TANQUE DE PETRÓLEO**

Recife

2021

MANUELLA BATISTA PADILHA

**PRODUÇÃO DO COMPÓSITO CERÂMICO BASEADO EM $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
REFORÇADO COM Dy_2O_3 PARA REVESTIMENTO DE TANQUE DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Recife

2021

atologação na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4

P123p

Padilha, Manuella Batista.

Produção do compósito cerâmico baseado em $Al_2O_3-ZrO_2$ reforçado com Dy_2O_3 para revestimento de tanque de petróleo / Manuella Batista Padilha. – 2021.

89 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Recife, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia mecânica. 2. Compósitos cerâmicos alumina-zircônia.
3. Óxido de terra rara Dy_2O_3 . 4. Revestimento cerâmico. 5. Petróleo cru.
I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-82

MANUELLA BATISTA PADILHA

**PRODUÇÃO DO COMPÓSITO CERÂMICO BASEADO EM $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
REFORÇADO COM Dy_2O_3 PARA REVESTIMENTO DE TANQUE DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovada em: 31/08/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Carlos da Silva Oliveira (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais, TELMA E ZEZITO.

AGRADECIMENTOS

As meus pais, por todo amor, carinho, apoio e incentivo aos estudos durante toda minha vida.

Ao meu orientador, o Prof. Yadava, por todo conhecimento transmitido, pela paciência, pelo apoio na realização deste trabalho, por ter sido atencioso, por sempre ter me tranquilizado nos momentos difíceis da pesquisa e por sempre ter estado disponível para ajudar e tirar minhas dúvidas.

Aos Professores do DEMEC, pelo conhecimento e ajuda sempre que foi solicitada.

A todos os laboratórios utilizados para a realização desse trabalho.

Aos amigos e técnicos de laboratório, Janaína Cirino, Walter Leandro e Rubens Andrade pelos ensaios realizados, pela ajuda nos laboratórios e por sempre fazerem o possível para me ajudar quando precisei deles.

Aos amigos de laboratório e de pós-graduação Rebeka Oliveira, Renata Oliveira, Noelle D'Emery, Bruna Constantino, Natasha Lopes e Andréa Gonçalves, que sempre me ajudaram nos experimentos e esclareceram dúvidas quando possível.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao CNPq pela ajuda financeira no projeto.

RESUMO

A indústria petrolífera enfrenta um problema crítico no processo de armazenamento de petróleo por causa da degradação dos tanques feitos de materiais metálicos. Uma alternativa para sanar a degradação desses tanques é o uso de revestimentos mais resistentes ao petróleo, que é um produto altamente corrosivo e quimicamente reativo. Desta forma, há uma demanda de desenvolvimento de materiais para esse fim. Por sua alta resistência corrosiva, os materiais cerâmicos mostram-se favoráveis para tal aplicação. As cerâmicas baseadas em alumina são as mais utilizadas quando a demanda é de material de alta tenacidade e resistência mecânica. Estudos relatam que cerâmicas baseadas em alumina tem suas propriedades melhoradas e sua fragilidade intrínseca reduzida quando há incorporações de óxido zircônio. Além disso, suas qualidades, sendo elas a tenacidade, a resistência mecânica e a ambiente hostil, aumentam ainda mais com pequenas incorporações de óxidos de terras raras. Neste contexto, foram produzidos compósitos cerâmicos alumina-zircônia, reforçados com óxido de terra rara (Dy_2O_3), variando as porcentagens em peso do óxido de disprosio em 1% e 3%, e da zircônia em 5%, 10%, 15% e 20% em peso. A produção dos compósitos se deu por processo termomecânico e sinterização a uma temperatura de 1350°C e suas propriedades mecânicas e características estruturais e microestruturais foram estudadas através da microdureza Vickers, da difração de raios-X (DRX), da microscopia óptica e da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos foram testados antes e depois da imersão em petróleo cru para o estudo da estabilidade do material desenvolvido. Os resultados mostraram uma boa homogeneidade de distribuição e de tamanho de partícula. Os resultados de DRX e MEV mostraram que não houve mudança na fase cristalina do compósito e que há estabilidade física e química quando em contato com petróleo cru. Portanto, os resultados mostram que os compósitos produzidos são adequados para utilização como revestimento cerâmico para indústria petrolífera.

Palavras-chave: compósitos cerâmicos alumina-zircônia; óxido de terra rara Dy_2O_3 ; revestimento cerâmico; petróleo cru.

ABSTRACT

The oil industry faces a critical problem in the oil storage process because of the degradation of tanks made by metallic materials. An alternative to remedy the degradation of these tanks is the use of coatings more resistant to oil, which is a highly corrosive and chemically reactive product. Thus, there is a demand for the development of materials for this purpose. Due to their high corrosive resistance, ceramic materials are favorable for such application. Alumina-based ceramics are one of the most used when the demand is for material with high tenacity and mechanical resistance. Studies report that alumina-based ceramics have their properties improved and their intrinsic brittleness reduced, with incorporation of zirconium oxide. Furthermore, its qualities, namely toughness, mechanical resistance and hostile environment, increase even more with small incorporations of rare earth oxides. In this context, in the present project, alumina-zirconia ceramic composites reinforced with rare earth oxide (Dy_2O_3) were obtained, varying the percentages by weight of dysprosium oxide in 1% and 3%, and of zirconia in 5%, 10%, 15% and 20% by weight. The composites were produced by thermomechanical process and sintering at a temperature of 1350°C and their mechanical properties and characteristic and microstructural characteristics were studied using Vickers microhardness testing, X-ray diffraction (XRD), optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The composites were tested before and after immersion in crude oil to study the stability of the material developed. The results showed good particle size and distribution homogeneity. The DRX and SEM results showed that there was no change in the crystalline phase of the composite and that there is physical and chemical stability when in contact with crude oil. Therefore, the results show that the composites produced are suitable for use as a ceramic coating for the oil industry.

Keywords: ceramics composites; alumina-zirconia; rare Earth oxide Dy_2O_3 ; ceramic coating; crude oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	-	Matriz Energética Brasileira de 2019	15
Figura 2	-	Arranjo da célula alumina	23
Figura 3	-	Fluxograma do processo Bayer	24
Figura 4	-	Barras de cristal de zircônio	25
Figura 5	-	Terras raras	28
Figura 6	-	Exemplos de produtos comerciais que usam materiais de terras raras	30
Figura 7	-	Produção global de minas de óxido de terras raras	31
Figura 8	-	Esquema prensagem uniaxial de efeito simples e duplo	37
Figura 9	-	Gradiente de densidade de corpos conformados	37
Figura 10	-	Esquema prensagem isoestática	38
Figura 11	-	Etapas da sinterização no estado sólido: (a) partículas soltas, (b) formação de necks, (c) estágio intermediário e (d) estágio final	39
Figura 12	-	Micrografia eletrônica de varredura de pós de óxido de alumínio compactados sinterizados a 1700°C. Ampliação de 5000×.	40
Figura 13	-	Fluxograma de planejamento do projeto	43
Figura 14	-	(a) Pó de alumina, (b) Pó de óxido de zircônia, (c) Pó de óxido de disprósio	44
Figura 15	-	Balança	45
Figura 16	-	(a) Almofariz, (b) Peneira	46
Figura 17	-	Prensa uniaxial, <i>SCHWING SIWA</i> , modelo ART6500089	47
Figura 18	-	(a) Matriz metálica, (b) Etileno glicol	47
Figura 19	-	Corpos de prova verdes em cadinhos de alumina	48
Figura 20	-	(a) Forno de alta temperatura (b) Parte interna do forno	49
Figura 21	-	Ilustração esquemática da difração de raios – X	51
Figura 22	-	Geometria Bragg-Bretano no difratômetro; fenda de divergência (DS); fenda de espalhamento (SS); fenda receptora (RS).	52
Figura 23	-	Difratômetro usado no projeto	52
Figura 24	-	Olympus BX51M	53
Figura 25	-	Ilustração esquemática dos componentes básicos do MEV	54
Figura 26	-	Evaporadora e Microscópio utilizados neste trabalho (a)	

	Evaporadora e (b) Microscópio Eletrônico de Varredura	56
Figura 27	- Ilustração esquemática da indentação do ensaio de microdureza Vickers	57
Figura 28	- Micrômetro usado no projeto	58
Figura 29	- (a) Amostras imersas no petróleo, (b) Amostras sendo retidas do petróleo	59
Figura 30	- Difratograma das matérias-primas (a) Difratograma do Al_2O_3 ; (b) Difratograma do ZrO_2 ; (c) Difratograma do Dy_2O_3	61
Figura 31	- Difratogramas dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3	62
Figura 32	- Difratogramas dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3	63
Figura 33	- Microscopia óptica (x100) dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3	64
Figura 34	- Microscopia óptica (x100) dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3	65
Figura 35	- Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos cerâmicos (aumento de 15k vezes) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3	66
Figura 36	- Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos cerâmicos (aumento de 15k vezes) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3	67
Figura 37	- EDS do compósito cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ contendo 5%	

	de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃	68
Figura 38	- EDS do compósito cerâmico Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ contendo 10% de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃	69
Figura 39	- EDS do compósito cerâmico Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ contendo 15% de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃	70
Figura 40	- EDS do compósito cerâmico Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ contendo 20% de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃	71
Figura 41	- EDS do compósito cerâmico Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ contendo 5% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃	72
Figura 42	- EDS do compósito cerâmico Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ contendo 10% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃	73
Figura 43	- EDS do compósito cerâmico Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ contendo 15% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃	74
Figura 44	- EDS do compósito cerâmico Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ contendo 20% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃	75
Figura 45	- Gráfico do resultado da análise de microdureza Vickers	77
Figura 46	- Difractogramas dos compósitos cerâmicos Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ (a) 5% de ZrO ₂ , 1% de Dy ₂ O ₃ , (b) 10% de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃ , (c) 15% de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃ , (d) 20% de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃ – Antes e depois da imersão no petróleo	78
Figura 47	- Difractogramas dos compósitos cerâmicos Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ (a) 5% de ZrO ₂ , 3% de Dy ₂ O ₃ , (b) 10% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃ , (c) 15% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃ , (d) 20% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃ – Antes e depois da imersão no petróleo	79
Figura 48	- Microscopia óptica (com aumento 100x) dos compósitos cerâmicos Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ (a) 5% de ZrO ₂ , 1% de Dy ₂ O ₃ , (b) 10% de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃ , (c) 15% de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃ , (d) 20% de ZrO ₂ e 1% de Dy ₂ O ₃ – Após 60 dias imersos no petróleo	80
Figura 49	- Microscopia óptica (com aumento de 100x) dos compósitos cerâmicos Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - Dy ₂ O ₃ (a) 5% de ZrO ₂ , 3% de Dy ₂ O ₃ , (b) 10% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃ , (c) 15% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃ , (d) 20% de ZrO ₂ e 3% de Dy ₂ O ₃ – Após 60 dias imersos	

	no petróleo	81
Figura 50	- Microscopia Eletrônica de Varredura de compósito cerâmico $Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 – Após 60 dias imersos no petróleo	82
Figura 51	- Microscopia Eletrônica de Varredura de compósito cerâmico $Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 – Após 60 dias imersos no petróleo	83
Figura 52	- Média dos valores da microdureza Vickers antes e depois do petróleo	84
Figura 53	- Gráfico do resultado da análise de microdureza Vickers antes e depois do petróleo	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das amostras

45

SUMÁRIO

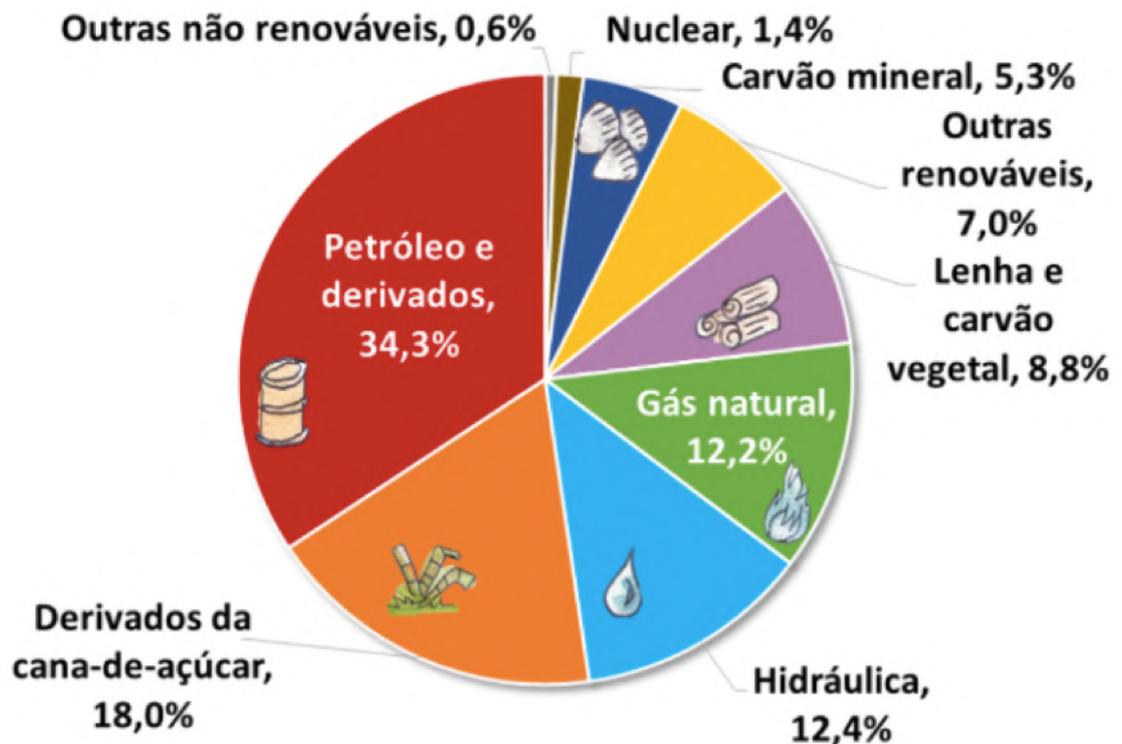
1	INTRODUÇÃO	15
1.1	JUSTIFICATIVA	17
1.2	OBJETIVOS	18
1.2.1	Objetivo Geral	18
1.2.2	Objetivos Específicos	18
2	FUNDAMENTAÇÃO	19
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS	19
2.1.1	Cerâmicas Avançadas	20
2.2	ÓXIDOS CERÂMICOS	22
2.2.1	Óxido de Alumínio	22
2.2.2	Óxido de Zircônio	25
2.3	ELEMENTOS DE TERRAS RARAS	27
2.3.1	Óxido de Disprósio	31
2.4	COMPÓSITOS CERÂMICOS	33
2.5	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS	34
2.5.1	Moagem	34
2.5.2	Conformação	35
2.5.3	Sinterização	38
2.6	PETRÓLEO CRU	40
2.7	TANQUES DE ARMAZENAMENTO DE PETRÓLEO	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAIS	43
3.1.1	Seleção de materiais e caracterização dos pós	44
3.1.2	Processamento dos materiais	46
3.1.2.1	Moagem	46
3.1.2.2	Compactação uniaxial	46
3.1.2.3	Sinterização	48
3.2	ETAPA DE CARACTERIZAÇÃO DOS SINTERIZADOS	49
3.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	49
3.2.2	Microscopia Ótica	53
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	54

3.2.4	Ensaio de Energia Dispersiva	56
3.2.5	Microdureza Vickers	56
3.3	IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	60
4.1.1	Difração de Raios-X (DRX)	60
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	61
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	61
4.2.2	Microscopia Ótica (MO)	63
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
4.2.4	Ensaio de Energia Dispersiva	67
4.2.5	Microdureza Vickers	76
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS IMERSÃO EM PETRÓLEO	77
4.3.1	Difração de Raios-x (DRX) - Após imersão em petróleo	77
4.3.2	Mlcroscopia Ótica (MO) - Após imersão em petróleo	79
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - Após imersão em petróleo	81
4.3.4	Microdureza Vickers - Após imersão em petróleo	83
5	CONCLUSÃO	85
5.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	86
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das mais importantes fontes de energia da atualidade, pois apesar do crescente investimento em novas fontes de energia limpa e renovável, ele ainda tem uma participação expressiva na matriz energética do mundo e do Brasil, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 – Matriz energética brasileira de 2019



Fonte: Ben (2020)

A indústria petrolífera enfrenta um problema crítico no processo de armazenamento e transporte de petróleo devido a degradação superficial dos tanques feitos de materiais metálicos, pois o petróleo cru é um produto altamente corrosivo e quimicamente reativo. Isso cria a necessidade do desenvolvimento de materiais que sejam inertes aos ataques químicos que esses tanques são expostos.

Além de hidrocarbonetos, o petróleo também é formado de compostos orgânicos como nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais. Esses compostos são responsáveis por tornar o petróleo um produto tão corrosivo e agressivo quimicamente. Uma alternativa para sanar a degradação dos tanques de

armazenamento e transporte é o uso de revestimentos feitos de materiais mais resistentes ao petróleo (SILVA, 2014).

Os materiais cerâmicos já são utilizados há milhares de anos. Contudo, foi nos anos 40 que começou o desenvolvimento de novas cerâmicas com propriedades melhoradas, ou seja, cerâmicas tradicionais cujas propriedades são aprimoradas ou novos materiais desenvolvidos recentemente. São elas as chamadas cerâmicas avançadas (CALLISTER, 2018).

A principal limitação das cerâmicas para uso industrial é a sua tendência de falhar subitamente com pouca deformação plástica. Isso ocorre pelo fato das ligações interatômicas, que nas cerâmicas são uma combinação de ligações iônicas e covalentes, não permitirem que as partículas deslizem com facilidade, resultando em fratura frágil. Diferentemente dos metais, que ao sofrerem esforços, permitem que os átomos se movam sem romper a estrutura da ligação, fazendo com que eles se deformem sob tensão, ao invés de quebrar (CALLISTER, 2018).

Atualmente, cerâmicas à base de Al_2O_3 são as mais amplamente utilizadas quando há necessidade de alta tenacidade e resistência mecânica elevada. No entanto, a fragilidade intrínseca ainda é um ponto fraco fatal para materiais cerâmicos. A fim de reduzir a fragilidade e aumentar a resistência e a tenacidade, muitas pesquisas têm demonstrando que adições de óxidos como ZrO_2 melhoram as propriedades mecânicas das cerâmicas à base de alumina.

Elementos de terras raras têm sido usados em pesquisas de materiais cerâmicos avançados, em forma de aditivos. Eles podem ser usados não apenas como estabilizador do óxido de zircônio tetragonal, mas também como auxiliar de sinterização para cerâmicas como a alumina (Al_2O_3), o carbeto de silício (SiC), o nitreto de silício (Si_3N_4), entre outros, e como resultado, as propriedades físicas e mecânicas dessas cerâmicas são notadamente aprimoradas (XU, HUANG e AI, 2006).

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver compósitos cerâmicos alumina-zircônia com incorporações de óxido de terra rara, Dy_2O_3 , que apresentem boa resistência mecânica, boa estabilidade química e resistência corrosiva quando em contato com petróleo cru para ser utilizado como revestimento de tanques de armazenamento.

1.1 JUSTIFICATIVA

O petróleo atualmente é uma das mais importantes fontes de energia. Além de produzir combustível, muitos outros produtos são fabricados com os seus derivados, o tornando essencial para as necessidades da vida moderna. Os tanques de armazenamento de petróleo são normalmente feitos de chapas de aço carbono que é um material de fácil obtenção e processamento e menor preço, porém altamente suscetível a corrosão (COSTA, 2011).

A corrosão é um dos maiores problemas enfrentados atualmente pela indústria, estudos em vários países indicam que os danos causados pela corrosão de maneira geral têm o custo de 1% a 5% do PIB do país. No Brasil estima-se que os custos são de 4% do PIB, que em 2015 foi equivalente a R\$ 236 bilhões, boa parte devido a indústria petrolífera (BRASIL PERDE..., 2017).

Este projeto é de suma importância pois o petróleo ainda representa expressiva parte da matriz energética do Brasil e do mundo. Dessa forma, é importante que se estabeleçam pesquisas para a fabricação de revestimentos compatíveis que diminuam o desgaste superficial dos materiais metálicos dos tanques de armazenamento de petróleo.

As cerâmicas por possuírem certas propriedades como: elevada dureza, estabilidade química e estabilidade a altas temperaturas e serem inertes ao petróleo são uma boa opção para serem aplicadas como revestimento (SILVA, 2014). Cerâmicas baseadas em alumina possuem excelentes propriedades físicas, sendo uma das mais utilizadas em aplicações industriais.

Este projeto teve como objetivo o desenvolvimento de compósitos cerâmicos baseados em alumina, zircônia e óxido de disprósio, para a obtenção de novos revestimentos de boa qualidade.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho está dividido em Objetivo Geral e Objetivos Específicos.

1.2.1 Objetivo Geral

- Desenvolvimento, caracterização e estudo de estabilidade do novo compósito cerâmico baseado em, Al_2O_3 - ZrO_2 , reforçado com óxido de terra rara, Dy_2O_3 , em contato com petróleo cru.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produção de novos compósitos cerâmicos Al_2O_3 - ZrO_2 com aditivos de óxido de terra rara, Dy_2O_3 , por processo termomecânico;
- Sinterização do compósito cerâmico, na temperatura de 1350°C .
- Estudo do comportamento de sinterização, caracterização estrutural, microestrutural e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 .
- Estudo de estabilidade do material produzido em ambientes de petróleo cru.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A presente seção traz uma fundamentação de todos os materiais, processos e aspectos relevantes abordados no trabalho.

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Considerado o pai da engenharia cerâmica moderna, W. David Kingery, sugeriu em seu texto clássico "Introdução à Cerâmica" uma nova definição: "a arte e a ciência de fazer e usar artigos sólidos que têm como componente essencial e são compostos em grande parte de materiais inorgânicos não metálicos". Esta definição diz essencialmente que uma cerâmica é qualquer coisa que não seja um material orgânico ou um metal (RICHERSON e LEE, 2018).

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos e não-metálicos consistentes em elementos metálicos e ametálicos unidos em essência por ligações iônicas e/ou covalentes. A palavra cerâmica vem do grego *keramikos* que significa "matéria queimada" indicando que as propriedades almeçadas são conseguidas normalmente através de um processo de tratamento térmico em alta temperatura (CALLISTER, 2018).

Suas composições químicas variam desde simples compostos a misturas de muitas e complexas fase unidas. Elas são compostas por pelo menos dois elementos, (frequentemente por mais) e as suas estruturas cristalinas são mais complexas que as dos metais. A ligação atômica nesses materiais varia desde puramente iônica até totalmente covalente; muitas cerâmicas exibem uma combinação desses dois tipos de ligação, sendo o grau da natureza iônica dependente das eletronegatividades dos átomos. A alumina, por exemplo, tem uma natureza iônica de 63% (CALLISTER, 2018).

As propriedades das cerâmicas variam muito devido às diferenças nas ligações interatômicas e são determinadas e dependentes das composições químicas e da microestrutura. Porém, de maneira geral os materiais cerâmicos são rígidos e quebradiços, com baixa ductilidade e baixa resistência mecânica, e são bons isolantes térmicos e elétricos, devido à ausência de elétrons de condução. Possuem alto ponto de fusão e são estáveis quimicamente em muitos ambientes

hostis, devido à estabilidade e à força de suas ligações químicas (SMITH e HASHEMI, 2013).

A principal desvantagem das cerâmicas é a disposição à fratura catastrófica de maneira frágil com pouquíssima absorção de energia. Apesar de muitos compósitos novos e outras cerâmicas multifásicas com tenacidades adequadas estejam sendo desenvolvidos, a maioria dos materiais cerâmicos atualmente é frágil.

Tanto as cerâmicas cristalinas quanto as não cristalinas quase sempre fraturam antes de qualquer deformação plástica ocorrer em resposta à aplicação de uma carga de tração numa temperatura ambiente. A fratura frágil consiste na formação de trincas pela seção transversal do material, em uma direção perpendicular à da carga aplicada (CALLISTER, 2018).

Para maioria das pessoas, a palavra cerâmica está somente relacionada com material de construção (cimento, tijolos, revestimento de piso ou parede) e louças. Os mais antigos traços de materiais cerâmicos são fragmentos de louças, à base de argila, elaboradas na china pré-histórica. Porém, os materiais cerâmicos podem ser basicamente divididos em cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas (ou de engenharia).

Esse tipo de cerâmica, que a maioria conhece, faz parte das cerâmicas chamadas tradicionais e são constituídas principalmente de silicatos, que são compostos combinados de dióxido de silício SiO_2 , e de outros óxidos metálicos tais como Al_2O_3 , CaO , K_2O ou MgO . São exemplos delas as telhas, os vidros, e os tijolos usados nas indústrias de construção civil e também as porcelanas elétricas na indústria elétrica. As cerâmicas avançadas, usadas na engenharia, consistem em compostos puros ou praticamente puros. Como exemplos de cerâmicas avançadas temos a alumina, a zircônia, o nitreto de silício e o carbeto de silício (SMITH e HASHEMI, 2013).

2.1.1 Cerâmicas Avançadas

Apesar da indústria da cerâmica ser antiga, ela continua crescendo até hoje com o desenvolvimento de cerâmicas novas com características e propriedades melhoradas ou únicas e ampliando seu campo de aplicação. A partir da metade do século passado, com o desenvolvimento tecnológico de novos processos de

elaboração e caracterização, materiais cerâmicos inovadores começaram a ser desenvolvidos, chamados cerâmicas avançadas ou de engenharia, aumentando consideravelmente a área de aplicações desses materiais.

Enquanto as cerâmicas tradicionais são fabricadas a partir de materiais naturais, geralmente com argila, quartzo e feldspato, as cerâmicas avançadas não possuem silicatos e são elaboradas a partir de pós sintéticos de óxidos, de nitretos, de boretos, de carbonetos etc.

As cerâmicas avançadas são usadas em aplicações de alta tecnologia devido às características desejáveis como resistência ao desgaste, elevada dureza, estabilidade química e resistência a alta temperatura e baixo coeficiente de expansão térmica.

Elas são fabricadas em menor escala que as cerâmicas tradicionais e as matérias-primas envolvidas são muito mais caras, porque tem qualidade muito mais controlada, como o controle do nível de impurezas (RÊGO, 2012). Elas têm propriedades químicas, físicas e mecânicas muito superiores às cerâmicas tradicionais, como biocompatibilidade, alta dureza, alta resistência mecânica e térmica, resistência ao desgaste e à corrosão, etc.

Elas têm como objetivo atender necessidades específicas como maior resistência à temperatura, propriedades elétricas especiais, maior resistividade química e propriedades mecânicas superiores. As cerâmicas avançadas são utilizadas em várias áreas como: elétrica, térmica, química, magnética e biológica.

Algumas de suas aplicações encontram-se em retentores, motores adiabáticos a diesel, válvulas, matrizes de conformação metálica, trocadores de calor, turbinas a gás e ferramentas de corte, sistemas de comunicação por fibra óptica, sistemas microeletromecânicos (MEMs – Microelectromechanical systems), rolamentos de esferas e capacitores. Possuem aplicações na área da saúde, como as biocerâmicas, na área da eletrônica, como as cerâmicas funcionais (eletrocerâmicas, cerâmicas magnéticas e cerâmicas óticas), na conversão e estocagem de energia, como materiais de eletrodos, eletrólitos, entre outras (RÊGO, 2012 e CALLISTER, 2018, TULLIO, 2020).

As cerâmicas avançadas são materiais utilizados na fabricação de muitos produtos de alta tecnologia. As cerâmicas desse projeto se encaixam nessa categoria devido à sua composição e ao seu processo de fabricação que lhe conferem propriedades especiais e diferenciadas.

2.2 ÓXIDOS CERÂMICOS

Nesta seção serão apresentados os óxidos cerâmicos que foram usados para a produção do compósito cerâmico fabricado.

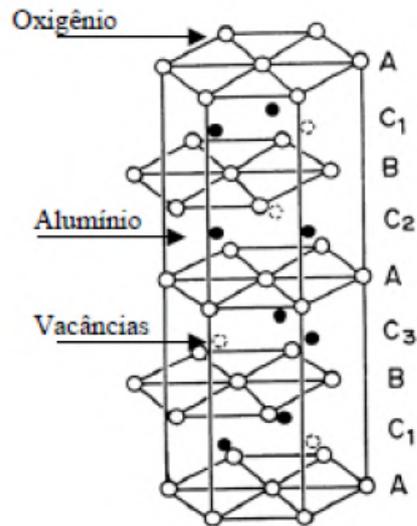
2.2.1 Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio, ou alumina, é um material altamente resistente à maioria dos ambientes corrosivos. É um dos materiais cerâmicos mais utilizados devido às suas propriedades e à sua abundância. A alumina é encontrada na crosta terrestre como um componente de minerais de aluminossilicatos como a bauxita. A bauxita é encontrada em alguns estados de pureza dividida em duas classificações: mineral refratário e mineral metalúrgico (MARQUES, 2006).

A alumina é um dos constituintes mais abundantes da crosta terrestre representando 25% em peso das rochas sólidas encontradas no planeta, perdendo apenas para a sílica (50% em peso). O metal alumínio é extraído da bauxita e contém como principais impurezas óxido de sódio, ferro e sílica. A alumina é extraída do minério quando dissolvida em hidróxido de sódio formando uma solução de aluminato de sódio que é separado do óxido de ferro e sílica que saem na forma de um rejeito conhecido como lama vermelha. A bauxita, para a extração do metal alumínio, é encontrada no Brasil, na Jamaica, no leste da África e na Austrália (SILVA, 2014 e MARQUES, 2006).

A alumina tem sete formas cristalinas que são: gama, eta, delta, alfa, teta, kappa e chi. Porém, a alfa alumina, também conhecida como coríndon, possui uma estrutura cristalina definitivamente estabelecida (Figura 2). Com estrutura hexagonal, a alumina alfa possui propriedades mecânicas notáveis quando em comparação com outros óxidos cerâmicos (SILVA, 2014).

Figura 2 - Arranjo da célula alumina

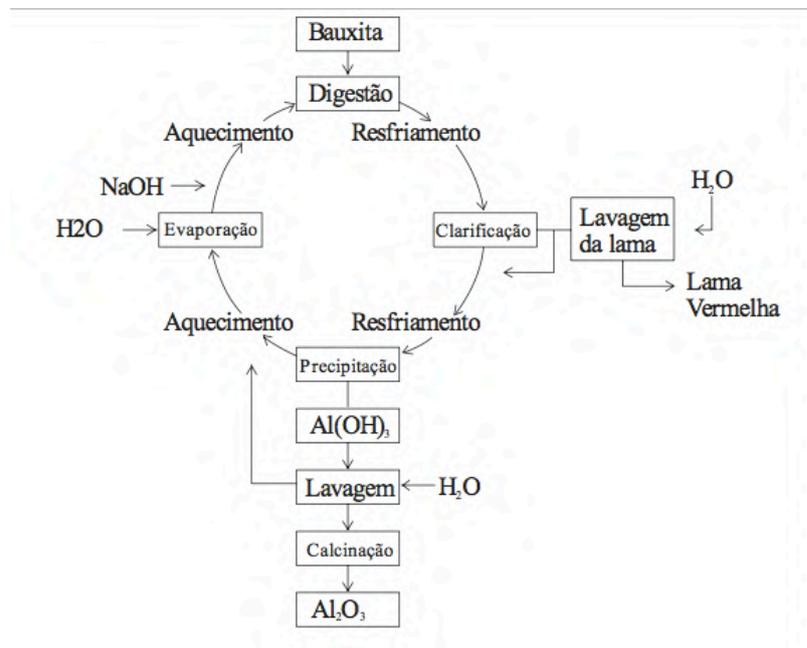


Fonte: Silva (2014)

As aluminas de alta pureza utilizadas na indústria cerâmica e derivadas do processo Bayer são classificadas como: alumina tabular, alumina fundida e alumina especialmente calcinada. Os pós de alumina calcinada são a maior matéria-prima bruta utilizada na indústria cerâmica para aplicações de engenharia. Os pós são produzidos em grandes quantidades de gradações para alcançar exatamente especificações químicas, tamanho de partícula e forma cristalina para ser usada em grande número de produtos.

A quantidade de Na₂O, a maior impureza da alumina, proveniente do processo Bayer, que pode ser visto abaixo na Figura 3, pode ser reduzida a quantidades específicas de sódio durante o refino e a calcinação, já as propriedades físicas podem ser ajustadas durante a calcinação no forno rotativo e na moagem a seco (TONELLO, 2009).

Figura 3 - Fluxograma do processo Bayer



Fonte: Salles (2008)

O óxido de alumínio apresenta uma grande variedade de propriedades fundamentais de interesse tecnológico. Entre as quais estão o módulo de elasticidade elevado, a elevada dureza, a alta refratariedade, a condutividade térmica superior a muitos óxidos cerâmicos, a alta resistência à compressão e boa resistência ao desgaste, baixa densidade e alta inércia química. Devido a essas propriedades, a alumina é utilizada na produção de materiais abrasivos, ferramentas de corte, eletrônicos, peças aeronáuticas e automotivas entre outros. Seu ponto de fusão é 2.072°C. Ademais, a alumina também encontra aplicação no campo biomédico como um material de implante para quadril, joelho, ombro, cotovelo e punho artificiais, bem como para substituir dentes danificados (ALWEENDO, et al, 2020).

Entretanto, apesar de ser líder na utilização de cerâmicas avançadas devido ao seu baixo custo, versatilidade e excelente desempenho, a alumina possui algumas fraquezas como baixa tenacidade à fratura, que limitam o uso para algumas aplicações avançadas. Em razão disso, várias pesquisas têm procurado melhorar as propriedades mecânicas, e em uma delas há inclusão de zircônia na matriz da alumina em diferentes composições com intuito de aumentar a sua tenacidade à fratura (SANTANA, 2015 e MARQUES, 2006).

2.2.2 Óxido de Zircônio

O zircônio é um elemento químico de símbolo Zr e de número atômico 40 que apresenta massa atômica de 91,224u. Possui ponto de fusão de 1854,85°C e uma densidade 6,511 (g/cm³). À temperatura ambiente seu estado físico é sólido. É um metal de transição pertencente ao grupo 4 da tabela periódica. O zircônio é um metal cinza prateado, refratário, com elevada resistência à tração, alta dureza e resistência à corrosão (ZIRCÔNIO..., 2017).

É possível que formas de zircônio sejam conhecidas desde os tempos bíblicos, porém foi em 1789 que o químico alemão M. H. Klaproth isolou o óxido do elemento zircônio de um mineral proveniente do Ceilão (hoje em dia Sri Lanka), conhecido como zircão ou zirconita (ZrSiO₄). O nome zircônio vem do árabe zargun, que significa “cor dourada” que é uma característica do silicato (ZIRCÔNIO..., 2017).

O zircônio ocorre principalmente na zirconita (zircão), um silicato de zircônio de fórmula ZrSiO₄. O zircônio é um metal branco acinzentado (Figura 4). A composição da zirconita é de 67,2% de ZrO₂ e 32,8% de SiO₂. O zircônio ocorre também em outras 30 espécies minerais como badeleíta (óxido de zircônio) que é o segundo minério mais importante de zircônio. Comercialmente é obtido pela redução do cloreto com magnésio e por outros meios (ZIRCÔNIO..., 2017).

Figura 4 - Barras de cristal de zircônio



Fonte: Wikipedia (2011)

As maiores reservas conhecidas estão localizadas na África do Sul, na

Austrália, na Ucrânia e nos Estados Unidos, que juntos totalizam 84% das reservas do planeta. No Brasil as reservas de minério de zircônio são de zirconita e caldasito. A zirconita brasileira ocorre associada a depósitos de areias ilmeneo-monazíticas encontradas no litoral brasileiro (DNPM, 2001).

O zircônio é pouco reativo no que diz respeito a propriedades físico-químicas. Ele sofre transformação quando atacado pelo ácido clorídrico e pela água-régia. Quando submetido a temperaturas altas ele reage com o oxigênio formando o ZrO_2 , e com o nitrogênio e o carbono resultando em nitreto (ZrN) e em carbeto (ZrC), respectivamente. Por possuir baixo poder de absorção de nêutrons o zircônio é usado na indústria nuclear para recobrir as barras de urânio nas pilhas nucleares. Também é usado na indústria química em equipamentos resistentes a corrosão e na indústria eletrônica na composição de placas e filamentos. Também é aplicado em ligas de ferro, estanho e nióbio, e como metal puro, junto com o háfnio (DNPM, 2001).

Dentre as cerâmicas avançadas o óxido de zircônio é um dos materiais que possuem excelente resistência à corrosão e aos produtos químicos e encontram largas aplicações nas indústrias de cerâmicas e química. Materiais à base de zircônia apresentam menor fragilidade e maior vida útil do que as cerâmicas convencionais.

A zircônia é composta de grãos finos o que resulta em uma superfície superlisa, brilhante e afiada quando necessário. Entre suas características se destacam: resistência química e ao desgaste, elevada dureza e resistência a temperaturas elevadas, pois tem elevado ponto de fusão ($2680^{\circ}C$). É bom isolante térmico e elétrico, tem baixo coeficiente de dilatação térmica (alta estabilidade dimensional), possui alta resistência à abrasão, devido à alta energia necessária para se retirar um elétron de um material cerâmico, é resistente à oxidação e tem elevada dureza devido às forças de ligações químicas iônicas que deixam o material inerte à mistura espontânea com outros materiais, tornando o material mais resistente (ZIRCÔNIA..., 2017, MARQUES, 2006).

A zircônia pura é polimórfica na pressão ambiente, passando por transformações de fases até seu ponto de fusão, apresentando-se em três fases cristalinas: monoclinica até $1170^{\circ}C$, tetragonal de $1170^{\circ}C$ até $2370^{\circ}C$ e cúbica acima de $2370^{\circ}C$.

A zircônia é usada em uma técnica de tenacificação que usa sua transformação de fase para interromper a propagação de trincas. São dispersas pequenas partículas de zircônia parcialmente estabilizada dentro do material da matriz, geralmente Al_2O_3 ou o próprio ZrO_2 (geralmente são usados como estabilizadores Y_2O_3 , CeO , MgO e CaO). Essa estabilização parcial faz com que haja a retenção da fase tetragonal metaestável em condições ambientes (ao em vez da fase monoclinica estável). O campo de tensão que é criado na frente da fissura em propagação faz com que essas partículas tetragonais retidas de forma metaestável sofram transformação para a fase monoclinica estável. Nessa transformação há um leve aumento de volume de partícula que gera tensões de compressão estabelecidas nas superfícies da trinca perto da ponta da trinca, que tendem a fechar essa trinca, interrompendo seu crescimento (CALLISTER, 2018).

2.3 ELEMENTOS DE TERRAS RARAS

Os elementos de terras raras são um grupo de 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem à família dos lantanídeos, do número $Z=57$ (lantânio) ao $Z=71$ (lutécio), e os outros dois são o escândio ($Z=21$) e o ítrio ($Z=39$). As terras raras podem ser classificadas em leves: lantânio, cério, praseodímio e neodímio; médias: samário, európio e gadolínio; e pesadas: térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio. Esses elementos são constituintes do mesmo grupo por serem encontrados nos mesmos minérios e por possuírem propriedades físico-químicas semelhantes. Na Figura 5 abaixo podem ser vistas algumas terras raras (TERRA..., 2017).

Figura 5 - Terras raras



Fonte: Ames Laboratory (2016)

A história inicial das aplicações de elementos de terras raras e seus óxidos começou em 1788, porém as propriedades sistemáticas das terras raras foram estabelecidas para aplicações amplas apenas entre as décadas de 1930 e 1960.

Os seguintes óxidos são alguns dos mais populares óxidos de terras raras, que têm uma variedade de aplicações comerciais, industriais e científicas:

- óxido de túlio (Tm_2O_3)
- Óxido de itérbio (Yb_2O_3)
- Óxido de cério (Ce_2O_3)
- Óxido de disprósio (Dy_2O_3)
- Óxido de európio (Eu_2O_3)
- Óxido de gadolínio (Gd_2O_3)
- Óxido de hólmio (Ho_2O_3)

Os cientistas de materiais integraram esses óxidos de terras raras em aplicações de ponta como eletrodos recarregáveis de alta capacidade, catalisadores para fornos autolimpantes, catalisadores de fluido para refinarias de petróleo, baterias nucleares, agentes de contraste de imagem por ressonância magnética, dispositivos de detecção de varredura, máquinas de raios-X e vários tipos de produtos de aço para aplicações industriais e comerciais.

Apesar de seus nomes, os elementos de terras raras, com exceção do promécio radioativo, são abundantes na crosta terrestre. Por exemplo, o cério é o 25º elemento mais abundante com 68 partes por milhão, semelhante ao cobre. No

entanto, devido às suas propriedades geoquímicas únicas, os elementos de terras raras são normalmente dispersos aleatoriamente em todas as direções; eles não são frequentemente encontrados em formas concentradas e economicamente exploráveis. Portanto, são poucos os depósitos economicamente exploráveis na crosta terrestre, por isso são conhecidos como terras raras.

Aproximadamente 75% do custo total do elemento de terras raras está envolvido nos esforços de mineração e processamento. A localização correta dos sítios geológicos, a aquisição de novos suprimentos, o uso das mais recentes técnicas de extração, melhorias nos procedimentos de refino e avanços na tecnologia de processamento são todos necessários para reduzir os custos dos elementos de terras raras a níveis acessíveis.

A extração de materiais de terras raras e seus depósitos de óxidos requer pesquisas de mineração abrangentes de locais em potencial. Esforços de mineração para extrair materiais de terras raras foram realizados em vários países, incluindo China, Estados Unidos, Brasil, África do Sul, Austrália, Suécia, Rússia e outros países europeus. Particularmente, a China e os Estados Unidos fizeram investimentos significativos na mineração e refinamento de materiais de terras raras. As características mais importantes dos materiais de terras raras são as propriedades químicas, eletro-ópticas, magnéticas e nucleares.

As terras raras têm diversas aplicações industriais, em produtos comercializados e em sistemas de defesas. Nos sistemas de defesa e militares são usadas em lasers para iluminação de alvo, munições guiadas com precisão, sistemas de comunicação secretos, equipamentos eletrônicos de guerra, sistemas de radar, óculos de visão noturna, entre outros. Na indústria são amplamente usados em sistemas e componentes aeroespaciais, motores a jato, eletrodos de bateria para baterias de alta potência e uma série de outros produtos de aviação, entre outros. A Figura 6 mostra algumas de suas aplicações em produtos comerciais (JHA, 2014).

Figura 6 - Exemplos de produtos comerciais que usam materiais de terras raras

Elemento Terra Rara	Produto comercial
Neodímio, praseodímio, térbio, disprósio	Telefones celulares, discos rígidos de computador, câmeras
Neodímio, praseodímio, disprósio lantânio, cério	Veículos elétricos híbridos, baterias de alta capacidade, lasers infravermelhos
Európio, ítrio, térbio, lantânio	Lâmpadas com baixo consumo de energia
Cério, lantânio, neodímio, európio	Aditivos de vidro
Európio, ítrio, érbio	Linhas de fibra óptica, amplificadores de fibra óptica
Promécio	Equipamento de raios-x portátil
Escândio	Refletor de alta intensidade para estádios

Fonte: Jha (2014)

A China tem reservas estimadas em 36 milhões de toneladas cúbicas de terras raras e concentra cerca de 97% da produção de terras raras no mundo. Os Estados Unidos, o Japão e a União Europeia estão buscando alternativas para garantir o suprimento desses materiais, já tendo inclusive solicitado informações sobre o potencial de exploração e produção mineral das terras raras no Brasil.

O Brasil possui uma das maiores reservas de terras raras do planeta, porém não as explora. Suas reservas são estimadas em 40 mil toneladas cúbicas. As ocorrências de terras raras no território nacional estão associadas a minerais radioativos, o que caracteriza a presença de outros elementos com valor comercial (DNPM, 2001). A produção global de terras raras pode ser vista na Figura 7.

Figura 7 - Produção global de minas de óxido de terras raras



Fonte: Jha (2014)

Nos materiais cerâmicos as terras raras são usadas a fim de reduzir a fragilidade e aumentar a força e a resistência à fratura desses materiais, uma espécie de aditivo especial. A adição de pequenas percentagens de óxidos de terras raras em compostos cerâmicos baseados em alumina pode aumentar consideravelmente as propriedades desses compostos, principalmente a tenacidade, por sua atuação na sinterização das cerâmicas, segundo Xu, et al. (2006). Na zircônia, as terras raras atuam como um agente estabilizador da sua fase tetragonal.

2.3.1 Óxido de Disprósio

O disprósio é um elemento químico do grupo dos lantanídeos, seu símbolo químico é Dy e seu número atômico 66. Possui um ponto de fusão de 1420°C e uma densidade relativa de 8,55, sua massa atômica é 155.929u. Seus sete isótopos são

encontrados em abundância na Terra. Do grego dysprositos (de difícil acesso), o disprósio foi descoberto em 1886 por Lecoq de Boisbaudran.

Ocupa o 42º lugar em abundância dos elementos na crosta terrestre. Seus compostos são encontrados em abundância na Noruega, nos Estados Unidos, na Índia, na Austrália e no Brasil. Ocorre em vários minerais de terras raras como xenotima (fosfato de ítrio), gadolinita (silicato de berílio, ferro e ítrio), euxenita (titanoniobato de ítrio, cálcio, cério, urânio e tório), monazita (fosfato de cério, lantânio, praseodímio, neodímio, com óxido de tório) e bastnazita (fluorcarbonato de metais de terras raras). Os dois últimos são os mais importantes (DISPROSIUM..., 2021).

O disprósio é amplamente usado em telefones celulares, smartphones e tablets. Este material é comumente usado na produção de ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro para aumentar a resistência mecânica dos ímãs em ambientes mecânicos e térmicos adversos. É amplamente utilizado em compostos cerâmicos especiais nos quais o alto desempenho em uma ampla faixa de temperatura é o requisito principal.

Em função do seu alto ponto de fusão e inércia química é utilizado na metalurgia de aços inoxidáveis especiais para fabricação de revestimentos para reatores nucleares e na fabricação de equipamentos resistentes a altas temperaturas. Forma liga com o níquel que é utilizado em sistemas de refrigeração para reatores nucleares e possui capacidade de absorção de nêutrons. Juntamente com Fe+Nd+B forma uma liga especial com alto poder magnético e uso em cerâmicas especiais. Forma com o óxido de hólmio uma das substâncias mais fortemente paramagnéticas. Em combinação com o V, Cd e outras terras raras tem sido usado para fabricação de equipamentos emissores de infravermelho usados no estudo de químicas (SANTOS, 2021).

O disprósio existe normalmente como um óxido branco chamado disprósia Dy_2O_3 e tem um ponto de fusão de $2.408^\circ C$. A alta pureza do óxido de disprósio é usada na indústria eletrônica como um revestimento anti-reflexo em dispositivos fotoelétricos. O disprósio e seus compostos são altamente suscetíveis à magnetização. Eles são empregados em várias aplicações de armazenamento de dados, como em discos rígidos.

2.4 COMPÓSITOS CERÂMICOS

Os compósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais materiais distintos que exibem uma significativa proporção das propriedades das suas fases constituintes. Esses materiais são desenvolvidos com o intuito de se alcançar propriedades melhoradas que não são encontradas em nenhum material individualmente (CALLISTER, 2018).

Um compósito é formado pela combinação de dois ou mais tipos de materiais das três classes básicas de materiais que são: metais, polímeros e cerâmicas. O principal objetivo na produção de um compósito é a possibilidade de atingir uma combinação de propriedades que não é encontrada em qualquer um dos materiais isolados, agregando as melhores características destes materiais componentes. Callister (2018) informa que “de maneira geral, compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades”.

Muitos materiais compósitos são compostos por duas fases: a matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. As propriedades do compósito são função das propriedades das fases constituintes, das quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Os compósitos podem ser classificados em três divisões: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais. Em cada uma das divisões existem pelo menos duas subdivisões (CALLISTER, 2018).

Os compósitos também podem ser classificados quanto ao material da matriz: compósito com matriz polimérica (CMP), compósito com matriz cerâmica (CMC) e compósito com matriz metálica (CMM). Compósitos com matriz metálica tem varias vantagens em relação a metais monolíticos incluindo melhores propriedades em temperaturas elevadas, menores coeficientes de expansão térmica, melhor resistência ao desgaste, entre outros. Por causa desses atributos, os CMM são interessantes para uma vasta gama de aplicações.

Os materiais cerâmicos são inerentemente resilientes à oxidação e deterioração em temperaturas elevadas; se não fosse por sua disposição em fraturas quebradiças, alguns desses materiais seriam candidatos ideais para uso em aplicações de alta temperatura e estresse severo, especificamente para

componentes em motores de turbina a gás de automóveis e aeronaves. A tenacidade à fratura da cerâmica foi melhorada significativamente com o desenvolvimento de uma nova geração de compósitos de matriz cerâmica (CMCs) - partículas, fibras ou whiskers de um material cerâmico que são incorporados em uma matriz de outra cerâmica.

Além disso, esses CMCs apresentam melhor comportamento de fluência em alta temperatura e resistência ao choque térmico, ou seja, falha resultante de mudanças repentinas de temperatura.

Os compósitos de matriz cerâmica podem ser fabricados usando técnicas de prensagem a quente, prensagem isostática a quente e sinterização em fase líquida. Em relação às aplicações, as aluminas reforçadas com whisker de SiC estão sendo usadas em ferramentas de corte para usinagem de ligas de metal duro; a vida útil da ferramenta para esses materiais é maior do que para carbonetos cimentados (CALLISTER, 2018).

2.5 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

As propriedades finais dos materiais cerâmicos são fortemente afetadas pelo tipo de microestrutura apresentada pelos mesmos, bem como pela presença de defeitos microestruturais. A presença de defeitos e o tipo de microestrutura apresentada pelos materiais cerâmicos são determinados, em grande parte, pela rota de processamento utilizada. Isto torna o controle de todas as etapas do processo de fundamental importância para a obtenção de produtos cerâmicos de maior confiabilidade (TROMBINI, 2011).

2.5.1 Moagem

Ao preparar os materiais cerâmicos é necessário moer e misturar os pós. O processo de moagem tem como objetivo misturar os componentes de forma a obter um pó homogêneo com características uniformes e a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido com o propósito de obter o aumento da superfície específica, tornando-a mais reativa, para que sejam necessárias temperaturas menores de sinterização.

A eficácia da moagem é influenciada pelas características da matéria-prima, dimensão inicial dos particulados, dureza do material e tendência à aglomeração. O tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades, na resistência mecânica, na compactação, na porosidade e no comportamento dos materiais ao longo do processo de fabricação, influenciando diretamente as características finais do produto. (RIBEIRO e ABRANTES, 2001).

A moagem é a maneira mais tradicional para minimizar a presença de aglomerados no pó cerâmico, e pode ser feita a seco ou a úmido. Sendo a moagem a úmido uma técnica muito eficiente, pois além de reduzir significativamente a presença de aglomerados pode ser utilizada para a mistura de pós. Entretanto, após a moagem é necessária a remoção do líquido utilizado no processo, o que muitas vezes pode causar a reaglomeração dos pós, bem como segregação (REED, 1995).

Como mencionado anteriormente, o controle do tamanho de partícula é necessário para atingir as propriedades ideais para as aplicações pretendidas. Cada aplicação possui requisitos específicos. Cerâmicas de alta resistência requerem partículas muito finas. Os refratários geralmente requerem uma distribuição de partículas com centenas de microns de diâmetro. Os abrasivos devem estar disponíveis em vários tamanhos, cada um segregado em uma faixa estreita de tamanhos. Muitas técnicas diferentes de síntese e dimensionamento de pó foram desenvolvidas para atingir as várias distribuições necessárias. Algumas dessas técnicas são mecânicas e envolvem procedimentos de trituração ou separação, algumas são químicas e produzem novas partículas diretamente e algumas requerem uma combinação (RICHERSON e LEE, 2018).

A moagem pode ser feita de algumas formas, a mais comum é por moinhos. Existem vários tipos de moinhos no mercado como, moinhos de bola, moinhos de rolos, moinhos de martelo. A moagem também pode ser feita com a utilização de um utensílio chamado almofariz que serve para moer pequenas quantidades de produto. Devido as condições dos materiais, neste trabalho foi utilizado o almofariz.

2.5.2 Conformação

A etapa de compactação é muito importante, pois é quando o material adquire a forma desejada e características estruturais pretendidas. O processo da

conformação consiste, em essência, numa massa em pó, podendo conter uma pequena quantidade de água ou outro aglutinante, que é colocada em um molde de metal duro, sujeito a pressões suficientemente grandes para formar uma peça densa, forte e com a forma desejada, para seguir para a etapa de sinterização.

Normalmente as cerâmicas são compactadas secas e a altas pressões. Durante a prensagem, uma maior compactação traz benefícios como uma melhora no processo de queima o tornando mais simples e conduzindo a uma menor deformação e outros defeitos, e ao aumento da resistência mecânica do compactado antes da queima (KINGERY, 1960).

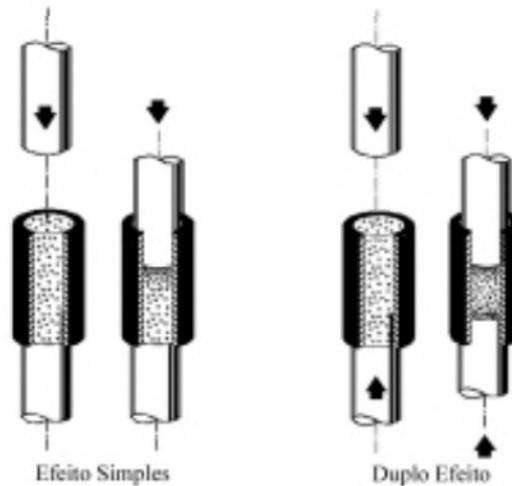
O processo de prensagem é o mais utilizado pela indústria cerâmica, pois é capaz de produzir uma variedade de peças de diversos tamanhos e formatos, com elevada produtividade podendo ou não ser automatizado. A operação compreende três etapas: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. Distinguem-se duas grandes modalidades de prensagem: prensagem uniaxial (de efeito simples ou duplo) e a prensagem isostática.

A prensagem uniaxial é a mais utilizada por ser o processo mais simples, barato e permitir alta produtividade; contudo os formatos e dimensões possíveis são limitados. O processo ocorre com a compactação do pó por meio da aplicação de uma pressão no sentido axial sobre a matriz metálica, resultando numa peça com o formato da matriz (CALLISTER, 2018).

A prensagem uniaxial (Figura 8) pode ser de ação simples, quando a pressão é empregada em um punção, ou de ação dupla quando a pressão é aplicada no punção inferior e no superior, esse segundo caso é empregado quando a espessura da peça é muito grande (ALBERO, 2001).

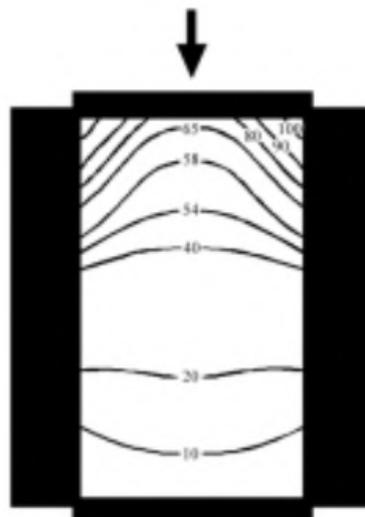
Nesse tipo de prensagem, a fricção entre as partículas do pó e a superfície do molde impedem que a pressão, aplicada a uma ou mais das superfícies da peça, seja transmitida de forma totalmente uniforme a todas as regiões da peça, o que causa a existência de gradientes de densidade nos corpos conformados (Figura 9). A prensagem uniaxial foi o método empregado neste trabalho (ALBERO, 2000).

Figura 8 – Esquema prensagem uniaxial de efeito simples e duplo



Fonte: Albero (2000)

Figura 9 – Gradiente de densidade de corpos conformados

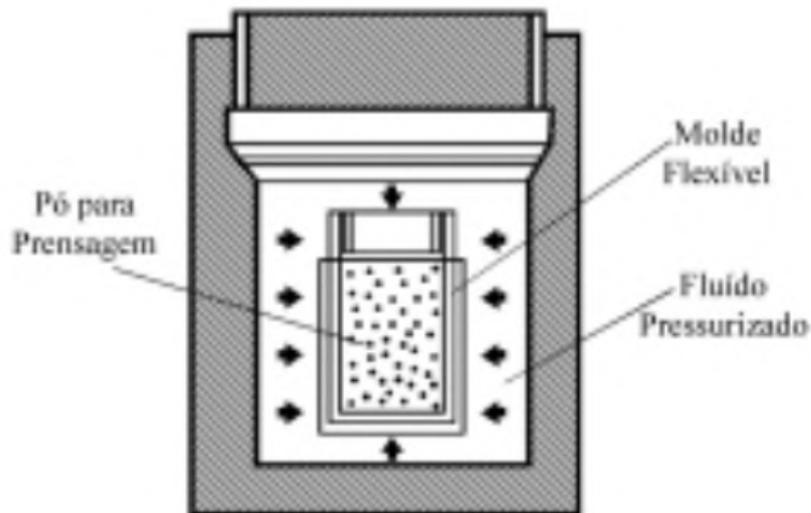


Fonte: Albero (2000)

Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado (Figura 10). Este procedimento assegura uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde, o que evita o efeito da figura 9. É utilizado quando a demanda é por peças de formas complexas, que apresentem relevos em duas ou mais direções, ou em peças onde uma das dimensões é muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras. Há também a prensagem isoestática a quente, que combina compactação de pós e sinterização numa única operação, o pó é compactado a uma temperatura elevada. Essa técnica é utilizada para materiais que não formam uma fase líquida, exceto em

temperaturas muito elevadas e impraticáveis. É um processo mais caro que o da prensagem uniaxial e demanda mais tempo (HEITMANN, 2011, CALLISTER, 2018).

Figura 10 – Esquema prensagem isoestática



Fonte: Albero (2000)

2.5.3 Sinterização

Após a prensagem, é necessária uma operação de queima chamada de sinterização. É uma etapa muito importante do processamento de cerâmicas, ela consiste na consolidação por queima. A peça se contrai, acontece a união das partículas do pó, acarretando numa redução da sua porosidade melhorando sua integridade mecânica e formando agregados com alta resistência. Essas alterações ocorrem pela coalescência das partículas de pó em uma massa mais densa.

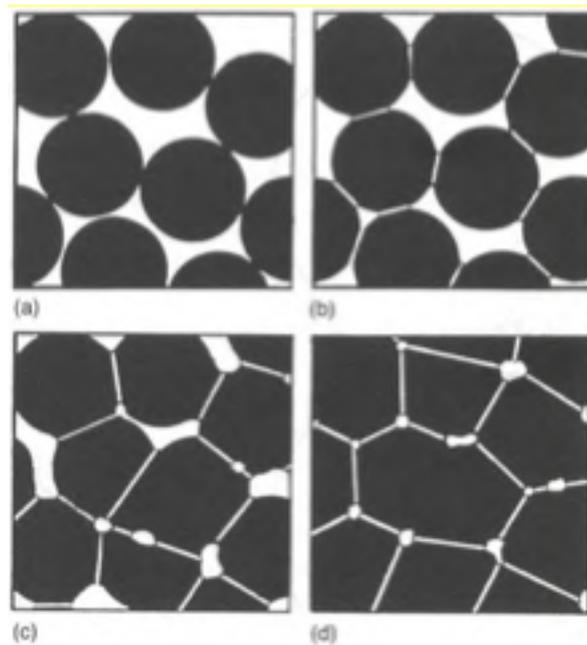
Pode ser definida como sendo o tratamento térmico de uma massa ou compactado poroso a fim de modificar suas propriedades direcionando-as para as propriedades de um corpo livre de poros (THUMMLER e OBERACKER, 1993). A etapa consiste em aquecer o pó por tempo determinado a temperaturas suficientemente altas para causar a difusão atômica ou fluxo viscoso, mas que não atinjam a temperatura de fusão do material. Esse processo tem como consequência um compactado mais unido e denso (RÊGO, 2012).

É um fator determinante pois causa alteração nas propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas, pois as propriedades do material dependem do tamanho

do grão. A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial (e da energia superficial), obtida pela substituição de um pó solto tendo superfícies com alta energia por um sólido ligado tendo contornos de grão com energia associada mais baixa (LEE e RAINFORTH, 1994).

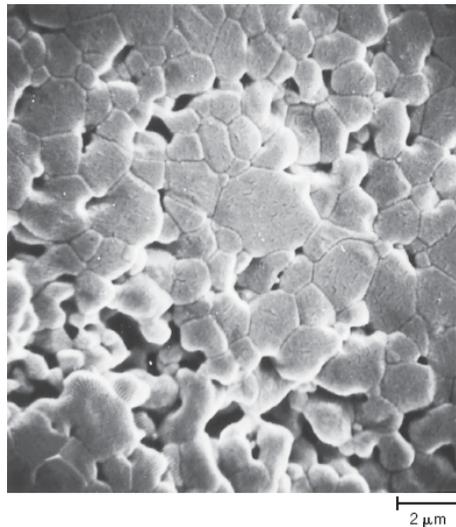
No estágio inicial da sinterização, são formados pescoços ao longo das regiões entre partículas adjacentes; após isso, um contorno de grão se forma em cada pescoço, e cada interstício entre partículas torna-se um poro. À medida que a sinterização avança, os poros tornam-se menores. O transporte de massa necessário para efetuar as mudanças mostradas nas Figura 11 e Figura 12 é obtido por difusão atômica a partir do interior das partículas do material para as regiões do pescoço.

Figura 11 - Etapas da sinterização no estado sólido: (a) partículas soltas, (b) formação de necks, (c) estágio intermediário e (d) estágio final



Fonte: Lee; Rainforth (1994)

Figura 12 - Micrografia eletrônica de varredura de pós de óxido de alumínio compactados sinterizados a 1700°C. Ampliação de 5000×.



Fonte: Callister (2015)

Os processos durante o tratamento térmico a altas temperaturas são controlados pelas propriedades da peça verde (composição, densidade, porosidade, forma de partícula e homogeneidade) e por parâmetros de sinterização (atmosfera, pressão e temperatura, incluindo taxa de aquecimento e resfriamento). Um dos desafios para uma boa sinterização é a escolha da temperatura adequada, alguns autores indicam que a maioria dos materiais apresenta a temperatura ideal de sinterização entre 50% e 80% de seu ponto de fusão (SEEBER, 2008).

2.6 PETRÓLEO CRU

O petróleo é um recurso natural que é extraído de rochas denominadas Rochas Reservatórios. Teve sua formação iniciada milhares de anos atrás através de restos orgânicos de animais e vegetais depositados no fundo de mares e lagos, que sofreram transformações químicas por serem submetidos às ações de altas temperaturas e de pressões ao longo do tempo. A palavra petróleo vem do latim *petrus* e *oleum*, que significam “pedra” e “óleo” respectivamente (THOMAS, 2001).

O petróleo se apresenta em cores que normalmente vão do negro ao castanho escuro, tem caráter oleoso, é inflamável, menos denso que a água e possui cheiro característico. É constituído por uma combinação de compostos orgânicos, sendo seus principais constituintes o carbono e o hidrogênio, em forma

de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Porém, outros constituintes podem aparecer sob a forma de compostos orgânicos como o oxigênio, o nitrogênio, o enxofre e metais em forma de ácidos orgânicos. Esses compostos orgânicos são considerados como impurezas e podem aparecer em toda a faixa de destilação do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (THOMAS, 2001).

Quando o petróleo é extraído no campo de produção, é chamado petróleo cru e dependendo da Rocha Reservatório de onde o mesmo foi extraído pode apresentar diversos aspectos visuais e características diferentes. Por isso existem petróleos de varias cores: amarelo, preto, marrom e verde (THOMAS, 2001).

2.7 TANQUES DE ARMAZENAMENTO DE PETRÓLEO

O armazenamento de petróleo e seus derivados, desde o início de sua exploração há mais de 150 anos, sempre foi difícil, inicialmente era feito em barris de madeira, logo depois em tanques de aço galvanizados e rebitados, e em seguida soldados, entre as décadas de 1920 e 1930.

Os riscos que envolvem o uso de tanques de armazenamento exigem atenção e práticas direcionadas desde a fase de projeto destes equipamentos até a sua desativação e consequente retirada do local onde foi instalado, existindo normas e procedimentos para toda atividade relacionada e inspeções durante toda a vida do tanque.

Os tanques podem ter ou não pintura e ou isolamento térmico externamente e podem ser revestidos internamente com materiais resistentes tais como chumbo, alumínio, borracha, vidro, aços-liga, resinas, fibra de vidro e cimento-armado. Os tanques que armazenam petróleo e seus derivados são usualmente construídos de aço carbono, e normalmente, a intensidade de corrosão varia principalmente em função do líquido armazenado.

Falhas em tanque podem acarretar em grandes impactos ambientais, seguidos de longa descontinuidade operacional. Os mecanismos de falhas em tanques nestes equipamentos, podem ser complexos e variados e incluem corrosão sob as chapas do fundo, onde a proteção catódica e sistemas de drenagem ou detector de vazamento são importantes; falhas operacionais e corrosão interna.

A corrosão é a causa principal da deterioração das chapas de aço carbono de um tanque de armazenamento, por isso sua localização e medição são as razões principais da inspeção de um tanque.

O uso de revestimento mais resistente às propriedades corrosivas do produto armazenado é necessário em muitos casos (tinta à base de silicato de zinco, resina epoxy, “guinite”, ect.). Às vezes estes revestimentos são aplicados apenas no primeiro anel do tanque, ou até em alturas onde se concentre o nível máximo de água. Em outros casos particulares é necessário construir o tanque de um material resistente à corrosão, por exemplo: tanques de aço inoxidável ou alumínio. Ou proteger um tanque de aço carbono com revestimentos adequados, como revestimentos em compósitos cerâmicos (COSTA, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O planejamento da pesquisa seguiu as etapas representadas no fluxograma abaixo, Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma de planejamento do projeto



Fonte: A autora (2021)

3.1 MATERIAIS

Nesta seção são apresentadas a seleção de materiais e as etapas de processamento.

3.1.1 Seleção de materiais e caracterização dos pós

Para a produção dos compósitos cerâmicos estudados foram utilizados três óxidos de alto grau de pureza analítica, sendo eles: óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de zircônio (ZrO_2), e óxido de disprósio (Dy_2O_3), Figuras 14a, 14b e 14c, respectivamente.

Figura 14 – (a) Pó óxido de alumínio, (b) Pó de óxido de zircônio, (c) Pó de óxido de disprósio



Fonte: A autora (2021)

Os pós foram pesados em balança analítica (MARCONI, modelo: FA2014N) com precisão de quatro casas decimais, Figura 15, e separados em 8 grupos, variando as composições de cada um dos óxidos.

Figura 15 – Balança



Fonte: A autora (2021)

Foram desenvolvidos compósitos com óxido de disprósio variando entre 1% e 3%, óxido de zircônio variando de 5% à 20%, sendo o restante do óxido de alumínio (Al_2O_3) para completar os 100% em peso da amostra, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Composições das amostras

AMOSTRA	Al_2O_3 (% em peso)	ZrO_2 (% em peso)	Dy_2O_3 (% em peso)	TOTAL (% em peso)
1	94	5	1	100
2	89	10	1	100
3	84	15	1	100
4	79	20	1	100
5	92	5	3	100
6	87	10	3	100
7	82	15	3	100
8	77	20	3	100

Fonte: A autora (2021)

3.1.2 Processamento dos materiais

Nesta etapa são apresentadas como foram feitas a moagem, a compactação uniaxial e a sinterização.

3.1.2.1 Moagem

Como a amostra era pequena, a moagem da mistura foi feita em almofariz de ágata (Figura 16a) por 120 minutos e depois os materiais foram peneirados em peneira (#100 mesh) (Figura 16b) para uniformizar os tamanhos das partículas.

Figura 16 – (a) Almofariz, (b) Peneira



(a)

(b)

Fonte: A autora (2021)

Esta moagem tem a finalidade de reduzir o tamanho das partículas e homogenizar a mistura.

3.1.2.2 Compactação uniaxial

Após a moagem dos pós, a compactação uniaxial foi feita com auxílio da prensa hidráulica (SCHIWING SIWA, modelo ART6500089), Figura 17.

Cerca 3 gramas de pó foram colocados em moldes de aço duro (Figura 18a),

e foram compactadas em forma de discos circulares, por processo de prensagem uniaxial sob uma carga de 10 toneladas, durante 10 minutos, sem utilização de aglomerante.

Para o desmolde das pastilhas, foi utilizada nos moldes, antes de colocar o pó, uma camada de Etileno Glicol $C_2H_6O_2$ (Figura 18b).

Figura 17 – Prensa uniaxial, *SCHWING SIWA*, modelo ART6500089



Fonte: A autora (2021)

Figura 18 – (a) Matriz metálica, (b) Etileno glicol



(a)

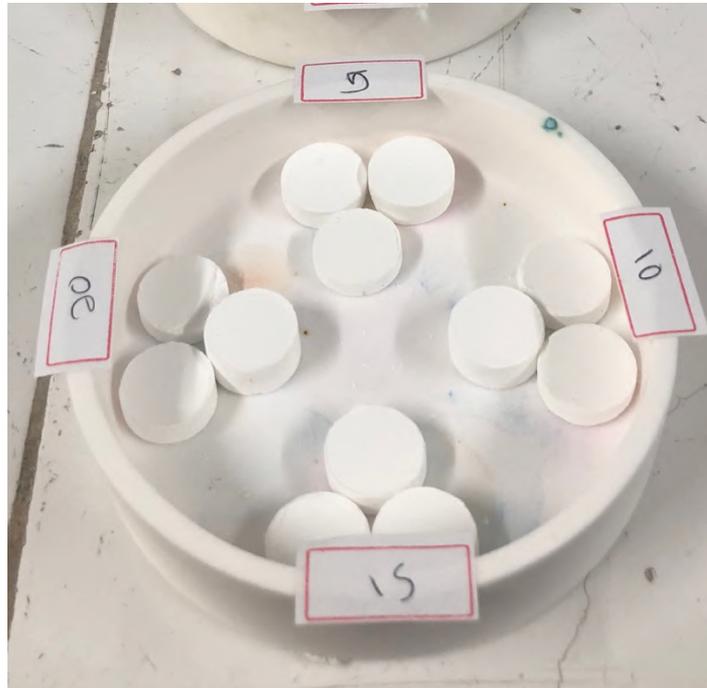


(b)

Fonte: A autora (2021)

Foram obtidas pastilhas com $\varnothing 15\text{mm}$. A Figura 19, a seguir, apresenta o modelo das pastilhas que foram geradas com essa primeira etapa do processo.

Figura 19 - Corpos de prova verdes em cadinhos de alumina



Fonte: A autora (2021)

3.1.2.3 Sinterização

Para que houvesse a densificação dos compactados, após a compactação por prensagem uniaxial, as pastilhas a verde foram colocadas em cadinhos de alumina, Figura 20b, e sinterizadas durante 24 horas à 1350°C em forno tipo mufla de alta temperatura modelo Jung 0614 (Figura 20a) com taxa de elevação de temperatura constante 5°C por minuto e resfriamento até a temperatura ambiente de alta temperatura, a 1350°C , durante 24 horas.

Figura 20 – (a) Forno de alta temperatura (b) Parte interna do forno



(a)

(b)

Fonte: A autora (2021)

3.2 ETAPA DE CARACTERIZAÇÃO DOS SINTERIZADOS

Nesta seção são apresentados os ensaios pelos quais os corpos de prova foram submetidos.

3.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raio-X tem como finalidade caracterizar a estrutura de materiais cristalinos com aplicações na engenharia e ciências dos materiais, na química, na metalúrgica, na medicina, nas geociências, entre outros.

Ela é uma das técnicas mais empregadas de caracterização estrutural, a difração de raios-X é usada em diversos campos de conhecimentos por ser simples e rápida, ser uma técnica não destrutiva e com alto grau de confiabilidade dos resultados obtidos. A difração de raio-X é empregada principalmente para determinar a estrutura cristalina dos materiais.

Essa técnica é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes na amostra, porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X, ou seja, a técnica de análise

estrutural e microestrutural por raios-X se baseia na periodicidade do arranjo atômico. Assim sendo, ao incidir um feixe de raios-X num cristal, o feixe interage com os átomos presentes e origina o fenômeno da difração (ALBERS et al., 2002).

Os raios-X são uma radiação eletromagnética de elevada energia e pequenos comprimentos de onda iguais à ordem dos espaços interatômicos dos sólidos (DAZA, 2012).

A técnica de difração de raios-X consiste em direcionar um feixe de raio-X sobre um material cristalino, quando isso acontece uma fração do feixe é dispersada em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória. O feixe pode sofrer difração (interferência construtiva) como resultado de sua interação com uma série de planos atômicos paralelos, de acordo com a lei de Bragg (Figura 21).

A Lei de Bragg, Equação 1, relaciona o comprimento de onda (λ) dos raios-X e a distância interatômica (d), com o ângulo de incidência (θ) da faixa difratada (DAZA, 2012).

$$(1) \quad n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{para } n= 1, 2, 3, 4, \dots$$

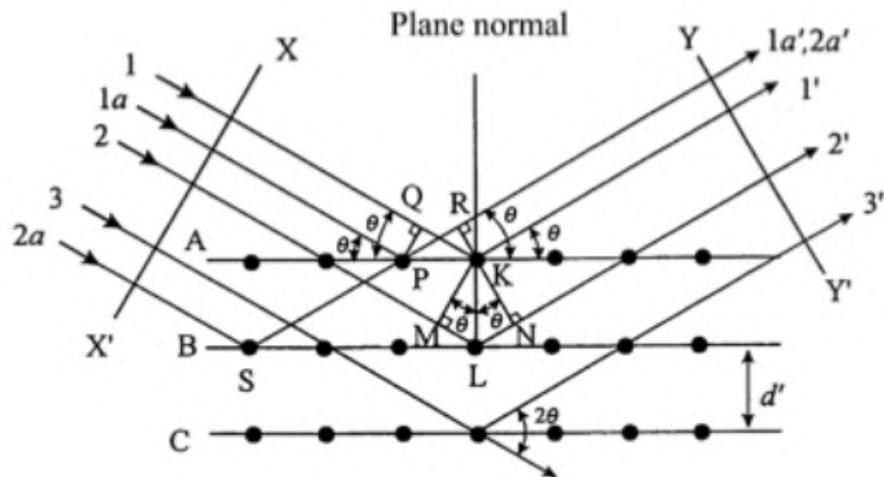
Onde:

λ = comprimento de onda do feixe de raios-X incidente;

d = distância interplanar para o conjunto de planos de átomos (segundo o índice de Miller (h , k e l) e parâmetros da rede cristalina);

θ = ângulo de incidência dos raios-X, medido entre o plano cristalino e o feixe incidente.

Figura 21 - Ilustração esquemática da difração de raios – X

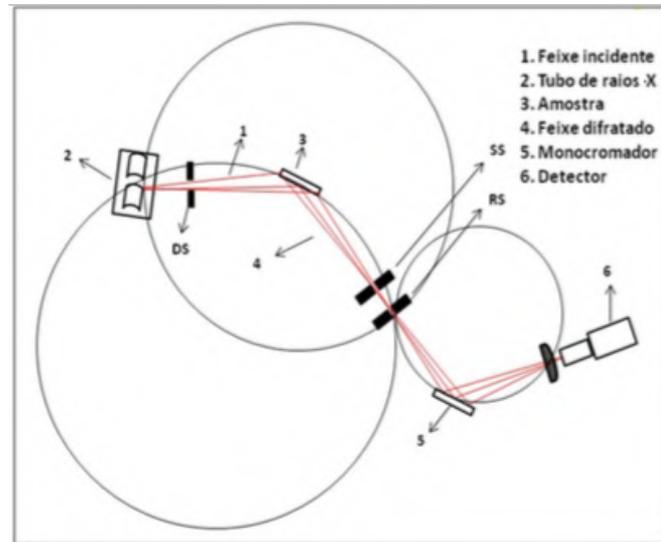


Fonte: Waseda (2011)

O difratômetro é um dispositivo dedicado a estudos de estrutura cristalina. Os difratômetros de raios-X são denominados pela geometria parafocal Bragg-Brentano.

A configuração básica do difratômetro de raios-X de geometria Bragg-Brentano pode ser vista na Figura 22. O feixe é gerado pelo tubo de raios-X, que passa pelas fendas de divergência DS e então incide na amostra posicionada sobre um porta-amostra. Após ser difratado, o feixe passa por outras duas fendas, espalhamento e receptora, respectivamente SS e RS, monocromador, colimadores até incidir no detector. Enquanto o feixe difratado forma um ângulo de θ em relação à amostra, devido à reflexão, forma um ângulo de 2θ em relação ao feixe incidente, obedecendo assim uma relação de θ - 2θ (LIMA, 2010).

Figura 22 - Geometria Bragg-Bretano no difratômetro; fenda de divergência (DS); fenda de espalhamento (SS); fenda receptora (RS).



Fonte: Lima (2010)

Os pós de cada óxido foram caracterizados individualmente por difração de Raio-X (DRX), utilizando um difratômetro SHIMADZU, modelo: MAXima XRD- 7000 (Figura 23), numa varredura de $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, para investigar características estruturais e identificar as fases. Após a sinterização, algumas pastilhas foram submetidas ao ensaio de Difração de Raio-X (DRX).

Figura 23 – Difratômetro usado no projeto



Fonte: A autora (2021)

3.2.2 Microscopia Ótica

A microscopia ótica é utilizada para estudar a microestrutura dos materiais. Os microscópios óticos possuem lentes que conseguem um aumento de dezenas de vezes até 2000 vezes. Os microscópios óticos são utilizados com frequência para investigar características microestruturais de todos os tipos de materiais, os quais empregam técnicas que usam em conjunto o microscópio e o equipamento fotográfico. As imagens geradas são chamadas fotomicrografias ou micrografias (CALLISTER, 2018).

Por meio da análise por microscopia ótica é possível verificar detalhes da superfície da amostra em estudo, como possíveis defeitos, marcas ou imperfeições, corrosão, fissuras, dentre outros detalhes (RÊGO, 2012).

A microscopia ótica foi utilizada para analisar a superfície das amostras, elas foram lixadas e analisadas antes e depois do contato com petróleo cru. O microscópio ótico utilizado nesta etapa foi o da Olympus, modelo BX51M, Figura 24.

Figura 24 - Olympus BX51M



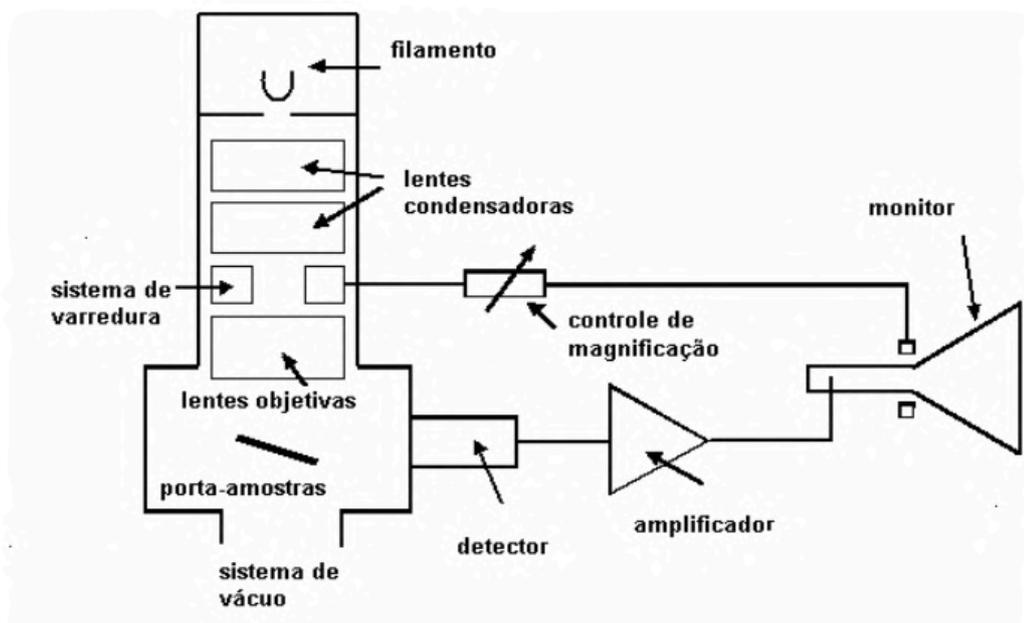
Fonte: A autora (2021)

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de análise de superfícies. O Microscópio Eletrônico de Varredura é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para a observação das características microestruturais de materiais sólidos, pois fornece informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida em imagens tridimensionais. Tem o benefício de obter imagens mais detalhadas, incluindo a compreensão de dimensões, contraste, texturas (topografia) e até profundidade nas amostras analisadas. É possível analisar os aglomerados das amostras em pó após a moagem, além de permitir observar a densificação dos corpos de prova sinterizados. (DAZA, 2012)

O MEV convencional consiste basicamente em: uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo, e sistema de visualização da imagem (Figura 25) (DEDAVID, 2007).

Figura 25 – Ilustração esquemática dos componentes básicos do MEV



Fonte: Dedavid (2007)

O canhão de elétrons é usado para produzir o feixe de elétrons com energia e

quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico tem então seu diâmetro reduzido por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

A superfície a ser examinada é varrida por feixe de elétrons de alta energia, o feixe refletido (ou retroespelhado) é coletado por um detector que converte sinal em imagem e é exibido sobre um tubo de raios catódicos. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra (CALLISTER, 2018). Apesar do mecanismo de obtenção das imagens ser complexo, as imagens resultantes são de fácil interpretação.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) podendo atingir um aumento de até 900.000 vezes, dependendo do material. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nanômetros, atualmente existem instrumentos com até 1 nm, enquanto que no ótico é de 0,5 micrometros. Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras.

O processamento de amostras não-biológicas é relativamente fácil, pois dispensa prévias preparações. A amostra precisa ser estável em vácuo e ser uma boa condutora elétrica na superfície, porém isso não é impeditivo. Para realizar o ensaio em materiais não-condutores (como as cerâmicas deste projeto) basta a aplicação de um revestimento metálico fino na superfície na amostra (DEDAVID, 2007).

As amostras foram caracterizadas na superfície lixada. Com o objetivo de tornar a superfície condutora, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, através de uma evaporadora (Figura 26a), e depois colocadas dentro do microscópio eletrônico de varredura modelo HITACHI – TM300 e Tescan Mira 3 (Figura 26b).

Figura 26 – Evaporadora e Microscópio utilizados neste trabalho (a) Evaporadora e (b) Microscópio Eletrônico de Varredura



(a)

(b)

Fonte: A autora (2021)

3.2.4 Ensaio de Energia Dispersiva

O Ensaio de Energia Dispersiva – EDS, ocorre durante o processo de MEV. A espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS) é uma análise realizada por um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) que permite fazer uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa de amostras e é responsável por fornecer a composição química de elementos de uma região da superfície. O ensaio foi realizado juntamente com a microscopia eletrônica de varredura.

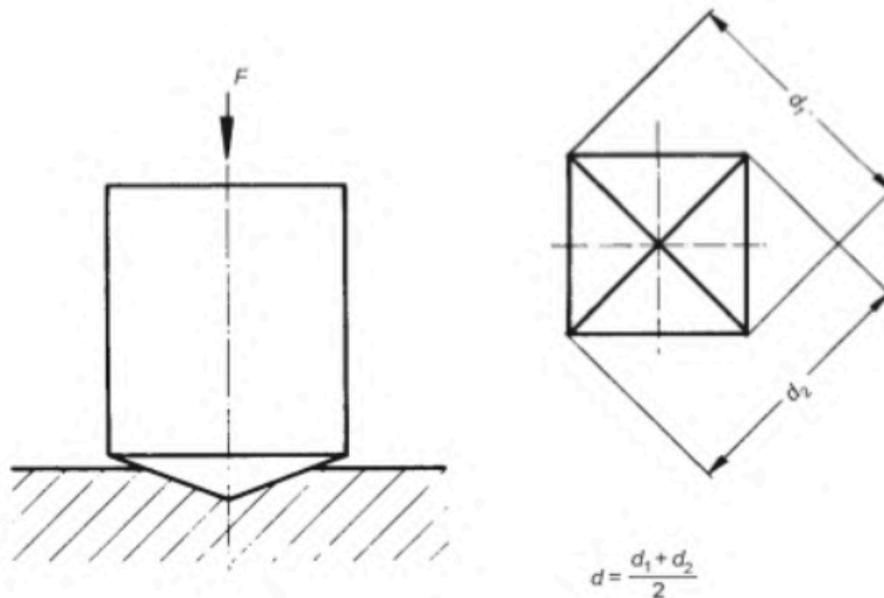
3.2.5 Microdureza Vickers

A dureza de um material é uma propriedade mecânica que consiste na resistência à penetração de um objeto em sua superfície causando uma deformação permanente. O teste de dureza consiste na mensuração dessa resistência. A resistência dos materiais à penetração de sua superfície pode ser determinada

através de um dos tipos de ensaio chamado microdureza Vickers.

O ensaio de microdureza Vickers consiste em penetrar levemente um indentador de diamante em forma de pirâmide de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas (Figura 27). A carga é aplicada lentamente por 10 segundos e após retirar a carga, com o auxílio das lentes dos microscópios acoplado ao durômetro, é possível ver e medir as diagonais do indentador impressas no material. Com as medidas dessas diagonais é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada (com a equação 2 abaixo) e conseqüentemente o valor da microdureza Vickers.

Figura 27 – Ilustração esquemática da indentação do ensaio de microdureza Vickers



Fonte: Herrmann (2011)

$$(2) \quad HV = \frac{\text{carga}}{\text{área da superfície piramidal}} \quad HV = \frac{2P \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad HV = \frac{1.8543 P}{d^2}$$

Onde P é a carga aplicada, em Newtons (N), e d é a média das diagonais da indentação, em milímetros e HV é a microdureza.

Os testes de microdureza Vickers foram realizadas com o dispositivo de microdureza acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021 (Figura 28). Os ensaios foram realizados com carga de 2000 gramas por 10 segundos nas pastilhas sinterizadas e lixadas. Foram

realizadas de 5 a 8 repetições em cada amostra e a microdureza foi obtida pela média delas.

Figura 28 – Micrômetro usado no projeto



Fonte: A autora (2021)

3.3 IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU

Após os testes iniciais, as pastilhas foram colocadas em contato com petróleo cru para a análise da estabilidade dos compósitos em relação aos ataques químicos. Para isso, as pastilhas foram colocadas em recipientes de vidro cheios de petróleo cru de terra, onde ficaram totalmente imersas, Figura 29a. Os recipientes foram armazenados e as pastilhas permaneceram imersas por um período de 60 dias, após esse período elas foram retiradas (Figura 29b) e submetidas novamente aos ensaios de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e microdureza Vickers.

Figura 29 – (a) Amostras imersas no petróleo, (b) Amostras sendo retiradas do petróleo



(a)



(b)

Fonte: A autora (2021)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados e as discussões do trabalho.

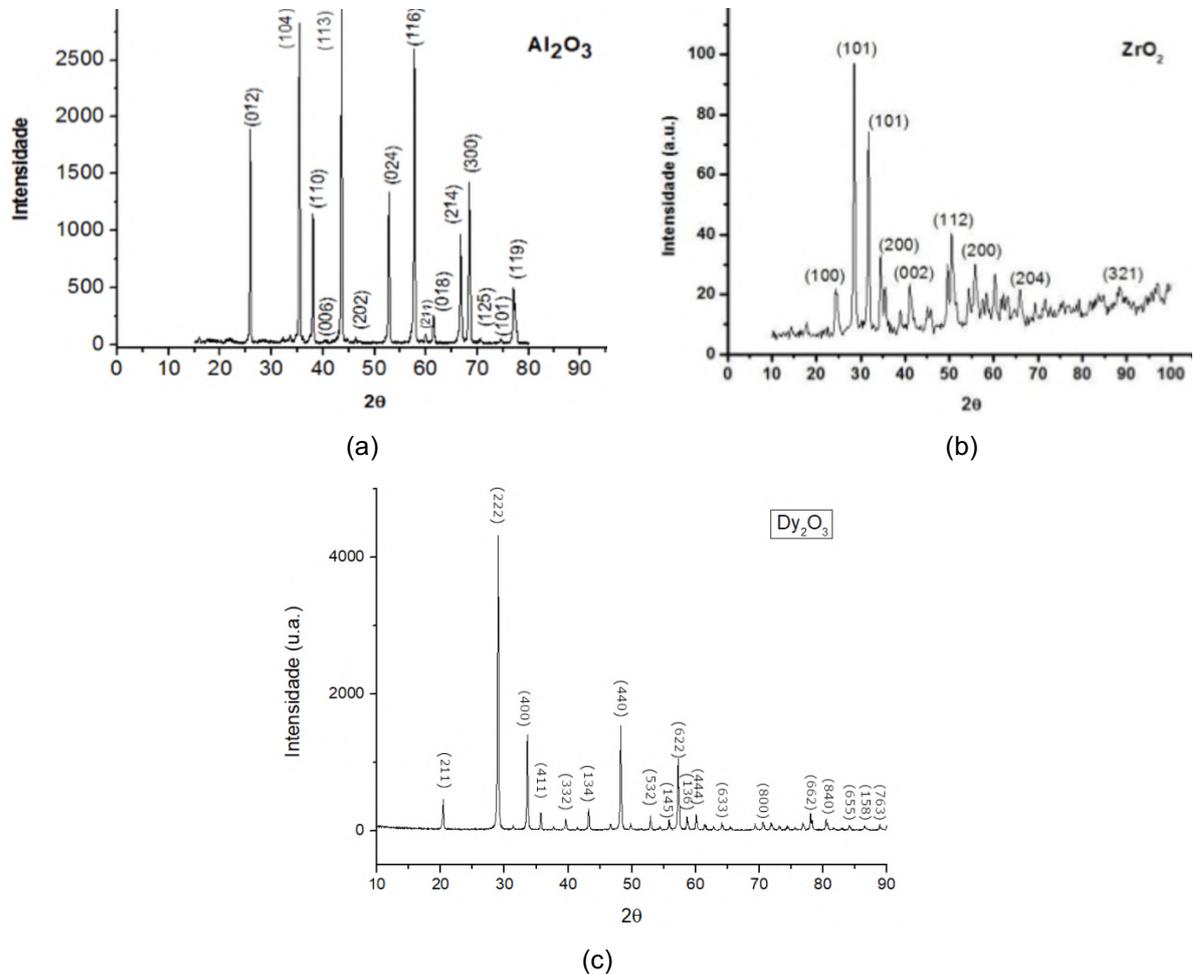
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

Nesta seção serão apresentadas as etapas de caracterização que os óxidos cerâmicos passaram.

4.1.1 Difração de Raios-x (DRX)

Os três óxidos constituintes dos compósitos produzidos foram analisados individualmente através da difração de raios-X. Com esses resultados é possível identificar os picos de difração característicos para cada uma das matérias-primas. Os difratogramas são apresentados abaixo na Figura 30.

Figura 30 - Difratoograma das matérias-primas (a) Difratoograma do Al_2O_3 ; (b) Difratoograma do ZrO_2 ; (c) Difratoograma do Dy_2O_3



Fonte: A autora (2021)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Nesta seção serão apresentadas as etapas de caracterização que as amostras sinterizadas passaram.

4.2.1 Difração de Raios-x (DRX)

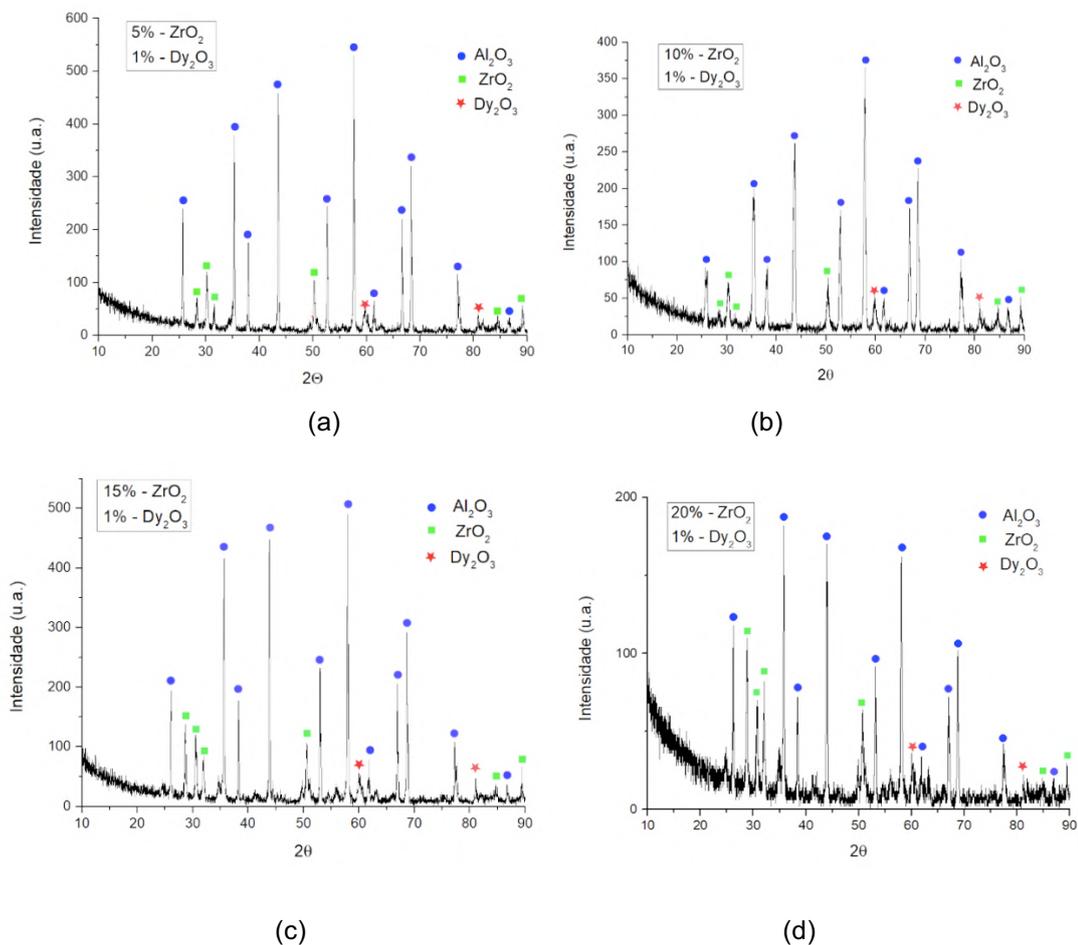
As amostras compactadas e sinterizadas a 1350°C foram submetidas à análise de difração de raios-X para a verificação das características estruturais de cada matéria-prima.

A partir dos difratogramas obtidos das amostras (Figuras 31 e 32) foi

verificado que os materiais não reagiram, ou seja, não houve formação de outra fase, o que caracteriza a formação do compósito, preservando as fases características de cada um dos óxidos.

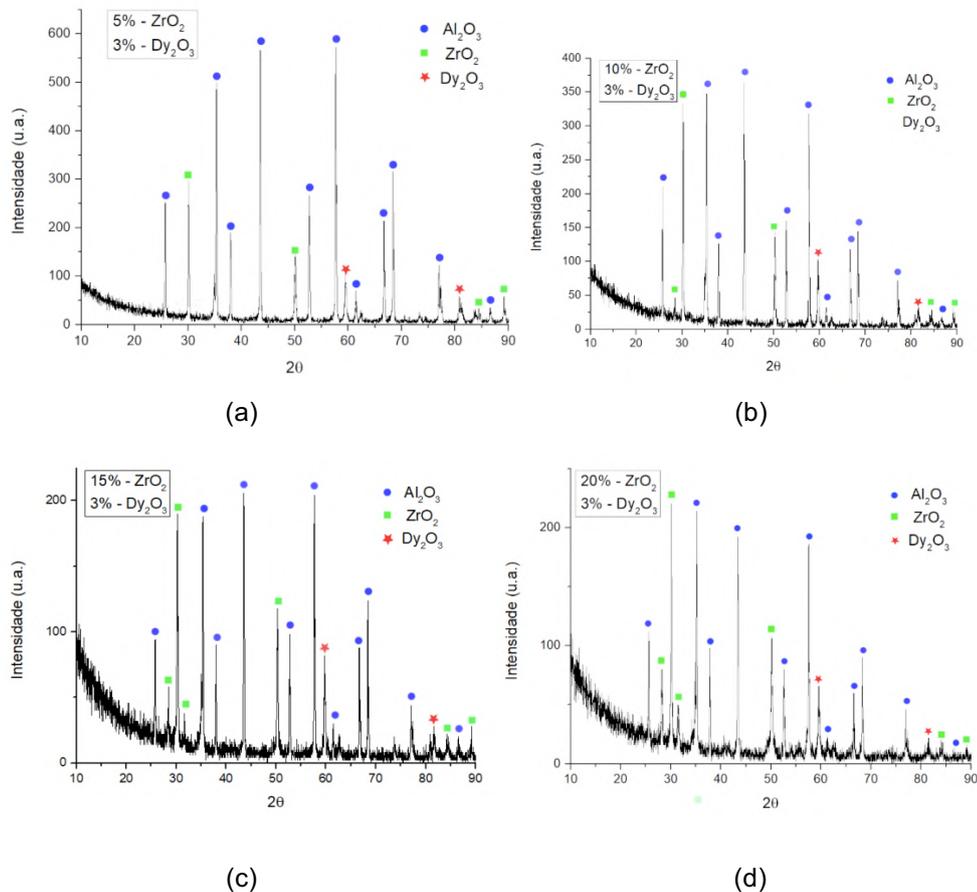
Com os difratogramas podem ser observados os picos de cada um dos óxidos dos compósitos. Visto que todos os compósitos possuem os mesmos constituintes, variando apenas em quantidades, os difratogramas são semelhantes, como o esperado.

Figura 31 - Difratogramas dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3



Fonte: A autora (2021)

Figura 32 - Difratogramas dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3



Fonte: A autora (2021)

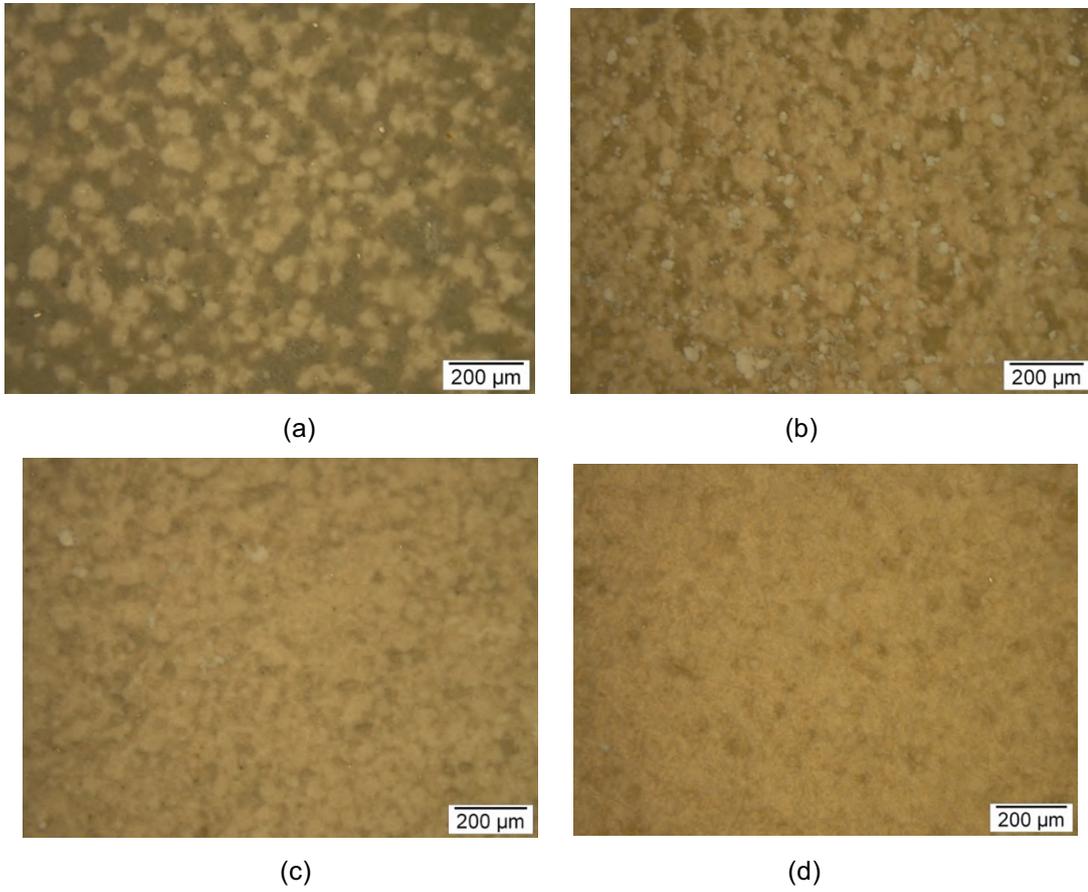
4.2.2 Microscopia Ótica (MO)

Para a análise microestrutural dos compósitos foi realizada a microscopia ótica. As Figuras 33 e 34 mostram as amostras com um aumento de 100 vezes.

As amostras apresentaram uma boa homogeneidade e não apresentaram grandes defeitos, imperfeições nem rachaduras.

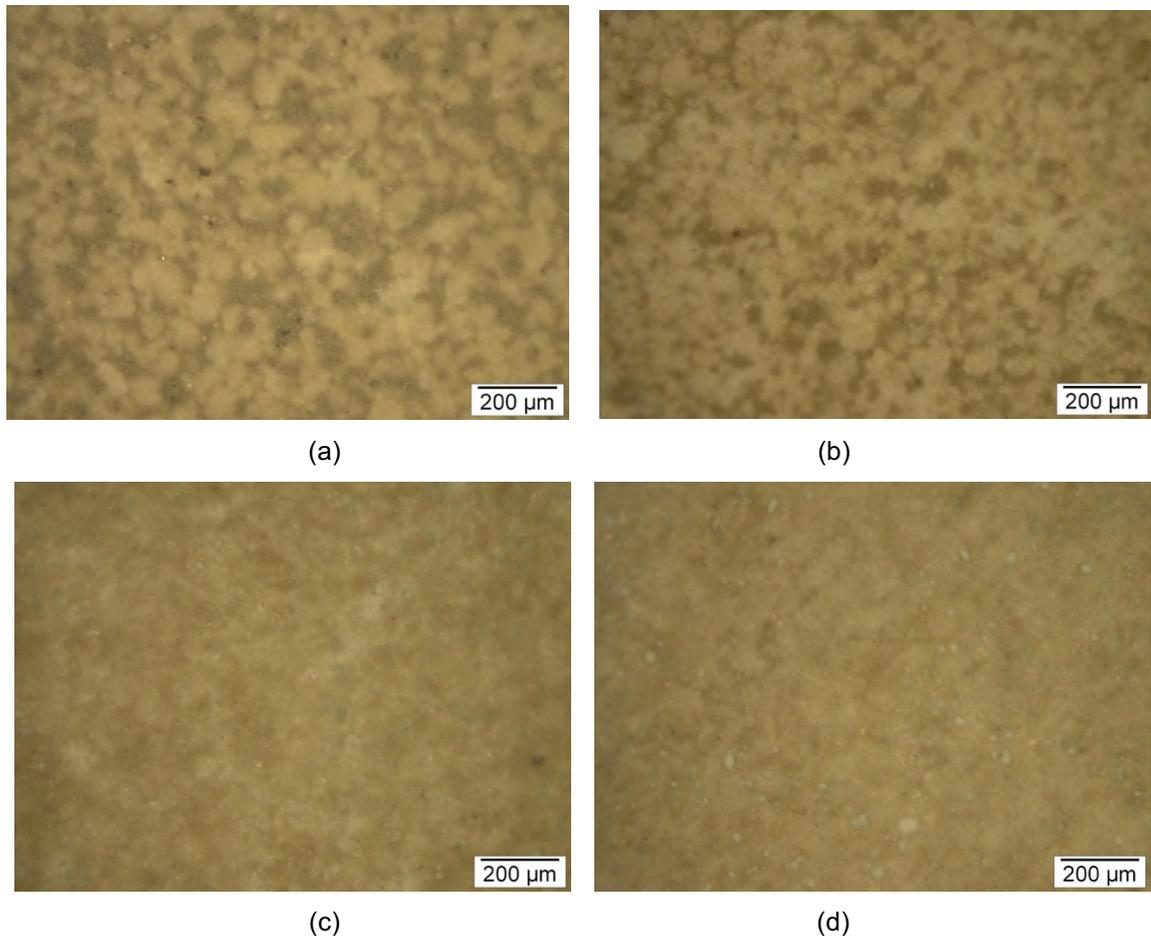
As amostras com 5% e 10% de zircônia e 1% de disprósia (Figuras 33a e 33b) e com 5% e 10% de óxido de zircônio e 3% de disprósia (Figuras 34a e 34b) apresentaram superfícies com aspectos mais porosos. Já as amostras contendo 15% e 20% de óxido de zircônio (Figura 33c, Figura 33d, Figura 34c e Figura 34d) apresentaram superfícies mais homogêneas, sendo assim, melhores resultados.

Figura 33 - Microscopia óptica (x100) dos compósitos cerâmicos Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3



Fonte: A autora (2021)

Figura 34 - Microscopia óptica (x100) dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3



Fonte: A autora (2021)

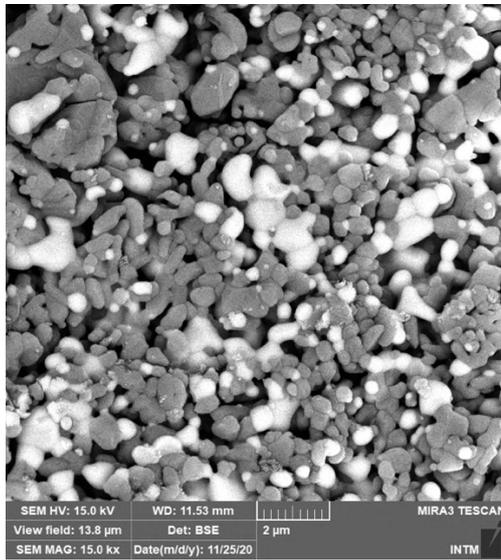
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e as micrografias com um aumento de 15k vezes são apresentadas abaixo (Figuras 35 e Figura 36).

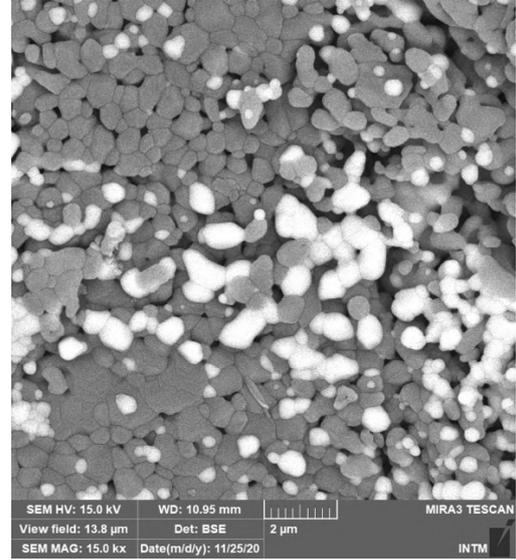
Os resultados mostraram uma microestrutura típica de materiais compósitos, porque é possível ver as diferentes fases e componentes. Também mostrou a homogeneidade de tamanho e distribuição de partículas.

Como pode ser visto abaixo na Figura 35c, o compósito 15% de zircônia e 1% de óxido de disprósio teve uma sinterização e compactação melhor.

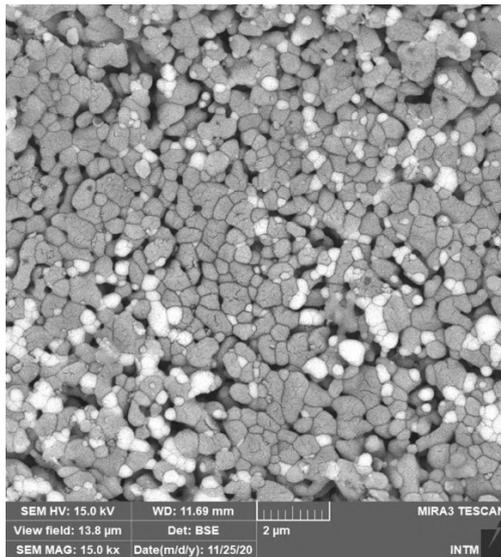
Figura 35 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos cerâmicos (aumento de 15k vezes) Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3



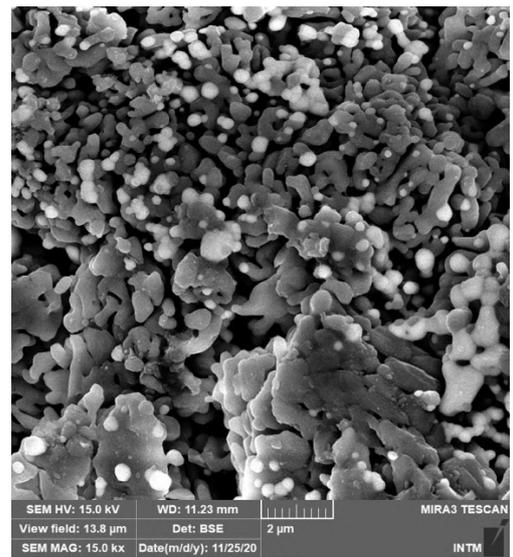
(a)



(b)



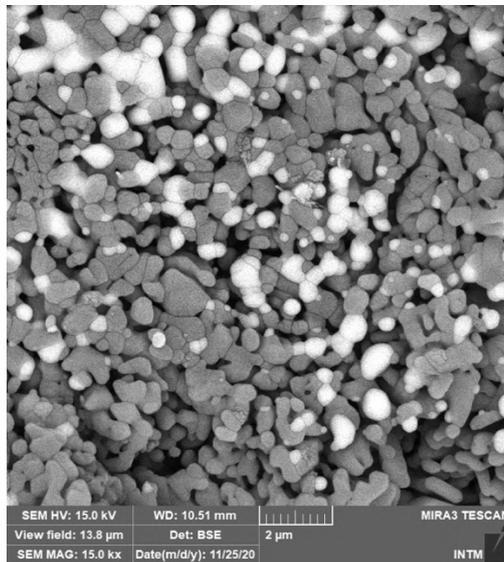
(c)



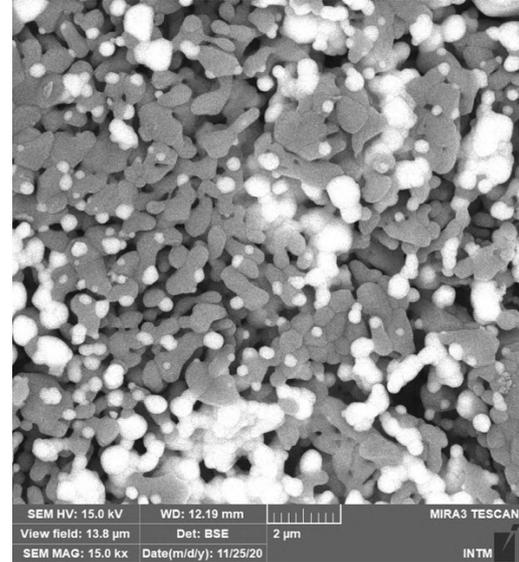
(d)

Fonte: A autora (2021)

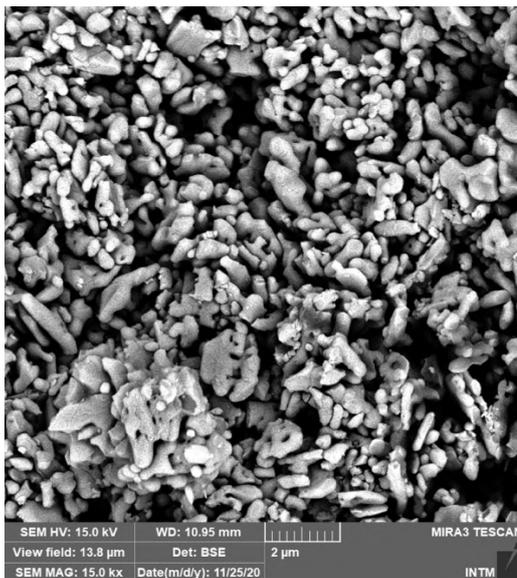
Figura 36 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos cerâmicos (aumento de 15k vezes) Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3



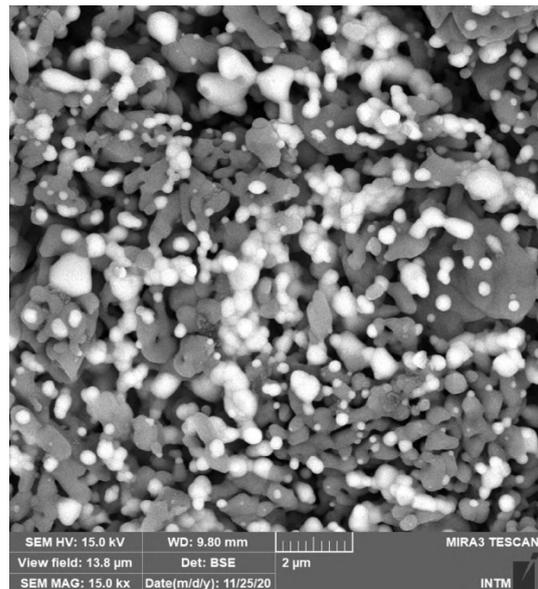
(a)



(b)



(c)



(d)

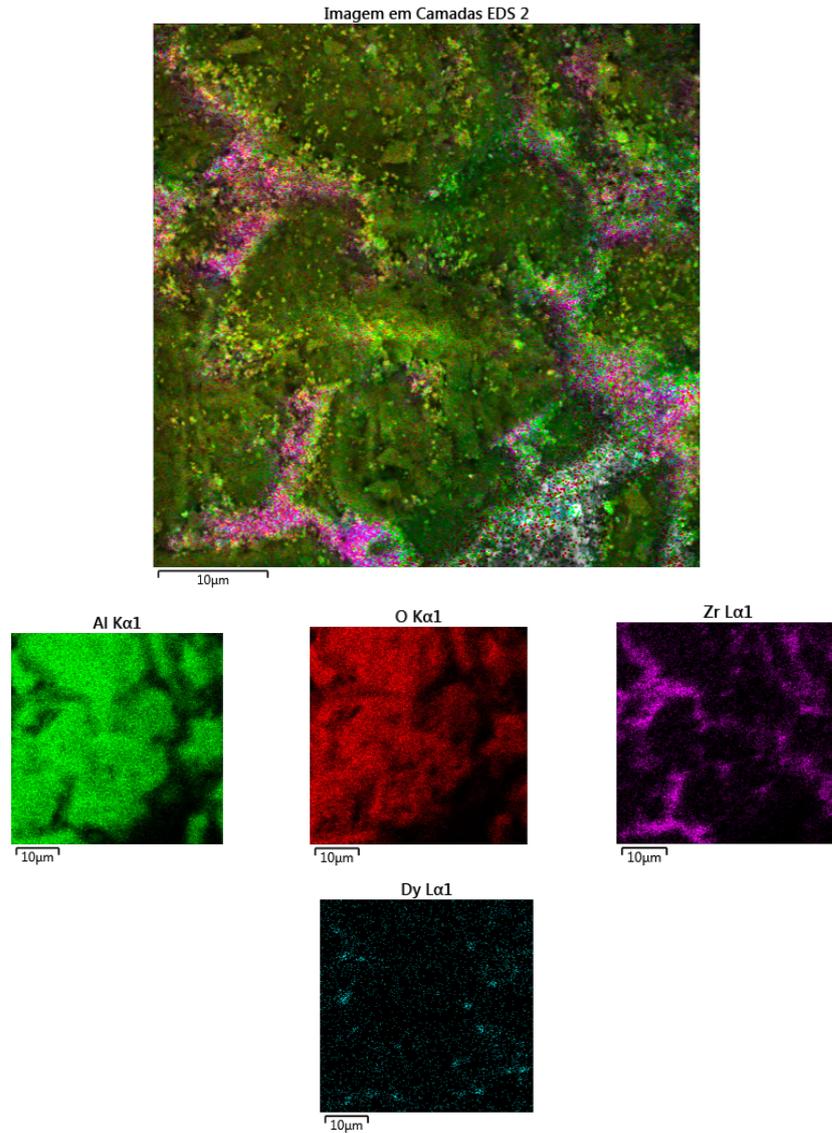
Fonte: A autora (2021)

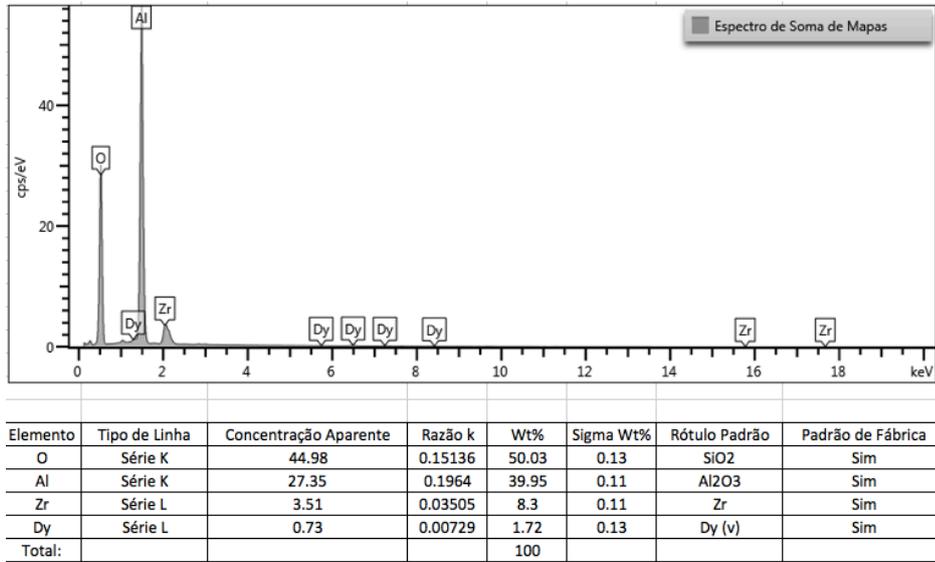
4.2.4 Ensaio de Energia Dispersiva

O ensaio de energia dispersiva foi feito através dos elétrons retroespalhados resultantes do ensaio de microscopia eletrônica de varredura e teve como objetivo avaliar a composição química qualitativa e quantitativamente.

Os resultados (Figuras 37-44) mostraram apenas os elementos químicos dos óxidos constituintes (oxigênio, zircônio, disprósio, alumínio), o que comprova que não houve contaminação durante o processamento dos compósitos.

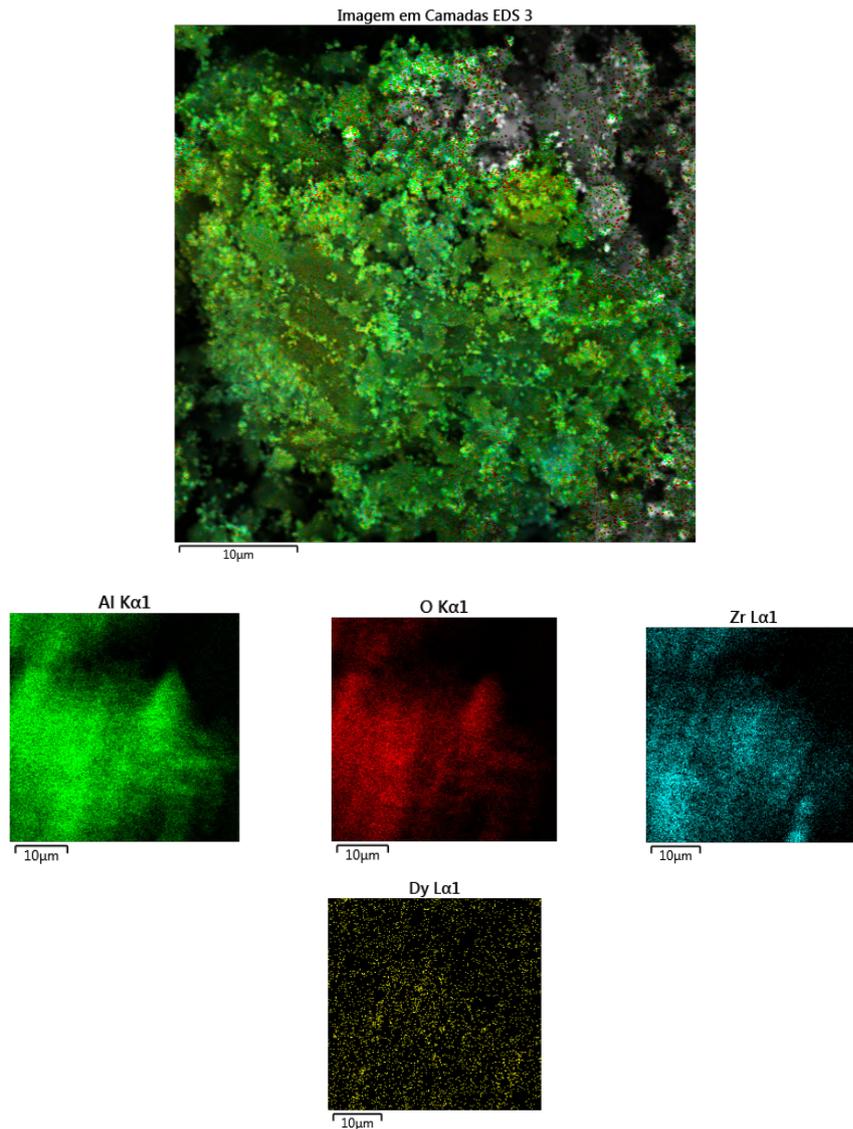
Figura 37 - EDS do compósito cerâmico Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 contendo 5% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3

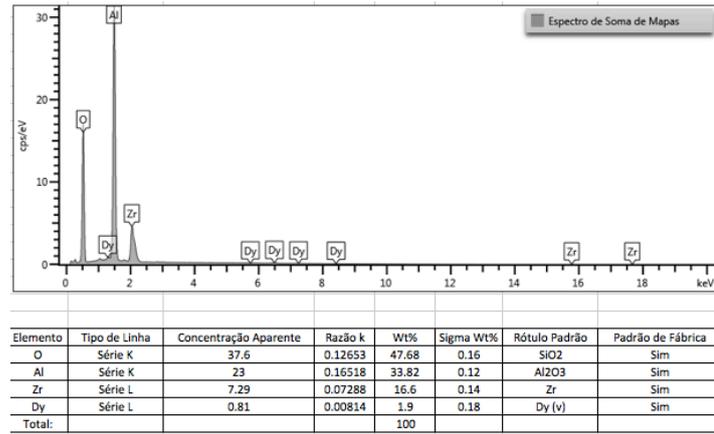




Fonte: A autora (2021)

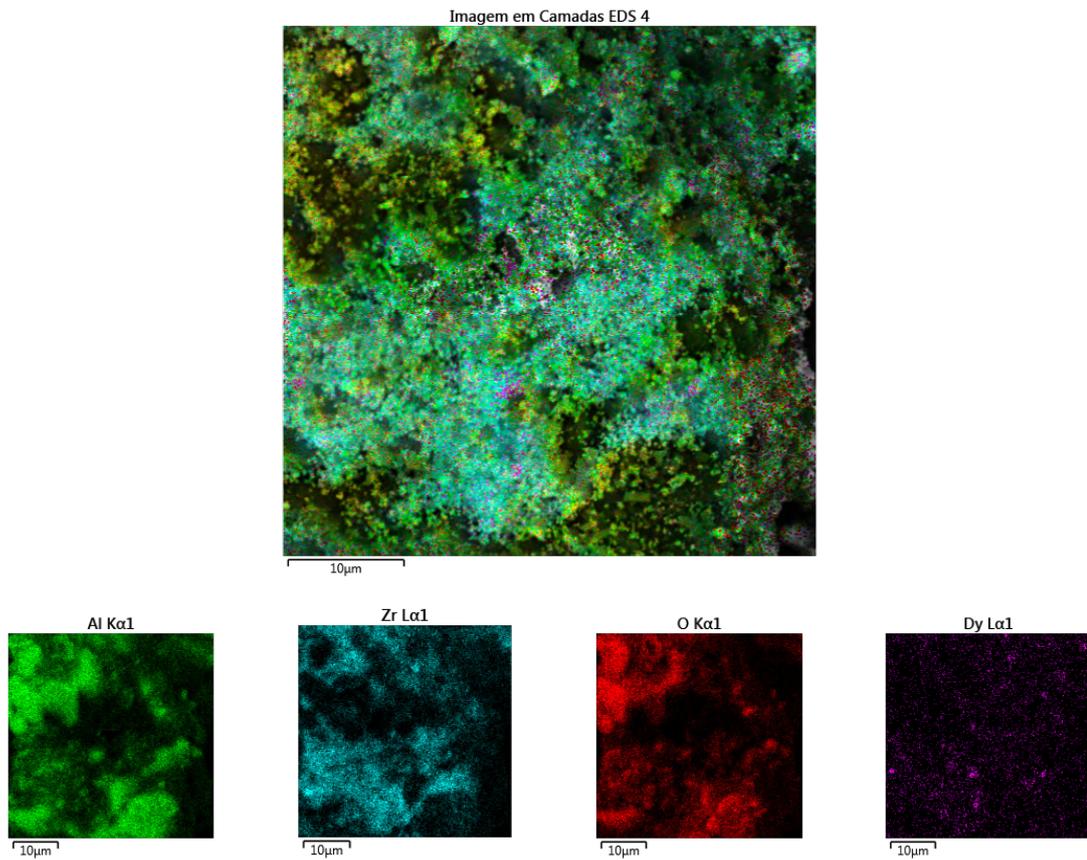
Figura 38 - EDS do compósito cerâmico Al₂O₃ - ZrO₂ - Dy₂O₃ contendo 10% de ZrO₂ e 1% de Dy₂O₃

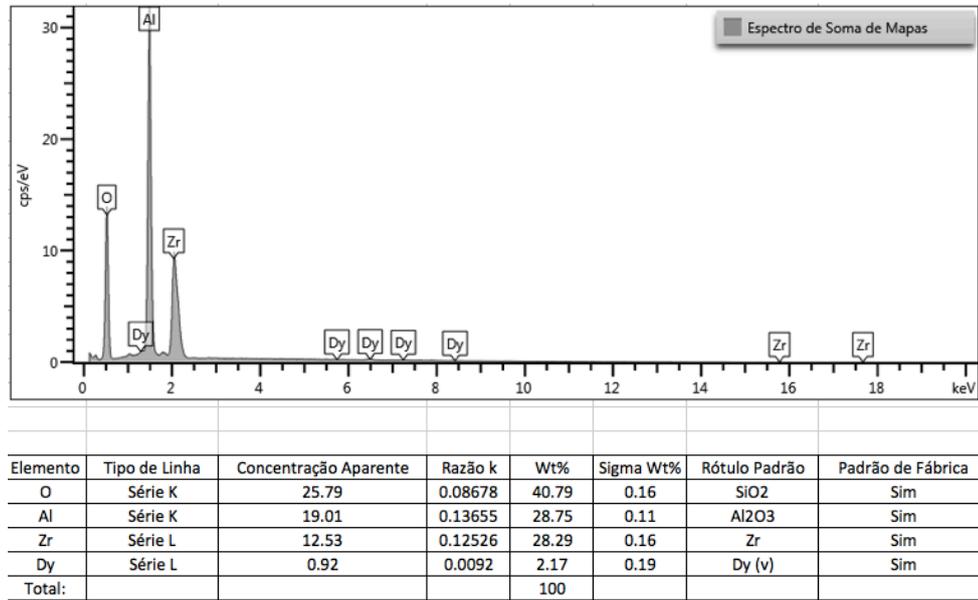




Fonte: A autora (2021)

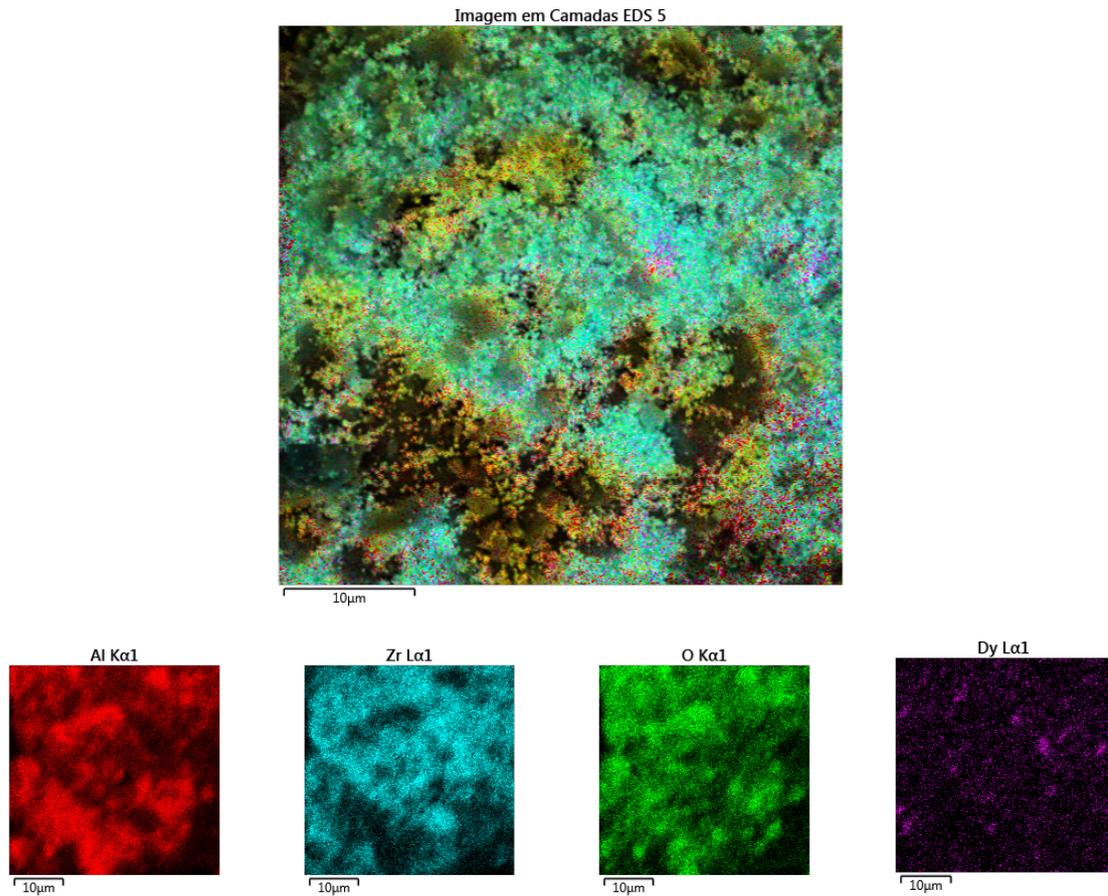
Figura 39: EDS do composto cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ contendo 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3

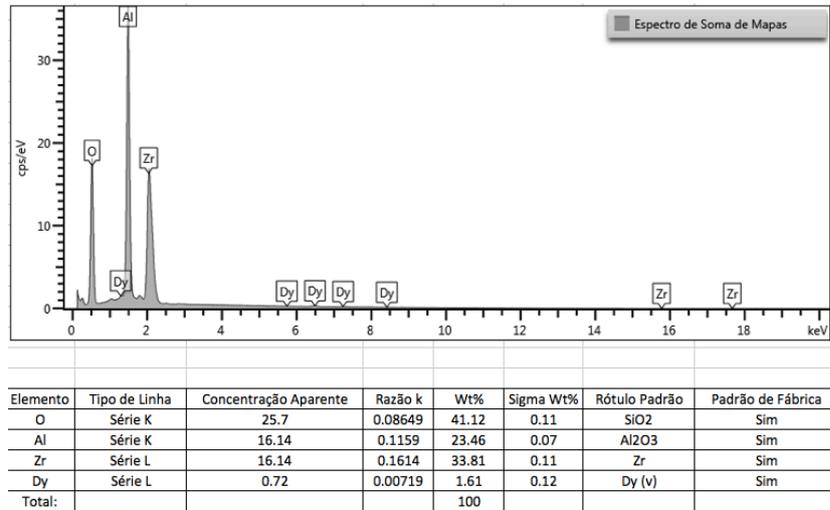




Fonte: A autora (2021)

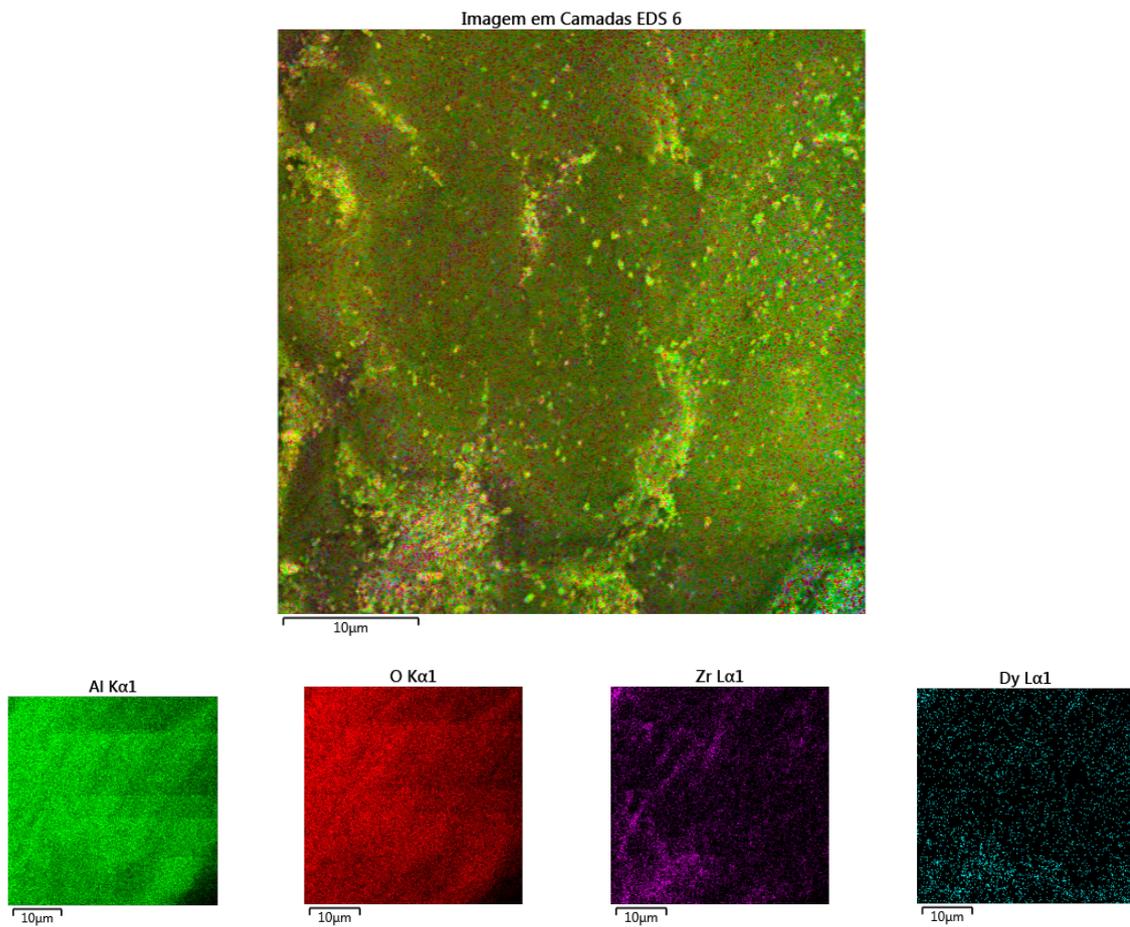
Figura 40 - EDS do compósito cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ contendo 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3

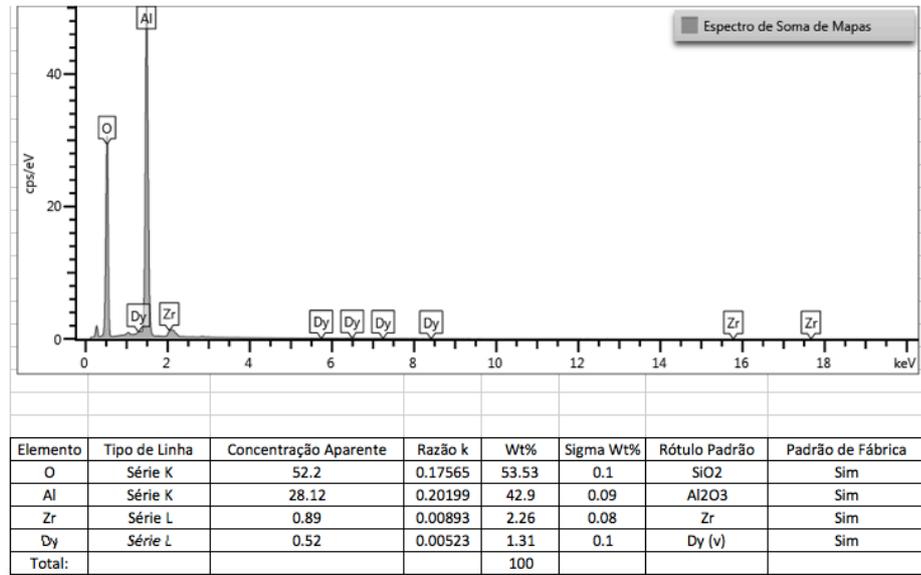




Fonte: A autora (2021)

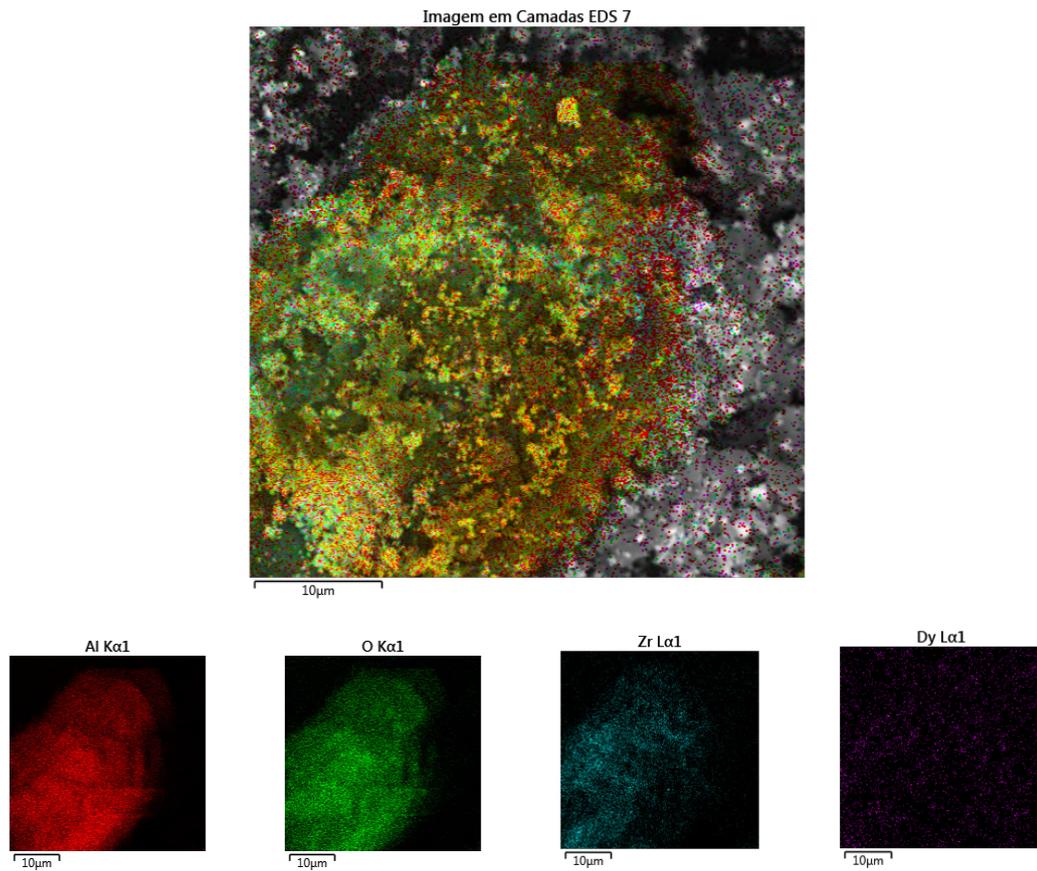
Figura 41 - EDS do compósito cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ contendo 5% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3

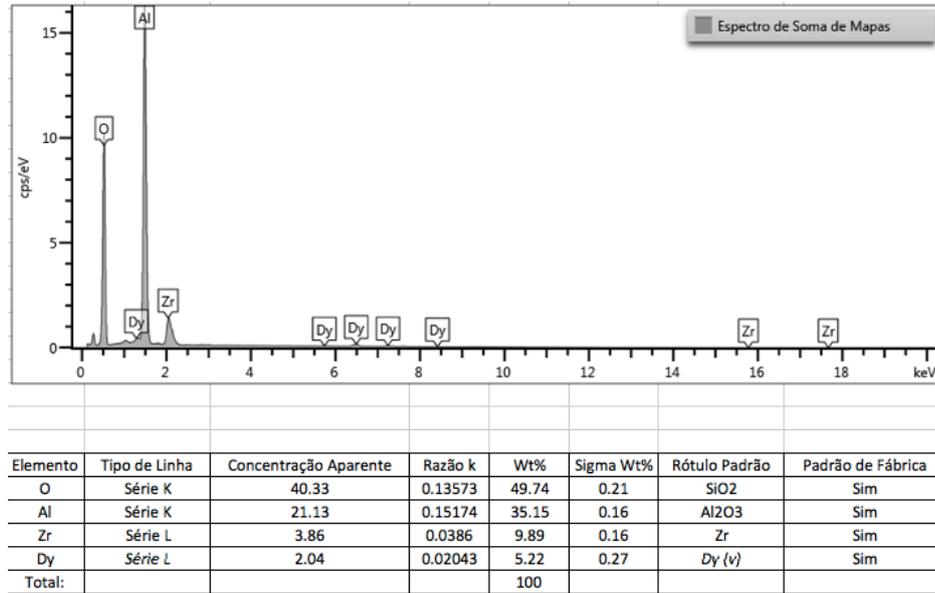




Fonte: A autora (2021)

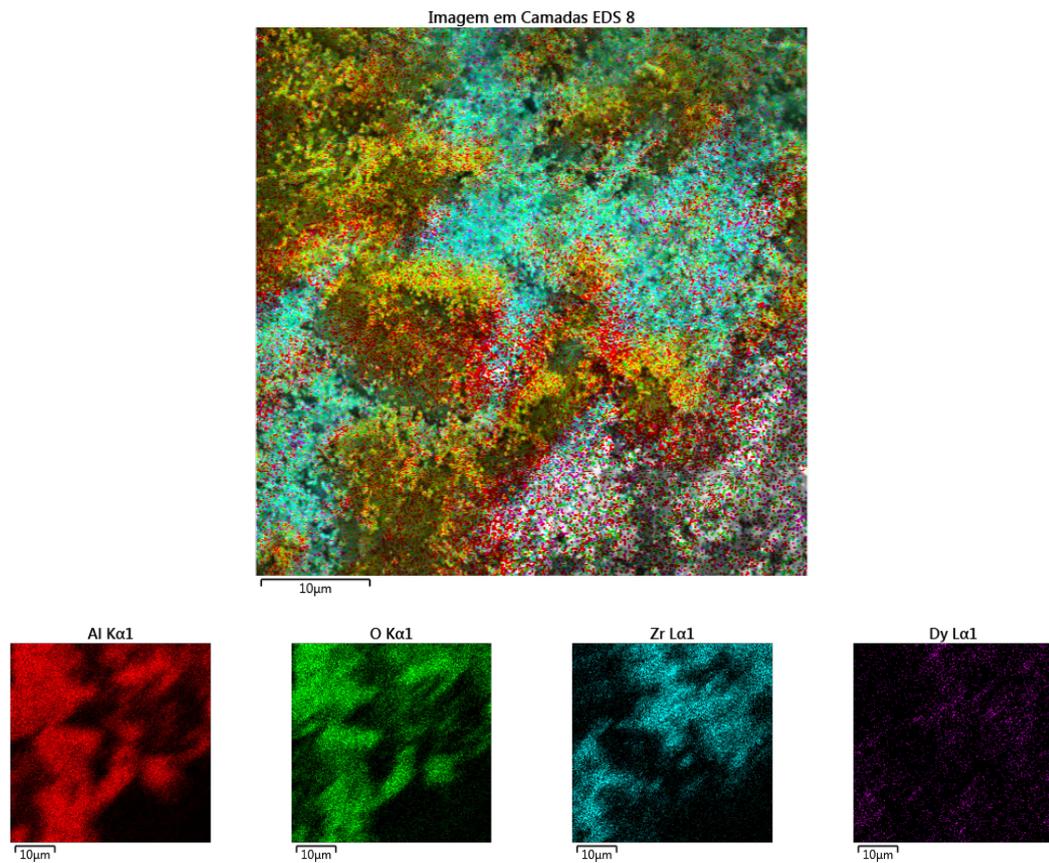
Figura 42 - EDS do compósito cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ contendo 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3

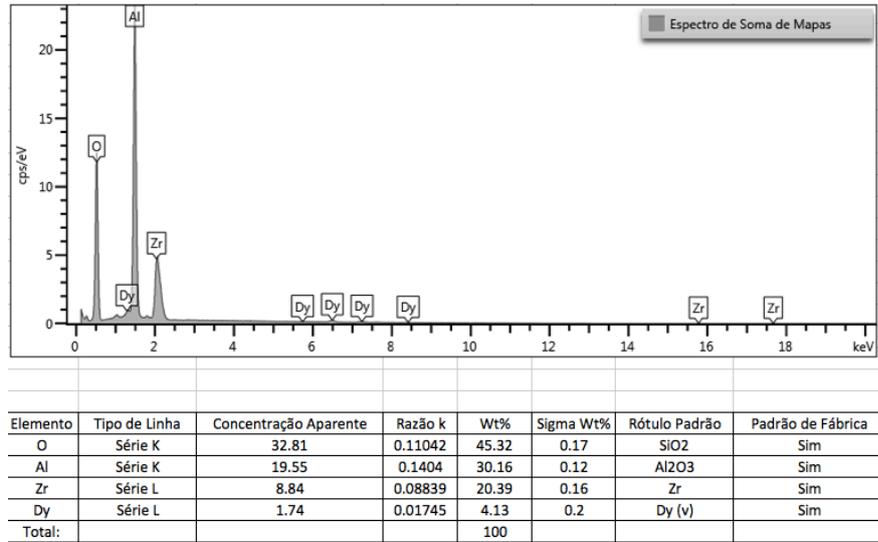




Fonte: A autora (2021)

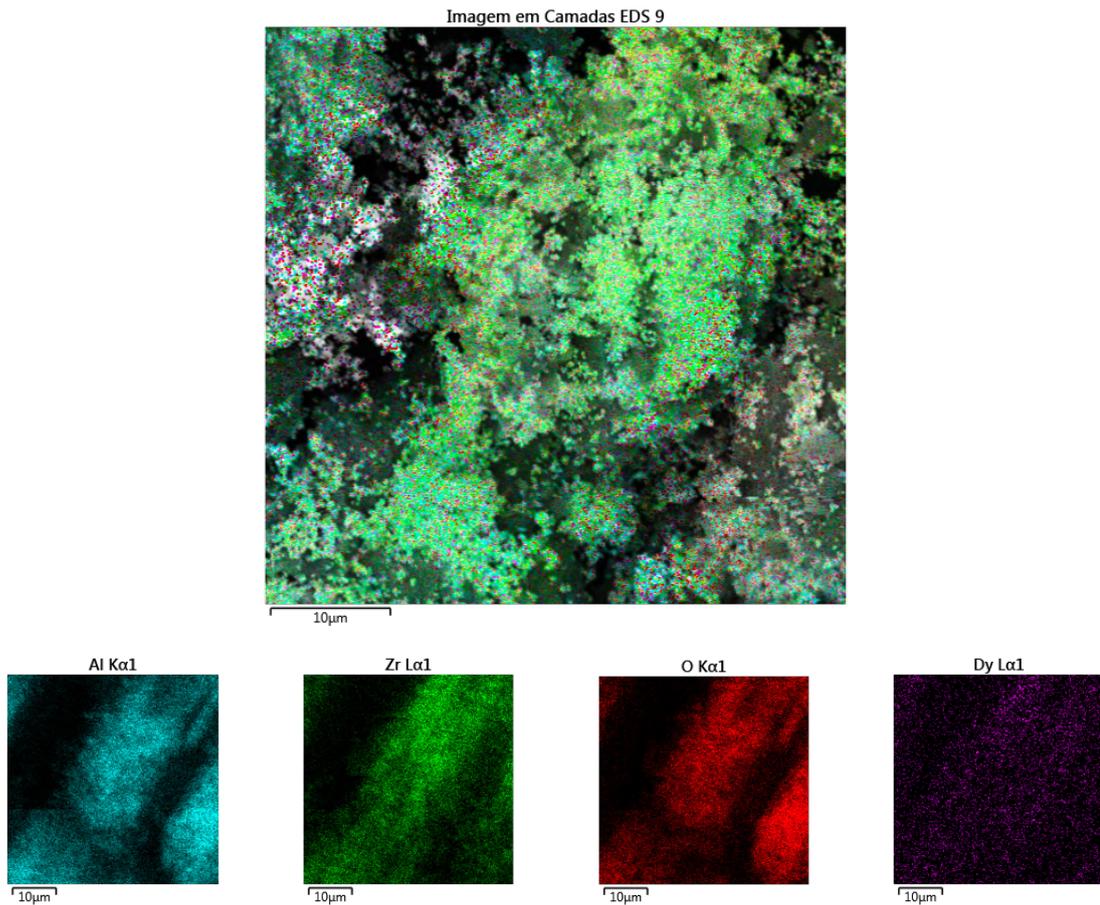
Figura 43 - EDS do compósito cerâmico Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 contendo 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3

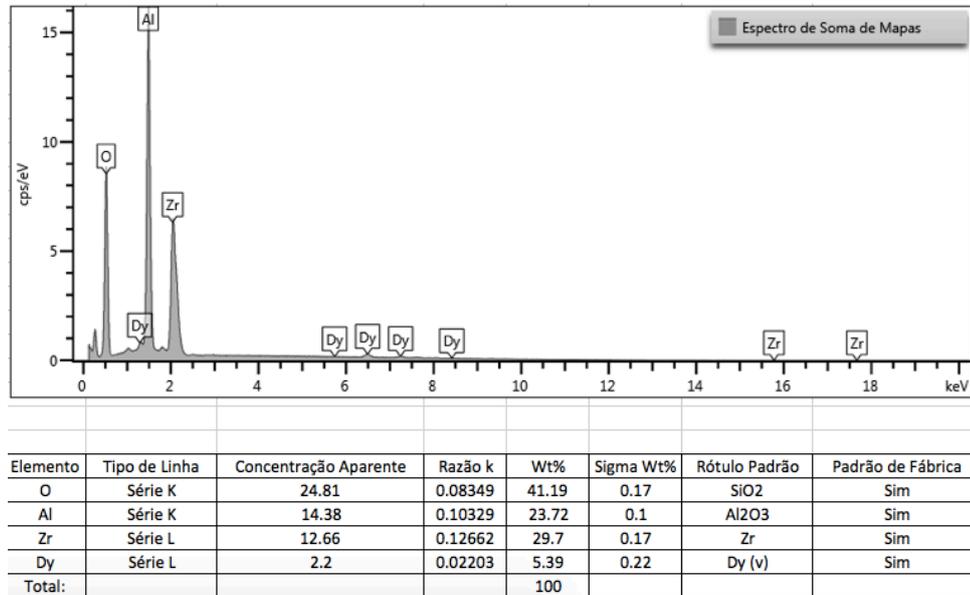




Fonte: A autora (2021)

Figura 44 - EDS do compósito cerâmico Al₂O₃ - ZrO₂ - Dy₂O₃ contendo 20% de ZrO₂ e 3% de Dy₂O₃





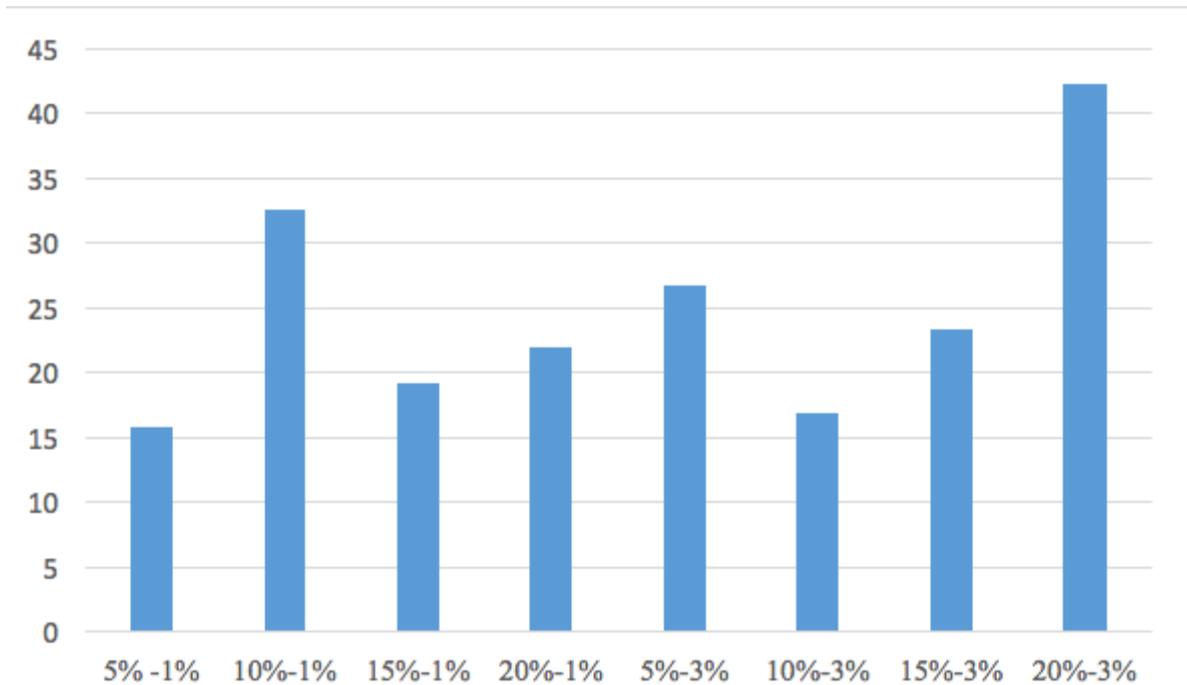
Fonte: A autora (2021)

4.2.5 Microdureza Vickers

O teste de microdureza foi feito com objetivo de analisar as propriedades mecânicas dos novos compósitos. O teste foi feito em 8 amostras, uma de cada composição. Os resultados foram insatisfatórios (Figura 45), pois os valores das durezas dos compósitos estudados foram muito baixos, em relação a outras cerâmicas à base de alumina e zircônia. Ademais, não houve relação clara entre as quantidades de zircônia e óxido de disprósio adicionadas. As amostras com melhores resultados foram as com 10%ZrO₂- 1%Dy₂O₃ e 20% ZrO₂-3%.

O resultado apresentado, pode ter sido causado por limitação da temperatura de sinterização, pois possivelmente a temperatura de sinterização ideal não foi atingida. Outra causa pode ser o fato das amostras não terem tido uma boa compactação devido à não homogeneidade ideal do tamanho de particular. Isso pode ter ocorrido porque todo o processo de moagem foi feito manualmente usando um almofariz de ágata e um pistilo ao invés de um moinho.

Figura 45 – Gráfico do resultado da análise de microdureza Vickers



Fonte: A autora (2021)

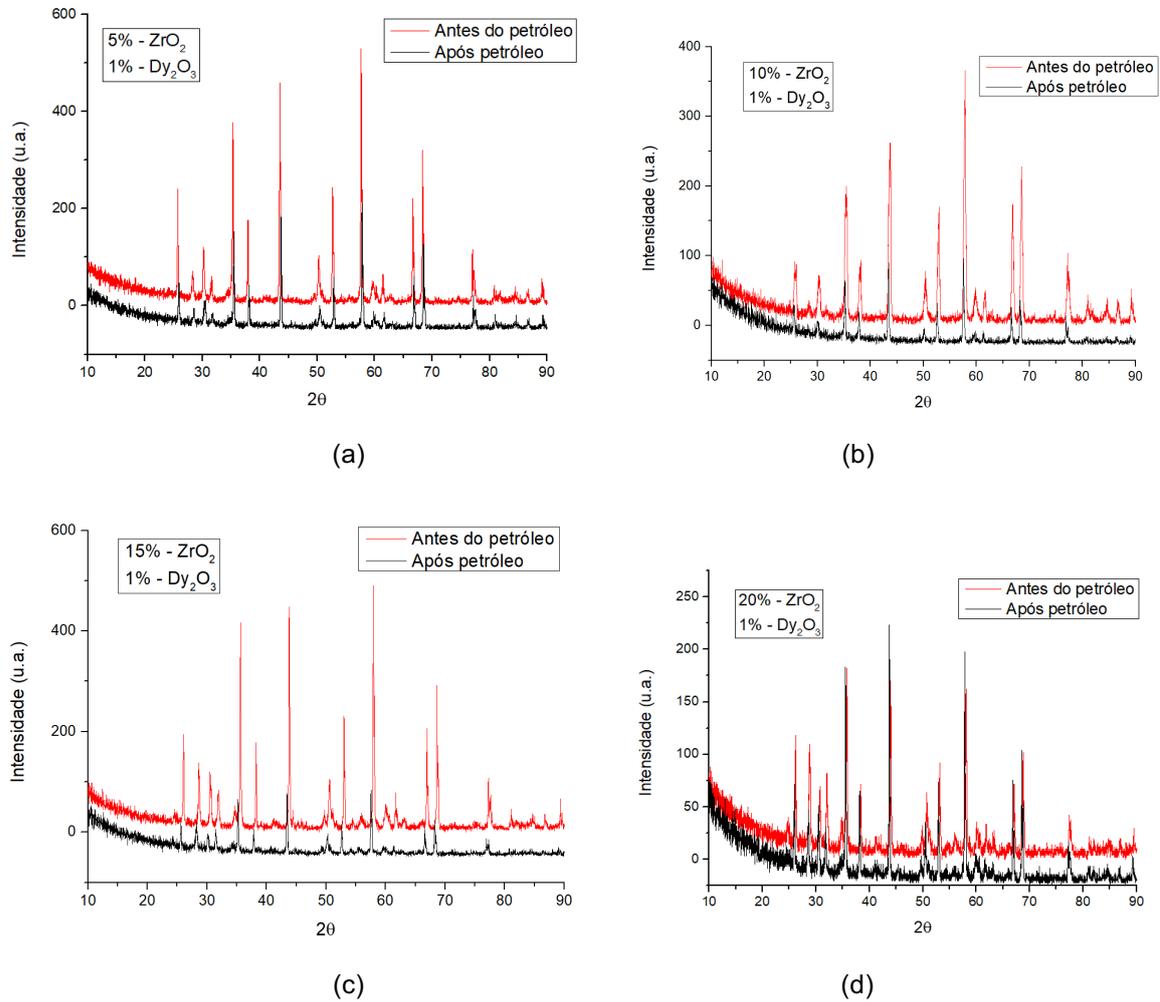
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS APÓS IMERSÃO EM PETRÓLEO

Nesta seção serão apresentados os resultados da caracterização das amostras após a imersão no petróleo cru.

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX) – Após imersão no petróleo

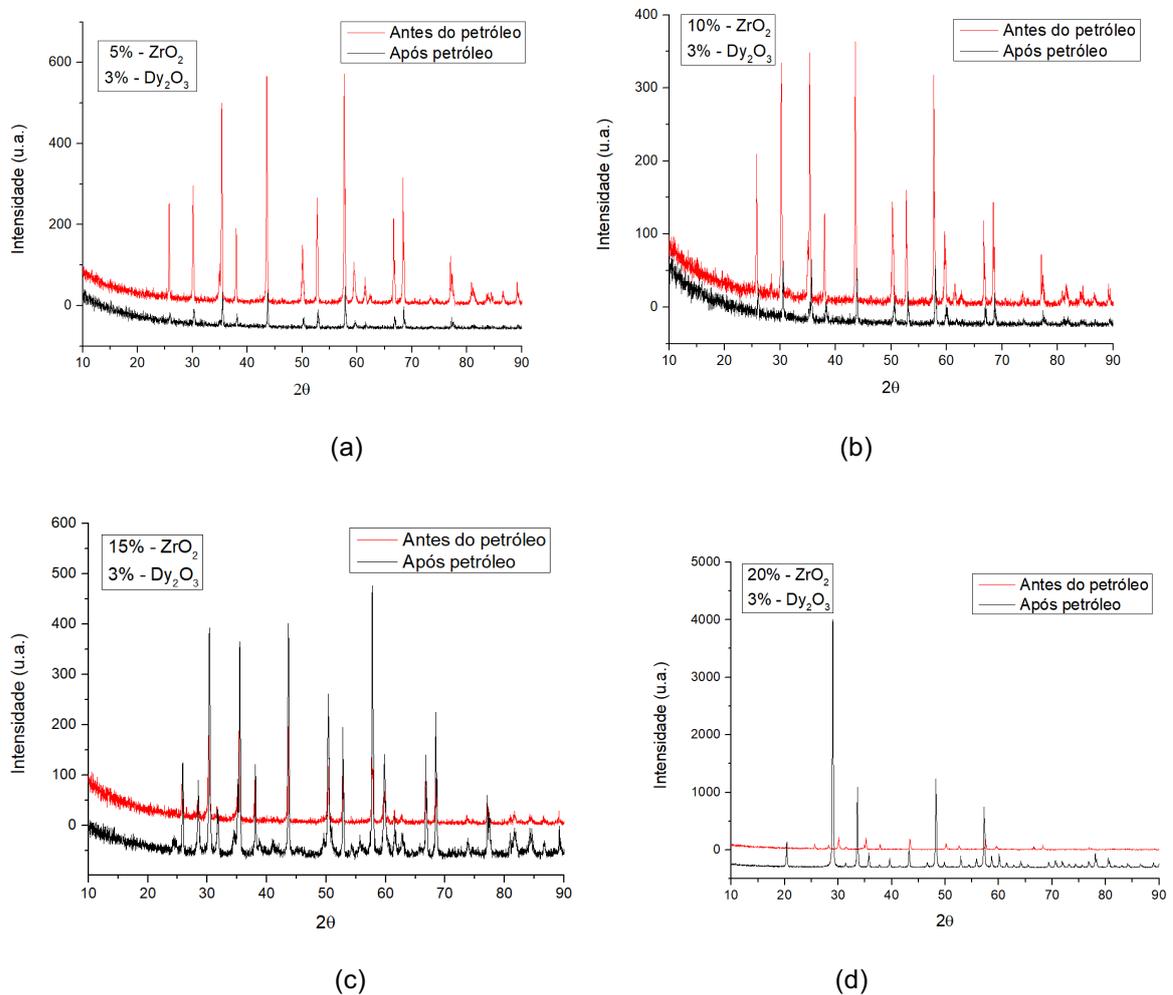
Os resultados do DRX (Figura 46 e Figura 47) após a imersão em petróleo foram satisfatórios, visto que não houve mudanças na estrutura cristalina dos compósitos, o que corrobora com o fato de o petróleo não reagir quimicamente e os materiais serem estáveis em ambiente de petróleo cru.

Figura 46 - Difratogramas dos compostos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 – Antes e depois da imersão no petróleo



Fonte: A autora (2021)

Figura 47 - Difratomogramas dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 – Antes e depois da imersão no petróleo



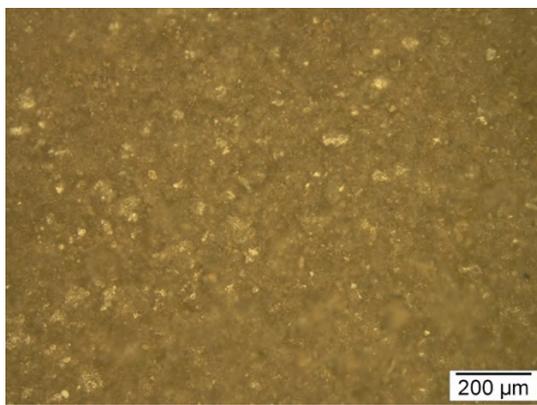
Fonte: A autora (2021)

4.3.2 Microscopia Óptica (MO) – Após imersão no petróleo

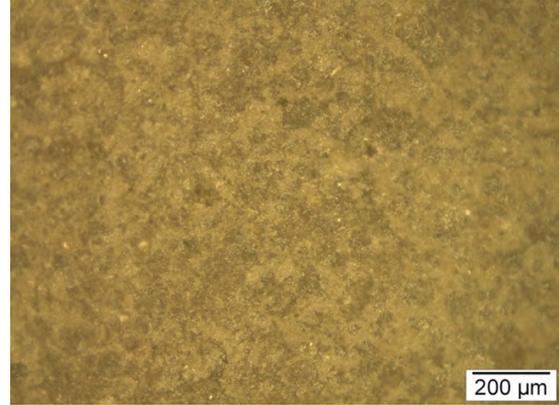
Posteriormente as pastilhas foram imersas no petróleo cru de terra e foram retiradas após 60 dias e submetidas à microscopia óptica com o objetivo de comparar o estado da superfície das amostras.

Como pode ser visto nas Figuras 48 e 49, as pastilhas após o contato com o petróleo não apresentaram mudanças, nem apresentaram fissuras ou evidências de ataques químicos. Isso indica que os compósitos têm boa estabilidade química em contato com o petróleo.

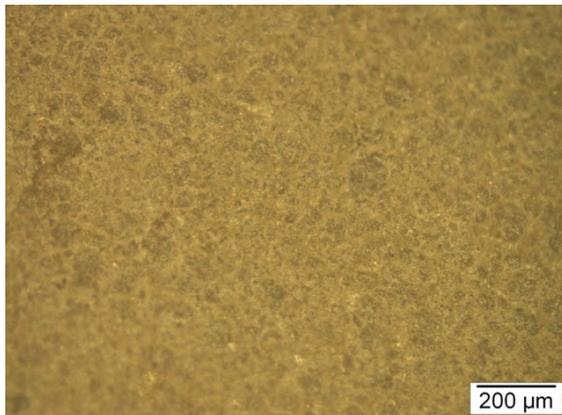
Figura 48 - Microscopia óptica (com aumento 100x) dos compósitos cerâmicos $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 – Após 60 dias imersos no petróleo



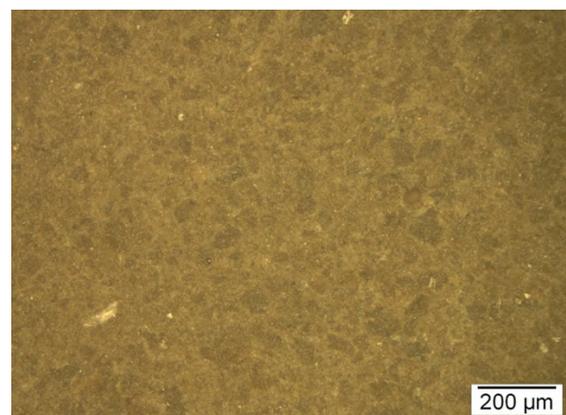
(a)



(b)



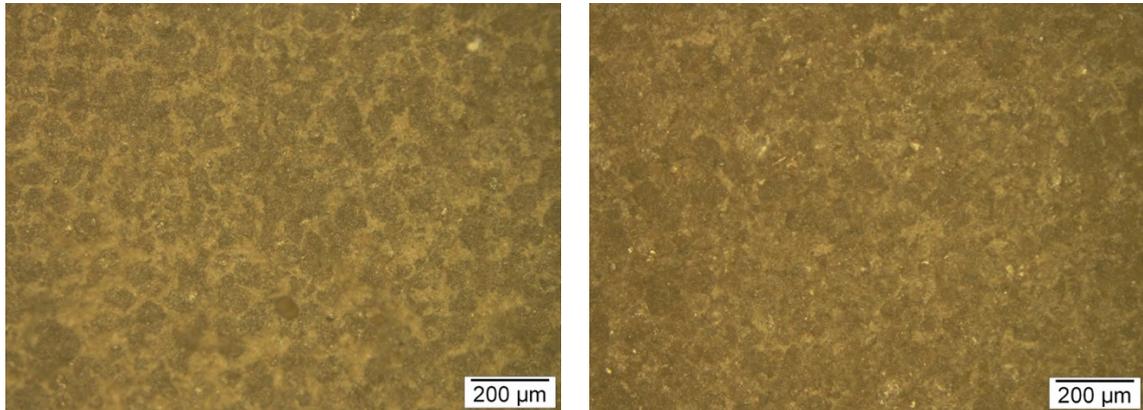
(c)



(d)

Fonte: A autora (2021)

Figura 49 - Microscopia óptica (com aumento de 100x) dos compósitos cerâmicos Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 – Após 60 dias imersos no petróleo



(a)

(b)

(c)

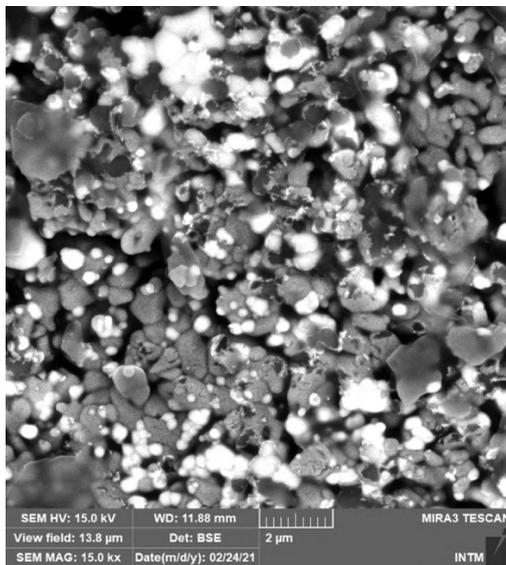
(d)

Fonte: A autora (2021)

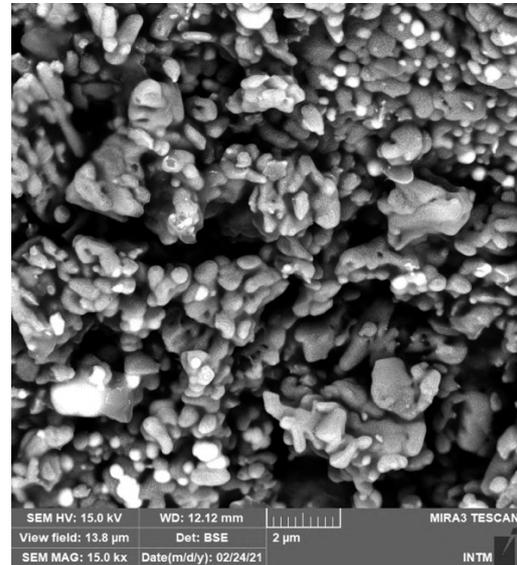
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Após imersão no petróleo

As micrografias (Figura 50 e Figura 51) após o petróleo não mostraram significantes mudanças nas microestruturas superficiais, distribuição e tamanho de partículas. Isso significa que não houve mudanças microestruturais nos compósitos após contato com o petróleo.

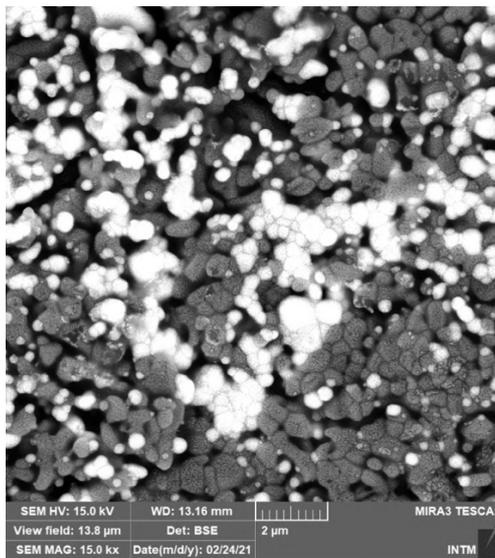
Figura 50 - Microscopia Eletrônica de Varredura de composto cerâmico Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 (a) 5% de ZrO_2 , 1% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 1% de Dy_2O_3 – Após 60 dias imersos no petróleo



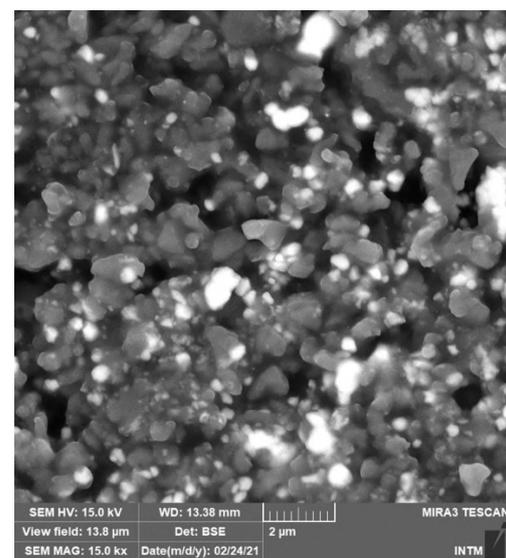
(a)



(b)



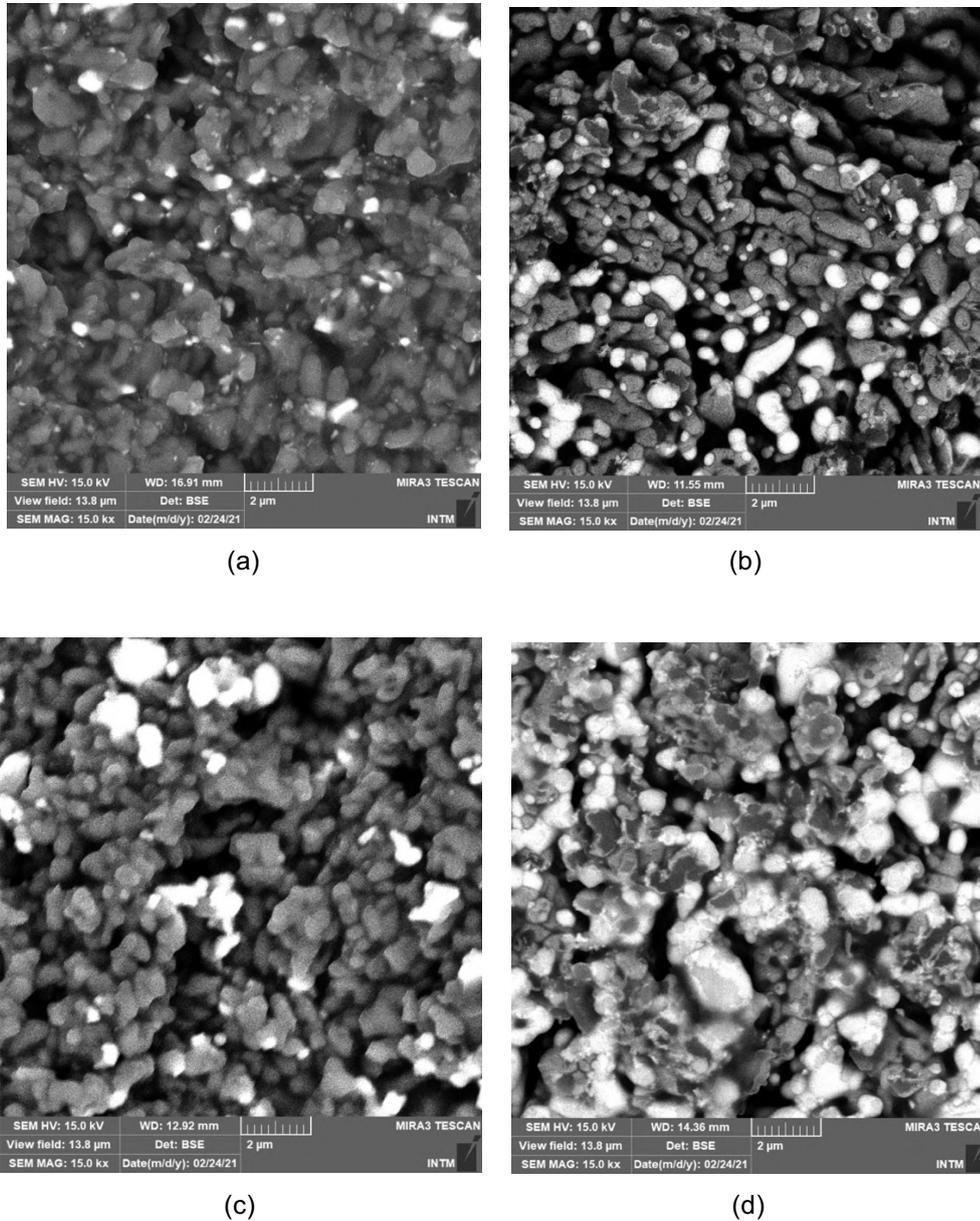
(c)



(d)

Fonte: A autora (2021)

Figura 51 - Microscopia Eletrônica de Varredura de compósito cerâmico Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 (a) 5% de ZrO_2 , 3% de Dy_2O_3 , (b) 10% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (c) 15% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 , (d) 20% de ZrO_2 e 3% de Dy_2O_3 – Após 60 dias imersos no petróleo



Fonte: A autora (2021)

4.3.4 Microdureza Vickers – Após imersão no petróleo

Após retiradas de 60 dias em contato com petróleo cru, as amostras foram submetidas novamente ao ensaio de microdureza com o objetivo de relacionar a influência do petróleo nas propriedades mecânicas do compósito.

A Figura 52 mostra as durezas antes e depois da imersão no petróleo. Os

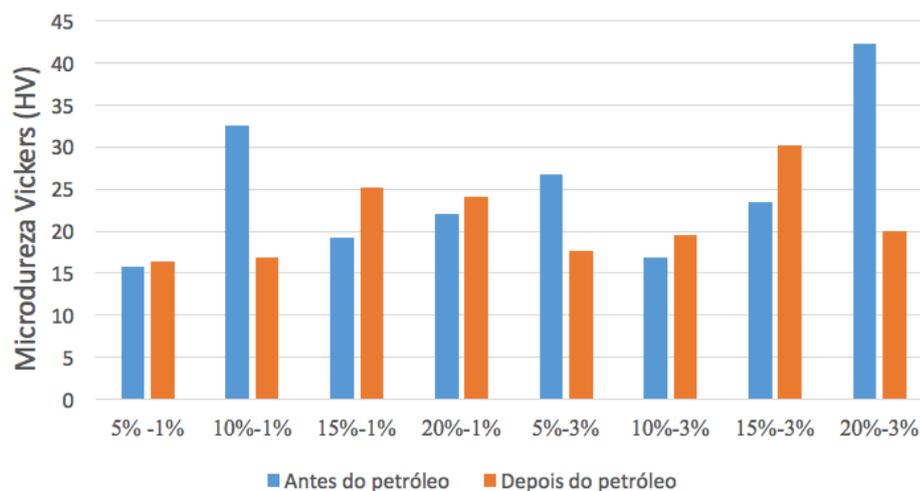
resultados mostram que não há como relacionar microdureza dos materiais antes e depois do contato com o petróleo visto que algumas composições apresentaram aumento na dureza e outras apresentaram diminuição. Isso pode ser tema de uma investigação posterior durante um trabalho futuro.

Figura 52 – Médias dos valores da microdureza Vickers antes e depois do petróleo

Amostras	Antes do petróleo		Depois do petróleo	
	Microdureza Média (HV)	Desvio Padrão (DP)	Microdureza Média (HV)	Desvio Padrão (DP)
1 - 5% -1%	15.76	3.75	16.4	2.54
2 - 10%-1%	32.52	17.05	16.82	3.35
3 - 15%-1%	19.21	5.42	25.218	4.72
4 - 20%-1%	22.022	8.8	24.01	1.77
5 - 5%-3%	26.698	9.76	17.702	5.52
6 - 10%-3%	16.93	3	19.5716	3.39
7 - 15%-3%	23.436	8.88	30.244	8.78
8 - 20%-3%	42.301	13.51	19.93	7.94

Fonte: A autora (2021)

Figura 53 – Gráfico do resultado da análise de microdureza Vickers antes e depois do petróleo



Fonte: A autora (2021)

5 CONCLUSÃO

- Com a análise de difração de raios-X (DRX) foi verificado que os materiais não reagiram, não houve formação de outra fase, preservando as fases características de cada um dos óxidos, o que caracteriza a formação do compósito. Após a imersão em petróleo cru não houve mudanças na estrutura cristalina dos compósitos.
- A análise de microscopia óptica (MO) mostrou que as pastilhas apresentaram uma boa homogeneidade e não apresentaram grandes imperfeições nem rachaduras. As amostras com 15% e 20% de ZrO_2 apresentaram uma superfície mais homogênea. Após a imersão no petróleo nenhum dos compósitos apresentaram fissuras ou evidências de ataques químicos.
- Os resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram uma microestrutura típica de materiais compósitos, sendo possível ver as diferentes fases e componentes, mostraram uma boa homogeneidade de tamanho e distribuição de partículas. O compósito com 15% ZrO_2 -1%Dy $_2O_3$ teve uma sinterização e compactação melhor. As micrografias após o petróleo não mostraram significantes mudanças nas microestruturas superficiais, distribuição e tamanho de partículas.
- O teste de microdureza vicker (MV) mostrou uma dureza muito baixa, não houve relação clara das quantidades de zircônia e óxido de disprósio adicionadas na influência da dureza. Após a imersão no petróleo, algumas compósitos apresentaram uma dureza maior e outros apresentaram uma dureza menor.
- Pode-se concluir, pelos estudos de estabilidade química e física realizada por DRX, MO, MEV e MV, que estes materiais são inertes e estáveis em ambiente de petróleo cru e podem ser usados como revestimento inerte ao petróleo cru na fabricação de tanques de armazenamento para a indústria petrolífera.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento de sinterização em temperaturas maiores do que 1350°C para possível obtenção de melhores propriedades mecânicas dos compósitos.
- Processar o compósito com outros métodos para maior controle de tamanho de particular.
- Realizar outras técnicas de testes de dureza.
- Estudar a estabilidade dos compósitos em ambiente de petróleo cru por um período maior de imersão e diferentes condições de ambiente (temperatura, pressão, etc.).
- Desenvolvimento e fabricação de revestimentos cerâmicos em matrizes metálicas pelas técnicas por aspensão térmica em escala laboratorial.
- Testar as peças metálicas revestidas, nas condições reais de trabalho, com ensaios termomecânicos para caracterizar a integridade estrutural das peças revestidas.

REFERÊNCIAS

ALBERO, Amorós. **A Operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial - Parte I: V: Descrição da Etapa de Prensagem**. Cerâmica Industrial, vol. 5, n.5, São Paulo, set./out., 2000.

ALWEENDO, Shatumbu Thomas. **Microstructural and Mechanical Properties of Alumina (Al₂O₃) Matrix Composites Reinforced with SiC from Rice Husk by Spark Plasma Sintering**, Materials Research, São Carlos, vol. 23 n.1, mar, 2020.

BRASIL perde 4% do PIB com corrosão. Revista Grandes Construções. Edição 79, maio, 2017.

CALLISTER, Willian. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 10ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2018.

CALLISTER, William. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. 5ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2015.

COSTA, O. **Apostila Tanques de Armazenamento**. 2011. 67 p.

DAZA, Paola Cristina Cajas. **Determinação da condutividade iônica de eletrólitos sólidos à base de ZrO₂:3% mol Y₂O₃ codopada com um concentrado de terras raras**. [Dissertação] Brasília: Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, 2012.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Zircônio**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-zirconio>>. Acesso em: 3 dez. 2016.

HEITMANN, Alexander. **Oxide Ceramics – Working materials for high-stress applications**. Germany. Darmstadt: G.I.T. Laboratory Journal, 2011.

HERRMANN, Konrad. **Hardness Testing: Principles and Applications**. Ohio: ASM International, 2011.

JHA, A. R. **Rare Earth Materials: Properties and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

KINGERY, William David. **Introduction to ceramics**. Ed. John Willey & Sons, Inc, New York, 2a edição, 1960.

LEE, W. E., RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructures: Property control by processing**. Chapman & Hall, 1 edition, London, UK, 1994.

LIMA, Daniel de Andrade. **Quantificação de fase cristalinas de incrustações em colunas de produção de petróleo pelo Método Rietveld**. 2010. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

MARQUES, Caio Marcelo. **Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e a quente em materiais cerâmicos à base de alumina**. [Tese de doutorado] Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, 2006.

MATENCIO, Tulio. **Importância dos materiais cerâmicos na nossa sociedade**. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 25, abril, 2020.

MATRIZ Energética e elétrica. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>> Acesso em: 4 de abril 2021.

REED, James Stalford. **Principles of ceramics processing**. 2nd ed. New York: **Wiley**, c1995

RÊGO, Sheila Alves Bezerra da Costa. **Desenvolvimento e produção de cerâmica alumina-titânia reforçados com óxido de terra rara (céria e lantânia) para revestimento inerte de peças metálicas da indústria petrolífera**. [Tese de doutorado] Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 2012.

RIBEIRO, Manoel Joaquim P. M.; ABRANTES, João Carlos castro. **Moagem em moinho de bolas: estudos de algumas variáveis e otimização energética do processo**. Cerâmica Industrial, 6 (2), p. 7- 11, Março/Abril, 2001.

Richerson, D. W.; Lee, W. E. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**, 4ed, Boca Raton: CRC Press, 2018. p. 3.

ROSSO, M.; **Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties**, J. Mater. Process. Technol., v.175, p. 364-375, 2006.

SALLES, Mário César Fernandez. **Fabricação de Compósitos com matriz de alumina reforçada com whiskers de mulita**. Dissertação de mestrado. Ouro Preto: Universidade do Estado de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais, 2008.

SANTANA, Mario. **Estudo e Caracterização de Compósitos Cerâmicos Submicrométricos de Alumina-Zircônia para Aplicações em Pilares Cerâmicos**. [Dissertação] Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Materiais e Processos de Fabricação, 2015.

SANTOS, Luiz Ricardo dos Santos. Infoescola. **Disprósio**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/disprosio/>>. Acesso em: 3 jun. 2021.

SEEBER, Allan. **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal**. [Tese] Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

SILVA, Noelle D'Emery Gomes. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos baseados em alumina-titânia reforçados com óxido de hólmio para fabricação de revestimentos inertes em tanques metálicos da indústria petrolífera**. [Dissertação] Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 2014.

Smith, W. F.; Hashemi, J. **Fundamentos de engenharia e Ciências dos Materiais**, 5ed, Porto Alegre: AMGH Editora, 2013. p398, 424.

TERRA-Rara. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Terra-rara>>. Acesso: em 5 dez. 2016.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência: PETROBRAS, 2001

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1993.

TONELLO, Karolina Pereira dos Santos. **Compósitos à base de Al₂O₃, com adições de NbC e de MgO**. São Paulo, 2009. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências/Tecnologia Nuclear – Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada a Universidade de São Paulo.

TROMBINI, V. **Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa**. Cerâmica [online]. 2011, vol.57, n.344, DEZ, 2011.

XU, C.; HUANG, C.; AI, X. **Toughening and strengthening of advanced ceramics with rare earth additives**. *Ceramics International*, v. 32, n.6, p. 423-429, 2006.

ZIRCÔNIO. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Zircônio>>. Acesso em: 5 dez. 2020.

ZIRCÔNIO. Disponível em:
<http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/040_zirconio.html> Acesso em: 3 dez. 2020.

WASEDA, Yoshio. **X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems**. Londres: Springer Heidelberg Dordrecht, 2011.