UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA - DEMEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA - PPGEM

DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE CERÂMICA Al_2O_3-TiO_2 REFORÇADA COM ÓXIDO DE TERRAS RARAS (CÉRIA E LANTÂNIA) PARA REVESTIMENTO INERTE DE PEÇAS METÁLICAS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM ENGENHARIA MECÂNICA

Doutoranda: SHEILA ALVES BEZERRA DA COSTA RÊGO

Orientador**:** YOGENDRA PRASAD YADAVA

RECIFE, 09 DE AGOSTO DE 2012

Catalogação na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

R343d Rêgo, Sheila Alves Bezerra da Costa.
Desenvolvimento e produção de cerâmica Al_2O_3-TiO_2 reforçada com Óxido de terras raras (Céria e Lantânia) para revestimento inerte de peças metálicas da indústria petrolífera / Sheila Alves Bezerra da Costa Rêgo – Recife: O Autor, 2012.
viii, 89f. il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PPGEM, 2012.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Alumina-titânia. *3.* Reforço de terra rara. 4. Estabilidade em Petróleo cru. 5. I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Título.

621 CDD (22.ed) UFPE/BCTG-2012 / 222

“DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE CERÂMICA AL2O3-TIO2 REFORÇADA COM ÓXIDO DE TERRAS RARAS (CÉRIA E LANTÂNIA) PARA REVESTIMENTO INERTE DE PEÇAS METÁLICAS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA”

SHEILA ALVES BEZERRA DA COSTA RÊGO

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

_____

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA
ORIENTADOR/PRESIDENTE

_____

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRÍQUEZ GUERRERO
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

_____

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)

_____

Prof. Dr. RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA (UFPE)

_____

Prof. Dr. OSCAR OLIMPIO ARAUJO FILHO (UFPE)

_____

Profª Drª YÊDA MEDEIROS BASTOS DE ALMEIDA (UFPE)

_____

Prof. Dr. BELARMINO BARBOSA LIRA (UFPB)

Ao meu filho, Silas Alves da Costa Rêgo
Com todo meu amor,
Por ser o que de melhor me aconteceu
Durante esses quatro anos de Doutorado.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus que nunca me desamparou frente aos momentos mais difíceis que passei;

Aos meus pais, Maria José e José Bezerra que sempre se esforçaram muito pra me oferecer o melhor e que sempre acreditaram no meu potencial;

Ao meu amado esposo Jorge Henrique da Costa Rêgo que me completa, pelo seu carinho, compreensão, apoio e por ter me dado o Silas que me faz muito feliz todos os dias;

Ao maior amor da minha vida, meu filho Silas (1 ano e 4 meses) que me mostra todos os dias com seu sorriso e suas descobertas como a vida pode ser ainda mais interessante e mais feliz do que se pensa, amo você pra sempre. É tudo pra você e por você;

A minha irmã Danielle Alves Moledina pela torcida

Ao meu orientador e amigo Dr. Yogendra Prasad Yadava que me ajudou, acreditou em mim, nunca duvidou da minha capacidade, e sempre esteve presente em todos os momentos com muita compreensão e paciência acima de tudo, posso dizer com certeza, um amigo. Também a sua esposa Dayawanti Yadav pela amizade e pelo apoio num momento em especial;

Ao meu amigo professor Belarmino Barbosa Lira (UFPB) com quem eu tive a honra de trabalhar desde meu mestrado e que mesmo não sendo meu co-orientador no doutorado sempre me deu a mão quando precisei, pelo apoio nos congressos, e pela vibração quando nos encontrávamos (por acaso) na UFPE;

A banca avaliadora por suas preciosas observações para aprimoramento deste trabalho.

Aos amigos e técnicos Tarsila, Ivaldo, Janaína, Diniz, Orlando, Marcelo Gomes e Severino pelas análises realizadas e por sempre estarem disponíveis pra me ajudar quando os solicitei.

Ao meu amigo de bancada Timóteo Weiss que trabalhou comigo durante os dois anos de seu mestrado;

Ao meu amigo Tiago Antonino (Gedai) pelos estudos na disciplina de métodos matemáticos avançados;

Aos amigos de laboratório: Felipe Mariz, Luciana Pereira, Noelle D'mery, Marilaine Lima, Bruna Constatino, Marina Machado, Andréia Gonçalves, Marília Barros, Catarina Espósitos, Germannya Silva, José Carlos; Roberto Alécio, Igor Vilarouco, Pablo Guimarães;

Ao DEMEC pela oportunidade e por tudo que aprendi nesses quatro anos;

A FACEPE pelo financiamento e apoio às pesquisas nesses quatro anos;

A ProPesq pelo apoio nos eventos científicos;

E no mais, a todos que fizeram parte dessa conquista na minha vida, meu muito obrigada, todos foram muito importantes.

RESUMO

As ceramicas reforçadas com óxidos de terras raras, céria e lantânia, foram desenvolvidas e produzidas para revestir peças metálicas usadas na industria petrolifera. As propriedades mecânicas das cerâmicas à base de alumina melhoraram consideravelmente com a adição de TiO_2, TiN, ZrO_2, como reforços. Os estudos iniciais demonstram que a adição de pequenas percentagens de óxidos de terras raras em alumina reforçada com titânia (Al_2O_3-TiO_2) pode melhorar a tenacidade à fratura destes materiais cerâmicos. No presente trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos a base de Al_2O_3 reforçadas com 5%, 10%, 15% e 20% em peso, de TiO_2 e 1% de CeO_2 e La_2O_3, para uso como revestimento de peças metálicas da indústria petrolífera, bem como, o estudo de suas características microestruturais e das propriedades mecânicas. A produção dos compósitos cerâmicos foi realizada através do processo termo-mecânico. De acordo com os resultados obtidos através das análises de DRX, ATP, MEV, Dureza Vickers e Densidade pode-se concluir que com adições de óxido de titânio na ordem de 15% e 20% e 1% de óxido de cério na alumina obtêm-se melhores resultados na microestrutura e propriedades mecânicas. Em caso de alumina-titania reforçada com La_2O_3 resultados mostraram que com adições de óxido de titânio na ordem de 5% e 10% e 1% de óxido de lantânio na alumina obtêm-se melhores resultados na microestrutura e propriedades mecânicas desses compósitos. Estudos da estabilidade química e física desses compósitos em petróleo cru oriundo de poços de petróleo de mar e de terra indicam que estes materiais são inertes em ambiente de petróleo cru. As condições de estabilidade química em ambiente de petróleo cru para chapa revestida não puderam ser investigadas, visto que, a adesão do compósito a chapa não foi eficaz conforme o esperado, necessitando assim, mais testes de adesão para escolha do melhor método de fixação à superfície da chapa.

Palavras-Chave: *alumina-titânia, reforço de terra rara, estabilidade em petróleo cru.*

ABSTRACT

The ceramics reinforced with rare earth oxides, ceria and lantania, were developed and produced for coating metal parts used in the oil industry. The mechanical properties of alumina-based ceramics considerably improve with the addition of TiO_2, TiN, ZrO_2, as reinforcements. Initial studies demonstrate that the addition of small percentages of oxides of rare earths as reinforced in alumina-titania (Al_2O_3-TiO_2) can improve the fracture toughness. In the present work were produced the alumina based ceramic composites reinforced with 5%, 10%, 15% and 20% wt% of TiO_2 reinforced with 1w t% CeO_2 and La_2O_3, for the use as a inert coating on metal parts used in petroleum industry, as well as the study of their microstructural characteristics and mechanical properties. The production of ceramic composites was carried out through thermo mechanical processing. According to the results obtained by XRD analysis, PSA, SEM and Vickers hardness it can be concluded that with additions of titanium oxide in the order of 15 and 20 wt% and 1 wt% cerium oxide in the alumina obtained better results on terms of microstructure and mechanical properties of these composites. while with additions of titanium oxide in the order of 5 and 10 wt% and 1 wt% lanthanum oxide in alumina presented better results in terms of microstructure and mechanical properties. Studies of the chemical and physical stability of these compsites in crude petroleum originated from earthen and offshore petroleum wells indicate that these materials are inert in the crude petroleum environment. The conditions of stability of metallic sheets coated with the these ceramic composites in crude petroleum environment could not be investigated, since the adhesion of the composite on metalsheet was not effective as expected, thus requiring more adhesion tests to choose the better coating technique on metallic surfaces.

Keywords*: alumina-titânia, rare earth reinforcements, stability in crude petroleum.*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1 Justificativa 2

1.2. OBJETIVOS 4

1.2.1 Objetivo Geral 4

1.2.2 Objetivos Específicos 4

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6

2.1 Materiais Cerâmicos 6

2.2 Classificação dos materiais cerâmicos 6

2.3 Cerâmicas Avançadas 7

2.3.1 Características dos Materiais Cerâmicos 8

2.4 Óxido de Alumínio (Al_2O_3) 8

2.5 Óxido de Titânio (TiO_2) 12

2.6. Aditivos Cerâmicos 13

2.6.1 Óxido de Cério (CeO_2) 13

2.6.2 Óxido de Lantânio (La_2O_3) 15

2.7. Compósitos 16

2.7.1. Compósitos de Alumina-Titânia X Alumina-Zircônia (ZTA) 16

2.8 Sinterização 17

2.8.1 Utilização de Aditivos de Sinterização 20

2.8.2 Presença de Impurezas 20

2.8.3 Sinterização em Estado Sólido 21

2.8.4 Sinterização em Estado Líquido 26

2.9 Crescimento de Grão 27

2.10 Corrosão em Materiais Cerâmicos 28

2.11 Petróleo 28

3. MATERIAIS E MÉTODOS 29

3.1 Obtenção da Matéria-prima Cerâmica 29

3.2 Método de Preparação de Materiais Cerâmicos 30

3.2.1 Moagem em moinho de bolas 30

3.3 Análise de Tamanho-partícula (ATP) Cerâmica 33

3.4 Conformação Cerâmica 34
3.4.1 Prensagem 34
3.5 Conformação dos corpos-de-prova 36
3.6 Densidade 37
3.7 Caracterização Estrutural de Materiais Cerâmicos 38
3.7.1 Análise por Difração de Raios – X 38
3.7.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV 39
3.7.3 Ensaio de Microdureza Vickers – MHV 40
3.7.4 Microscopia Óptica 42
3.8 Imersão em Petróleo Cru 42
3.9 Revestimento Cerâmico em Superfície Metálica 43
3.9.1 Screen Printing / Silk Screen 43
3.11 Testes na superfície da chapa metálica do tanque de petróleo 44
3.11.1 Características da chapa de metálica 44
3.11.2 Preparo da superfície da chapa do tanque 45
3.11.3 Preparo do compósito para “Silk-Screen” 46
3.11.4 Aplicação por “Silk-Screen” 46

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 47

4.1 Caracterização Estrutural da Matéria-Prima 47
4.1.1 Difração de Raios – X 47
4.1.2 Análise do Tamanho Partícula (ATP) 49
4.2 Caracterização dos Compósitos 50
4.2.1 Caracterização Estrutural 50
4.2.2 Difração de Raios – X 50
4.2.3 Densidade 55
4.3 Caracterização Microestrutural dos Compósitos 56
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 56
4.3.2 Microdureza Vickers (MHV) 61
4.4 Estudo da Estabilidade dos Compósitos no Ambiente de Petróleo Cru 62
4.4.1 Caracterização Estrutural 62
4.5 Caracterização Microestrutural 67
4.5.1 Microscopia Óptica Antes e Depois da Imersão em Petróleo Cru 67
4.5.2 Dureza Vickers após da imersão em petróleo cru 68

4.6 Ensaios na chapa do tanque de petróleo 70

4.6.1 Microscopia óptica da chapa coberta por screen printing antes do tratamento térmico a 600º C 71

4.6.2 Microscopia óptica da chapa coberta por “screen printing” após tratamento térmico a 600º C 72

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 76

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77

8. TRABALHOS PUBLICADOS 86

1. INTRODUÇÃO

O petróleo cru é um produto altamente corrosivo e quimicamente reativo devido à presença de constituintes agregados como SO_2, por isso, a degradação superficial de tanques para armazenamento e transporte de petróleo cru, que são feitos de materiais metálicos, é um problema sério na indústria petrolífera. Dessa forma, uma alternativa para solucionar esse problema é utilizar um tipo de revestimento inerte a essa corrosão e ao ataque químico. Materiais cerâmicos geralmente apresentam essa característica e podem ser uma opção de material para esse revestimento. Na indústria de alta tecnologia os materiais cerâmicos figuram como ferramentas de inúmeras aplicações, em especial para uso em alta temperatura e ambiente agressivo. Novos materiais cerâmicos e técnicas de processamento têm sido introduzidos na indústria de revestimento nas últimas décadas. A tendência geral é o estudo de cerâmicas que possuam elevada resistência mecânica e tenacidade, possibilitando sua aplicação na produção de revestimentos [1, 2].

Até o presente, cerâmicas baseadas em alumina são mais usadas onde se tem demanda de alta resistência mecânica e alta tenacidade. A fragilidade intrínseca das cerâmicas é, todavia um fator fundamental para uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir essa fragilidade, aumentar a resistência mecânica e tenacidade, normalmente as cerâmicas são reforçadas com incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos [3, 4].

Propriedades mecânicas e tenacidade de cerâmicas baseadas em alumina melhoram consideravelmente com incorporação de TiO_2, TiN, ZrO_2 e etc, como reforços aditivos [5, 6]. Para a utilização de um material cerâmico como revestimento para tanques de armazenamento e transporte, a alta tenacidade é um fator básico. Nucleação e propagação de trincas, fendas e fissuras por causa da corrosão e ataque químico de petróleo cru é um grande problema para estas aplicações. Estudos iniciais mostram que adições de pequenas percentagens de

óxidos de terras raras em compostos cerâmicos baseados em alumina podem aumentar consideravelmente a tenacidade destas cerâmicas [7].

A principal limitação das cerâmicas deve-se ao fato de serem quebradiças, ou seja, a tendência de falharem subitamente com pouca deformação plástica. Isto é de particular relevância quando o material é usado em aplicações estruturais. Em metais, a ligação metálica permite aos átomos contidos em planos densos deslizarem sem romper totalmente a estrutura de ligação. Isto permite que os metais deformem quando sob tensão. O trabalho é realizado à medida que as ligações deslizam durante a deformação. Nas cerâmicas, devido ao mecanismo combinado de ligações iônicas e covalentes, as partículas não podem deslizar facilmente. A cerâmica quebra quando muita força é aplicada e o trabalho gasto na quebra das ligações cria novas superfícies na quebra. A fratura frágil ocorre pela formação e rápida propagação de trincas. Em sólidos cristalinos as trincas crescem através dos grãos (transgranulares) e ao longo de planos de clivagem no cristal [8].

Para a fabricação dos produtos cerâmicos é muito importante partir de cerâmicas de alta qualidade com morfologia de partícula uniforme e homogênea. No processamento de cerâmicas as características microestruturais desempenham um papel vital na qualidade do produto final. O desenvolvimento da microestrutura também é fortemente dependente do comportamento de sinterização destas cerâmicas.

1.1 Justificativa

Essa pesquisa é de suma importância, pois com a abertura da refinaria de petróleo no porto de SUAPE, Cabo de Santo Agostinho – PE, a necessidade de armazenar e transportar petróleo cru irá crescer consideravelmente e com isso serão necessárias formas de transporte e armazenamento que sejam inertes ao ataque químico provocado por esse petróleo. Nesse sentido é importante investigar novos materiais cerâmicos de alto desempenho que sejam inertes a corrosão e ao ataque químico do petróleo cru e que possam ser utilizados como revestimentos para tanques de armazenamento. Hoje, existe uma exigência por materiais e sistemas confiáveis para operação em ambientes severos, por exemplo, altas

temperaturas ou ambientes quimicamente agressivos, como na indústria petrolífera (Figura 1).

Figura 1: (a) corrosão em tanque de armazenamento de petróleo da Petrobrás [9]

Neste contexto, esta pesquisa destina-se ao desenvolvimento de novas cerâmicas, a produção de peças com matrizes metálicas, como tanques e tubulações em escala laboratorial, revestidas com esses compósitos cerâmicos e a avaliação do desempenho em condições reais de petróleo cru oriundo de diferentes poços de petróleo do Norte e Nordeste.

Metais como alumínio, nióbio, titânio, zircônio e seus óxidos são abundantes no país e, portanto, esta pesquisa se reveste de uma importância ainda maior por tornar possível o desenvolvimento de materiais econômicos e de boa qualidade que podem ser empregados neste trabalho. Ainda, em se fazendo referência à abundância mineral de nosso país, este projeto busca o desenvolvimento e fabricação de cerâmicas baseadas em óxidos de alumínio, titânio e óxidos de terras raras CeO_2 e La_2O_3, de modo a obter um revestimento de excelentes propriedades e baixo custo de fabricação.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

- Desenvolvimento de novas cerâmicas, nesse sentido, temos por objetivo desenvolver compósitos cerâmicos alumina-titânia reforçada com óxidos de terra rara (CeO_2 e La_2O_3, etc) que apresentem as características de alta tenacidade, alta resistência mecânica e resistência à ambiente hostil de petróleo cru. Em seguida, as cerâmicas com as determinadas características serão utilizadas como revestimento inerte para proteção de matrizes metálicas para fabricação de sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produção dos compósitos cerâmicos Al_2O_3-TiO_2 com aditivos de óxidos de terra rara, CeO_2 e La_2O_3 por processo termo-mecânico.

- Caracterizar a estrutura e transformação de fase dos compósitos cerâmicos por meio das técnicas de difração de raios-x, ATP Laser (análise de tamanho-partícula por laser);

- Sinterização dos compósitos cerâmicos Al_2O_3-TiO_2 com aditivos de óxidos de terras raras, CeO_2 e La_2O_3 na faixa de temperatura de 1200º a 1400 ^oC através de processos de sinterização na fase sólida;

- Estudar o comportamento de sinterização, microestrutura e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos Al_2O_3-TiO_2 com aditivos de óxidos de terras raras, CeO_2 e La_2O_3;

- Estudo de estabilidade dos compósitos cerâmicos em ambiente de petróleo cru oriundo de diferentes poços de petróleo.

- Fabricação de revestimento nas matrizes metálicas como tanque em escala laboratorial, usando os compósitos cerâmicos mencionados acima por meio da técnica de “Screen Printing”;

- Estudo de desempenho em condições reais de petróleo cru.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Cerâmicos

São materiais inorgânicos e não-metálicos. A maioria dos materiais cerâmicos são compostos entre elementos metálicos e não-metálicos para os quais as ligações interatômicas são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas mas tendo algum caráter covalente [10].

Devido à existência de planos de deslizamento independentes, ligações iônicas e/ou covalentes e ordem a longa distância, os cerâmicos são materiais duros e frágeis com pouca tenacidade e ductilidade, sendo a ruptura o mecanismo mais comum para a maioria desses materiais [11].

Em geral os materiais cerâmicos apresentam alta dureza, fragilidade, capacidade de isolamento térmico/elétrico, temperatura de fusão alta, e elevada estabilidade química. Como os materiais cerâmicos são geralmente não-dúcteis, suas características de resistência mecânica diferem bastante das dos metais. Um material cerâmico não-dúctil é muito resistente à compressão porque não se rompe por deslizamento, e portanto, o comportamento à compressão está diretamente relacionado às suas forças interatômicas. Outro ponto a salientar é a ausência de elétrons livres nos cerâmicos, o que os torna bons isolantes térmicos e elétricos. Suas temperaturas de fusão bastante elevadas e grande estabilidade química lhes confere, também uma boa resistência à corrosão [12].

2.2 Classificação dos materiais cerâmicos

Há aproximadamente 45 anos atrás, os mais importantes materiais na classe dos cerâmicos eram denominados "cerâmicas tradicionais", tais materiais tinham como matéria prima básica a argila; produtos considerados como cerâmicas tradicionais são aqueles bastante utilizados na indústria da construção civil como tijolos, telhas, ladrilhos, azulejos, manilhas, louça, porcelana e, em adição, vidros e cerâmicas de alta temperatura.

O termo *cerâmica* vem da palavra grega *keramikos*, que significa "material queimado", evidenciando que as propriedades destes materiais são normalmente obtidas através de um processo de tratamento térmico em alta temperatura denominado queima.

Atualmente, graças ao desenvolvimento significativo dos materiais cerâmicos, dos fenômenos que ocorrem neles e são responsáveis por suas propriedades únicas, o termo "cerâmica" tem sido entendido com um significado bem mais amplo considerando que a indústria da eletrônica, de computadores, de comunicação, aeroespacial entre outras apoiam-se no seu uso.

As microestruturas destes materiais são, em geral, polifásicas, pelo que as suas propriedades dependem fortemente das porcentagens das diferentes fases, assim como da sua forma e distribuição. Deve referir-se que a preparação de amostras cerâmicas para análise metalográfica exige a utilização de técnicas adequadas, uma vez que a sua elevada dureza e fragilidade tendem a originar elevadas taxas de arrancamento dos grãos durante o polimento [12].

2.3 Cerâmicas Avançadas

Os processos de fabricação desses materiais podem diferir muito daqueles das cerâmicas tradicionais e são geralmente empregados na fabricação de peças de alta resistência. As matérias-primas envolvidas são muito mais caras, porque tem qualidade muito mais controlada (controle do nível de impurezas é crítico) e suas aplicações são baseadas em propriedades mais específicas tais como: elétricas, térmicas, químicas, magnéticas, ópticas e até biológicas, a exemplo das próteses que substituem partes do corpo humano.

São exemplos de cerâmicos avançados:

- Tubos e placas cerâmicas de 95% Al_2O_3;
- Peças de zircônia;
- Placa cerâmica com tela;
- Componentes cerâmicos para máquina de matéria têxtil;

2.3.1 Características dos Materiais Cerâmicos

Materiais cerâmicos tem sua aplicabilidade limitada do ponto de vista estrutural em razão de suas propriedades mecânicas, que em muitos aspectos são inferiores as dos metais. A principal desvantagem é uma disposição à fratura frágil.

A natureza frágil dos materiais cerâmicos resulta de suas ligações iônicas e/ou covalentes, as quais fornecem um limitado número de sistemas de deslizamento independentes, necessários para se atingir uma deformação plástica homogênea comumente observada nos materiais metálicos [13]. Devido à ausência de mecanismos de deformação plástica, a ponta de uma trinca em um material frágil é considerada como principal responsável pelo processo de ruptura, fazendo com que a resistência dos materiais cerâmicos esteja diretamente relacionada ao tamanho do defeito mais crítico existente no material testado. O defeito mais crítico é aquele que, devido ao seu tamanho, orientação e localização na amostra testada apresenta a maior probabilidade de fratura.

Na busca por materiais com melhores desempenhos, surgiram os materiais cerâmicos avançados no início da década de 70. As melhorias foram realizadas através da disponibilidade de pós finos de elevada pureza, bem como, a incorporação de mecanismos de aumento de tenacidade, como a transformação de fase do tipo martensítica, nesse caso, a transformação das partículas de zircônia de fase tetragonal para fase monoclínica é induzida por tensão, microtrincamento, reforços de fibras, essa transformação ocorre por processo sem difusão, não é termicamente ativada [14].

2.4 Óxido de Alumínio (Al_2O_3)

Entre os materiais cerâmicos de maior importância para engenharia, as cerâmicas à base de óxido de alumínio são responsáveis por uma gama de aplicações na atualidade. A alumina, ou óxido de alumínio, possui densidade 3,96 g/cm^3, ponto de ebulição 2980 °C e ponto de fusão 2054 °C teve seu primeiro uso

comercial por volta de 1907, quando uma patente descrevia a produção de alta alumina como material cerâmico. Contudo, já haviam pesquisas registradas sobre esse material desde o século XIX.

A alumina possui uma ampla rede de aplicações, por isso, está presente em todas as áreas da engenharia de materiais onde há utilização de cerâmicas.

No entanto, a produção em grande escala somente teve início no final da década 1920 e começo de 1930. Seu primeiro uso prático foi para a produção de equipamentos de laboratório, seguido por aplicações nos campos da eletrônica e da engenharia mecânica depois da 2ª Guerra Mundial. O aumento da utilização de cerâmicas de alta alumina está fortemente relacionado com o avanço da tecnologia de fornos de temperatura alta, o que contribuiu para um aumento na qualidade de produtos sinterizados, principalmente no que diz respeito à pureza e à densidade do material [15].

Duas características tornam a alumina um dos óxidos mais utilizados no mundo [16]:

- A disponibilidade futura, pois as estimativas das reservas ocidentais garantem o seu fornecimento para décadas; e

- Propriedades, como refratariedade, dureza, alta resistência ao ataque químico, resistência em temperaturas altas e baixas, alta rigidez dielétrica e condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos.

A alumina apresenta diversas estruturas polimórficas, sendo a α-Al_2O_3 a mais estudada, e com maior aplicação comercial e estrutural, pois esta é a mais estável termodinamicamente, com ponto de fusão de aproximadamente 2046°C [17]. A ocorrência do óxido de alumina alfa ou coríndon, na natureza é bem pequena. Geralmente está presente na forma de grãos ou de massas uniformes, ou ainda, como cristais com cores variáveis. Apresenta dureza 9 (escala Mohs), brilho de adamantino a vítreo. Este óxido é obtido artificialmente a partir de

hidróxidos de alumínio, contidos em minérios, pelo uso do processo Bayer [18, 19]. O óxido pode ainda ocorrer como gema dando origem à safira e ao rubi [15].

O caráter predominantemente iônico de suas ligações químicas e o arranjo dos íons, Al^{3+} e O^{2-}, em estrutura hexagonal (figura 2.1) proporcionam à alumina propriedades bem interessantes como alta dureza, boa condutividade térmica e estabilidade química [20] além de resistência ao desgaste, resistência ao ataque químico, resistência à corrosão ao ar e estabilidade termodinâmica, e o fato de manter a resistência em altas temperaturas coloca a alumina como um típico representante da classe das cerâmicas estruturais e avançadas. Como consequência da alta energia de ligação entre os átomos, os materiais apresentam um comportamento mecânico de caráter frágil [21].

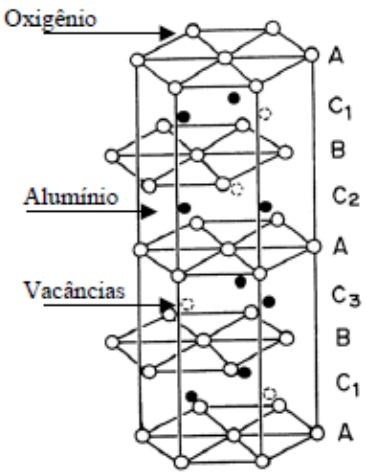


Figura 2.1: Arranjo da célula da alumina, adaptada de [22,23].

A necessidade de obtenção de peças de alumina com elevada densidade e microestrutura controlada levou a muitos estudos acerca do processo de sinterização dos materiais cerâmicos, o que envolve a influência de parâmetros, como a utilização de aditivos de sinterização, tamanho e distribuição inicial de partículas e presença de impurezas [24].

Contudo, alumina possui limitações como todo material empregado na engenharia, dentre as quais podemos citar a grande fragilidade, tenacidade à fratura baixa e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. Seu módulo de

elasticidade é afetado pelo aumento da temperatura acima de 1000^{o}C, onde ocorrem solicitações inelásticas e prováveis deslizamentos de planos cristalinos segundo Kingery [25]. A alumina possui dois planos de deslizamentos: basal e prismática, que podem ocorrer em temperaturas próximas a 1000ºC. A presença de poros também é responsável por uma grande variação na elasticidade do material, sendo que um aumento de 5% na porosidade reduz o módulo de Young em aproximadamente 20%.

A tabela 2.1 apresenta alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos.

Tabela 2.1: Parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos

Composto	Densidade (g/cm^3)	Ponto de Fusão (^{0}C)	Tenacidade à Fratura ($MPa.M^{1/2}$)
Al_2O_3	3,96	2054	3-5
ZrO_2	$5,68_{(m)}$ / $6,1_{(t)}$	2680	$9_{(t)}$
SiC	3.1	2830	4,6
MgO	3,6	2850	3
Mulita	3,2	1850	3-4

(m) monoclínica; (t) tetragonal

Griffith [26] em seu trabalho, "*The phenomena of rupture and flow in solids*", desenvolveu o conceito de fragilidade dos materiais e postulou que um corpo frágil contém pequenas falhas que agem como centros de tensão, quando uma tensão externa é aplicada.

A energia de fratura é considerada uma variável que pode interferir na resistência mecânica das cerâmicas e pode ser afetada pela microestrutura da alumina, pelo tamanho e forma dos poros, tamanho dos grãos e pela presença de uma segunda fase, assim como pela temperatura. Um aumento na quantidade de poros e a presença de grãos grandes resultam em uma redução da energia de fratura da cerâmica, ou seja, favorece a fratura. Para que ocorra um aumento na tenacidade à fratura e na tensão de ruptura da alumina em temperaturas baixas é preferível que a sua estrutura apresente grãos com tamanhos pequenos [15].

A dureza da alumina é uma das mais altas entre os materiais cerâmicos conhecidos. Os fatores que influenciam nessa dureza são a temperatura de sinterização, a composição e o tamanho de grãos. Estudos mostram que a adição de 10 a 20% Cr_2O_3 (em mol) à alumina promove um aumento máximo da dureza entre 10 e 20%, seguido de um subsequente decréscimo [24,25]. Estudos da influência do tamanho de grãos na dureza da alumina mostraram que para grãos com tamanhos de 2 a 5 μm, a dureza é constante, mas com o aumento do tamanho dos grãos ocorre um decréscimo neste valor.

Os fatores que influenciam a resistência ao impacto em cerâmicas de óxidos policristalinos são as microtensões internas, a porosidade e a corrosão por tensão em ambientes úmidos. Já na resistência ao choque térmico, as tensões térmicas são prejudiciais durante o resfriamento rápido devido às diferentes mudanças de volume na estrutura destes materiais [15]. A Alfa-alumina fase é a mais estável, mais forte e mais rígida das cerâmicas desse óxido. Sua dureza elevada, excelentes propriedades dielétricas, refratariedade e boas propriedades térmicas tornam esse material uma boa opção para uma ampla gama de aplicações.

2.5 Óxido de Titânio (TiO_2)

O óxido de titânio pode se apresentar nas seguintes estruturas (fig. 2.2): TiO, Ti_2O_3 ou TiO_2, sendo o último, o mais comum. O TiO_2 pode apresentar três diferentes estruturas cristalográficas anastase, rutilo e brucita. As duas primeiras, anastase e rutilo, apresentam estrutura cristalina tetraédrica enquanto a brucita, possui estrutura cristalina ortorrômbica. O rutilo é a única fase estável, enquanto a anastase é metaestável, isto é, se converte em rutilo a altas temperaturas, acompanhando o crescimento de grão. Na natureza a forma mais comumente encontrada é a rutilo e em laboratório pode ser obtida pelo tratamento térmico das estruturas anastase e brucita [27].

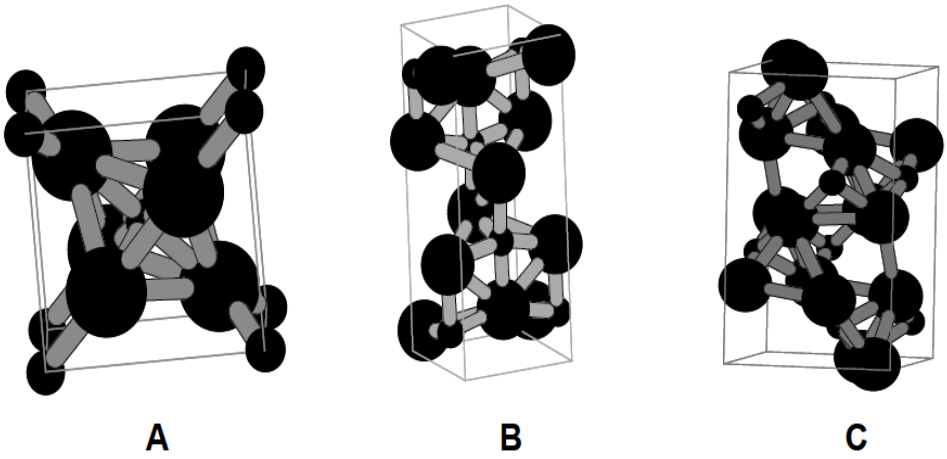


Figura 2.2: Estruturas cristalinas do TiO_2: rutilo (A), anatase (B), brucita (C) [28].

De uma maneira geral, o dióxido de titânio possui uma densidade média de 4,25 g/cm^3 e limite de cisalhamento variando entre 69 e 103 MPa. Além disso, apresenta módulo de Young de aproximadamente 283 GPa e condutividade térmica de 8,8 W/m.K, a 400 K. Em termos de características físicas, possui ponto de fusão em torno de 1855ºC e ligações predominantemente iônicas [29]. A titânia tem as mesmas propriedades mecânicas da sílica, porém apresenta maior estabilidade química.

2.6. Aditivos Cerâmicos

Aditivos cerâmicos são substâncias usadas a fim de melhorar as propriedades físicas e mecânicas, bem como, favorecer o processo de sinterização do material. Nesse sentido, vários óxidos de terras raras são estudados para esses fins, entre eles, destaca-se o óxido de cério, que produz materiais com boas propriedades mecânicas e alta resistência à oxidação.

2.6.1 Óxido de Cério (CeO_2)

O óxido de cério ou céria, puro ou contendo aditivos, é um material que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por apresentar ampla utilização tais como em catálise, como material para polimento, em sensores de oxigênio em

veículos, no controle da razão ar/combustível, diminuindo a emissão de gases poluentes; e em células à combustível como eletrólito sólido, na conversão de energia química em energia elétrica. Para muitas destas aplicações pós ultrafinos são importantes por apresentarem altos valores de área de superfície específica e elevada densificação [30].

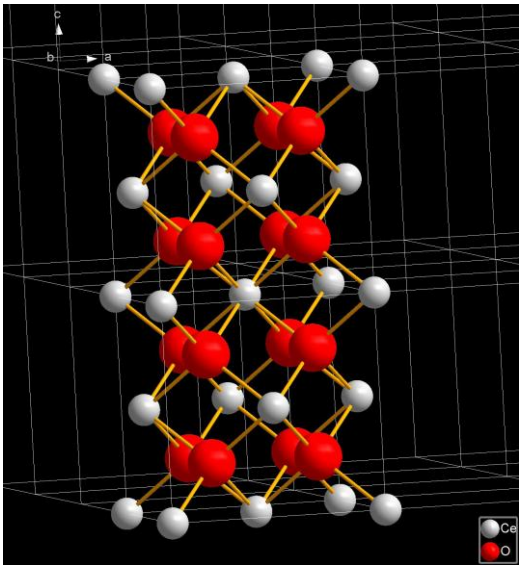


Figura 2.3: Duas células unitárias do CeO_2 ao longo do eixo z, gerada a partir do arquivo *.cif coletado do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [31]

De acordo com os estudos de Elidrissi e seus colaboradores (2000) op. cit.[32], o óxido de cério pode ser utilizado na forma de filmes finos como isolante de porta em transistores de silício graças a afinidade entre eles e propriedades dielétricas, parâmetros de rede, propriedades físicas bem atrativas como “gap” de 3,6 eV que apresenta [31,32].

Devido a sua estabilidade química pode ser aplicado como camadas intermediárias para prevenir reações na interface entre materiais supercondutores e silício. Em 1996, segundo estudos feitos por Arbilla e colaboradores op. cit.[32], demonstrou-se que o CeO_2 pode ser considerado o melhor polidor para vidros óticos, lentes de cristal, quartzo e pedras preciosas devido à dureza do grão [32].

O principal atrativo do óxido de cério é o balanço entre a grande estabilidade termodinâmica de sua estrutura, do tipo fluorita, e o potencial redox do par Ce^{4+}/Ce^{3+} cerca de 1,7 V. Em condições ambientes, o íon Ce^{3+} é o mais estável.

No entanto, na forma de óxido, o número de oxidação predominante é o Ce^{4+}. Esta aparente contradição é devida à entalpia de formação da estrutura fluorita que se sobrepõe ao potencial de oxidação, levando à coexistência de dois estados de oxidação do cério no óxido. Como resultado, na superfície do óxido, há um abaixamento do potencial do par Ce^{4+}/Ce^{3+} de 1,7 V para aproximadamente 1,2 V, o que torna o óxido excelente catalisador para reações de oxidação [33].

Outra aplicação do CeO_2 é a de revestimento de metais e ligas contra corrosão (oxidação) a altas temperaturas através do controle da homogeneidade, estequiometria, microestrutura e porosidade. Czerwinski e Szpunar, (1997) op. cit. [32] usando filmes finos obtidos pelo método sol-gel, mostraram que grãos menores que 10 nm inibem o crescimento da oxidação, pois segregam Ce^{+4} nos contornos de grãos, bloqueando a difusão iônica nos metais, aumentando em até quatro vezes a proteção contra oxidação [32].

2.6.2 Óxido de Lantânio (La_2O_3)

O óxido de Lantânio é um composto inorgânico contendo o lantânio (elemento terra rara) e o oxigênio. Os óxidos de terras raras de um modo geral são constituídos por cátions grandes com seus raios iônicos decrescendo ao longo da série devido à contração lantanídica. As ligações entre os metais e o oxigênio são predominantemente iônicas com pouca influência do caráter covalente e do campo cristalino [33].

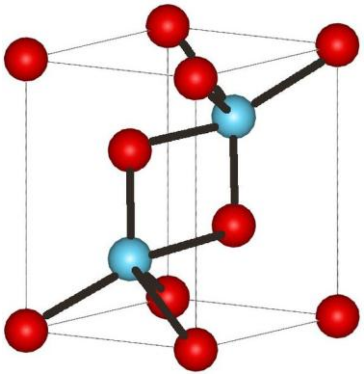


Figura 2.4: Arranjo atômico do óxido de Lantânio (La_2O_3), esferas azuis representam átomos de lantânio e vermelhas átomos de oxigênio. Fonte: [34]

É utilizado para fazer vidros ópticos, para o qual este óxido confere aumento da densidade, índice de refracção, e dureza. Juntamente com os óxidos de tungsténio, tântalo, e tório, La_2O_3 melhora a resistência do vidro ao ataque por álcalis. O La_2O_3 é um componente para a fabricação de materiais piezoelétricos e termoelétricos, também é usado em telas de raios – X de imagem que se intensificam, bem como, cerâmicas dielétricas e condutores [35].

2.7. Compósitos

Materiais compósitos são aqueles que apresentam fases distintas química e/ou fisicamente distribuídas ao longo de uma matriz. A combinação de características típicas de cada componente resulta em produtos com propriedades distintas, e algumas vezes bem melhores que as dos componentes isolados. Esta classe de materiais é uma das diversas alternativas que vem sendo pesquisadas para melhorar propriedades como a tenacidade à fratura das cerâmicas.

Os compósitos podem ser classificados de diversas maneiras. Quanto ao material da matriz, por exemplo, tem-se uma classificação dos compósitos de matriz cerâmica (CMC's), compósitos de matriz metálica (CMM's) e compósitos de matriz polimérica (CMP's) [36]. Existem também os nanocompósitos, que podem ser intragranulares, intergranulares, uma mistura desses dois tipos ou compósitos do tipo nano/nano, em que os componentes de segunda fase apresentam dimensões da mesma ordem de grandeza da matriz. *op. cit* in [37].

2.7.1. Compósitos de Alumina-Titânia X Alumina-Zircônia (ZTA)

Na literatura há uma vasta gama de pesquisas bem sucedidas relacionadas a compósitos formados por alumina – zircônia em fase tetragonal, chamados ZTA, em contrapartida, compósitos formados de alumina-titânia não são tão vastamente estudados ocupando uma posição inferior em termos de números de trabalhos publicados fato que dificulta um pouco a discussão em torno desse sistema. Todavia, considerando que o elemento titânio está classificado periodicamente no

mesmo grupo do elemento zircônio, podemos suspeitar que compósitos formados por alumina-titânia apresentem comportamento próximo aos ZTA's.

A utilização de zircônia em compósitos de alumina favorece a tenacidade à fratura aumentando a resistência mecânica do corpo sinterizado que ocorre graças à mudança de fase martensítica da alumina. A transformação martensítica é bastante comentada quando se trata de ligas de metais, porém, não é, entretanto, exclusiva a eles. Ela é encontrada em outros sistemas e é caracterizada, em parte, pela transformação sem difusão [10].

A transformação martensítica ocorre quando a taxa de resfriamento do material é rápida o suficiente para impedir a difusão. A fase formada é metaestável de estrutura monofásica resultante da transformação da austenita e por isso, não aparece no diagrama de fase da alumina, mas pode ser visto no diagrama de transformação isotérmica. É função da temperatura e não depende do tempo.

As propriedades finais de um material dependem do tamanho, da estrutura atômica e da composição química de seus componentes. Por isso, os materiais formados por elementos periodicamente semelhantes exibem propriedades características entre si, devido a um ou mais efeitos relacionados à suas estruturas.

2.8 Sinterização

Segundo a literatura, o processo de sinterização é descrito como o transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução de volume e alteração geométrica dos poros. Considerando-se ainda aspectos práticos, vários autores definem a sinterização como sendo um "... tratamento térmico de uma massa porosa ou um compactado poroso a fim de modificar suas propriedades direcionando-as para as propriedades de um corpo livre de poros" [38]. Não obstante, German em seus estudos descreve a sinterização como o processo através do qual o "corpo reduz a energia de superfície pela remoção das superfícies livres, com a eliminação secundária das áreas de contornos de grão via crescimento de grão" [39].

Sinterização é um processo de consolidação por queima no qual acontece a união das partículas do pó formando agregados com elevada resistência mecânica. A sinterização é fator determinante em relação às propriedades dos materiais, pois ela causa alteração na estrutura microscópica do elemento base. A temperatura de sinterização deve ser 1/2 a 2/3 da temperatura de fusão do material em estudo, o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso. Como consequência, tem-se a retração e o aumento da densidade.

Numa linguagem mais comum, a sinterização pode ser definida como um processo onde partículas pequenas são ligadas através do processo de difusão em estado sólido. Na sinterização, o tratamento térmico adotado proporciona a transformação do compactado poroso em um corpo cerâmico denso e com melhores propriedades mecânicas.

Os parâmetros importantes a serem considerados em um processo de sinterização são:

- Tempo e temperatura de sinterização;
- Tamanho e distribuição de tamanho de partículas;
- Atmosfera (composição e pressão);
- Composição química dos componentes, incluindo os aditivos;
- Pressão do processamento.

A figura 2.5 apresenta um fluxograma esquemático dos processos de sinterização.

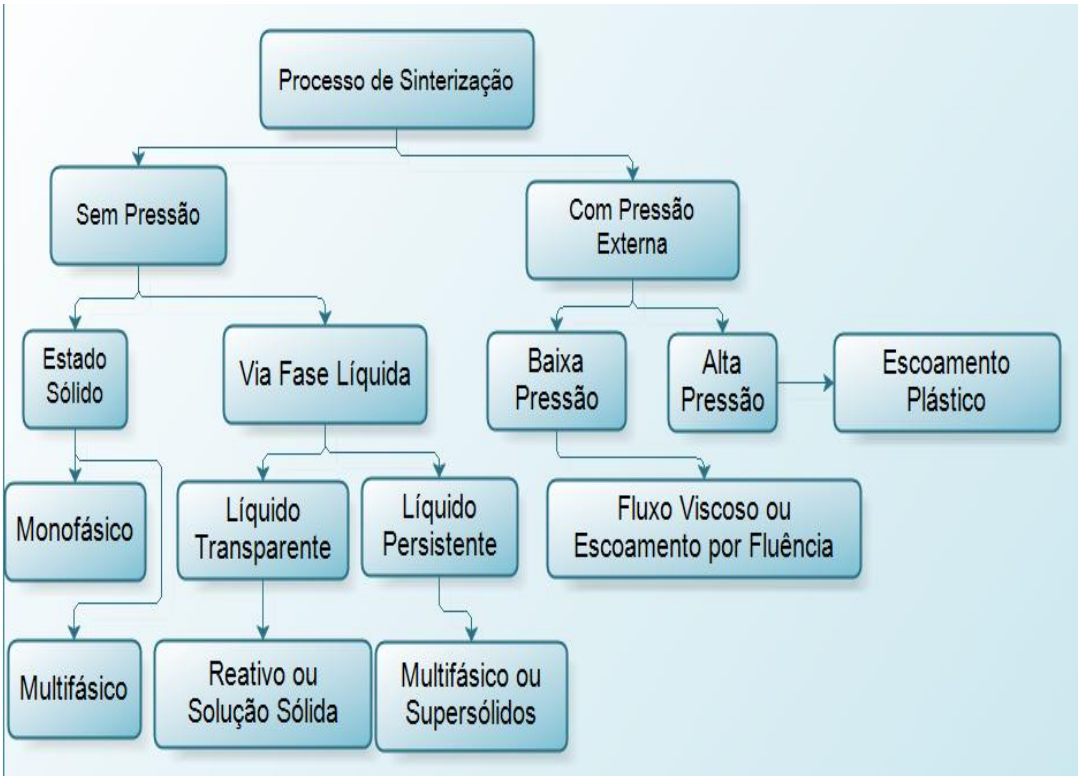


Figura 2.5. Fluxograma esquemático dos processos de sinterização, adaptado [40].

Os processos de sinterização com aplicação de pressão externa são mais complexos de maiores custos tornando muitas vezes inviáveis para determinados produtos, desta forma, nesta pesquisa utilizou-se sinterização sem pressão (pressão ambiente) no estado sólido.

A temperatura necessária para induzir a massa de pó a iniciar o vínculo entre as partículas e aumentar a densificação depende do tipo de material e do tamanho das partículas. Muitos materiais apresentam uma temperatura de sinterização entre 50-80% da temperatura de fusão, todavia, a temperatura necessária para induzir a massa de pó a iniciar o vínculo entre as partículas e aumentar a densificação depende do tipo de material e do tamanho das partículas presentes no sistema [41].

Logo, quanto maior a temperatura, maior o tempo de sinterização ou ainda, quanto menor for o tamanho das partículas (maior a superfície de contato), mais rapidamente ocorre o crescimento dos vínculos entre elas. Dessa forma pode-se assumir que a evolução do processo de sinterização está diretamente relacionada

ao controle da temperatura, a distribuição de tamanho de partículas na massa do pó e, não obstante, ao controle da atmosfera de sinterização.

A força motriz para a sinterização é a redução da área e da energia de superfície que é substituída pela energia de contorno de grão [42].

2.8.1 Utilização de Aditivos de Sinterização

Os aditivos são usados para conferir propriedades específicas ao corpo sinterizado. Óxidos como: MnO, NiO, ZnO, CoO, SnO_2, ZrO_2 e TiO_2, foram utilizados com sucesso, promovendo uma velocidade maior de sinterização e aumento na densificação (que influencia diretamente na densidade final da alumina) como relatado em diversas literaturas na área. Tais óxidos tem sido utilizados para exercer uma influência benéfica na cinética de sinterização da alumina, pois são capazes de inibir o crescimento dos grãos e de promover uma maior densificação.

Um dos pioneiros a realizar estudos acerca da sinterização da alumina foi Coble que em seu trabalho determinou algumas das melhores condições de sinterização da alumina, utilizadas atualmente. Um dos principais aditivos da alumina é o MgO [43], pequenas quantidades desse óxido são adicionadas à alumina nos processos de sinterização para proporcionar uma microestrutura mais uniforme. Isso ocorre porque a presença do óxido de magnésio atua como um inibidor de crescimento de grãos e é essencial para que se obtenha um corpo sinterizado de alta densidade com uma microestrutura de grãos finos.

2.8.2 Presença de Impurezas

Durante o processo de fabricação da alumina é comum o aparecimento de algumas espécies catiônicas bastante comuns como Si, Ca, Na, Mg e Fe, resíduos do processo de fabricação da alumina. A presença dessas espécies consideradas como impurezas pode trazer efeitos que variam desde influência nos fenômenos de superfície dos grãos da alumina até a formação de fases secundárias. Mesmo em

pequena quantidade alguns desses elementos podem afetar a cinética de sinterização e provocar diferenças na microestrutura final [44]. De acordo com os trabalhos de Cho e seus colaboradores as impurezas presentes afetam a sinterização da alumina e tendem a ficarem mais concentradas em partículas maiores e mais aglomeradas.

A presença de CaO nos contornos de grão da alumina pode formar uma fase vítrea intergranular e estável, que modifica a termodinâmica e a cinética de sinterização porque facilita a mobilidade das partículas nos estágios iniciais de sinterização e favorece crescimento anormal de grãos [44,45].

Louet e colaboradores [46] observaram em seus estudos que a sílica quando presente age de forma semelhante e que nos estágios intermediários de sinterização (1200-1400°C) afeta os processos de difusão, por formação de solução sólida do silício nos contornos de grão da alumina. Em temperaturas mais elevadas, acima de 1500°C, há a formação de fase líquida intergranular que aumenta o crescimento anormal de grãos de alumina e a formação de poros intragranulares. A quantidade de elementos necessária para provocar crescimento de grãos varia de acordo com o cátion presente; pequenas quantidades de elementos formadores de fase vítrea como, Si e Na, provocam grande impacto no comportamento de sinterização [47].

Na sinterização de alumina pura, na maioria das vezes ocorre apenas sinterização no estado sólido.

2.8.3 Sinterização em Estado Sólido

Vários estágios e mecanismos de transporte de matéria têm sido propostos segundo a literatura, para explicar o processo da sinterização em estado sólido. Os principais mecanismos de transporte de matéria envolvidos na sinterização no estado sólido são: a difusão superficial, difusão volumétrica, difusão por contorno de grão, fluxo viscoso, fluxo plástico e transporte de matéria via fase gasosa.

Estágios e características da sinterização no estado sólido:

Sinterização inicial: rearranjo das partículas de pó e formação forte ou pescoço nos pontos de contato entre partículas; densidade relativa aumenta aproximadamente 10%.

Sinterização intermediária: tamanho dos contatos aumenta, porosidade diminui substancialmente e partículas se aproximam levando à retração da peça; contornos de grão (e grãos) são formados e crescem lentamente; densidade relativa pode chegar a 90%; estágio termina quando os poros estão isolados.

Sinterização final: poros se fecham e são eliminados lentamente com pouca densificação; tamanho de grão aumenta.

A sinterização via estado sólido de sistemas contendo apenas um componente é comumente utilizado na produção de materiais com alta resistência mecânica. Neste processo não ocorre formação de fase líquida. Durante o processo de sinterização podem ocorrer cinco diferentes mecanismos de transporte de matéria entre partículas, os quais podem se dividir em dois grupos: os superficiais e os volumétricos. Enquanto o material sólido da matriz pode ser interpretado como um aglomerado de átomos, os poros podem ser entendidos como um conjunto de lacunas que migram para o interior da matriz à medida que a temperatura aumenta. Tanto os movimentos dos átomos como o das lacunas podem ocorrer através de diferentes vias:

- Evaporação-condensação;
- Difusão na superfície, no contorno de grão e pela rede cristalina;
- Escoamento viscoso volume

O transporte de massa por meio de difusão superficial ou por evaporação-condensação não causa densificação do material, mas é de grande importância no crescimento dos grãos [16]. Esse fluxo de matéria apesar de contribuir para o crescimento do pescoço e mudanças das formas dos poros, não provoca a densificação.

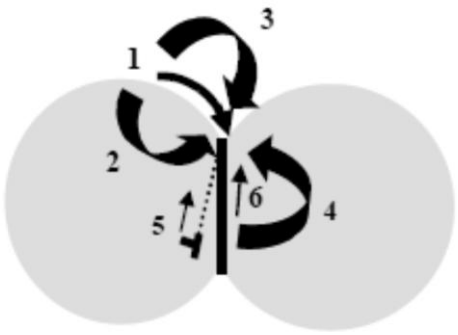


Figura 2.6: Representação de transferência de massa em modelo esférico de partículas na sinterização [48].

A figura 2.6 representa a transferência de massa em modelo esférico de partículas durante a sinterização.

O transporte pela superfície envolve o crescimento do pescoço sem mudar a distância entre os centros das partículas, portanto, sem densificar. O fluxo de massa origina-se e termina na superfície da partícula. Os mecanismos de transporte por superfície incluem: a difusão pela superfície (1), difusão pelo volume (2), e a evaporação e condensação (3). Os mecanismos 1 e 3 são os dois principais mecanismos de transporte, que conduzem a um excessivo tamanho de grão. O transporte pelo volume conduz à contração, por aproximação dos centros das partículas, portanto, conduz à densificação; quando a matéria provém do interior de duas partículas e o depósito de matéria se dá na região do pescoço. Os mecanismos de transporte por volume incluem: difusão pelo volume (4), difusão pelo contorno de grão (6), e fluxo termoplástico ou fluxo viscoso (5), sendo este último de pouca importância para cerâmicos cristalinos.

A difusão superficial (1) ocorre praticamente durante todo o processo de sinterização, porém é mais evidente a baixas temperaturas. Este tipo de difusão necessita de uma pequena energia de ativação que é disponibilizada através da energia livre de superfície durante o aquecimento. O transporte ocorre pelo movimento ao longo das superfícies das partículas, que são rugosas e apresentam defeitos, tais como vacâncias e degraus. Os átomos se movimentam entre essas regiões de defeitos por meio de um processo termicamente ativado.

A difusão por volume (2) envolve o movimento de vacâncias através da estrutura cristalina, sendo a taxa de difusão função da temperatura, curvatura e composição das partículas.

O mecanismo de evaporação e condensação (3) é caracterizado por um aumento da pressão de vapor com a temperatura e o fluxo de massa é maior via fase vapor. A evaporação ocorre a partir de superfícies planas ou convexas (raio de curvatura positiva), enquanto que a condensação ocorre em regiões de formato côncavo (pequeno raio de curvatura negativa), os pescoços (menor pressão), devidos aos diferenciais de pressão de vapor. É um processo importante para pós com alta área de superfície específica.

A difusão pelo volume ou pela rede (4) ocorre devido ao gradiente de concentração de vacâncias, da maior para a menor concentração, ou seja, da superfície côncava para a convexa, com fluxo de massa para o pescoço e consequente retração. A difusividade é função do número e mobilidade de vacâncias.

O transporte por fluxo termoplástico ou viscoso (5) ocorre por movimento de discordâncias sob tensão aplicada. Durante o aquecimento, há geração de discordâncias que interagem com as vacâncias durante a sinterização.

A difusão em contorno de grão (6) também é considerada um tipo de difusão superficial, sendo evidente a baixas temperaturas. Porém, este mecanismo de transporte de matéria depende de fatores como a estrutura atômica do material e também do ângulo entre grãos adjacentes. Envolve a remoção de matéria ao longo do contorno e deposição na interseção dos contornos com a superfície do pescoço. Há um transporte de poros via contornos de grão com o prosseguimento da sinterização. Este mecanismo é dominante para a densificação na maior parte dos cerâmicos, como por exemplo, a alumina.

Ao final da formação do “neck” a diferença de curvatura entre as partículas proporciona o transporte de massa que permite que os grãos continuem crescendo, podendo provocar inclusive o desaparecimento de grãos de diâmetro muito pequeno, durante o crescimento de grãos maiores, provocando uma redução na energia livre do sistema. Segundo Ch’ng e colaboradores [49], para o

desaparecimento de partículas é necessário que a diferença de tamanhos seja muito grande e a difusão superficial se torna o processo dominante; assim consideram mais provável o desaparecimento de partículas pequenas, se estas estiverem na vizinhança de partículas muito grandes.

Já em temperaturas mais elevadas, a difusão volumétrica é o processo dominante e fica restrita a estrutura de defeitos nos cerâmicos.

Juntamente com o processo de transporte de matéria, alguns estágios geométricos são observados durante a sinterização. A literatura descreve que a sinterização pode ser dividida em três estágios principais [41], conforme ilustra a figura 2.7 para o modelo de esferas. As principais implicações e fenômenos de cada estágio são resumidos na tabela 2.2:

Tabela 2.2: Estágios da sinterização no estado sólido [17].

Estágio	Microscopia	Densidade Relativa	Crescimento de Grãos
Inicial	Crescimento de Pescoço	Até ~ 65%	Mínimo
Intermediário	Densificação, formação de porosidade aberta e arredondamento de poros	~ 65% a 90%	Aumento no tamanho de grãos e de poros
Final	Fechamento de poros e final da densificação	> 90%	Crescimento de grãos e poros

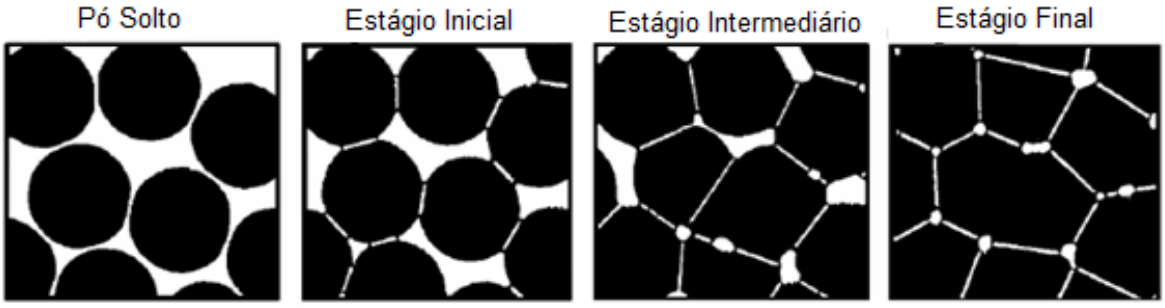


Figura 2.7: Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão, (b) Estágio inicial, (c) Estágio intermediário, (d) Estágio final (Adaptada) [41].

O primeiro estágio tem início quando as partículas entram em contato ocorrendo a formação de continuidade de matéria (denominada "*neck"* ou pescoço), porém, nesse estágio é mantida a identidade das partículas do pó. Tudo ocorre durante o aquecimento e é caracterizado pelo rápido crescimento do *neck*. Nesta situação o volume do "*neck"* é pequeno, sendo formado por uma pequena massa proveniente das partículas do pó. Em virtude disso, ocorre uma pequena aproximação dos centros das partículas caracterizando uma pequena retração de volume.

No segundo estágio (intermediário), com o crescimento da relação raio do "neck" / raio da partícula, há uma perda progressiva de sua identidade. Este estágio é caracterizado pela densificação e crescimento de grãos do material. Além disso, há uma redução gradual nos raios de curvatura dos poros o que faz com que muitos deles acabem entrando em contato e formem uma "rede" de poros comunicantes ao longo do volume de toda a peça. Assim, pelo aumento na continuidade da matéria e consequente redução no volume de poros, esta etapa é definida como a que produz a maior retração no volume do sinterizado.

No terceiro e último estágio, ocorre o isolamento e o arredondamento dos poros. Nesta fase, os poros são fechados, perdendo a sua forma irregular, o que caracteriza uma densidade entre 90 a 95% da densidade teórica [38]. No entanto, nos casos em que os gases existentes no interior dos poros não apresentam solubilidade no sólido, pode haver o aprisionamento destes gases dificultando o aumento da densidade [41]. O aumento na continuidade de matéria, desde o crescimento do "neck" até o coalescimento dos poros, acarreta o aparecimento de tensões ao longo do volume do sinterizado. Muitas destas tensões apresentam um comportamento mais evidente durante o primeiro estágio da sinterização, pois este é afetado diretamente pelo processo de compactação e está associado à área de contato existente entre as partículas no início do processo.

2.8.4 Sinterização em Estado Líquido

A formação de fase líquida é possível devido a diferenças dos pontos de fusão entre os componentes ou a formação de uma fase de baixo ponto fusão (uma

fase vítrea, por exemplo). Dessa maneira o líquido pode atuar num rápido transporte e consequentemente numa rápida sinterização, onde a molhabilidade é o principal requisito. Posteriormente, o líquido deve ser solúvel no sólido. Finalmente, o transporte difuso dos átomos sólidos presentes na fase líquida deve ser alto o suficiente para que ocorra rápida sinterização promovendo a eliminação dos poros. É importante salientar que a fase líquida atua também como um agente redutor de tensão superficial acarretando um maior adensamento das partículas sólidas [22].

2.9 Crescimento de Grão

É um fenômeno que ocorre durante a sinterização e se dá quando os contornos de grãos movimentam-se de maneira a reduzir a energia de superfície, promovendo diminuição do número médio de grãos, com o crescimento de alguns às custas do desaparecimento de outros. Inclusões de segunda fase ou poros funcionam como fatores que inibem o crescimento de grãos, pois dificultam o movimento dos contornos de grãos. Um dos problemas críticos para a obtenção de produtos densos esta associada às taxas relativas de densificação, crescimento de grão e migração dos poros [50].

Se o crescimento do grão é rápido em relação à mobilidade do poro, os poros serão separados dos contornos de grão resultando numa baixa densificação, se a mobilidade do poro é alta, via difusão superficial ou evaporação–condensação, os poros podem permanecer junto ao movimento do contorno de grão e continuar a retrair [50].

Assim, a mobilidade do contorno de grão depende das taxas de difusão dentro do contorno de grão, enquanto a mobilidade do poro depende de sua curvatura geralmente medida pelo tamanho do poro e do mecanismo de transporte [40].

2.10 Corrosão em Materiais Cerâmicos

Em diferentes graus, vários materiais experimentam algum tipo de interação com um grande número de ambientes diversos. Às vezes, tais interações prejudicam a utilidade de um material como um resultado da deterioração de suas propriedades mecânicas (por exemplo, ductilidade e resistência), outras propriedades físicas, ou aparência. Materiais cerâmicos são relativamente resistentes à deterioração, que usualmente ocorre a elevadas temperaturas ou em ambientes bastantes extremos como em presença de petróleo; o processo é frequentemente chamado corrosão.

2.11 Petróleo

A palavra petróleo vem do latim, petrus, “pedra” e oleum, óleo”, extraído de rochas denominadas de Rocha Reservatório. O petróleo apresenta-se em várias cores, variando entre o negro e o castanho escuro, possui caráter oleoso, inflamável, menos denso que a água, com cheiro característico e composto basicamente por milhares de compostos orgânicos, com predominância exclusiva dos hidrocarbonetos. Quando a mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão. O petróleo formou-se a milhares de anos, quando pequenos animais e vegetais marinhos foram soterrados e submetidos à ação de microorganismos, do calor e de pressões elevadas, ao longo do tempo. O petróleo quando extraído no campo de produção é chamado Óleo Cru e a depender da Rocha Reservatório de onde o mesmo foi extraído pode apresentar diversos aspectos visuais e características diferentes. Por isso existem petróleos de várias cores: amarelo, marrom, preto e verde. O petróleo no seu estado natural é sempre uma mistura complexa de diversos tipos de hidrocarbonetos contendo também proporções menores de contaminantes (enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais). Os contaminantes são considerados como impurezas e podem aparecer em toda a faixa de ebulição (destilação) do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção da Matéria-prima Cerâmica

Foram utilizados óxidos de alumina, titânio, cério e lantânio de alto grau de pureza (pureza analítica, PA). Os pós foram caracterizados através de Difração de raios – X, utilizando-se um difratômetro Siemens D5000 equipado com Cu - Kα radiação (λ = 1,5406 Å). Após a caracterização por difração de raios – X, os pós foram pesados em balança analítica para formar dois grupos de misturas cerâmicas:

AlTiCe (para amostras com adição de óxido de cério);

AlTiLa (para amostras com adição de óxido de lantânio), obedecendo às proporções apresentadas nas tabelas 3.1 e 3.2:

Tabela 3.1: Composição em peso das misturas cerâmicas AlTiCe

Composição	Mistura 5AlTiCe	Mistura 10AlTiCe	Mistura 15AlTiCe	Mistura 20AlTiCe
Al_2O_3	94	89	84	79
TiO_2	5	10	15	20
CeO_2	1	1	1	1
Total em %	100	100	100	100

Tabela 3.2: Composição em peso das misturas cerâmicas AlTiLa

Composição	Mistura 5AlTiLa	Mistura 10AlTiLa	Mistura 15AlTiLa	Mistura 20AlTiLa
Al_2O_3	94	89	84	79
TiO_2	5	10	15	20
La_2O_3	1	1	1	1
Total em %	100	100	100	100

3.2 Método de Preparação de Materiais Cerâmicos

3.2.1 Moagem em moinho de bolas

O moinho de bolas, ou moinho Alsing, é um equipamento eficaz para moagem fina de pós e é muito utilizado na indústria cerâmica. Os moinhos são constituídos por cilindros metálicos ocos revestidos por neoprene e em cada um destes recipientes são encontradas aproximadamente 32 bolas de alumina.

Qualquer processo de moagem tem como objetivo a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação, a homogeneização do material e a obtenção de um pó com as características ideais de utilização. O processo de moagem pode ser em ambiente úmido ou a seco e o tempo de duração pode ser contínuo ou intermitente. O tamanho final das partículas irá depender basicamente da dureza do material a moer e do tempo de moagem [51].

A moagem em moinho de bolas se distingue dos outros processos de moagem pela taxa de transferência de energia envolvida (moagem de baixa energia), devido a velocidade e frequência de impacto com forças compressivas e de cisalhamento que resultam na redução do tamanho da partícula e consequente cominuição da amostra. Outras formas associadas a essa de aumentar a energia envolvida na moagem são, o aumento da relação de peso entre bolas e mistura (bolas/frasco de moagem/mistura) e aumento do tempo de processamento, essa relação de bolas e misturas é chamada poder de moagem. A utilização da moagem nos pós possibilita a formação de misturas altamente homogêneas e de tamanhos de partículas em escalas bem reduzidas (nanométricas) o que favorece os processos de sinterização como já foi dito e os mecanismos de transporte.

A velocidade ideal de rotação é de cerca de 75% da velocidade crítica, já nos casos de moagem de altas taxas energéticas recomenda-se valores inferiores, da ordem de 60%, quando se utiliza corpos moedores de alta densidade.

A figura 3.1 ilustra quatro situações diferentes, em termos de velocidade de rotação do moinho a determinação dos rendimentos de moagem diferente. Em (a) a aceleração centrífuga (AC) é muito menor que a aceleração da gravidade (g), que cria um ângulo formado pelas bolas (β) inferior a 45 ° e, consequentemente, um baixo grau de moagem.

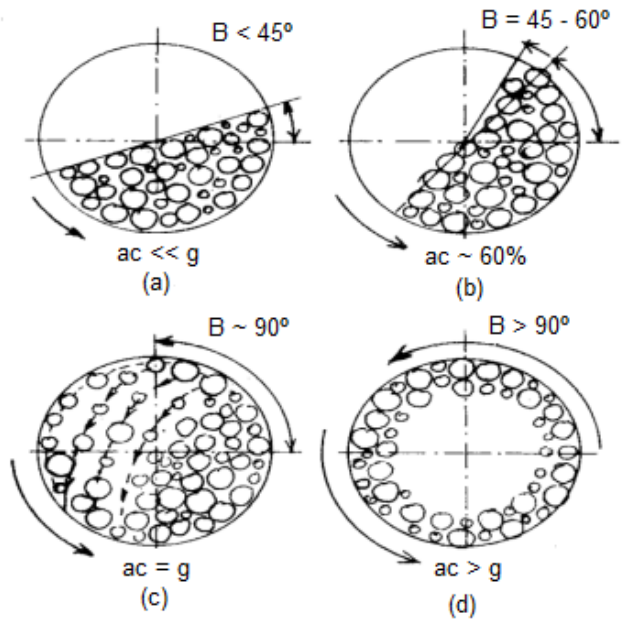


Figura 3.1: Ilustração esquemática do interior de um moinho de bolas para quatro diferentes valores da aceleração centrífuga (AC), β - ângulo de cascata, adaptada [51].

Parâmetros que influenciam na moagem com relação à quantidade e qualidade do pó obtido são:

- Tempo de moagem, normalmente é estabelecido em função do tipo de moinho e da relação bola/material. Assim é de se estimar para um processo de moagem que leva poucos minutos em um moinho tipo SPEX, levará horas em um moinho atritor [52]. É importante lembrar que, quanto maior o tempo de moagem, maior a contaminação do material com o frasco e meios de moagem;

- Poder de moagem que está relacionado com a relação de massa das esferas e a massa de material processado. Quanto maior o poder de moagem, menor o tempo necessário para o processo de moagem [52];

- Meios (mídia) de moagem, o material das esferas e do frasco determinam a eficiência do processo e o tipo de contaminação química do produto;

- Diâmetro das esferas também tem influência no grau de moagem, pois as esferas são responsáveis pela transferência de energia para o material durante o processo;

- Volume da mistura (material + esferas), deve-se otimizar o volume de esfera e material afim de, possibilitar uma boa eficiência do processo. Uma vez que a moagem das partículas ocorre devido às forças de impacto destas com as esferas de moagem, é necessário que haja espaço suficiente para a movimentação das esferas e do material. Se a quantidade de bolas e pó é muito grande, não há espaço para movimentação das bolas, diminuindo a energia de impacto. Por outro lado, se a quantidade de esfera e pó é muito pequena, a taxa de produção se torna muito pequena também.

Nessa pesquisa, cada uma das misturas foi triturada e homogeneizada no moinho de bolas (figura 3.2) por 24 horas. Neste tipo de moagem, o número de bolas necessárias para o processo em condições gerais é de 50-55% da capacidade líquida da câmara de moagem. No entanto, a ocupação deste volume não é eficaz, tendo em vista as diferenças entre as esferas, de modo que o volume real ocupado é de aproximadamente 60%. Para este cálculo a seguinte fórmula foi utilizada [51]:

$$P = V \mathbf{x} db \mathbf{x} p \mathbf{x} 0.6 \qquad \text{Equação (3.1)}$$

Onde, P = quantidade de bolas (kg); d_b = peso específico das bolas (kg / L), V = volume da câmara de moagem (L), p = taxa de ocupação aparente das bolas (0,50 a 0,55 da capacidade total da câmara).

Segundo algumas literaturas, a densidade teórica da alumina é 3,98 g / cm³,

$\boldsymbol{V = \pi\, x\, r\, x\, h^2 = 3,14\, x\, 6,5\, x\, 14,8\, cm^3 = 1963,442\, cm3 = 1,963\, L,}$ e considerando ainda, que a taxa de ocupação ideal está na faixa de 20% - 25% do volume útil do jarro moinho, $V_{25\%}$ = 490,86 cm³ = 0,49086 L.

Desta forma, P = 490,86 x 3, 98 x 0.50 x 0. 60 = 586,09g.

Como a massa de uma esfera de alumina é 19,1198 g, o número total de bolas no moinho que aperfeiçoa o processo é 30,81 (massa total / unidade de massa = quantidade de bolas, ou 586,09 / 19,1198 = 30,81). Assim, consequentemente, o número ideal de bolas é de aproximadamente 31 unidades. A velocidade de rotação dos moinhos de bola é calculada de acordo com a velocidade crítica angular (CAV), que é a velocidade com que os componentes da força centrífuga e do peso do material são iguais (resultante nula a ação de moagem), e é relacionada com o diâmetro interno do moinho (D) pela seguinte equação:

$$\mathrm{CAV} = \frac{43,2}{\sqrt{\mathrm{D}}} \qquad \text{Equação (3.2)}$$

Figura 3.2 – Moinho de bolas, jarra de aço inox revestido com neoprene e esferas de alumina

3.3 Análise de Tamanho-partícula (ATP) Cerâmica

Para avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho das partículas foi realizada a análise granulométrica da amostra AlTiCe antes e após 24 horas de

moagem. As curvas de distribuição granulométrica foram obtidas utilizando um analisador de tamanho de partícula a laser, modelo Malvern Mastersizer 2000, figura 3.3. Para cada caso analisado foi utilizada uma amostra com massa de aproximadamente 1 g. As medidas foram feitas utilizando o acessório via úmido, modelo Hidro 2000 MU, com índice de obscuridade igual a 10%. A partir das curvas de distribuição granulométrica foi obtido o parâmetro D_{50} que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio de partícula (D_m).

Figura 3.3: Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 MU

3.4 Conformação Cerâmica

3.4.1 Prensagem

Prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado contido em uma matriz rígida ou em um molde flexível, através da aplicação de pressão. É o processo de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica, pois permite alta produtividade, automação, peças com contornos variáveis e peças de baixa tolerância dimensional. O processo consiste basicamente em três etapas: preenchimento da cavidade do molde, compactação e extração (desmolde).

A tensão transmitida à massa cerâmica provoca deformação do granulado por deslizamento e rearranjo das partículas. Essas deformações reduzem a porosidade e aumentam o número de contatos intergranulares. O ar comprimido nos poros migra para a superfície do compactado, sendo eliminado. A compactação ocorre pela fratura e deformação dos grânulos, o que reduz o volume dos interstícios e elimina os poros no meio do deformado, promovendo uma maior condensação das partículas cerâmicas [53].

A prensagem uniaxial é o processo de compactação onde uma pressão no sentido axial é aplicada sobre um molde rígido. Pode ser de ação simples, onde a prensagem acontece apenas em um sentido (comum em peças de pequena espessura e geometria simples como as pastilhas produzidas para essa pesquisa) ou dupla ação, também chamada de prensagem biaxial (comuns para peças de elevada espessura). Na Figura 3.4 são mostrados esquematicamente os princípios das prensagens uniaxiais simples e dupla ação [40].

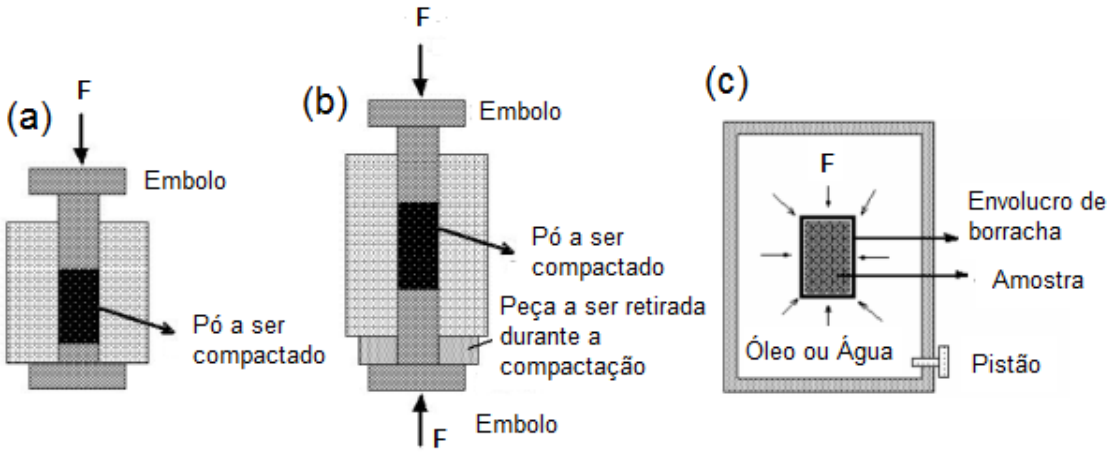


Figura 3.4: Desenho esquemático do processo de prensagem uniaxial: (a) ação simples, (b) dupla ação e (c) Isostática a frio [54].

A prensagem isostática consiste na compactação em um molde flexível em elastômero, sobre o qual atua um fluido pressurizado. Obtém-se então uma distribuição da densidade mais homogênea devido à melhor distribuição de pressão na peça. É um processo geralmente utilizado para peça com relevo complexo, peça de grande dimensão como tubos e barras [55] esse método não foi usado nessa pesquisa.

3.5 Conformação dos corpos-de-prova

Uma carga de prensagem de 12 ton/cm² foi aplicada para a compactação do pó, utilizando uma prensa hidráulica (SCHIWING SIWA, ART6500089 modelo) como ilustrada na figura 3.5 por um tempo de 10 minutos para estabilização das cargas. Para a formação dos corpos-de-prova, cada uma das misturas finamente moída foi compactada uniaxialmente em um molde metálico fabricado em aço resistente à abrasão tipo AISI D6 (HRC 58) para formar discos circulares com 30 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, conforme apresentado na figura 3.6.

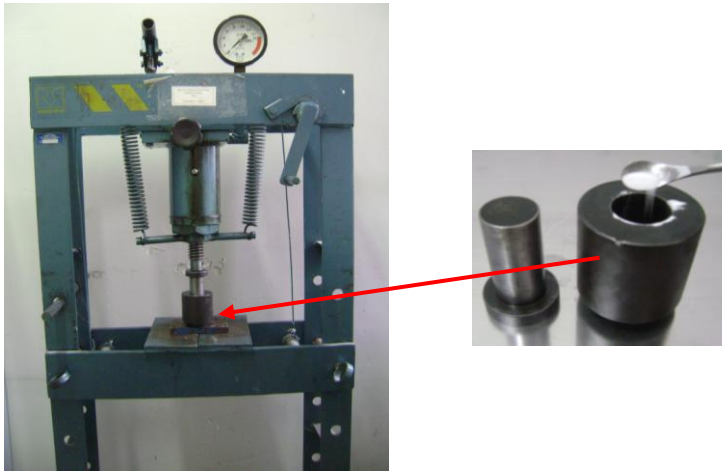


Figura 3.5: Prensa Hidráulica (Schiwing Siwa, Modelo Art6500089) e matriz/molde metálico

Após a compactação, as pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização na faixa de temperatura de 1200º-1400°C durante 24 horas. A sinterização foi realizada em atmosfera ambiente em cadinhos de alumina de alta pureza, com o uso de um forno tipo mufla de alta temperatura modelo Jung 0614, seguido de resfriamento gradual (5ºC/min) da temperatura do forno até a temperatura ambiente.

Figura 3.6: pastilhas conformadas

3.6 Densidade

As densidades das pastilhas sinterizadas foram calculadas segundo o método de imersão de Arquimedes, onde um corpo submerso num líquido recebe um empuxo igual ao peso do líquido deslocado.

Inicialmente as pastilhas foram secas em estufa mantida a 100 °C, por 24 horas. Depois de resfriadas a densidade foi medida utilizando-se de uma balança analítica da Marconi AS 500C (Fig. 3.7).

Figura 3.7: Balança analítica da Marconi AS 500C

A determinação da densidade absoluta das pastilhas cerâmicas sinterizadas foi calculada pela aplicação da Equação 3.3.

$$\boldsymbol{\rho_C = \frac{M_{ar}}{M_{úmida} - M_{aparente}} \rho_{água},} \qquad Eq.\ (3.3)$$

Onde ρ_C é a densidade da cerâmica na temperatura ambiente e $\rho_{água}$ é a densidade da água destilada na temperatura ambiente que para as condições normais de temperatura e pressão (CNTP) é de 0,9971 g/cm³. Os parâmetros M_{ar} é a massa de cada pastilha imersas no ar e $M_{úmida}$ é a massa das cerâmicas, com os poros preenchidos com a água e $M_{aparente}$ massa das cerâmicas colocadas na cesta metálica submersa em água destilada na temperatura ambiente estão especificados acima.

Amostras cerâmicas costumam apresentar problemas quanto à medida da densidade, considerando serem estes materiais porosos e a tensão superficial da água interfere nos resultados, por isso, a fim de diminuir um pouco esses efeitos colocou-se uma gota de detergente na água destilada para diminuir a tensão superficial; preenchendo-se os poros abertos pela submersão das cerâmicas em água destilada a 100 °C, por um período de 24 horas e a densidade dada pela média de três determinações.

3.7 Caracterização Estrutural de Materiais Cerâmicos

3.7.1 Análise por Difração de Raios – X

O método de caracterização por difração de raios-X permite o estudo de fases do material através da determinação do parâmetro de rede e do tipo de rede cristalina; a identificação das fases cristalinas contida numa amostra; a determinação quantitativa da fração em peso das fases cristalinas num material multifásico; determinação dos tamanhos dos cristais [10].

Essa técnica se baseia na interação do vetor campo elétrico da radiação X com os elétrons da matéria que a radiação se difrata, resultando em espalhamento. Quando os raios – X são espalhados pela rede cristalina ocorre a interferência entre os raios espalhados, porque as distâncias entre os centros espalhadores são de mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. O resultado deste fenômeno é a difração que obedece a lei de Bragg [56]. Segundo a lei de Bragg, equação 3.4, as condições para que haja interferências construtivas do feixe de raios – X no ângulo θ devem satisfazer a equação:

$$n\lambda = 2dSen\theta \qquad \text{(Lei de Bragg)} \qquad \text{Eq. 3.4}$$

Onde, **n** é um número inteiro, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência [56].

As difrações foram feitas utilizando-se um difratômetro Siemens 5000 com radiação de Cu, K_α = 1.5405 Å, numa varredura $10 < 2\theta < 100$. Para isto, todas as amostras foram moídas em um almofariz de ágata para evitar possível, contaminação de outros materiais, e peneiradas através de malha 100 mesh.

3.7.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de informações microestruturais de amostras diversas.

O funcionamento baseia-se no rastreamento da superfície da amostra por um feixe fino de elétrons de alta energia, onde ocorre uma interação. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados (BSE) ou a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários (SE). Ocorre também a emissão de raios – X que fornece a composição química de elementos de um dado ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (EDS) [56].

A superfície da amostra pode ou não estar polida, e quando polida, atacada ou não quimicamente/termicamente, mas, necessariamente, deve ser condutora de eletricidade. Um revestimento metálico muito fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não-condutores [57].

A microestrutura dos compósitos cerâmicos sinterizados foi estudada por microscopia eletrônica de varredura – MEV utilizando elétrons secundários. As imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico modelo (JEOL JSM-5900). Como estes compostos são eletricamente não condutores, para observar a microestrutura, as amostras foram cobertas com fina camada de ouro com uma unidade sputtering (Coater BAL-TEC SCD050). Como resultado foram obtidas imagens ampliadas que revelam detalhes importantes da superfície do material

como a forma e contorno de grãos ambos de grande valia, pois através dessas observações é possível evidenciar fases do processo de sinterização.

3.7.3 Ensaio de Microdureza Vickers – MHV

A microdureza Vickers consiste em utilizar-se de um penetrador piramidal de diamante de base quadrada e com ângulo de 136°, entre as faces opostas. A impressão, quando vista ao microscópio, representada na figura 3.8, tem a geometria de um losango retangular de diagonal *d*. A microdureza Vickers (*MHV*) é dada pelo quociente da carga P pela área de contato, equação 3.5:

A microdureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração sob uma determinada carga por determinado tempo.

$$HV = 2P\frac{Sen\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} = 1.8544\frac{P}{d^2} \qquad Eq.\ 3.5$$

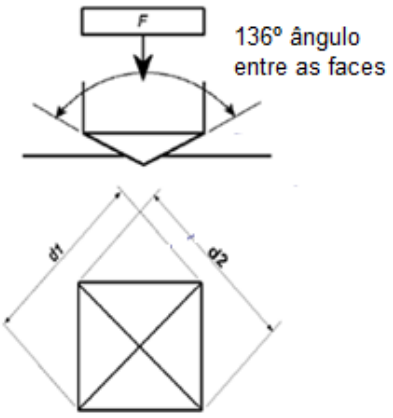


Figura 3.8: Esquema de ângulos e marcações na indentação das amostras para cálculo de dureza Vickers [58]

Sendo **P** a carga utilizada no ensaio, e **d** a média das diagonais.

O equipamento que faz o ensaio Vickers não fornece o valor da área de impressão da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, as medidas das diagonais (d1 e d2) formadas pelos vértices opostos da base da

pirâmide. Na microdureza, como a carga aplicada é pequena, a impressão produzida é microscópica, na maioria dos casos, não inutilizam as peças, mesmo as acabadas; como mostra a figura 3.9 ampliada.

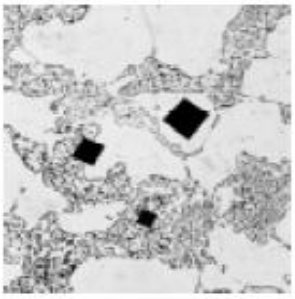


Figura 3.9: Marca de indentação Vickers em superfície cerâmica

O comportamento mecânico dos compósitos cerâmicos sinterizados foi investigado através medição da microdureza Vickers com penetrador modelo HVS-5 nº 0021. Para esta medição, os compósitos sinterizados foram polidos com lixas de #200, #400, #600, #1000, #1200, #1500 sucessivamente e em seguida foi feito um polimento mecânico com pasta de diamante com granulometria de 1 mícron. Testes de microdureza Vickers foram realizados no microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert, figura 3.10. Foi utilizada uma carga de 50 kgf durante um tempo de 15 segundos.

Figura 3.10: microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021

Foram realizadas 5 repetições em cada amostra em forma de cruz. Os valores de microdureza foram calculados pela expressão:

$$\mathrm{Hv} = 1854 \, \mathbf{x} \, \mathrm{P}/\mathrm{d}^2 \qquad \text{Equação (3.6)}$$

Onde: Hv = microdureza Vickers (kgf/cm^2), P = carga aplicada (Kgf) e d =2a = diagonal média (mm).

3.7.4 Microscopia Óptica

Através dessa análise é possível verificar detalhes da superfície da amostra em estudo, como possíveis defeitos, imperfeições ou mesmo marcas. Esse experimento foi realizado empregando-se um microscópio óptico Olympus BX 51 com ampliação de 100 e 200 vezes, figura 3.11, onde foi possível analisar a superfície antes e após imersão em petróleo cru e assim avaliar os resultados.

Figura 3.11: Microscópio óptico Olympus BX 51

3.8 Imersão em Petróleo Cru

Os testes em petróleo foram feitos imergindo as pastilhas em amostras de petróleo cru de mar e de terra oriundos da região de Sergipe. Parte do petróleo foi colocada em uma placa de petri e em seguida a amostra foi adicionada ao sistema de modo que ficasse totalmente imersa como mostra a figura 3.12.

Figura 3.12: Sistema (amostra totalmente imersa em petróleo)

As amostras permaneceram imersas por um período de 60 dias sendo retiradas a cada 30 dias para análise da superfície por microscopia óptica.

3.9 Revestimento Cerâmico em Superfície Metálica

3.9.1 Screen Printing / Silk Screen

A técnica de “screen-printing” é um processo de fabricação mecânico de filmes espessos largamente utilizado no mercado. Este método simples consiste basicamente em forçar a passagem geralmente de uma mistura viscosa de pós-cerâmicos e aditivos orgânicos através de abertura de uma tela para ser depositada em um substrato plano. Esse processo produz filmes homogêneos com espessuras que podem chegar a menos de 10 µm dependendo da abertura da tela utilizada. A forma da impressão é definida pelas partes abertas da tela e reproduzida no substrato, como ilustrado na figura 3.13 [59,60].

Figura 3.13: Ilustração do processo de “screen-printing”

3.11 Testes na superfície da chapa metálica do tanque de petróleo

3.11.1 Características da chapa de metálica

A chapa utilizada como matriz metálica foi gentilmente cedida pela Petrobrás, e trata-se de uma amostra do tanque de petróleo utilizado na empresa.

Esse material foi caracterizado como sendo o aço ASTM A 516 grau 60 de fabricação nacional, classificado pela norma ASTM (1979) de acordo com suas propriedades mecânicas.

As tabelas 3.3 e 3.4 que apresentam segundo a norma ASTM (1987) as propriedades mecânicas e a composição química do aço ASTM A 516 grau 60 conforme o fabricante.

Tabela 3.3 – Propriedades mecânicas da chapa de aço ensaiada

(Conforme fabricante).

Classe do Aço	Limite de Resistência	Limite de escoamento mínimo (MPa)	Alongamento mínimo L_0 = 200 mm (%)	Estricção (%)
A 516 Gr 60	454	289	27	64

Tabela 3.4 – Composição Química da chapa de aço ensaiada

(Conforme fabricante).

Elemento	C máx (%)	Mn máx (%)	P máx (%)	S máx (%)	Si máx (%)	Al máx (%)
Composição	0,23	0,940	0,024	0,010	0,200	0,037

Apresenta boa resistência mecânica, resistência à corrosão atmosférica, resistência ao choque e a fadiga e boa maleabilidade.

3.11.2 Preparo da superfície da chapa do tanque

A fim de observar o comportamento do compósito em contato com a superfície do tanque de petróleo, foi utilizado uma amostra (chapa de aço) do tanque de petróleo e cujas fotografias frente e verso respectivamente, encontram-se expostas na figura 3.14.

(a) (b)

Figura 3.14: Chapa do tanque de petróleo sem tratamento prévio, (a) frente e (b) verso

A chapa foi dividida em nove partes iguais com dimensões de 9cmx9cm (figura 3.15), em seguida foi lixada em politriz para retirar imperfeições, remover ferrugem e homogeneizar a superfície onde foi depositado pelo método do “silk screen” a camada de compósito para os testes de estabilidade no ambiente de petróleo.

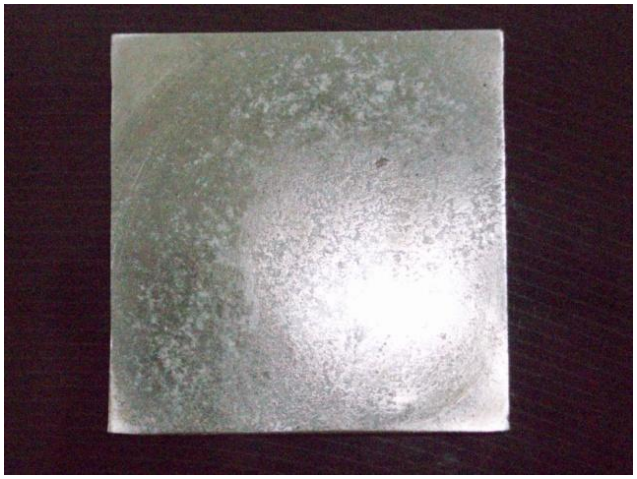


Figura 3.15: Chapa de aço cortada e limpa (9 cm x 9 cm)

3.11.3 Preparo do compósito para “Silk-Screen”

Cada compósito foi triturado, figura 3.16 e em seguida colocado em um peneirador com peneiras de aço inox com malhas de 45 a 180 mesh, até conseguir o material com granulação menor ou igual a 180 mesh. Após a peneiração, o pó fino foi misturado com álcool n-pentílico PA, até formar uma “pasta” semelhante às tintas usadas nos processos de “screen printing” vastamente descritos na literatura para fabricação de eletrodos [61].

Figura 3.16: Pastilhas cerâmicas sinterizadas trituradas

3.11.4 Aplicação por “Silk-Screen”

A mistura formada foi utilizada a temperatura ambiente e depositada sobre uma tela de nylon 180 mesh e espalhada com auxílio de um rodo próprio para “screen printing” (figura 3.19) sobre a superfície da chapa de metal ilustrada na figura 3.17.

Figura 3.17: Tela de Nylon 180 mesh para “silk- screen”e rodo próprio para screen printing

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Estrutural da Matéria-Prima

4.1.1 Difração de Raios – X

Através da análise de difração de raios – X obteve-se os difratogramas apresentados nos figuras 4.1(a) – 4.1(d), onde é possível identificar os parâmetros de rede característicos para cada uma das matérias-primas utilizadas na formação dos compósitos.

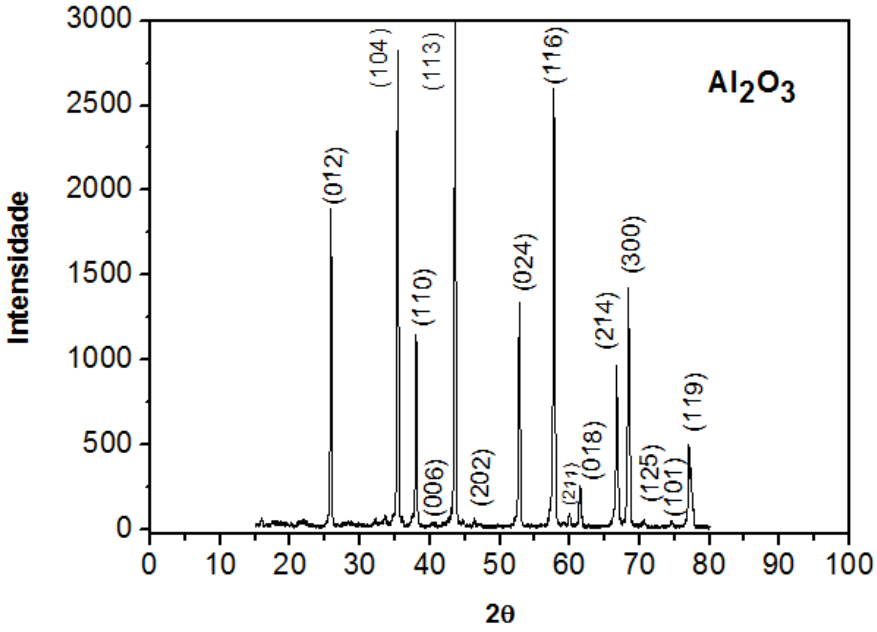


Figura 4.1 (a): Difratograma do Al_2O_3

A figura 4.1(a), apresenta o difratograma referente a amostra de alumina utilizada, tendo seus picos característicos indexados (d_{113}), (d_{104}), (d_{116}), (d_{012}), (d_{300}), (d_{024}), (d_{110}) e (d_{214}) conforme a literatura padrão JCPDF [62] e ainda em concordância com o resultados apresentados em outras pesquisas [63, 64, 65].

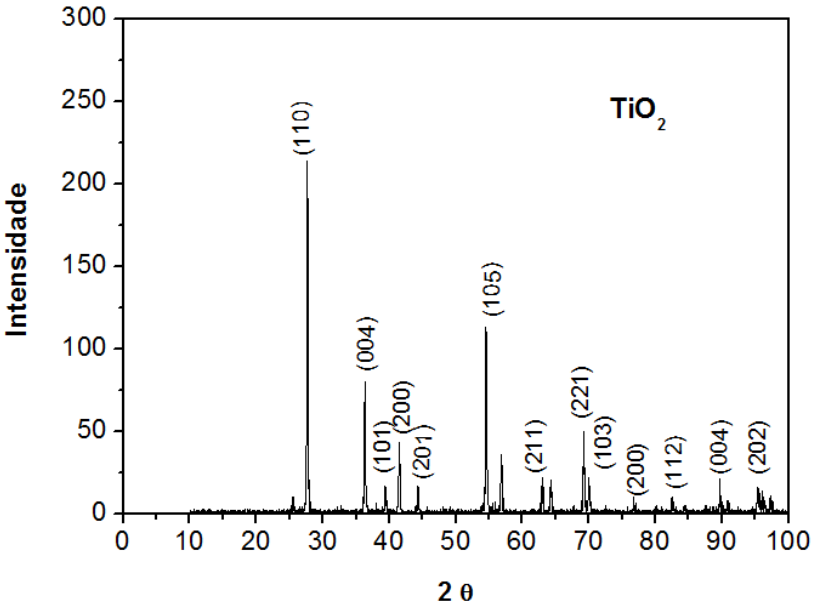


Figura 4.1(b): Difratograma do TiO_2

A figura 4.1(b), apresenta o difratograma referente a amostra de Titânia utilizada, tendo seus picos característicos da fase rutilo e indexados de acordo com a literatura [28, 66, 67], com 2θ = 37,8, 39,1, 41,0, 54,9 e 63,0º corresponde aos planos (004), (101), (200), (105), e (211) da fase anastase respectivamente, e observa-se ainda o sinal de maior intensidade do rutilo 2θ = 27,9º que corresponde ao plano (110)

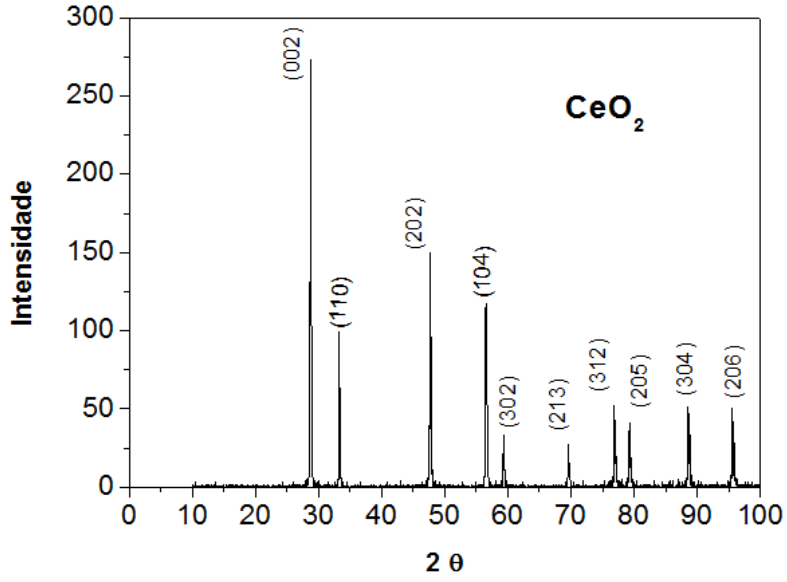


Figura 4.1(c): Difratograma do CeO_2

Pode-se observar por meio dos difratogramas apresentados na figura 4.1(c) os picos característicos do óxido de cério de acordo com o padrão JCPDF e literatura relacionada [67].

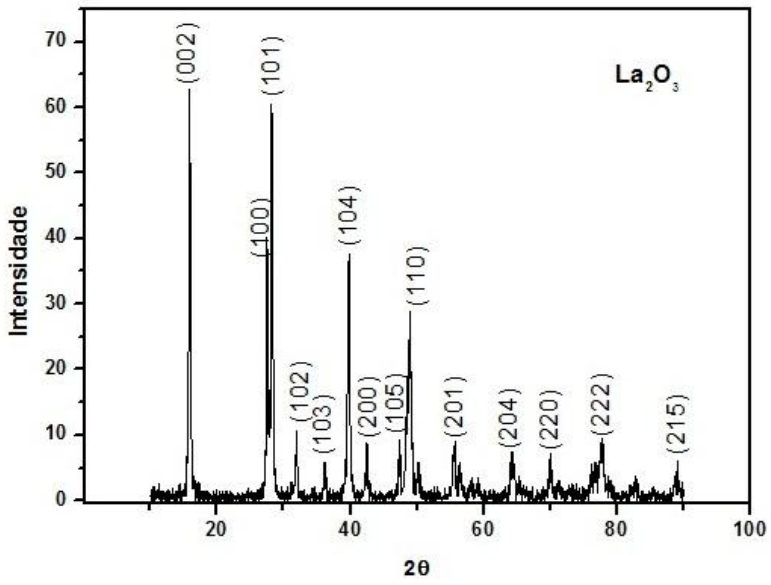


Figura 4.1(d): Difratograma do La_2O_3

A figura 4.1(d) evidencia os picos característicos do óxido de lantânio com 2θ = 28, 39,9, 49,04, 55,25, 64,3 e 70,0º em comparação com o padrão JCPDF [62].

O conjunto dos resultados das difrações apresentadas está em concordância com a literatura padrão JCPDF [62].

4.1.2 Análise do Tamanho Partícula (ATP)

Para avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho das partículas foi realizada a análise granulométrica antes e após 24 horas de moagem para a amostra de alumina e titânia sem a adição de céria e lantânia. As curvas de distribuição granulométrica obtidas estão expostas na figura 4.2. A partir dessas curvas foi obtido o parâmetro D_{50} que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio das partículas (D_m).

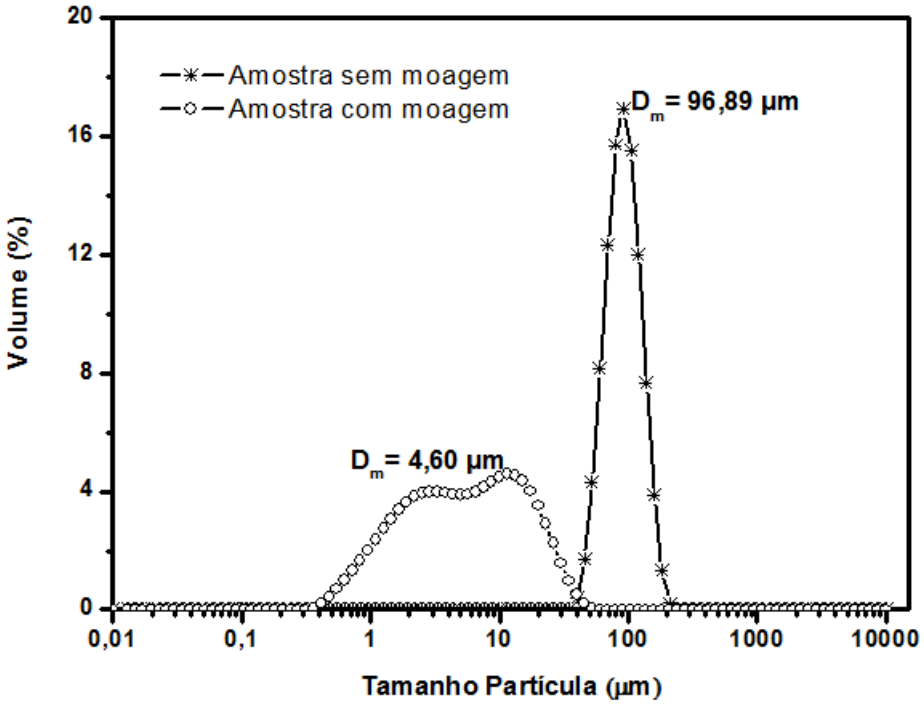


Figura 4.2: Distribuição granulométrica para alumina padrão antes e depois da moagem

Este resultado indica que o diâmetro médio de partícula (D_m ~ 5 µm) obtido após 24 horas de moagem é adequado para sinterização das pastilhas, pois este proporcionou uma melhor coesão ao material e favoreceu a sinterização pelo aumento da superfície de contato entre as partículas da amostra.

4.2 Caracterização dos Compósitos

4.2.1 Caracterização Estrutural

4.2.2 Difração de Raios – X

Observando os difratogramas 4.3(a) – (h) referentes aos resultados da difração de raios-x dos compósitos antes da imersão em petróleo é perceptível e já esperada a semelhança entre cada grupo, tendo em vista que, todos são formados da mesma matéria-prima apenas com variações nos teores dos óxidos de titânio e

os incrementos de céria e lantânia adicionados o que explica as diferenças na intensidade dos picos.

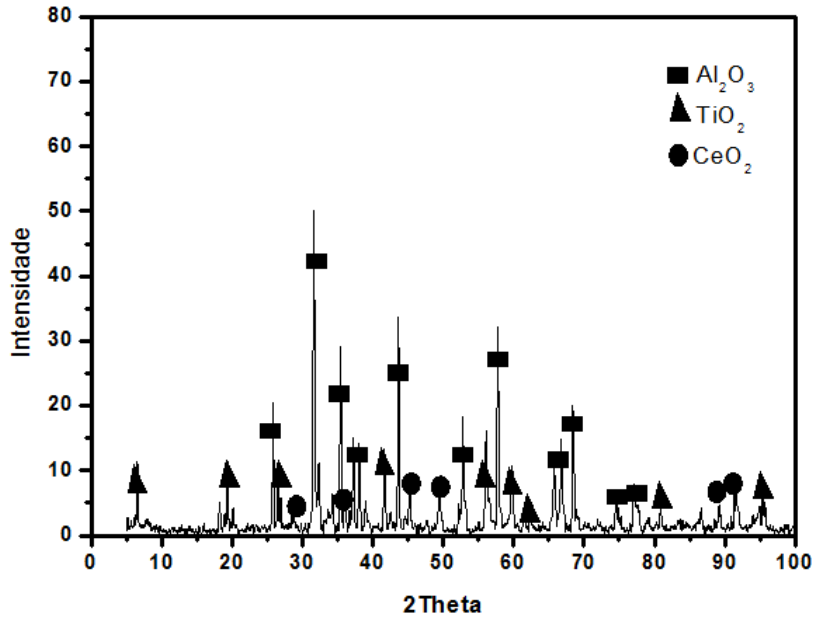


Figura 4.3(a): Difratograma do compósito com 5AlTiCe antes da imersão em petróleo

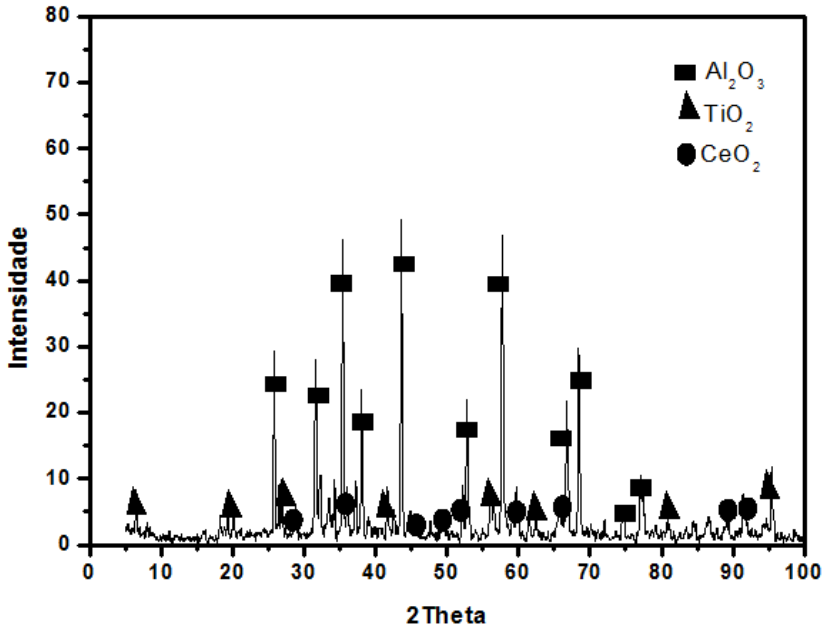


Figura 4.3(b): Difratograma do compósito com 10AlTiCe antes da imersão em petróleo

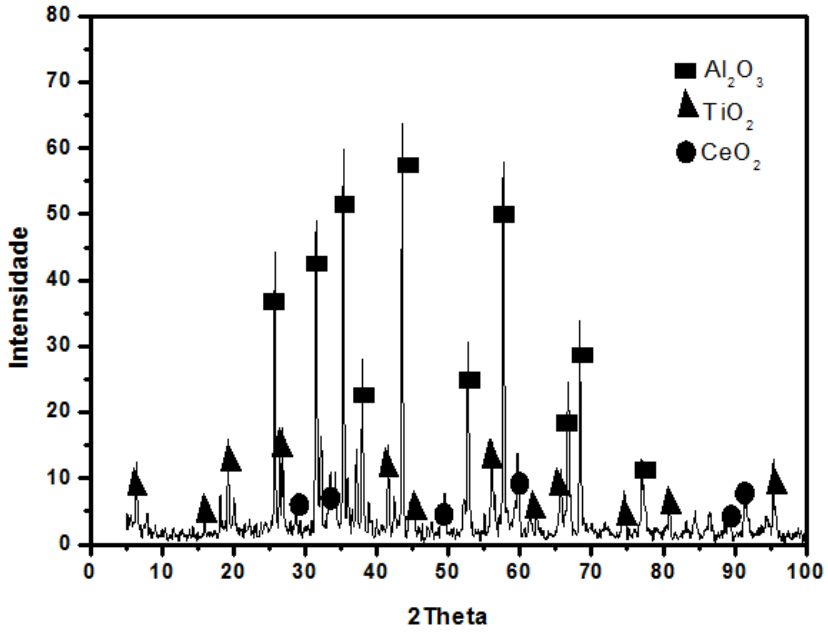


Figura 4.3(c): Difratograma do compósito com 15AlTiCe antes da imersão em petróleo

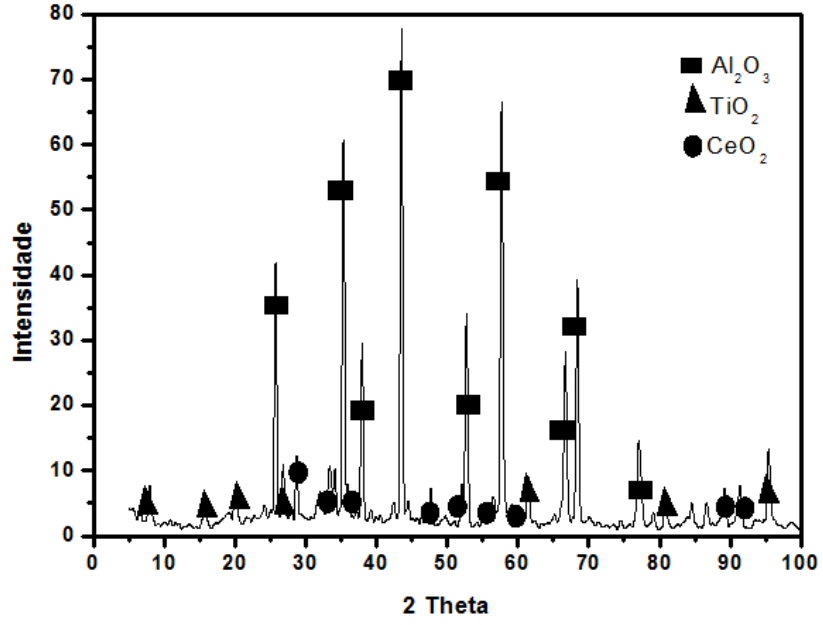


Figura 4.3(d): Difratograma do compósito com 20AlTiCe antes da imersão em petróleo

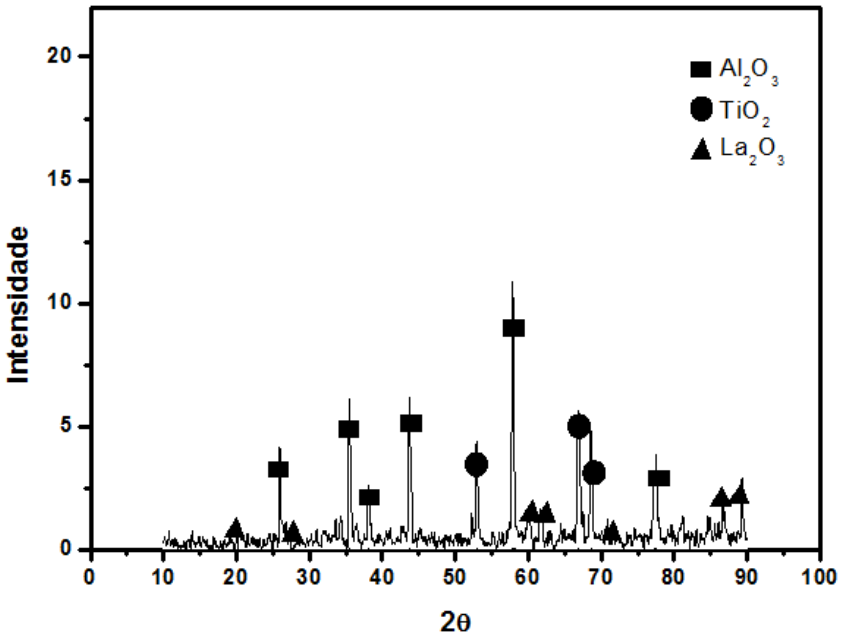


Figura 4.3(e): Difratograma do compósito com 5AlTiLa antes da imersão em petróleo

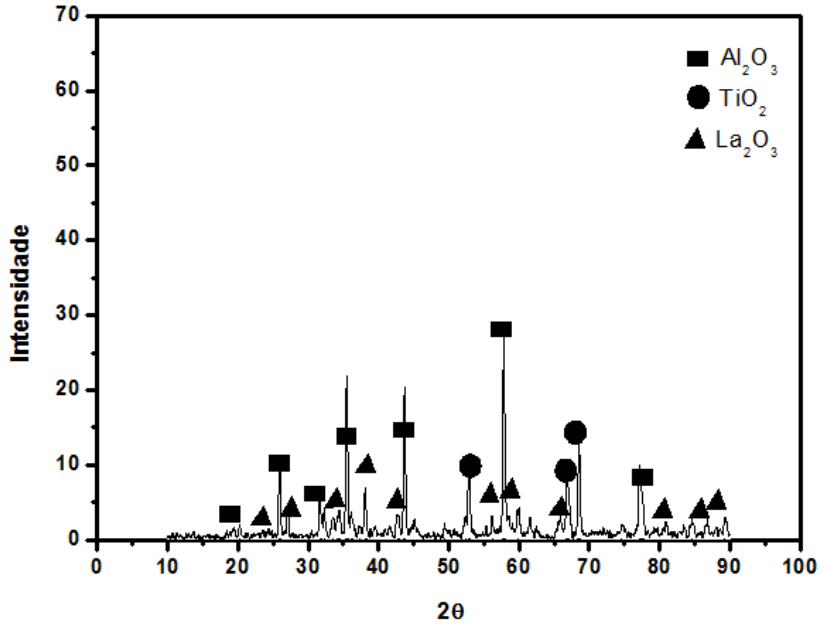


Figura 4.3(f): Difratograma do compósito com 10AlTiLa antes da imersão em petróleo

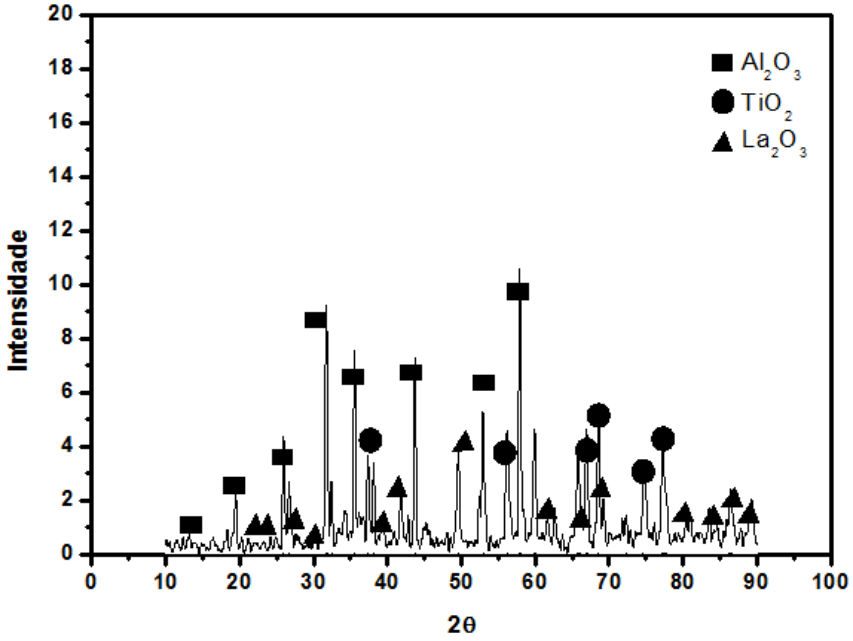


Figura 4.3(g): Difratograma do compósito com 15AlTiLa antes da imersão em petróleo

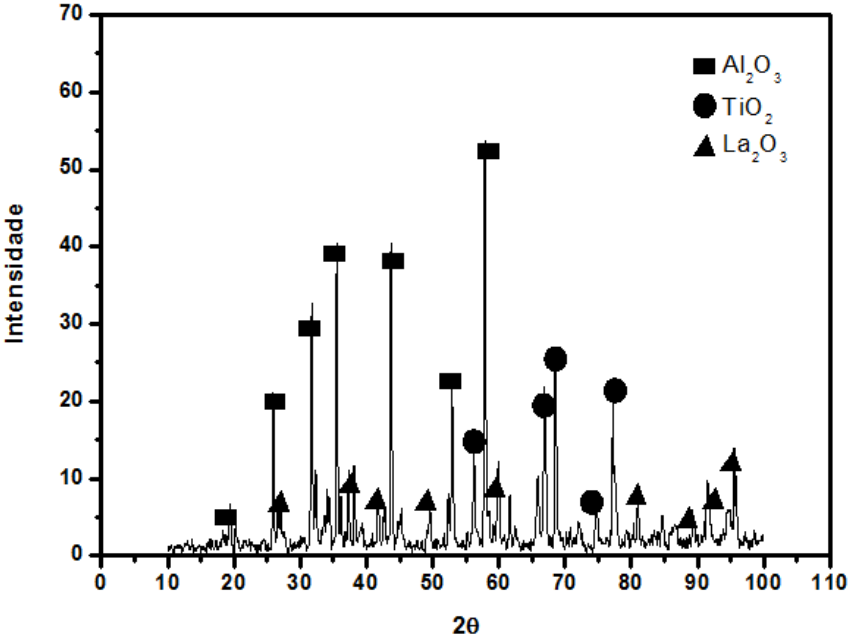


Figura 4.3(h): Difratograma do compósito com 20AlTiLa antes da imersão em petróleo

O conjunto de difratogramas apresentado na figura 4.3(a) – (h) indica que mesmo após o tratamento térmico, não houve formação de novas fases, ou seja, o compósito preservou as fases características e individuais de cada um dos pós de partida, variando apenas as intensidades dos picos, pois estes estão relacionados com os teores de cada um dos óxidos envolvidos.

4.2.3 Densidade

As densidades obtidas nas amostras com adição de 15% e 20% de óxido de titânio foram maiores, como demonstrados graficamente na figura 4.4. Tal resultado deve-se provavelmente a maior concentração de titânio presente nesses compósitos. Para as amostras com teores de óxido de titânio em 5% e 10% os resultados não apresentaram variações significativas, tendo em vista que, as densidades obtidas foram muito próximas a densidade teórica da alumina que é 3,98 g/cm^3 determinado pela norma ABNT NBR-ISO 6474 [68], nesse caso, podemos dizer que o incremento de TiO_2 nas amostras 5% e 10% não foi suficiente para amostras com adição de cério. Nas amostras com adição de lantânio a densidade apresentou melhores resultados para incrementos de 5% e 10% de titânio. Para as amostras com teores de óxido de titânio em 15% e 20% os resultados mostraram uma diminuição na densidade de sinterização.

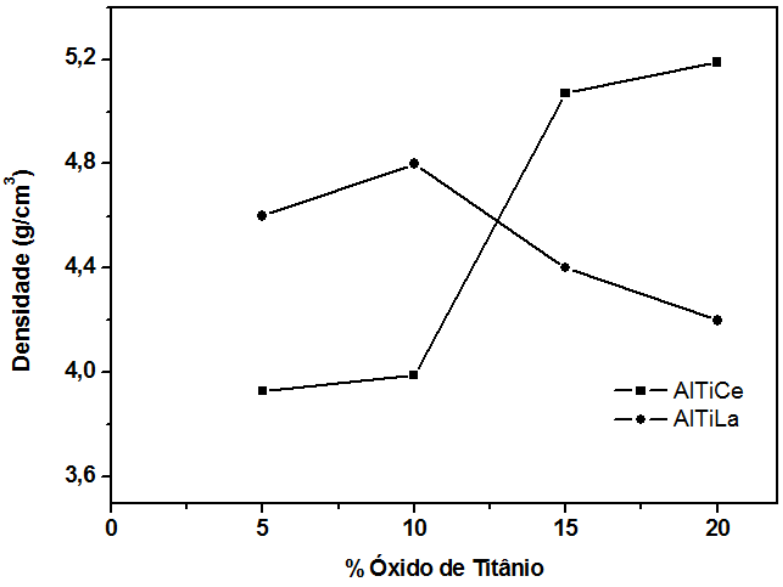
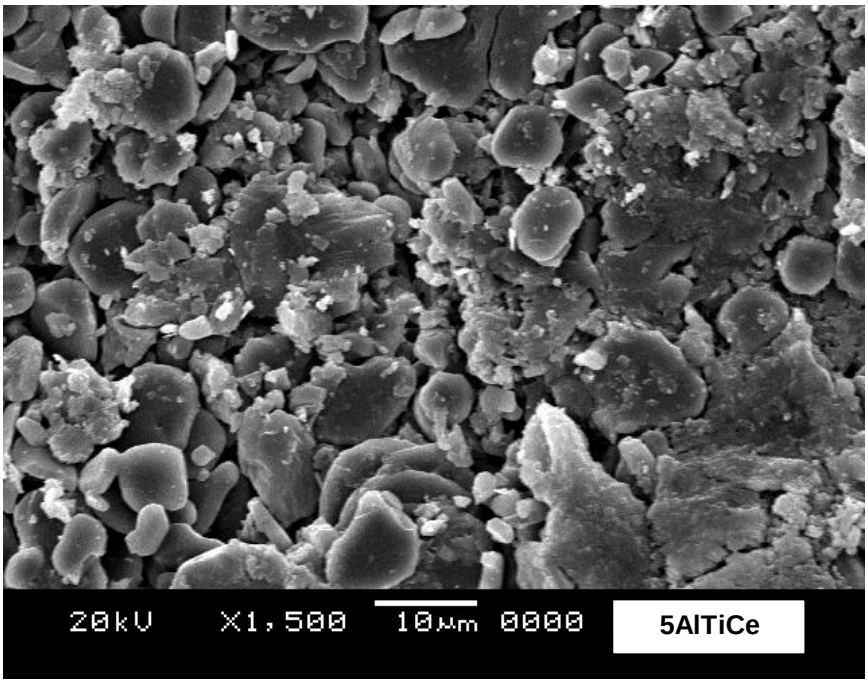


Figura 4.4: Resultados experimentais para Densidade das amostras após sinterização.

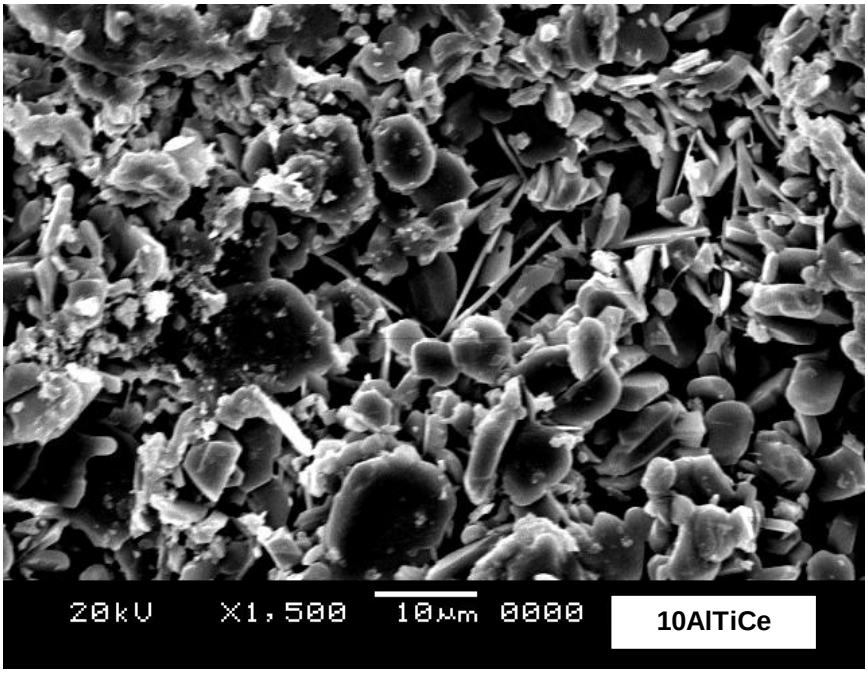
4.3 Caracterização Microestrutural dos Compósitos

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

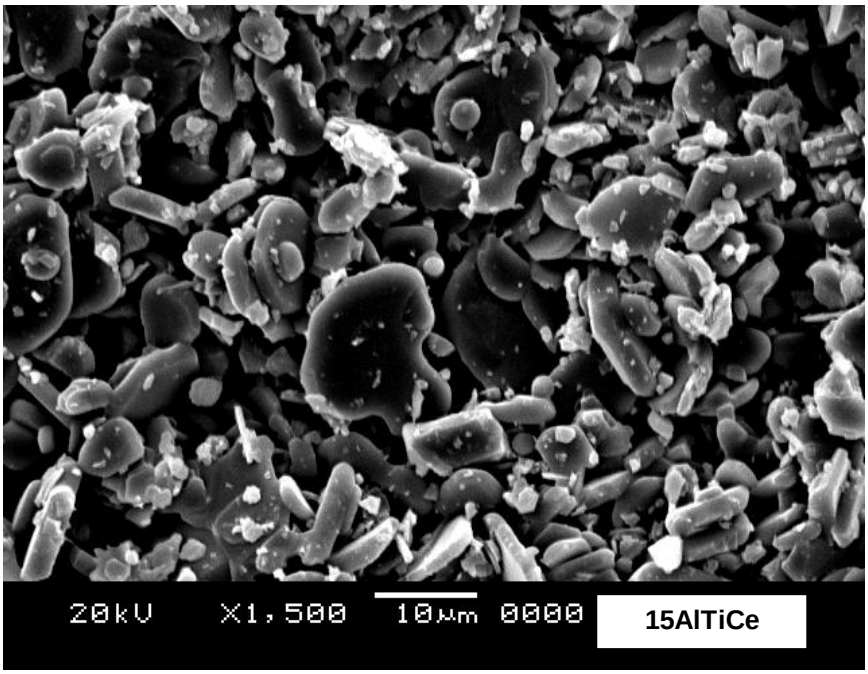
De acordo com os resultados obtidos na análise de MEV é possível observar que proporcionalmente ao aumento do teor de TiO_2 ocorre uma modificação considerável no tamanho e na distribuição dos grãos em alguns compósitos. O compósito com 5AlTiCe é de todos o que apresenta menor teor do óxido e atrelado a isso deve-se os resultados menos significativos, já o compósito com 10% de TiO_2 embora não apresente mudanças tão consideráveis na distribuição de tamanho de grão visualizadas no MEV como nas demais amostras, há contudo, presença significativa de aglomerados, devido ao acréscimo do teor de TiO_2. Em compósitos com $15TiO_2$, o MEV evidencia um maior crescimento de grão, mas em todos estes compósitos, o efeito do aditivo CeO_2, é praticamente inerte, ou seja, não apresentou efeito observável no processo de sinterização, figura 4.5 (a) – (d). Os diferentes formatos (cubóide, angular, lamelar e esferoidal) de partículas / aglomerados de dióxido de cério são fundamentalmente dependentes do método de síntese utilizado [69]. No caso do compósito com 20% de TiO_2, verifica-se uma situação muito diferente. Parece que CeO_2 neste caso, atua como um agente de refinamento do grão, através de processo de sinterização em fase sólida, o que resulta em microestruturas altamente homogêneas em distribuição e tamanho de grão.



(a)



(b)



(c)

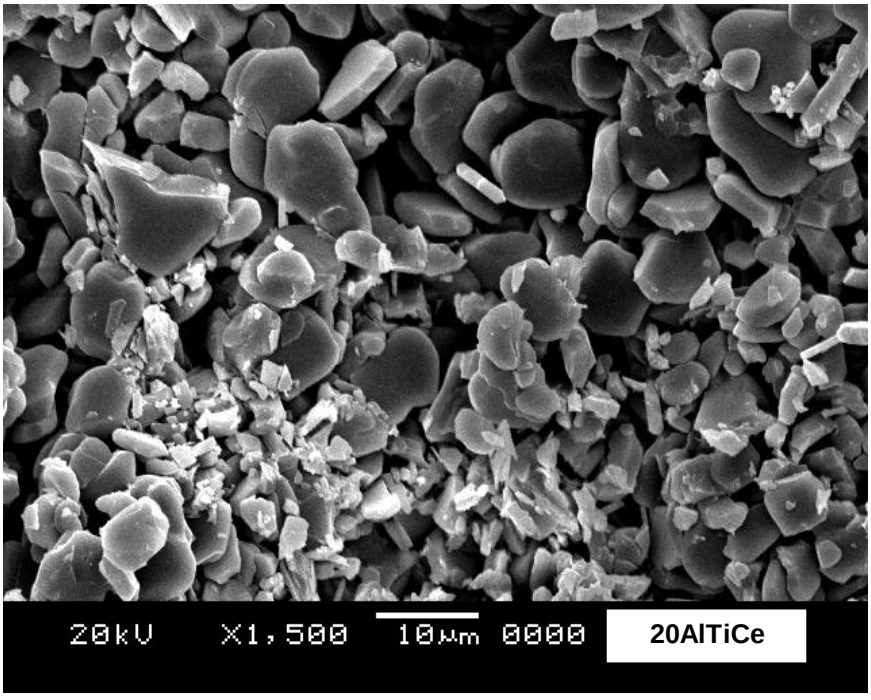
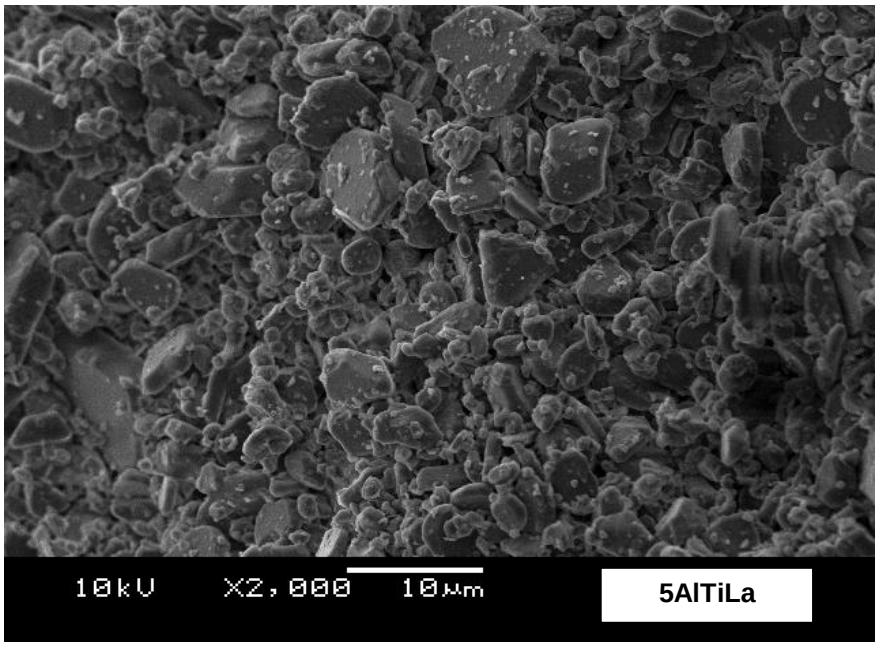


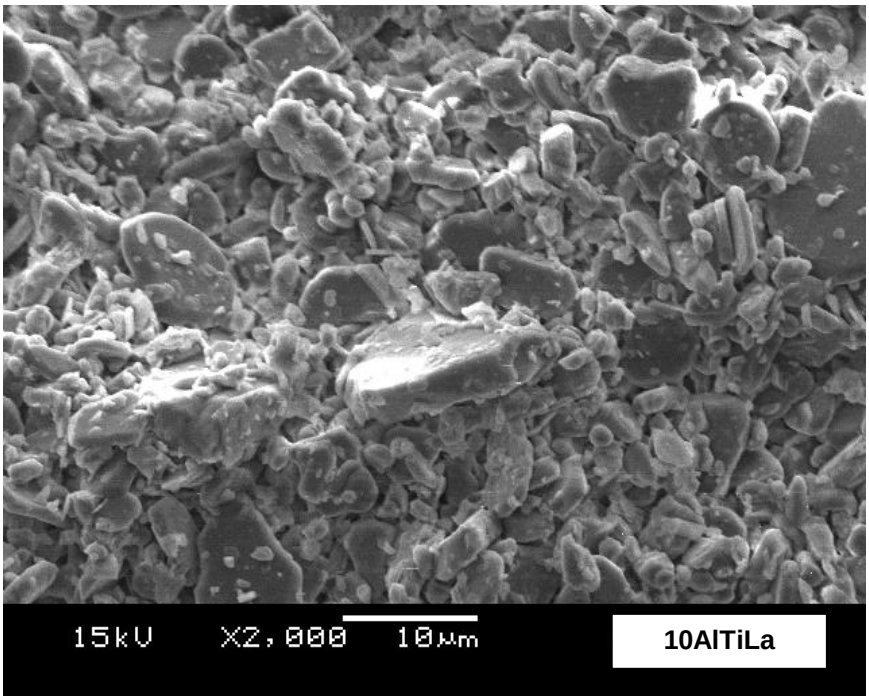
Figura 4.5 (a) - (d): Microscopia Eletrônica de Varredura dos compósitos AlTiCe

Micrografias dos compósitos cerâmicos com adição de lantânio são apresentadas na figura seguinte 4.6 (a- d). Nessas imagens observa-se que a microestrutura dos compósitos sofre modificações graduais pelo aumento do teor de TiO_2. Observa-se que, semelhantemente ao ocorrido nas amostras de 20AlTiCe,

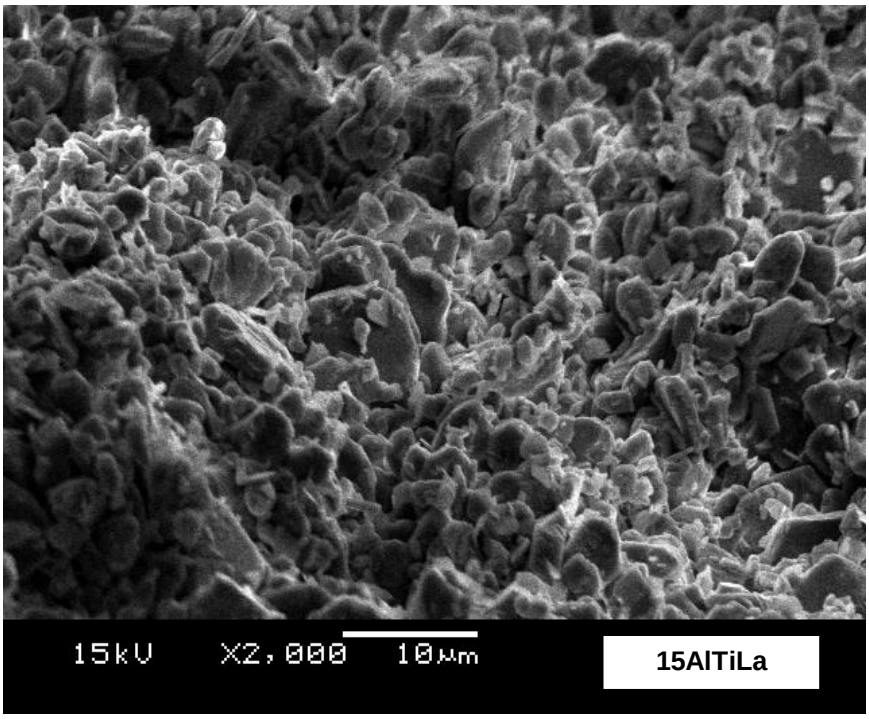
o compósito 20AlTiLa apresentou melhores resultados em termos de distribuição granulométrica e homogeneidade dos grãos.



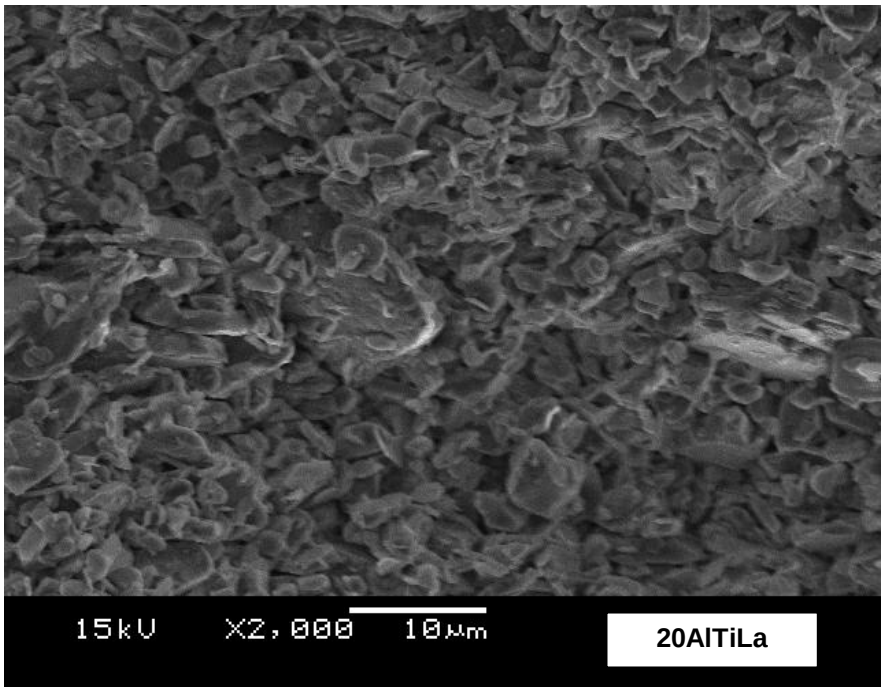
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6 (a) - (d): Resultados obtidos pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para amostras com lantânio

4.3.2 Microdureza Vickers (MHV)

Os testes de microdureza Vickers feitos antes da imersão em petróleo cru mostraram-se satisfatórios considerando que na figura 4.7(a) os valores experimentais mostram que o incremento na porcentagem de TiO_2 na amostra aumenta os valores da dureza do material conformado e sinterizado, dificultado a penetração do indentador Vickers.

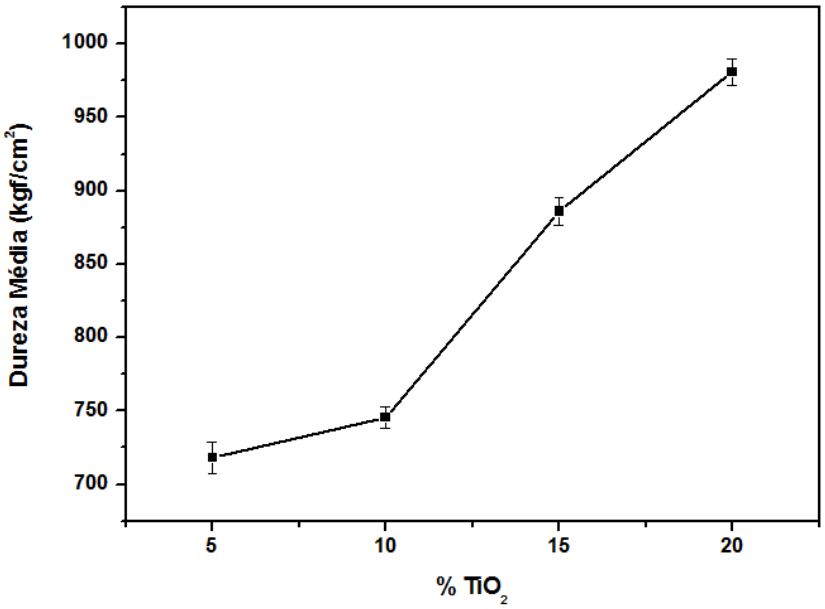


Figura 4.7(a): Resultado da Microdureza Vickers para compósitos AlTiCe antes da Imersão em Petróleo

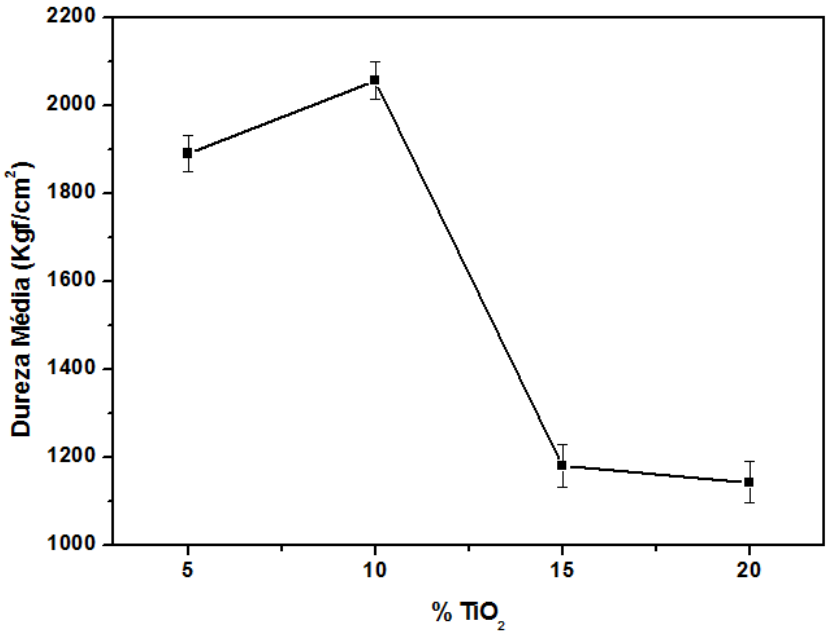


Figura 4.7(b): Resultado da microdureza Vickres para compósitos AlTiLa antes da Imersão em Petróleo

Na figura 4.7(b) verifica-se o resultado da microdureza vickers para amostra AlTiLa. De acordo com o gráfico, o compósito 10AlTiLa apresentou melhor resultado e o incremento de Titânio nesse caso não favoreceu a dureza do material, havendo portanto, um decréscimo nos valores obtidos.

4.4 Estudo da Estabilidade dos Compósitos no Ambiente de Petróleo Cru

Para testes de estabilidade química foram utilizados apenas as amostras que obtiveram melhores resultados no conjunto de análises apresentadas anteriormente, logo, foram utilizadas as amostras 15AlTiCe, 20AlTiCe, 5AlTiLa e 10AlTiLa.

4.4.1 Caracterização Estrutural

Essa análise apresenta resultados importantes, pois através dos difratogramas expostos nas figuras 4.8(a) – (h) verifica-se que mesmo após o contato direto com o petróleo sergipano cru de mar e de terra não ocorreram

mudanças na estrutura dos compósitos, ou seja, não houve alterações em relação às estruturas antes do contato com o petróleo e determinadas inicialmente pela mesma técnica.

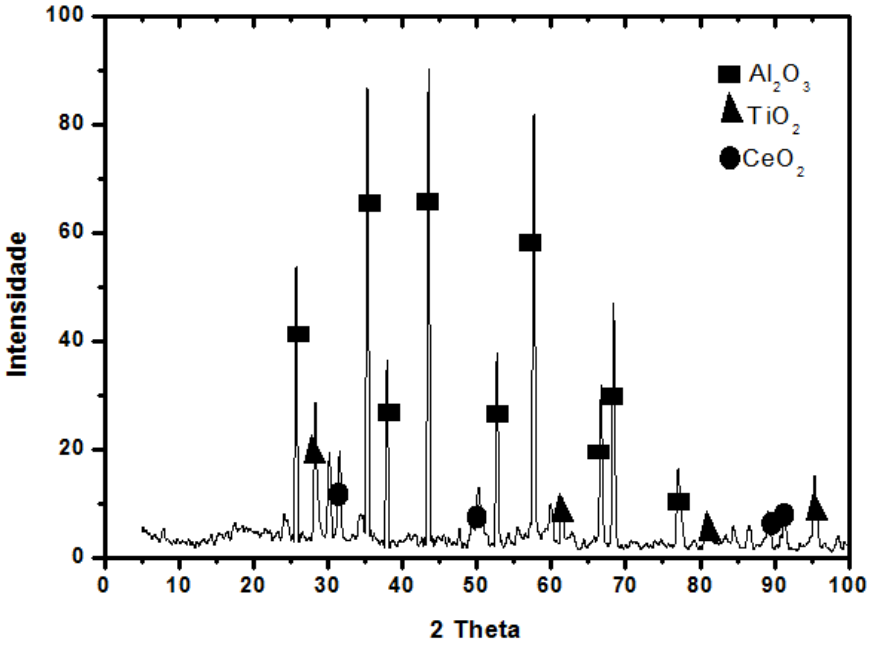


Figura 4.8(a): Difratograma do compósito 15AlTiCe após a imersão em petróleo cru de mar por 60 dias

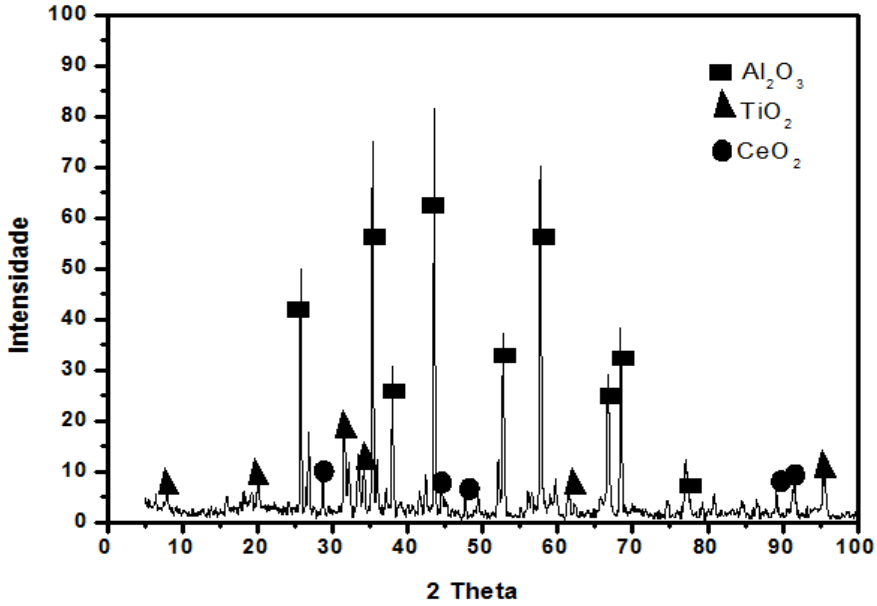


Figura 4.8(b): Difratograma do compósito 15AlTiCe após a imersão em petróleo cru de terra por 60 dias

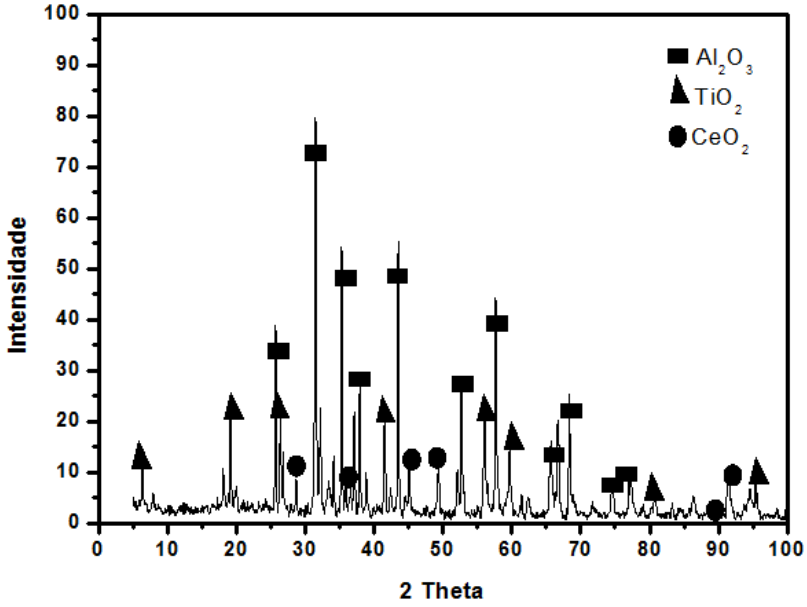


Figura 4.8(c): Difratograma do compósito com teor de 20AlTiCe após a imersão em petróleo cru de Terra 60 dias

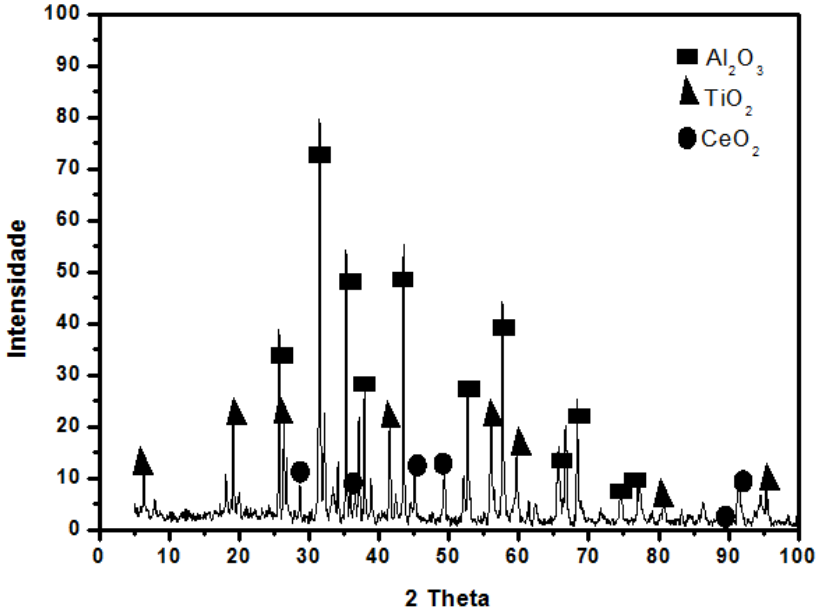


Figura 4.8(d): Difratograma do compósito com teor de 20AlTiCe após a imersão em petróleo cru de Mar por 60 dias

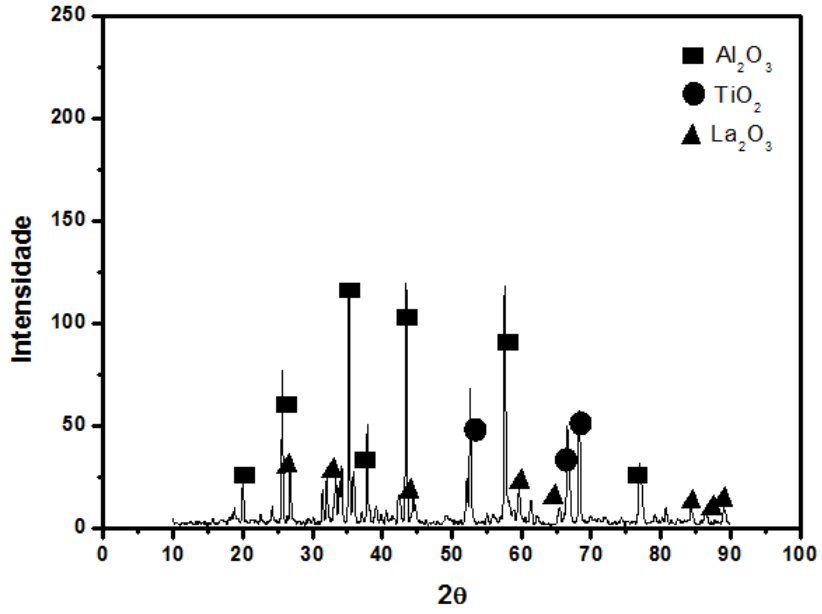


Figura 4.8(e): Difratograma do compósito com teor de 5AlTiLa após a imersão em petróleo cru de Mar por 60 dias

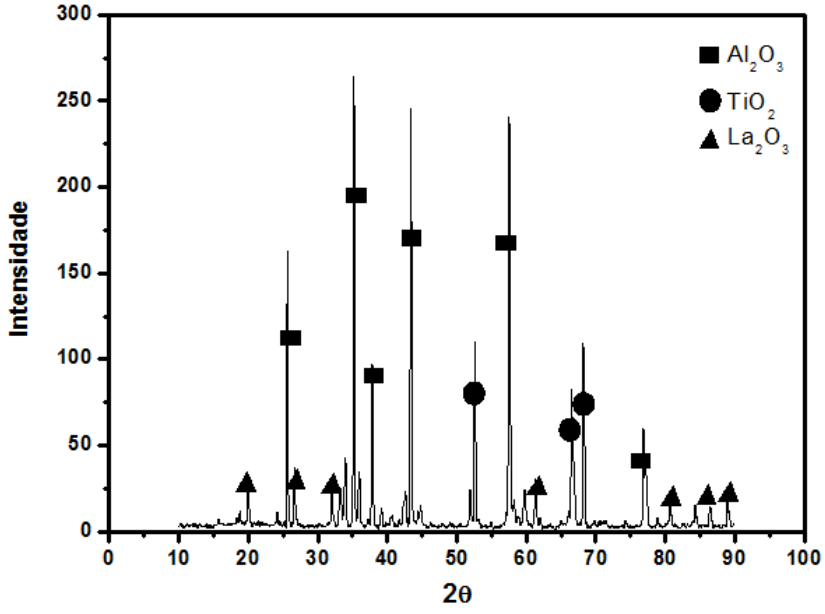


Figura 4.8(f): Difratograma do compósito com teor de 5AlTiLa após a imersão em petróleo cru de Terra por 60 dias

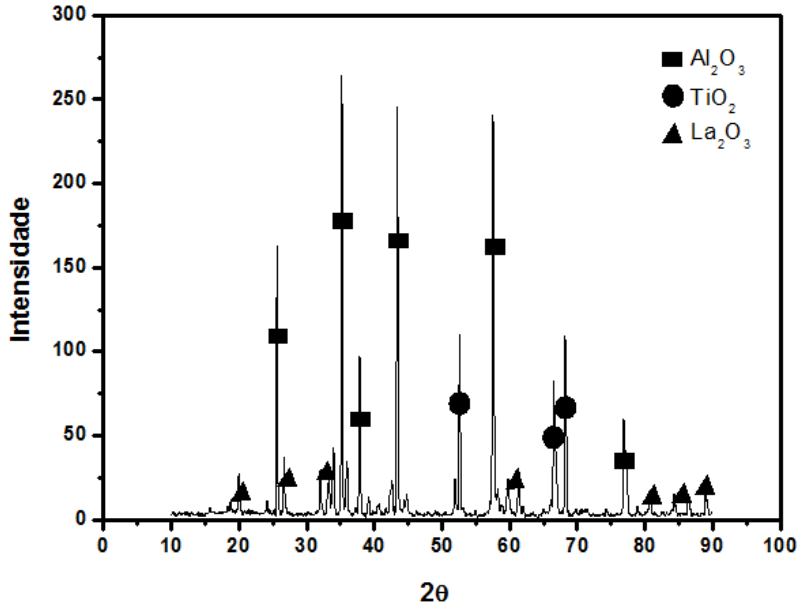


Figura 4.8(g): Difratograma do compósito com teor de 10AlTiLa após a imersão em petróleo cru de Mar por 60 dias

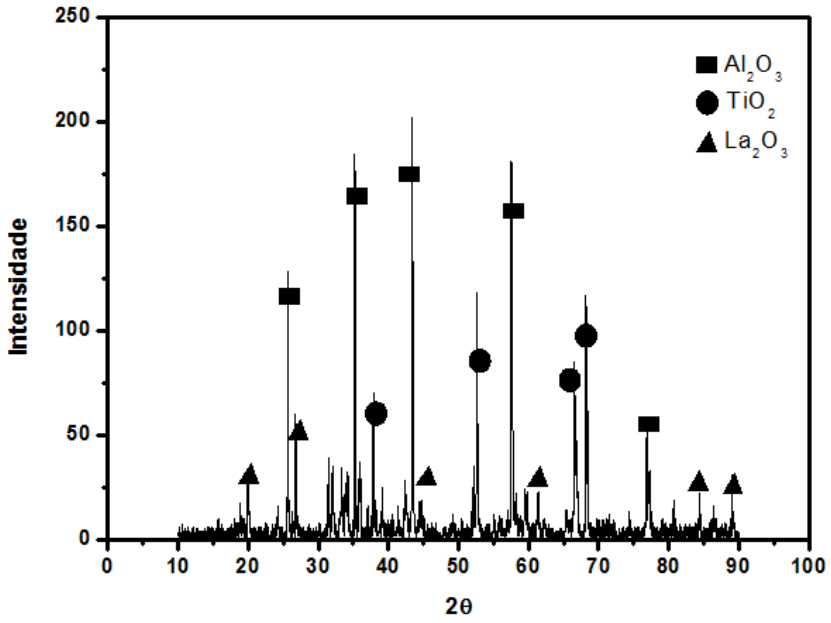


Figura 4.8(h): Difratograma do compósito com teor de 10AlTiLa após a imersão em petróleo cru de Terra por 60 dias.

4.5 Caracterização Microestrutural

4.5.1 Microscopia Óptica Antes e Depois da Imersão em Petróleo Cru

Observando as imagens obtidas pela microscopia óptica e expostas na figura 4.9 e 4.10, verifica-se que não houve alteração significativa na superfície dos compósitos em contato direto com petróleo, ou seja, não foram observadas fissuras, ou quaisquer evidências de ataque químico por parte do petróleo, o que indica uma boa estabilidade química para o período adotado 30 e 60 dias.

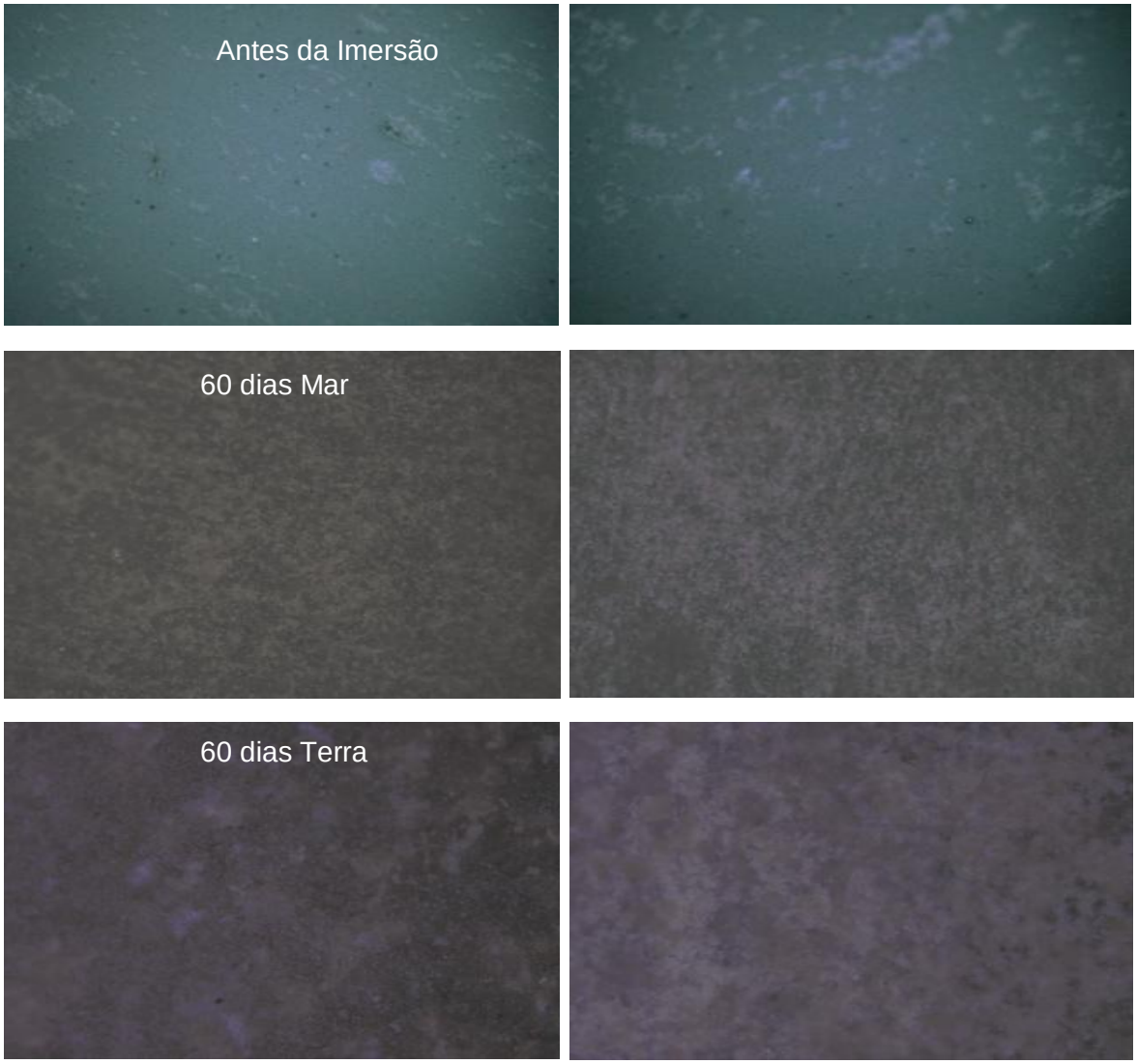


Figura 4.9: Microscopia óptica (x100) antes e depois da imersão em petróleo sergipano de mar e de terra, (a) 15AlTiCe, (b) 20AlTiCe

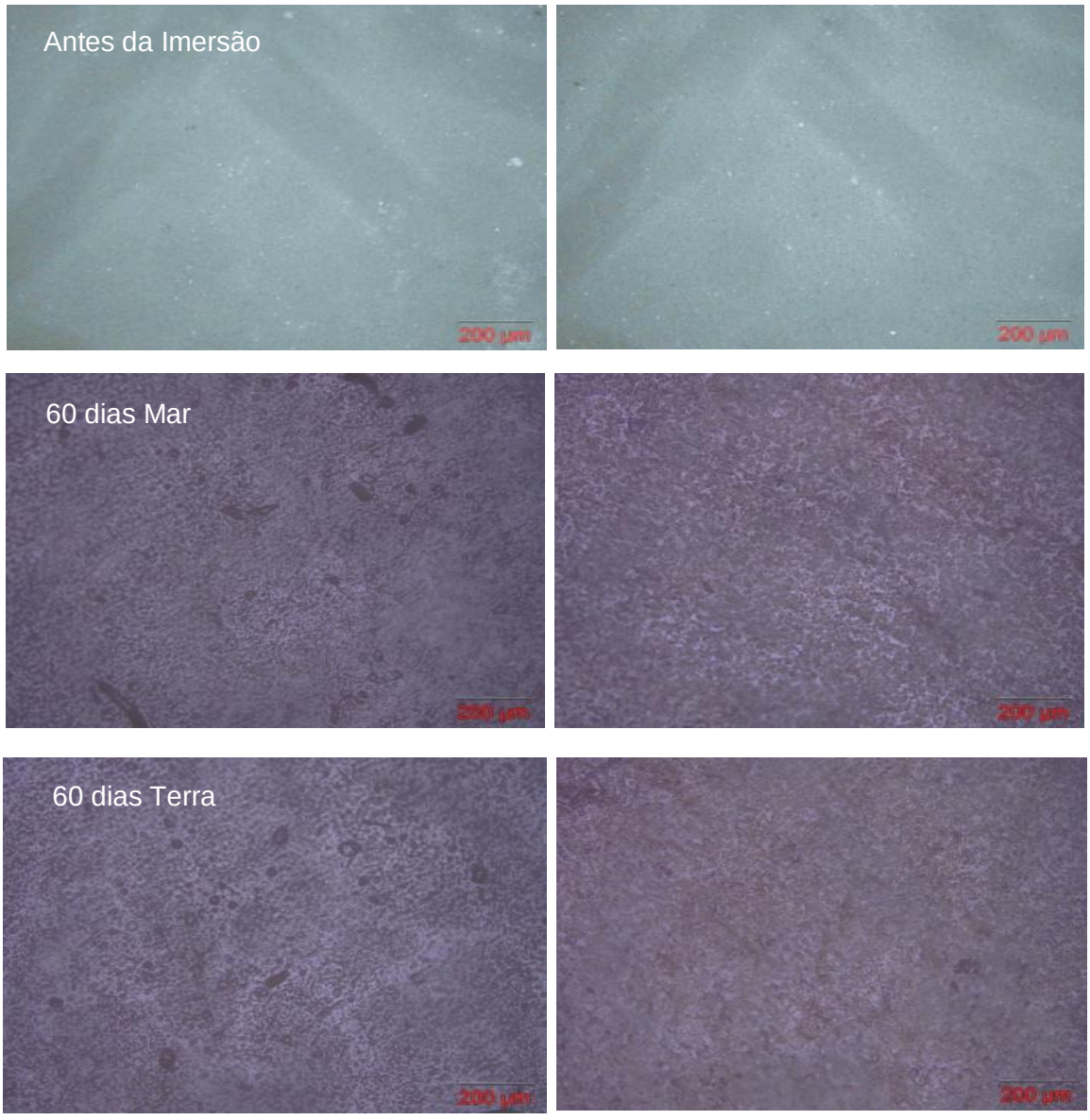


Figura 4.10: Microscopia óptica (x100) antes e depois da imersão em petróleo sergipano de mar e de terra, (c) 5AlTiLa, (d) 10AlTiLa.

4.5.2 Dureza Vickers após da imersão em petróleo cru

Após a imersão em petróleo cru, observou-se que apesar deste ambiente ser altamente agressivo, não houve mudanças apreciáveis nos valores da Dureza Vickers, de onde se pode verificar que o compósito estudado não sofreu alteração em sua estrutura por ocasião de seu contato direto com o petróleo cru, fato que

vem corroborar com os resultados apresentados nas análises discutidas anteriormente.

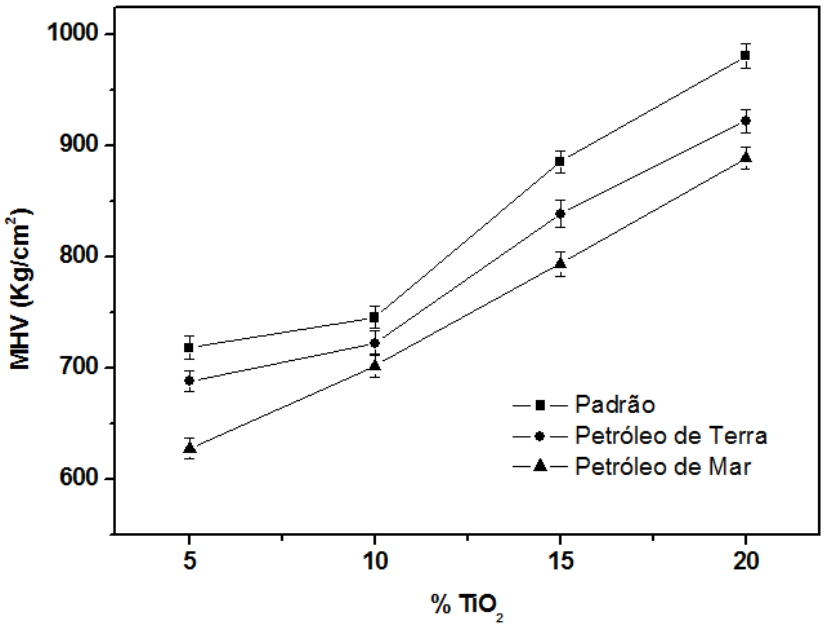


Figura 4.11: Resultado do ensaio de Microdureza Vickers para amostra AlTiCe após a imersão em petréoleo cru

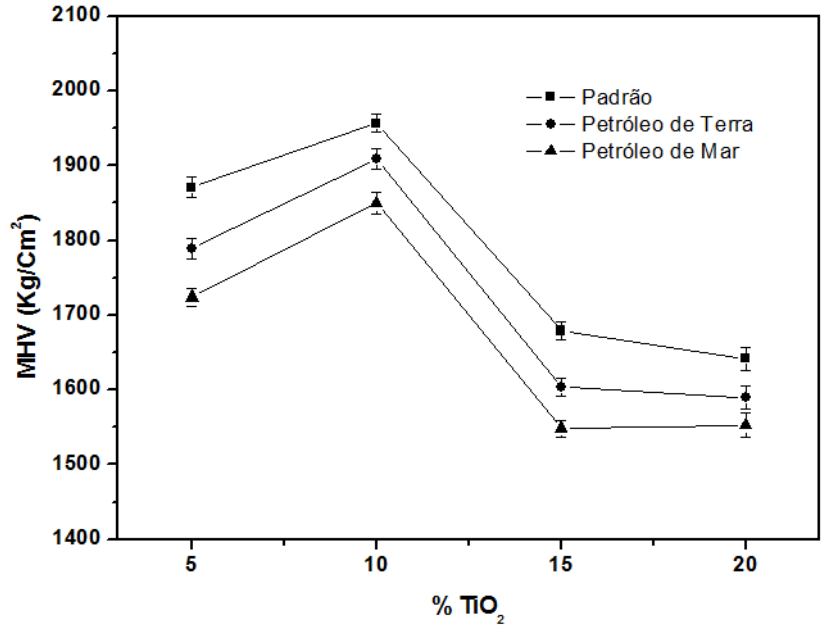


Figura 4.12: Resultado do ensaio de Dureza Vickers para amostra AlTiLa após a imersão em petróleo cru

4.6 Ensaios na chapa do tanque de petróleo

A figura 4.13 mostra a chapa de aço coberta com o compósito sinterizado e triturado conforme descrito no capítulo de materiais e métodos antes do tratamento térmico.

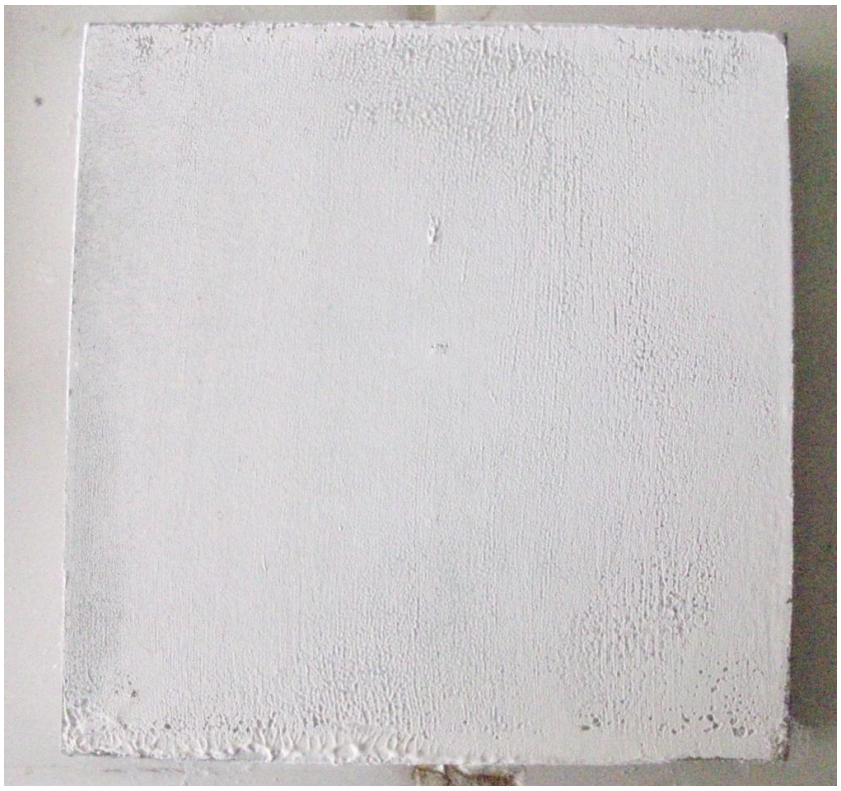


Figura 4.13: Chapa de aço coberta por “screen printing” antes do tratamento térmico a 600º C

Após o “screen printing”, a peça coberta foi seca a temperatura ambiente (evaporação do solvente), e posteriormente tratado à 600 ºC por 1 hora (taxa de aquecimento e resfriamento 5 ºC/min). Em seguida a chapa foi analisada por microscopia óptica.

4.6.1 Microscopia óptica da chapa coberta por “screen printing” antes do tratamento térmico a 600º C

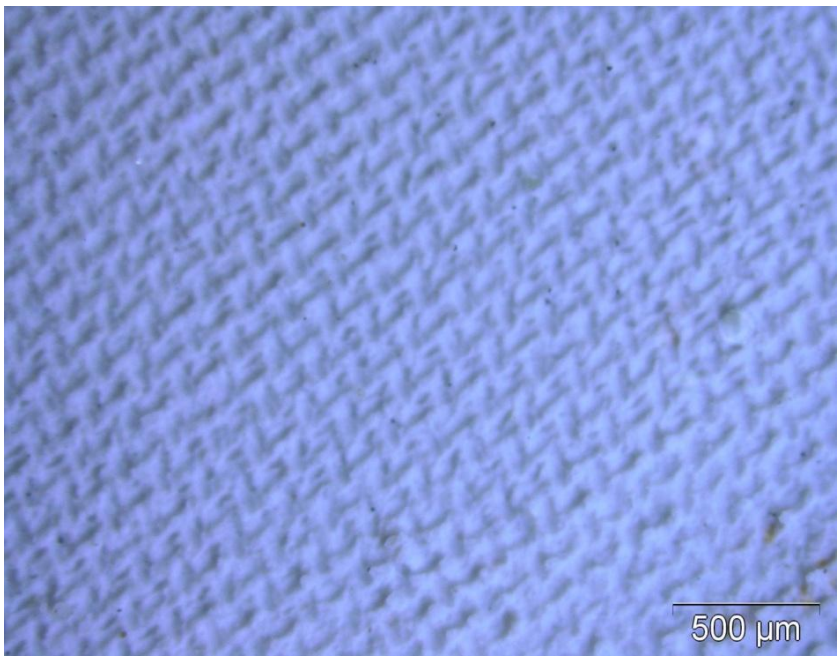


Figura 4.14(a): Microscopia Óptica (x50) Chapa de aço coberto por screen printing, (campo 1)

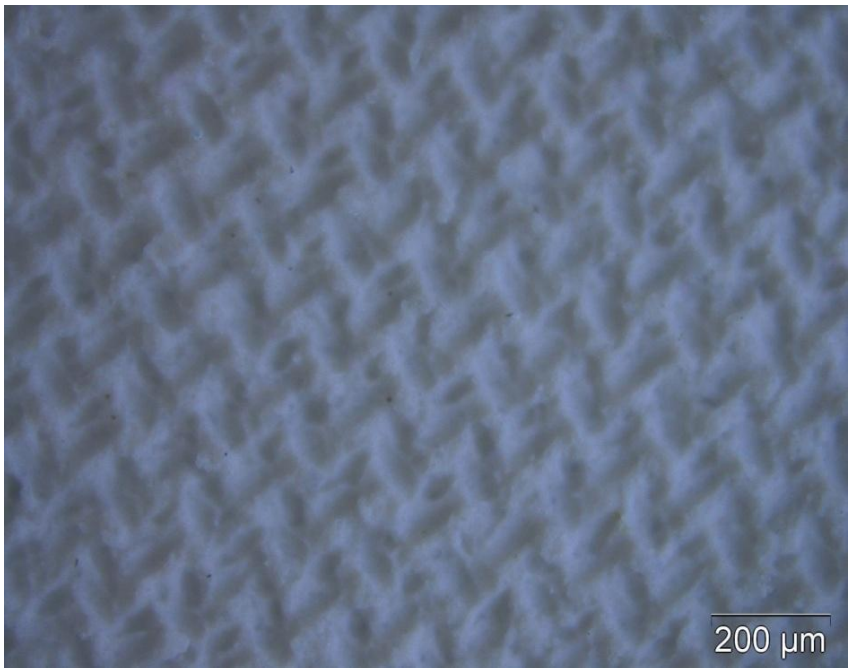


Figura 4.14(b): Microscopia Óptica (x100) da Chapa de aço coberto por screen printing, (campo 2)

As figuras 4.14(a) e (b) campos 1 e 2 respectivamente, mostram a superfície da chapa coberta pelo compósito, onde se pode observar que não há falhas na cobertura.

4.6.2 Microscopia óptica da chapa coberta por “screen printing” após tratamento térmico a 600º C

Observando as figuras 4.15(a) e (b) campos 1 e 2 respectivamente, feitas por microscopia óptica, verifica-se que após o tratamento térmico não surgiram fissuras na superfície que conservou sua homogeneidade de cobertura. Essas figuras expõem os resultados das imagens feitas na superfície da chapa após o tratamento térmico.

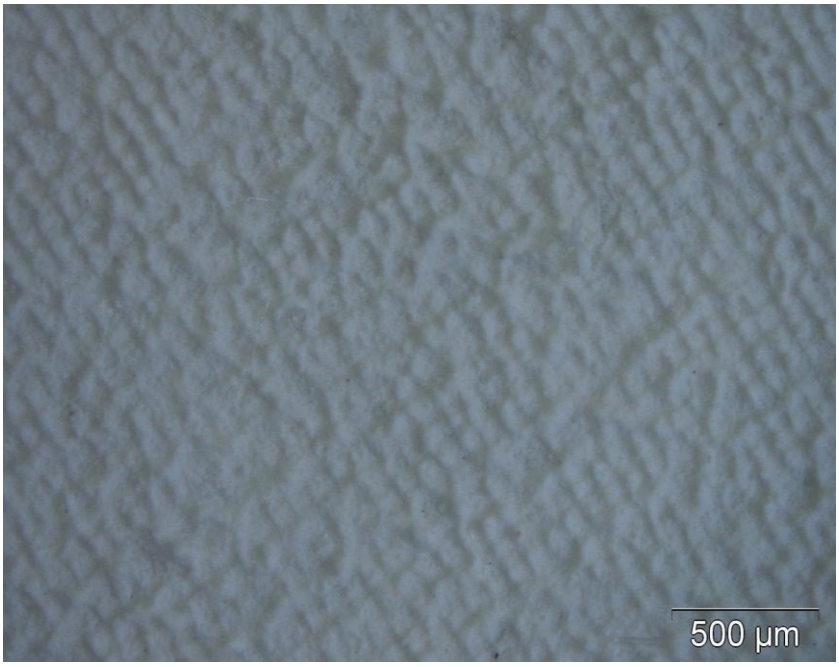


Figura 4.15(a): Microscopia Óptica (x50) da Chapa de aço coberto por screen printing, (campo 1)

Figura 4.15(b): Microscopia Óptica (x100) da Chapa de aço coberto por screen printing, (campo 2)

Contudo, os resultados obtidos com o tratamento térmico da chapa revestida por “silk- screen” não foram satisfatórios em termos de adesão, considerando que o compósito apresentou pouca aderência à superfície da chapa. Por isso, faz-se necessário um estudo para determinar o método mais adequado como, por exemplo, a técnica de revestimentos depositados por aspersão térmico hipersônico *(High velocity Oxygen Fuel, HVOF, Thermal Spray Coating* para fixação do compósito na superfície da chapa.

5. CONCLUSÕES

- Observou-se que os parâmetros de moagem e queima adotados para todas as amostras satisfazem as exigências impostas pelos componentes no que tange uma boa densificação, tamanho médio de grão e resistência mecânica;

- De acordo com os resultados obtidos através das análises de DRX, ATP, MEV, Dureza Vickers e Densidade pode-se concluir que com adições de óxido de titânio na ordem de 15% e 20% e 1% de óxido de cério na alumina obtêm-se melhores resultados na microestrutura e propriedades mecânicas desses compósitos;

- De acordo com os resultados observados através das análises de DRX, ATP, MEV, Dureza Vickers e Densidade pode-se concluir que com adições de óxido de titânio na ordem de 5% e 10% e 1% de óxido de lantânio na alumina obtêm-se melhores resultados na microestrutura e propriedades mecânicas desses compósitos;

- Tais resultados apontam esses compósitos como adequados para utilização como revestimento cerâmico de peças metálicas para indústria petrolífera;

- Para os compósitos com teores de 5% e 10% de titânia com adição de céria, os resultados foram bons, porém não tão apreciáveis como nas demais proporções utilizadas. O mesmo aplica-se as amostras com teores superiores a 10% de óxido de titânio com adição de lantânia que apresentaram decréscimo nos resultados de dureza Vickers;

- Estudos da estabilidade química e física desses compósitos em petróleo cru oriundo de poços de petróleo de mar e de terra indicam que estes materiais são inertes em ambiente de petróleo cru;

- As condições de estabilidade química em ambiente de petróleo cru para chapa revestida não puderam ser investigadas, visto que, a adesão do compósito a chapa não foi eficaz conforme o esperado, necessitando assim, mais testes de adesão para escolha do melhor método de fixação à superfície da chapa;

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Fabricação e caracterização de revestimento em matrizes metálicas por técnica de revestimentos depositados por aspersão térmico hipersônico *(High Velocity Oxygen Fuel, HVOF, Thermal Spray Coating),* para tanques e tubulações em escala laboratorial, usando a cerâmica por meio de dupla extrusão cerâmica;

Estudo da adesão, fixação do compósito à chapa metálica;

Ensaios mecânicos com as peças revestidas em cerâmicas;

Verificar a eficiência da moagem em intervalos de tempo regulares;

Observar a superfície da chapa através de análise de microscopia de força atômica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MERIC C.; ATIK E.; ENGEZ T. Experimental Microhardness for AA 1030, Cu, CuSn7, CuZn30 and 6114 Alloys and a Correlation with the Hall-Petch Relation. **Material Research Bulletin**,v. 34, n^{o} 12/13, p. 2043- 2052, 1999.

[2] HOLLECK. H. **Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers,** Surf. Coat. Tech. 43-4, 1990, p. 245-258.

[3] A.G. Evans, **Perspective on the development of high toughness ceramics,** J. Am. Ceram. Soc. 73 (2), 1990, p. 187–192.

[4] P.F. Becher, **Microstructural design of toughened ceramics**, J. Am. Ceram. Soc. 74 (2), 1991, p. 255–264.

[5] Y. Fu, Y.W. Gu, H. Du, **SiC whisker toughened Al_2O_3–(Ti W)C matrix composites,** Scripta Mater. 44 (1), 2001, p. 111–116.

[6] C.T. Fu, J. M. Wu, A. K. Li, **Microstructure and mechanical, properties of Cr3C2 particulate reinforced Al_2O_3 matrix composites**, J. Mater. Sci. 29 (12), 1994, p. 2671–2677.

[7] CHONGHAI Xu, CHUANZHEN Huang , XING Ai , **Toughening and strengthening of advanced ceramics with rare earth additives,** Ceramics International 32 (2006) p. 423–429.

[8] A.G. Evans; **Fracture in Ceramic Materials, Toughenung Mechanisms, Machining Damage Shock;** Noyes Publications New Jersey, 1984.

[9] NICÁCIO, Jancler Adriano P. **Técnicas de inspeção em tanques de armazenamento.** *In***:** Seminário Nacional de Sistemas industriais e automação, 4, 2009, Belo Horizonte, Minas Gerais, CEFET-MG.

[10] CALLISTER, William D. Jr., John Wiley & Sons. Estruturas e Propriedades de Cerâmicas *In:*____. **Materials Science and Engineering An Introduction**. 7º Edição. LTC. 2008, p.197.

[11] SMITH, Willian. F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**, 3º Edição. McGraw-Hill Interame, 1998, 896 p.

[12] VLACK, L. H. VAN, **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**, Campus, São Paulo, 1984, 568 p.

[13] NIESZ, D. E. Processamento de Pós. ***Cerâmica***. v. 29, nº166, 1983, p. 297-304.

[14] TUAN, W.H., CHEN, R.Z., WANG, T.C., CHENG, C.H., KUO, P.S. Mechanical Properties of Al_2O_3-ZrO_2 Composites. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 22, p. 2827-2833, 2002.

[15] ASSIS, J. M. K. de; **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais,** São Paulo, 2008. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos – SP.

[16] MELO, F. C. L. **Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina**. 1989. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos.

[17] TONELLO, Karolina Pereira dos Santos. **Compósitos à base de Al_2O_3, 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.

[18] SANTOS, P. S. **Tecnologia das Argilas**. Vol.2, São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

[19] FLOCK, W. M. Bayer: Processed Aluminas *In*: ONODA JR., G.Y.; HENCH, L. L. **Ceramic processing before firing**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1978. p. 85-100.

[20] DOERRE, E.; HUEBNER, H.; **Alumina. Processing, properties and applications,** 329 p., 1984.

[21] KINGERY, W.D., CHIANG, Y.M., BIRNIE III, D., **Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering.** Ed. John Wiley & Sons, 1st edition. New York, 1997.

[22] SALLES, Mário César Fernandez, **Fabricação de Compósitos com matriz de alumina reforçada com whiskers de mulita.** Ouro Preto – Minas Gerais, 2008. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Estadual de Minas Gerais. 78 p.

[23] CHAWLA, K.K. Ceramic matrix materials. In:_____. Ceramic matrix composites. London: Chapman & Hall, 1993. p. 32-33.

[24] ZUO, R.; RÖDEL, J.; Temperature dependence of constitutive behavior for solid-state sintering of alumina, ***Acta Mater.***, v. 52, p. 3059-3067, 2004.

[25] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics.** 2nd. New York. John Wiley and Sons, 1976. 1032 p.

[26] GRIFFITH, A. A. **The phenomena of rupture and flow in solids**. ASM Transactions Quarterly, v. 61, n. 4, p. 871, 1968.

[27] BARROS, Angélica Denardi, **Caracterização de filmes finos de óxido de titânio obtidos através de RTP para aplicação em ISFETs.** Campinas - SP, 2008, 114 p. Dissertação, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

[28] HEWER, Thiago Lewis Reis. **Síntese e modificação superficial do TiO_2 visando aumentar a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos.** São Paulo, 2006. 124 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo.

[29] SANTOS, F. P., C.C. Celestino, MELO, F. C. L. Utilização de Cerâmicas de TiO_2 na Esterilização de Água. **Revista de Educação Técnica Aplicada a Aeronautica**. 78, vol. 1, nº 2, p. 75-84, out. 2009.

[30] TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Synthesis of ultrafine ceria powders by mechanochemical processing. **Journal American Ceramic Society**, v.84, p. 1453, 2001.

[31] BRITO, Paula Cristiane Andrade. **Propriedades Estruturais e Magnéticas do sistema CeO_2: M (M = Co, Ni, Fe)**. Sergipe, 2010. 89p. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Sergipe.

[32] SOUZA, Josemar de. **Filmes Finos de Óxidos de Cério Depositados pela Deposição de Spray de Pirólise.** Rio de Janeiro, 2005. 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense.

[33] SILVA, Mauro Francisco Pinheiro. **Óxidos de lantanídeos a partir da calcinação de citratos: síntese, morfologia e teste catalítico.** São Paulo, 2011. 211 p. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

[34] http://en.wikipedia.org/wiki/Lantaniun%28IV%29_oxide (acesso em 2/07/2012).

[35] Cao, J; Ji, H; Liu, J; Zheng, M; Chang, X; Ma, X; Zhang, A; Xu, Q .2005. Controllable syntheses of hexagonal and lamellar mesostructured lanthanum oxide. **Materials Letters 59**: p. 408.

[36] YEOMANS, J. A. Ductile particle ceramic matrix composites - Scientific curiosities or engineering materials? **Journal Europen Ceramic. Society**, v. 28, n.7, p.1543-1550, 2008.

[37] NIIHARA, K. New Design of Structural Ceramic-Ceramics Nanocomposites, **Journal Ceramic Society Japan**, v. 99, p. 974-976, 1991. *In*: TONELLO, K. P. S. **Compósitos à base de Al_2O_3 com adições de NbC e de MgO**. São Paulo, 2009. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada a Universidade de São Paulo.

[38] THUMMLER, F; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metalurgy**. The Institute of Materials. London, 1993, 332 p.

[39] GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2nd. ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994. 472 p.

[40] GUIMARÃES, Francisco Antônio Teixeira. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de Al_2O_3-ZrO_2 Usando Moagem de Alta Energia.** ITATIBA – SP, 2006. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade São Francisco.

[41] SEEBER, Allan. **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal**. Florianópolis, 2008. 116 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina.

[42] GERMANN, R. M. **Sintering Theory and Practice.** p. 12-20, 1996.

[43] SONI, K.K.; THOMPSON, A. M.; HARMER, M. P.; WILLIAMS, D. B.; CHABALA, J. M.; LEVI-SETTI, R.; Solute segregation to grain boundaries in MgO-doped alumina, ***Appl. Phys. Lett.*** v. 66, n.21, p. 2795-2797, 1995.

[44] CHO, S. J.; LEE, Y.-C.; LEE, H.-L.; SIM, S.-M.; YANAGISAWA, M.; Chemical inhomogeneity in commercial alumina powders and its effect on

abnormal grain growth during sintering, ***J. Eur. Ceram. Soc.***, v. 23, p.2281-2288, 2003.

[45] JUNG, J.; BAIK, S.; “Abnormal Grain Growth of Alumina: CaO Effect” ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 86, n.4, p.644-649, 2003.

[46] LOUET, N.; REVERON, H.; FANTOZZI, G. Sintering behaviour and microstructural evolution of ultrapure α-alumina containing low amounts of SiO_2, ***J. Eur. Ceram. Soc.***, v. 28, p.205-215, 2008.

[47] BAE, L-J.; BAIK, S.; Determination of critical concentrations of silica and/or calcia for abnormal grain growth in alumina, ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 76, n.4, p. 1065-1067, 1993.

[48] MORAES, Maria Cecília Corrêa de Sá e Benevides, **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias,** Rio de Janeiro, 2004, 258 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia – IME.

[49] CH’NG, H.N.; JINGZHE, P.; “Sintering of particles of different sizes”; ***Acta Mater.***, v.55, p.813-824, 2007.

[50] LANCE, D., VALDIVIESO, F., GOEURIOT, P. Correlation between Densification Rate and Microstructural Evolution for Pure Alpha Alumina. ***Journal of the European Ceramic Society****.* v. 24, p. 2749-2761, 2004.

[51] 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.

[52] SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science,** v. 46, p. 1-184, 2001.

[53] REED – HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física**, 2ª ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982. 776 p.

[54] BALESTRA, Roseli Marins. **Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La_2O_3 e Al_2O_3 – microestrutura e propriedades mecânicas.** Lorena, São Paulo. 2009. 135 p. TESE (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena.

[55] ALBERO, J. L. Amorós. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. **Cerâmica Industrial**, 5 (5) Setembro/Outubro, 2000.

[56] SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6º Edição. São Paulo: Bookman Companhia Ed, 2009. 1056 p.

[57] PADILHA, A. F. Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades. **Hemus**, 2000. 237-250 p.

[58] SANTOS, Timóteo Weiss Gomes dos; **Desenvolvimento e fabricação de tanques de armazenamento de petróleo cru revestido com compósito cerâmico baseado em alumina- zircônia**. Recife, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco – 2011.

[59] NORONHA, José Fernando Valverde. **Obtenção e caracterização de filmes SnO_2 depositados em vidro borosilicato por silk-screen modificado: $SnCl_2.2H_2O$ como precursor.** Natal, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

[60] NASCIMENTO, Valberes Bernardo do; ANGNES, L.. Eletrodos fabricados por silk-screen. **Química Nova**. São Paulo, v. 21, p. 614, 1998.

[61] J. Perez, J. T. Pereira e M.J. Saeki; **Desenvolvimento De Cátodos De Perovskitas Para Células A Combustível De Eletrólito Sólido (Sofc)**; 17º

CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

[62] JCPDS – International Center for Diffraction Data.

[63] FREITAS, N. L. MELO, A. G. ANDRADE, B. E. G. LIRA, H. L. KIMINAMI, R. H. G. A. COSTA, A. C. F. M. **Alfa-alumina sintetizada por reação de combustão: Estudo do tempo de moagem.** *In*: 49º Congresso Brasileiro De Cerâmica**,** 2006**,** Foz do Iguaçu, Paraná. Anais 17º CBECiMat - *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*.

[64] MORAES, Fernando A. GOUVÊA, Rogério A. TEBCHERANI, Sérgio M. CARREÑO, Neftali L.V. CAVA, Sérgio. **Pigmento inorgânico nanoestruturado a base de Al_2O_3 dopado com cromo.** Paraná. XX Congresso de Iniciação Científica. III Mostra Científica, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2011.

[65] SANTOS, Rudye K. S. BATISTA, Marcelo S. e ASSAF, Elisabete M. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al_2O_3 aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. **Quim. Nova***,* Vol. 28, No. 4, p. 587-590, Abril, 2005.

[66] MORO, Celso Camilo. Lansarin, Marla Azário e Bagnara, Mônica. Nanotubos de TiO_2 dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Quim. Nova**, Vol. XY, No. 00, p. 1-6, 200. Jun. 2012.

[67] MACIEL, Cristhiane Guimarães e ASSAF, José Mansur. Estudo da reação de oxidação preferencial do co sobre o sistema CuO/CeO_2-TiO_2. **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 9, p. 1910-1914, Set. 2010.

[68] ABNT NBR-ISO 6474.

[69] MUCCILLO, E. N. S. PORFÍRIO, T. C. TADOKORO, S. K. REY, J. F. Q. ROCHA, R. A. STEIL, M. C. MUCCILLO, R. Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em

função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. **Cerâmica** (51), 2005. p.159-160.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

TRABALHOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

RIO & OIL GÁS Expo and Conference – IBP (Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis) 2012.

1. *Rare Earth Oxide Reinforced Al_2O_3-TiO_2 Ceramics For Inert Coating Of Metallic Parts For Petroleum Extraction*

REVISTA INDEXADA Materials Science Forum (2012)

1. *La_2O_3 reinforced Al_2O_3-TiO_2 Ceramic Composites for Inert Coating of Metallic Parts for Petroleum Industry*; Yogendra P. Yadava*, Sheila A. B. C. Rêgo, Catarina E. Mendes, Ricardo A. Sanguinetti Ferreira.

EVENTO: PETCH – EIGHTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY November 06 to 09 – Florianópolis – Santa Catarina – Brazil, 2011.

1. *La_2O_3 reinforced Al_2O_3-TiO_2 ceramic composites for inert coating of metallic parts for petroleum industry; Production, sintering and mechanical properties of Ca_2MgWO_6, a new complex cubic perovskite ceramic.*
   (ACEITO PARA PUBLICAÇÃO)

EVENTO: 20th COBEM – International Congress of Mechanical Engineering, Gramado, RS, Brazil - 2009

2. *Production Of High Brittle Toughness Alumina-titânia based Ceramic Composite Coatings For Crude Petroleum Oil Storage Tanks*

3. *Production Of High Brittle Toughness Alumina-zircônia based Ceramic Composite Coatings For Crude Petroleum Oil Storage Tanks*

EVENTO: 54º CBC – Congresso Brasileiro de Cerâmica – Foz do Iguaçu – PR – Brasil, 2010

4. *Caracterização Química e Mineralógica dos Argilosminerais Que Recobrem As Jazidas De Gipsita Na Região De Araripina – PE e Sua Utilização Na Indústria De Pigmentos Ceramicos*

5. *Produção do Compósito Cerâmico Al_2O_3-TiO_2-CeO_2 Para Utilização Como Revestimentos De Proteção Em Tanques De Armazenamento E Transporte De Petróleo Cru*

EVENTO: VI CONEM – Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – Campina Grande – PB – Brasil – 2010

6. *Análise Granulométrica e Microestrutural Do Compósito Cerâmico Al_2O_3-TiO_2-CeO_2 Desenvolvido para Utilização Como Revestimentos e Proteção De Tanques De Armazenamento E Transporte De Petróleo Cru;*

7. *Análise Granulométrtica E Microestrutural Do Compósito Cerâmico Alumina - Zirconia - Céria Desenvolvido Para Revestimentos E Proteção Dos Tanques De Petróleo Cru;*

EVENTO: IX SBPMat – Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – Ouro Petro – MG, 2010

8. *Mechanical property and microstructural characterization of Al_2O_3-TiO_2-ZrO_2 ceramic composites developed for the fabrication of protetive coatings for crude petroleum storage tanks (RESUMO EXPANDIDO)*

EVENTO: IV TTT – Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, Águas de Lindóia – SP, 2008

9. *Processamento Termo-Mecânico, Sinterização de Ceramica Ba_2AlW_6 e Estudo das Propriedades Mecânicas.*

EVENTO: 19º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencias dos Materiais – campos do Jordão – SP – 2010

10. *Produção de Compósitos Cerâmicos Alumina-Titânia-Céria por processamento Termo-mecânico e Estudo de Comportamento de Sinterização;*

EVENTO: SBMM 2009

11. *Microstructure And EDS Analysis Of Alumina-Ceria-Titania Ceramic Composites For The Fabrication Of Protetive Coatings For Crude Petroleum Storage Tanks;*

12. *Microstructure And EDS Analysis Of Alumina-Ceria-Zircônia Ceramic Composites For The Fabrication Of Protetive Coatings For Crude Petroleum Storage Tanks;*

EVENTO: 21th COBEM – International Congress of Mechanical Engineering, Gramado, RS, Brazil - 2011

13. *Advanced Ceramics: Al_2O_3-TiO_2-CeO_2 Coating as preventive against Damage Caused by Chemical Attack in Storage Tanks and Transport of Crude Oil*

EVENTO: 55º CBC – Congresso Brasileiro de Cerâmica – Porto de Galinhas – PE – Brasil, 2011

14. *Compósito de Cerâmica Alumina Reforçada com Titânia e Lantania para a Utilizaçao em Revestimento de Tanques de Armazenamento e Transporte de Petróleo Cru*

15. *Potencial Mineral das Argilas que Recobrem as Jazidas de Gipsita na Região de Araripina – Pe*

EVENTO: ECerS XII – 12th Conference of the European Ceramic Society Stockholm Sweden – 2011

16. *Rare earth oxide reinforced Al_2O_3-TiO_2 ceramics for inert coating of metallic parts for petroleum extraction;*

EVENTO: 56º CBC – Congresso Brasileiro de Cerâmica – Curitiba – PR – Brasil – 2012

17. *Uso de Óxidos de Alumínio, Titânio e Cério na Produção de Compósitos Cerâmicos para Revestimento Protetor de Tanques de Armazenamento e Transporte de Petroleo Cru*

18. *Caracterização de Resíduos de Estação de Tratamento de Água e Estudo de Reaproveitamento na Indústria de Cerâmica Vermelha*

19. *Aproveitamento dos Materiais que Recobrem as Jazidas de Gipsita Explotadas no Pólo Gesseiro de Pernambuco*

EVENTO: VII CONEM – Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – São Luís – MA – Brasil – 2012

20. *Produção e Análise Microestrutural do Compósito Cerâmico Alumina - Zircônia - Lantânia Desenvolvido para Revestimento e Proteção de Matriz Metálica para a Indústria Petrolífera*

EVENTO: 12º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencias dos Materiais – Joinvile – SC – 2012

21. *Análise Granulométrica e Microestrutural do Compósito Cerâmico Al_2O_3-TiO_2-CeO_2 e sua Aplicação como Revestimento Protetivo para Tanques de Petróleo*

22. *Análise Granulométrica e Microestrutural do Compósito Cerâmico Alumina – Zircônia – Lantânia Desenvolvido para Revestimento e Proteção de Tanques de Petróleo Cru.*