



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

ANDRÉA GONÇALVES DE SOUSA

**DESENVOLVIMENTO E FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTO INERTE BASEADO
EM COMPÓSITO CERÂMICO ZIRCÔNIA-TITÂNIA-ÍTRIA PARA SISTEMA DE
ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE PETRÓLEO CRU**

Recife
2018

ANDRÉA GONÇALVES DE SOUSA

**DESENVOLVIMENTO E FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTO INERTE BASEADO
EM COMPÓSITO CERÂMICO ZIRCÔNIA-TITÂNIA-ÍTRIA PARA SISTEMA DE
ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE PETRÓLEO CRU**

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

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Profº. Dr. Yogendra Prasad Yadava

Recife
2018

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

S725d Sousa, Andréa Gonçalves de.
Desenvolvimento e fabricação de revestimento inerte baseado em compósito cerâmico zircônia-titânia-ítria para sistema de armazenamento e transporte de petróleo cru / Andréa Gonçalves de Sousa. - 2018.
185 folhas, il., tabs., abr. e sigl.

Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Compósito cerâmico. 3. $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. 4. Revestimento cerâmico. 5. Peças metálicas. 6. Petróleo. 7. Óxido de terra rara. I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-401

ANDRÉA GONÇALVES DE SOUSA

**DESENVOLVIMENTO E FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTO INERTE BASEADO
EM COMPÓSITO CERÂMICO ZIRCÔNIA-TITÂNIA-ÍTRIA PARA SISTEMA DE
ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE PETRÓLEO CRU**

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

Aprovada em: 25/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

Profº. Dr. Flávio José da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Oscar Olímpio de Araujo Filho (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Jose Albino Oliveira de Aguiar (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Jose Carlos da Silva Oliveira (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Às mulheres da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Telma Assunção, por desde que eu era criança ter incentivado meus estudos e acreditado que eu poderia conquistar o mundo, caso eu quisesse, por ser tão dedicada e demonstrar amor incondicional e cuidado.

Ao meu pai (*in memoria*), José Gonçalves, que me ensinou que eu deveria ser independente, e que só pelo os estudos eu conseguiria ser. Em vida não chegou nem a me ver graduada, porém, de onde estiver, está vibrando com as minhas conquistas.

A minha irmã, Andrezza Gonçalves, por acima de tudo ser minha amiga, incentivar que eu conseguiria concluir este trabalho, e pela revisão textual.

A minha vovó, Dedé, que me ama tanto, me aceita exatamente do jeito que eu sou, que me ensina todos os dias como ama viver, que reza tanto por mim, e me abençoa todos os dias, eu amo a senhora, vovó.

A minha esposa, Lilia Vicente, pela paciência e incentivo nesses últimos meses, ao nosso amor vivido e compartilhado com nossas filhas lindas.

As minhas filhas vira-latas de quatro patas, Megan, Luna e Lara, por demonstrarem o amor mais puro e verdadeiro e por me fazerem ser uma pessoa que luta pelas causas animais.

A minha sobrinha linda, Amy, pelo mais sincero amor.

A minha tia, Rosa, pelo carinho.

Ao meu professor e orientador, Prof. Yadava, pelo conhecimento, pela paciência, por acreditar no meu potencial, pelo apoio que deu na realização deste trabalho, e que esteve sempre presente na minha vida como pesquisadora, desde a iniciação científica, sempre atencioso e com palavras sábias.

Ao professor, Dr. Ramon Cortés Paredes da Universidade Federal do Paraná, coordenador do Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais – LABATS, pela ajuda essencial para conclusão deste trabalho, por ter disponibilizado seu laboratório para finalização da minha pesquisa e conseguir marcar a aspersão térmica na empresa REVESTEEL.

Ao ex-presidente Luiz Inácio Lula da Silva por ter criado tantas oportunidades para mim e tantos brasileiros, e que com isso eu consegui entrar na Universidade, e principalmente me manter nela num curso integral de engenharia, e então ter

cursado mestrado e doutorado com bolsas, fonte do meu sustento, meu muito obrigada.

A REVESTEEL pela Aspersão térmica.

Aos alunos da UFPR Watena Ferreira N'Tachalá, Jonathan V Saber e Pedro Polato Bites Costa, pela ajuda no processo de aspersão térmica, e também na preparação e realização de alguns ensaios nos corpos de provas aspergidos.

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

Ao Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural – COMPOLAB, e Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais – INTM, na pessoa do Prof. Dr. Severino Urtiga, pelo uso do Difrator de Raios-X, Microscópio Confocal e Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, principalmente ao amigo Sérgio Santos, pela realização da Microscopia Eletrônica de Varredura nas minhas amostras.

Aos amigos e técnicos de laboratório, Janaína Cirino, Ivaldo Dantas, Walter Leandro, Rubens Andrade e Ivson pelos ensaios realizados e por sempre fazerem o possível para estarem disponíveis para me ajudar quando os solicitei.

Aos amigos de laboratório e de pós-graduação: Rebeka Oliveira, Juliana Carvalho, Noelle D'Emery, Bruna Constantino, Natasha Lopes, Júlia Pontual, Paternak, Diniz Ramos, Alex Elton e Wilton Batista pelo auxílio à pesquisa.

Aos meus amigos: Moniky Ribeiro, Adriana Fernandes, Sueny Carla, Junior Edmilson, Anderson, Bruno Santos, Leandro Paulo, por estarem presentes em minha vida, compartilhando minhas conquistas, pela compressão da minha ausência nesses últimos anos de finalização da tese, amo vocês.

Ao DEMEC pela oportunidade e conhecimentos.

A FACEPE pelo financiamento e apoio às pesquisas desenvolvidas durante estes dois anos.

A PROPESq pelo apoio aos eventos científicos.

Ao CNPq pela ajuda financeira no projeto.

E por fim, agradeço a todos que contribuíram diretamente e indiretamente para essa conquista.

..todas as vitórias ocultam uma abdicação..

(BEAUVOIR, 1958, p. 243)

RESUMO

A indústria petrolífera armazena e transporta petróleo cru em tanques metálicos, os quais sofrem efeito da corrosão devido ao contato com o óleo. Desta forma, como alternativa utiliza-se revestimento inerte a este desgaste, de modo que os materiais cerâmicos mostram-se favoráveis para esta aplicação, pois suportam com mais eficiência o processo corrosivo. A zircônia, ZrO_2 , possui propriedades mecânicas superiores a outros óxidos cerâmicos, principalmente com microestrutura refinada de policristais de Zircônia Tetragonal, conhecidos como TZP. Estudos relatam que o óxido de titânio juntamente com óxidos de terra são fontes de materiais TZP, os quais possuem alta resistência mecânica se comparada a outros materiais cerâmicos. Neste trabalho, produziu-se compósitos cerâmicos a partir de óxidos de zircônio e titânio, do tipo ZrO_2-TiO_2 , por processo termomecânico, com variações de 5-20% (em massa) de TiO_2 reforçados com 1-8% (em massa) de Y_2O_3 . Em seguida, os compósitos passaram por processo de moagem por até 40 horas e prensagem uniaxial a frio, foram sinterizados à temperatura de $1350^{\circ}C$ durante 24 horas. Posteriormente, passaram por análise microestrutural, estrutural, química e mecânica. Foram avaliados em ambiente hostil de petróleo de terra e de mar, por até 2 anos, e depois suas propriedades foram reestudadas, confirmando sua estabilidade nesse meio corrosivo. Diante destes resultados, passou-se para segunda etapa, que foi a aspersão do compósito $ZrO_2-8\%Y_2O_3-10\%TiO_2$ (Z8Y – 10T) em chapas metálicas usadas na fabricação de tanques de armazenamento e transporte de petróleo, na condição de com e sem camada de ligação, NiCrAlY, e sem e com pré aquecimento de até $250^{\circ}C$. A camada de revestimento metálico, camada de ligação, foi depositada por meio da técnica de aspersão térmica em alta velocidade (HVOF), enquanto a camada cerâmica foi por aspersão à plasma (APS). Foram realizados ensaios com o objetivo de qualificar os revestimentos, como Ensaio de Adesão e Riscamento, além de Microscopia Eletrônica de Varredura, Óptica e Confocal. O compósito Z8Y – 10T na condição pré aquecida e com camada de ligação, apresentou os melhores resultados, os quais indicam que é adequado para revestimentos em ambientes de petróleo cru.

Palavras-chave: Compósito cerâmico. $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$. Revestimento cerâmico. Peças metálicas. Petróleo. Óxido de terra rara.

ABSTRACT

The oil industry stores and transports crude oil into metal tanks, which are subject to corrosion due to contact with the oil. In this way, as an alternative, the inert coating is used at this wear, so that the ceramic materials are favorable for this application because they support the corrosion process more efficiently. Zirconia, ZrO_2 , has superior mechanical properties to other ceramic oxides, especially with a refined microstructure of Tetragonal Zirconia Polycrystals, known as TZP. Studies have reported that titanium oxide and earth oxides are sources of TZP materials, which has high mechanical strength compared with other ceramic materials. In this work, ceramic composites were produced from zirconium and titanium oxides, ZrO_2 - TiO_2 , by thermomechanical process, with variations of 5-20% (by mass) of TiO_2 reinforced with 1-8% (by mass) of Y_2O_3 . Then, the composite passed through a grinding process until 40 hours and cold uniaxial pressing were sintered at a temperature of 1350° C for 24 hours. Subsequently, their microstructure, structure, chemical and mechanical behavior were analyzed. They were evaluated in oil of land and sea for up to 2 years, and later their properties were reassessed, confirming their stability in corrosive environment. In the second stage of the research, the composite ZrO_2 -8% Y_2O_3 -10% TiO_2 by thermal spraying technique was applied to metal plates used in the manufacture of storage tanks and transportation of oil in the condition with or without bond coat, NiCrAlY and without and with preheating up to 250 °C. The bond coat layer was deposited by High Velocity Oxy-Fuel (HVOF), while the ceramic layer was deposited by Air Plasma Spraying (APS). Tests were carried out with the objective of qualifying coatings, such as Adhesion and Scratch Testing, as well as Scanning, Optical, Confocal and Electronic Microscopy. Composite Z8Y-10T in the preheated condition and with bond coat obtained the best results, which indicate that it is suitable for coatings in crude oil environments.

Keywords: Ceramic composite. ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 . Ceramic coating. Metal parts. Oil. Rare earth oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Classificação dos materiais cerâmicos com base na aplicação.....	33
Figura 2 –	Temperatura de transformação de fase do óxido de zircônio.....	35
Figura 3 –	Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia durante aquecimento/resfriamento.	36
Figura 4 –	Estrutura cristalina da zircônia monoclínica.....	37
Figura 5 –	Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.....	38
Figura 6 –	Estrutura cristalina da zircônia cúbica.....	38
Figura 7 –	Diagrama de fases para a zircônia-ítria.....	39
Figura 8 –	Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) Rutilo, (b) Anatase, (c) Bruquita.....	42
Figura 9 –	Sinterização em estado sólido. (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes e (b) Após a sinterização com grãos delimitados por um contorno.....	49
Figura 10 –	Estágios de sinterização no estado sólido (a) Pó solto, (b) Estágio inicial, (c) Estágio intermediário e (d) Estágio final.....	49
Figura 11 –	Esquema do processo de aspersão térmica.....	52
Figura 12 –	Seção transversal de um revestimento aspergido mostrando sua estrutura lamelar de óxidos e inclusões.....	53
Figura 13 –	Fluxograma de processos de aspersão térmica.....	53
Figura 14 –	Esquema de uma tocha de HVOF.....	55
Figura 15 –	Ilustração de uma tocha de aspersão por plasma.....	57
Figura 16 –	Parâmetros de rugosidade.....	60
Figura 17 –	Esquema de uma estrutura típica de um sistema TBC.....	62
Figura 18 –	Fluxograma do desenvolvimento do trabalho.....	64
Figura 19 –	Balança analítica Marconi Modelo Fa-2104N.....	66
Figura 20 –	Desenho esquemático da jarra do moinho de bola utilizado.....	68
Figura 21 –	Moagem. (a) Jarra de aço inoxidável do moinho de bola,	

	com bolas de alumina, (b) Moinho de bola.....	70
Figura 22 –	Prensa Hidráulica, Schiwing Siwa, Modelo Art6500089.....	71
Figura 23 –	Prensagem uniaxial, mostrando a aplicação de esforço de compressão na matriz metálica.....	72
Figura 24 –	Esquema da matriz metálica usada no processo de conformação.....	72
Figura 25 –	Corpos de provas após processo de prensagem uniaxial.	73
Figura 26 –	Forno tipo mufla, Modelo Jung 0614, temperatura máxima de 1400 °C.....	74
Figura 27 –	Diagrama esquemático de difração de raios-X em um cristal.....	75
Figura 28 –	Microscópio óptico Modelo Olympus BX 51.....	77
Figura 29 –	(a) Penetrador e (b) Impressão Vickers.....	79
Figura 30 –	Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021.....	80
Figura 31 –	Misturador em Y usado para homogeneizar o compósito Z8Y – 10T.....	82
Figura 32 –	Chapa de aço ASTM A 576, dimensão 100x100x5 mm usado como substrato para aspersão térmica.....	83
Figura 33 –	Preparação dos tarugos de aço SAE 1020 com diâmetro de 1 polegada para ensaio de aderência. (a) Corte do tarugo, (b) Torneamento do tarugo para retirada de rebarba e garantir o paralelismo entre as faces.....	84
Figura 34 –	Processo de Jateamento, realizado no LABATS – UFPR. (a) Distância de 100 mm do jato ao corpo de prova, (b) Alimentação do abrasivo óxido de alumínio, (c) Medição da rugosidade após jateamento e (d) Máquina jateadora usada.....	85
Figura 35 –	Corpos de provas (a) Antes e (b) Depois de jateados.....	86
Figura 36 –	Jateamento realizado na Revesteel Metalização.....	86
Figura 37 –	Equipamento utilizado para a deposição por HVOF pertencente à Revesteel Metalização. – (a) Sulzer Metco	

	modelo Diamond Jet Gun. (b) Tipo de Pistola Usada – DJ Gun.....	88
Figura 38 –	Equipamento utilizado para a deposição por APS pertencente a Revesteel Metalização marca Sulzer Metco modelo 9MB Plasma Spray Gun.....	88
Figura 39 –	Aspersão sendo feita nos Corpos de Prova - Distância de 200 mm para aspersão no processo HVOF – Revesteel Metalização.....	90
Figura 40 –	Corpos de Prova aspergidos com a camada <i>Bond Coat</i> NiCrAlY através do processo HVOF.....	90
Figura 41 –	Equipamentos usados para a deposição por APS da camada <i>Top Coat</i> – Z8Y – 10T.....	91
Figura 42 –	Corpos de Prova aspergidos com a camada <i>top coat</i> pelo processo APS.....	91
Figura 43 –	Movimentos e camadas que constituem um passe de aspersão térmica.....	92
Figura 44 –	Modos de falha do revestimento no ensaio de aderência..	93
Figura 45 –	Adesivo usado para o ensaio de aderência – Brascola Araldite Profissional 24h.....	94
Figura 46 –	Dispositivo de colagem.....	94
Figura 47 –	Amostras acomodadas no dispositivo de colagem durante o tempo de cura do adesivo.....	94
Figura 48 –	Ensaio de aderência de acordo com a norma ASTM C-633.....	95
Figura 49 –	Esquematização do Ensaio de Riscamento.....	96
Figura 50 –	Realização do ensaio de riscamento. (a) Antes da aplicação do peso da haste, (b) Após aplicação do peso da haste.....	97
Figura 51 –	Pesagem dos corpos de provas em balança analítica antes e após ensaio de riscamento.....	97
Figura 52 –	Difratograma de raios-X do ZrO ₂	98
Figura 53 –	Difratograma de raios-X do Z8Y.....	99
Figura 54 –	Difratograma de raios-X do TiO ₂	101

Figura 55 –	Difratograma do Y_2O_3	102
Figura 56 –	Análise do tamanho de partícula do Z8Y antes de ser moído.....	103
Figura 57 –	Análise do tamanho de partícula do TiO_2 antes e após ser moído durante 24 horas.....	103
Figura 58 –	Microscopia Eletrônica de Varredura do pó não sinterizado de Z8Y (ZrO_2 -8% Y_2O_3).....	104
Figura 59 –	Difratogramas de raios-X dos compósitos cerâmicos ZTY. (a) 5 ZTY, (b) 10 ZTY, (c) 15 ZTY e (d) 20 ZTY.....	107
Figura 60 –	Difratograma de raios-X do compósito cerâmico Z8Y – 5T. (a) Comparação entre o DRX do Z8Y sem adição de titânia, (b) Indexação das fases presentes.....	108
Figura 61 –	Difratograma de raios-X do compósito cerâmico Z8Y – 10T. (a) Comparação entre o DRX do Z8Y sem adição de titânia, (b) Indexação das fases presentes.....	108
Figura 62 –	Difratograma de raios-X do compósito cerâmico Z8Y – 15T. (a) Comparação entre o DRX do Z8Y sem adição de titânia, (b) Indexação das fases presentes.....	109
Figura 63 –	Difratograma de raios-X do compósito cerâmico Z8Y – 20T. (a) Comparação entre o DRX do Z8Y sem adição de titânia, (b) Indexação das fases presentes.....	110
Figura 64 –	Porcentagem de fase monoclinica (eixo vertical) da zircônia nos compósitos Z8Y e ZTY.....	110
Figura 65 –	Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350°C por 24 horas antes de serem imersos em petróleo.....	111
Figura 66 –	Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo Z8Y sinterizados a 1350°C por 24 horas antes de serem imersos em petróleo.....	112
Figura 67 –	Comparação das microdurezas (eixo vertical) do grupo ZTY e Z8Y, ambos sinterizados a 1350°C por 24 horas antes de serem imersos em petróleo.....	113
Figura 68 –	Imagem obtida pelo microscópio óptico dos compósitos	

	ZTY após sinterização.....	114
Figura 69 –	Imagem obtida pelo microscópio óptico dos compósitos Z8Y após sinterização.....	114
Figura 70 –	Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo ZTY, sinterizados a 1350°C durante 24 horas, magnificação de 5000x (a) 5 ZTY, (b) 10 ZTY, (c) 15 ZTY e (d) 20 ZTY.....	116
Figura 71 –	Resultado da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o compósito 15 ZTY.....	117
Figura 72 –	Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo Z8Y, sinterizados a 1350°C durante 24 horas, magnificação de 7000x e 15000x (a) Z8Y – 5T e (b) Z8Y – 10T. (Legenda: em vermelho = TiO ₂ , em verde = ZrO ₂ em lilás = poros).....	118
Figura 73 –	Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo Z8Y, sinterizados a 1350°C durante 24 horas, magnificação de 7000x e 15000x (a) Z8Y – 15T e (b) Z8Y – 20T. (Legenda: em vermelho = TiO ₂ , em verde = ZrO ₂ em lilás = poros).....	119
Figura 74 –	Difratogramas de raios-X do compósito do grupo 5 ZTY antes, após 30 dias e 2 anos em petróleo (a) de terra e (b) de mar.....	123
Figura 75 –	Difratogramas de raios-X do compósito do grupo 10 ZTY antes, após 30 dias e 2 anos em petróleo (a) de terra e (b) de mar.....	124
Figura 76 –	Difratogramas de raios-X do compósito do grupo 15 ZTY antes, após 30 dias e 2 anos em petróleo (a) de terra e (b) de mar.....	125
Figura 77 –	Difratogramas de raios-X do compósito do grupo 20 ZTY antes, após 30 dias e 2 anos em petróleo (a) de terra e (b) de mar.....	126
Figura 78 –	Difratogramas de raios-X do compósito cerâmico Z8Y- 5T antes e após 30 dias em petróleo de terra e mar.....	127

Figura 79 –	Difratogramas de raios-X do compósito cerâmico Z8Y-10T antes e após 30 dias em petróleo de terra e mar.....	128
Figura 80 –	Difratogramas de raios-X do compósito cerâmico Z8Y-15T antes e após 30 dias em petróleo de terra e mar.....	128
Figura 81 –	Difratogramas de raios-X do compósito cerâmico Z8Y-20T antes e após 30 dias em petróleo de terra e mar.....	129
Figura 82 –	Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350°C por 24 horas após serem imersos em petróleo de mar durante 30 dias.....	130
Figura 83 –	Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar durante 30 dias.....	130
Figura 84 –	Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350°C por 24 horas após serem imersos em petróleo de terra durante 30 dias.....	131
Figura 85 –	Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de terra durante 30 dias.....	132
Figura 86 –	Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar e terra durante 30 dias.....	132
Figura 87 –	Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350°C por 24 horas após serem imersos em petróleo de mar durante 2 anos.....	133
Figura 88 –	Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar durante 2 anos.....	134
Figura 89 –	Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350°C por 24 horas após serem imersos em petróleo de terra durante 2	

	anos.....	134
Figura 90 –	Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de terra durante 2 anos.....	135
Figura 91 –	Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar e terra durante 2 anos.....	136
Figura 92 –	Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar durante 30 dias e 2 anos.....	137
Figura 93 –	Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de terra durante 30 dias e 2 anos.....	137
Figura 94 –	Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 5 ZTY após imersão em petróleo por 30 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.....	138
Figura 95 –	Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 10 ZTY após imersão em petróleo por 30 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.....	139
Figura 96 –	Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 15 ZTY após imersão em petróleo por 30 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.....	139
Figura 97 –	Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 20 ZTY após imersão em petróleo por 30 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.....	140
Figura 98 –	Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 5 ZTY após imersão em petróleo por 2 anos. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.....	140

Figura 99 –	Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 10 ZTY após imersão em petróleo por 2 anos. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.....	141
Figura 100 –	Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 15 ZTY após imersão em petróleo por 2 anos. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.....	141
Figura 101 –	Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 20 ZTY após imersão em petróleo por 2 anos. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.....	141
Figura 102 –	Imagens obtidas pelo MO dos compósitos ZTY após imersão em petróleo de mar por 30 dias.....	142
Figura 103 –	Imagens obtidas pelo MO dos compósitos ZTY após imersão em petróleo de terra por 30 dias.....	143
Figura 104 –	Imagens obtidas pelo MO dos compósitos ZTY após imersão em petróleo de mar durante 2 anos.....	143
Figura 105 –	Imagens obtidas pelo MO dos compósitos ZTY após imersão em petróleo de terra durante 2 anos.....	144
Figura 106 –	Imagens obtidas pelo MO dos compósitos Z8Y após imersão em petróleo de mar durante 30 dias.....	145
Figura 107 –	Imagens obtidas pelo MO dos compósitos Z8Y após imersão em petróleo de terra durante 30 dias.....	145
Figura 108 –	Fotografias dos CPs aspergidos para ensaio de aderência, (a) Grupo sem Bond Coat (S_1 , S_2 e S_3) e (b) Grupo com Bond Coat (C_4 , C_5 e C_6).....	146
Figura 109 –	Fotografias das peças metálicas de dimensões 100x100x5 mm aspergidas.....	147
Figura 110 –	Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido S_1 . (a) 700x e (b) 2000x.....	148
Figura 111 –	Resultado da análise de EDS num ponto específico do	

	revestimento S ₁	149
Figura 112 –	Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido S ₂ . (a) 500x e (b) 2000x.....	149
Figura 113 –	Resultado da análise de EDS num ponto específico do revestimento S ₂	150
Figura 114 –	Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido S ₃ . (a) 500x e (b) 2000x.....	151
Figura 115 –	Resultado da análise de EDS num ponto específico do revestimento S ₃	151
Figura 116 –	Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido C ₄ . (a) 500x e (b) 2000x.....	152
Figura 117 –	Resultado da análise de EDS num ponto específico do revestimento C ₄	152
Figura 118 –	Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido C ₅ . (a) 500x e (b) 2000x.....	153
Figura 119 –	Resultado da análise de EDS num ponto específico do revestimento C ₅	153
Figura 120 –	Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido C ₆ . (a) 500x e (b) 2000x.....	154
Figura 121 –	Resultado da análise de EDS em um ponto específico do revestimento C ₅	155
Figura 122 –	Corpos de prova após ensaio de aderência.....	156
Figura 123 –	Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova S ₁ (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.....	157
Figura 124 –	Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova S ₂ (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia	

	Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.....	158
Figura 125 –	Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova S_3 (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.....	158
Figura 126 –	Comparação entre a variação em massa dos corpos de provas sem Bond Coat – S_1 (sem pré-aquecimento), S_2 (150°C) e S_3 (250°C).....	159
Figura 127 –	Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova C_4 (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.....	160
Figura 128 –	Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova C_5 (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.....	161
Figura 129 –	Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova C_6 (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.....	162
Figura 130 –	Comparação entre a variação em massa dos corpos de provas com Bond Coat - C_4 (sem pré-aquecimento), C_5 (150°C) e C_6 (250°C) - antes e após os sucessivos riscos.....	163
Figura 131 –	Comparação dos revestimentos com e sem Bond coat para as mesmas taxas de pré-aquecimento. (a) $S_1 \times C_4$ sem pré-aquecimento, (b) $S_2 \times C_5$ pré-aquecimento de 150°C e (c) $S_3 \times C_6$ pré-aquecimento de 250°C.....	164
Figura 132 –	Dureza Vickers nas superfícies dos corpos de prova aspergidos.....	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Consumo global de terras raras por setor de mercado para 2008.....	43
Tabela 2 –	Estágios da sinterização do estado sólido.....	50
Tabela 3 –	Processos de aspersão térmica.....	54
Tabela 4 –	Óxidos usados e seus respectivos fabricantes.....	65
Tabela 5 –	Grupo do compósito ZTY.....	66
Tabela 6 –	Grupo do compósito Z8Y.....	66
Tabela 7 –	Especificação da jarra do moinho de bola.....	68
Tabela 8 –	Especificação da matriz metálica usada na compactação dos corpos de prova.....	71
Tabela 9 –	Materiais usados para deposição por aspersão térmica.....	87
Tabela 10 –	Planejamento para deposição.....	87
Tabela 11 –	Parâmetros do HVOF para deposição da camada <i>Bond Coat</i> – NiCrAlY.....	89
Tabela 12 –	Parâmetros do APS para deposição da camada <i>Top Coat</i> – Z8Y – 10T.....	89
Tabela 13 –	Parâmetros usados no ensaio de riscamento.....	96
Tabela 14 –	Planos de fase tetragonal encontrado no DRX do Z8Y.....	100
Tabela 15 –	Planos de fase monoclínica encontrado no DRX do Z8Y.....	100
Tabela 16 –	Resultado da densidade absoluta do grupo compósito ZTY.....	105
Tabela 17 –	Resultado da densidade absoluta do grupo compósito Z8Y.....	105
Tabela 18 –	Porcentagem de fase monoclínica nos compósitos ZTY e Z8Y.....	110
Tabela 19 –	Resultado da caracterização do petróleo de mar e terra.....	120
Tabela 20 –	Resultados do ensaio de aderência.....	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por Minuto
µm	Micrometro
Å	Angstrom
API	American Petroleum Institute
APS	Air Plasma Spraying
AS	Arc Spray
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATP	Análise de Tamanho de Partícula
boe	Barril de Óleo Equivalente
Catalisador FCC	Catalisador de Fluid Catalytic Cracking
CFC	Cúbica de Face Centrada
cm	Centímetro
cm/s ²	Centímetro por Segundo ao Quadrado
cm ³	Centímetro Cúbico
CMC	Ceramic Matrix Composites
CP	Corpos de Provas
CS	Cold Spray ou Cold-Gas Spraying Method
D-Gun ou DS	Detonation Thermal Spraying Process
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
Etc	Et Cetera
ev	Eletron-Volt
FS	Flame Spray
g	Grama
g/cm ³	Grama por Centímetro Cúbico
g/min	Grama por Minuto
g/mol	Grama por Mol
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
h	Hora
HV	Hardness Vickers

HVCW	High Velocity Combustion Wire
HVOF	High Velocity Oxy-Fuel
i.e	Id Est, Isto É
Kg	Quilograma
kg/h	Quilograma por hora
Kgf	Quilograma-Força
Kgf/mm ²	Quilograma-Força por Milímetro ao Quadrado
KJ/mol	Quilojoule por mol
kW	Quilowatt
l	Comprimento de Amostragem
l/min	Litro por minuto
m/s	Metro por segundo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mm/min	Milímetro por Minuto
MO	Microscopia Óptica
mol	Molécula
MPa	Megapascal
MPS	Methylacetylene-Propadiene
N	Newton
N/mm ²	Newton por Milímetro ao Quadrado
P.A	Pureza Analítica
PS	Plasma Spray
PSZ	Partially Stabilized Zircônia
PTA	Plasma Transferred Arc
Ra	Rugosidade Média
rpm	Rotação Por Minuto
Ry	Máxima Distância Pico Vale
Rz	Rugosidade Média Parcial
SAE	Society of Automotive Engineers
t	Tonelada
T.A.	Temperatura Ambiente

TBC	Thermal Barrier Coatings
TGO	Thermally Grown Oxide
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystal
W/(m-K)	Watt por Metro por Kelvin
XRD	X-Ray Diffraction
Y-TZP	Yttria – Tetragonal Zirconia Polycrystal
Z	Rugosidade Parcial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	JUSTIFICATIVA.....	28
1.2	OBJETIVOS	29
1.2.1	Objetivo Geral.....	29
1.2.2	Objetivo Específicos	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS.....	31
2.2	CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS.....	33
2.2.1	Cerâmicas Avançadas.....	33
2.3	ÓXIDO DE ZIRCÔNIO.....	34
2.3.1	Zircônia Monoclínica.....	37
2.3.2	Zircônia Tetragonal.....	37
2.3.3	Zircônia Cúbica.....	38
2.3.4	Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ).....	39
2.3.5	Zircônia tetragonal policristalina (TZP).....	40
2.3.5.1	Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítrio (Y-TZP).....	40
2.3.6	Zircônia totalmente estabilizada (FSZ).....	40
2.4	ÓXIDO DE TITÂNIO.....	41
2.5	ÓXIDOS DE TERRA RARA.....	42
2.5.1	Óxido de Ítrio.....	43
2.6	COMPÓSITOS CERÂMICOS.....	43
2.6.1	Óxido de Zircônio-Óxido de Titânio.....	44
2.7	PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS.....	44
2.7.1	Moagem.....	45
2.7.2	Compactação.....	45
2.7.3	Secagem.....	46
2.7.4	Sinterização.....	47
2.7.4.1	Sinterização em Estado Sólido.....	48
2.8	PETRÓLEO	50
2.9	ASPERSÃO TÉRMICA.....	52

2.9.1	Processos de aspersão térmica.....	53
2.9.1.1	<i>High Velocity Oxygen Fuel - HVOF.....</i>	54
2.9.1.2	<i>Air Plasma Spraying – APS.....</i>	56
2.9.2	Preparação da Superfície.....	58
2.9.2.1	Limpeza da Superfície.....	58
2.9.2.2	Limpeza Mecânica – Jateamento abrasivo.....	58
2.9.3	Texturização.....	59
2.9.4	Camada de Ligação.....	60
2.9.5	Pré-aquecimento do substrato.....	61
2.10	REVESTIMENTO POR BARREIRA TÉRMICA.....	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS CERÂMICO.....	65
3.1.1	Pós Cerâmicos utilizados.....	65
3.1.2	Análise de Tamanho de Partícula (ATP).....	67
3.2	PROCESSAMENTO DOS ÓXIDOS CERÂMICOS.....	67
3.2.1	Moagem em Moinho de Bolas.....	67
3.2.2	Conformação dos Pós Cerâmicos.....	70
3.2.3	Tratamento Térmico.....	73
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS.....	74
3.3.1	Análise por Difração de Raios-X (DRX).....	74
3.3.2	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
3.3.3	Análise por Microscopia Óptica (MO).....	77
3.3.4	Ensaio de Densidade.....	78
3.3.5	Microdureza Vickers (HV).....	79
3.4	IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU.....	81
3.5	REVESTIMENTO CERÂMICO – ASPERSÃO TÉRMICA..	81
3.5.1	Preparação das ligas.....	81
3.5.2	Preparação do substrato.....	82
3.5.3	Aplicação do Revestimento.....	87
3.5.4	Caracterização dos revestimentos.....	92
3.5.4.1	Ensaio de Aderência.....	92

3.5.4.2	Ensaio de Riscamento.....	95
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	98
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS CERÂMICO.....	98
4.1.1	Difração de Raios-X (DRX).....	98
4.1.2	Análise de Tamanho de Partícula (ATP).....	102
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	104
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS..	104
4.2.1	Densidade.....	104
4.2.2	Difração de Raios-X (DRX).....	106
4.2.3	Microdureza Vickers (HV).....	111
4.2.4	Microscopia Óptica (MO).....	113
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	115
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO.....	120
4.3.1	Análise do Petróleo.....	120
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS APÓS IMERSÃO EM PETRÓLEO.....	122
4.4.1	Difração de raios-X (DRX) após imersão em petróleo...	122
4.4.2	Microdureza Vickers (HV) após imersão em petróleo...	129
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após imersão em petróleo.....	138
4.4.4	Microscopia Óptica (MO) após imersão em petróleo....	142
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO.....	146
4.5.1	Aspersão Térmica.....	146
4.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	148
4.5.3	Ensaio de Aderência.....	155
4.5.4	Ensaio de Riscamento.....	156
5	CONCLUSÃO	166
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	170
	REFERÊNCIAS	171

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia no mundo moderno. Nos últimos 25 anos, sua produção no Brasil teve um aumento considerável, principalmente, após 2005, com a descoberta pela Petrobrás de novas jazidas de petróleo na camada do Pré-sal. O Pré-sal foi determinante para o aumento da exploração, iniciada em 2012, criando nove novas bacias petrolíferas em toda a região brasileira, com expectativa de um aumento na produção em 38% até 2022 (PENA, 2013; RAMALHO & ROSAS, 2017).

Com o crescimento na demanda deste óleo cru, armazená-lo e transportá-lo configuram-se em um desafio contínuo, uma vez que os tanques utilizados para este fim são feitos de materiais metálicos, que ao entrarem em contato com o petróleo sofrem danos provocados pela corrosão. Assim, faz-se necessário um revestimento que aumente sua vida útil, conferindo maior resistência ao desgaste e resistência química.

Nesse sentido, um material com bom comportamento frente à corrosão, que possua propriedades mecânicas relevantes, invariabilidade química e resistência ao desgaste mostra-se adequado para aplicação em estudo.

A empregabilidade dos materiais cerâmicos para tal fim se mostram favoráveis (ARAÚJO, 2015), devido suas propriedades mecânicas, como boa estabilidade química e alta dureza. Porém, são intrinsecamente frágeis, ou seja, tendem a falharem subitamente com pouca deformação plástica, desta forma seu uso é limitado para algumas aplicações industriais. Uma maneira de diminuir a fragilidade, aumentar a resistência mecânica e, por conseguinte, a tenacidade é reforçá-los por meio de incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos (EVANS, 1990; XU et al, 2014; BECHER, 1991).

A zircônia, conhecida como óxido de zircônio (ZrO_2), se torna uma opção atraente para utilização em processo de endurecimento cerâmico e revestimento, dado que em comparação com outros materiais cerâmicos possui propriedades mecânicas superiores, tais como alta resistência mecânica, estabilidade química e tenacidade à fratura associada com resistência ao desgaste (DIAZ et al, 1996)

As propriedades mecânicas do óxido de zircônio são melhoradas por meio da adaptação de uma microestrutura refinada, consistindo numa fase tetragonal

metaestável mantida até a temperatura ambiente, conhecida como Zircônia Tetragonal Policristalina, do inglês, *Tetragonal Zirconia Polycrystal* (TZP) (NETTLESHIP & STEVEN, 1987; MENESES, 2010).

Há diversas pesquisas acerca da estabilização das diferentes estruturas cristalinas da zircônia mediante adição de óxidos (PIVA et al, 2015; HURTADO et al, 2016; PETRUNIN & KOROVIN, 2015). Estudos de sistemas binários e ternários de óxidos, como ZrO_2 - Y_2O_3 (SIMBA et al, 2016; PIVA et al, 2015; SASAKI et al, 2001; URZAINQUI, 2015), ZrO_2 - CeO_2 (LIU & XUE, 1996; ANNAMALAI et al, 1993), ZrO_2 -CaO (PAMPUCH et al, 1988) e ZrO_2 -CaO- CeO_2 (TURON-VINAS et al, 2018) indicam ser fontes em potenciais de TZP. Algumas investigações mais específicas mostram que em comparação ao sistema ZrO_2 - TiO_2 , os sistemas ZrO_2 - CeO_2 - TiO_2 e ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 são mais eficazes na formação de materiais TZP (PYDA et al, 1992; DIAZ et al, 1996; MAGO et al, 2018) .

Logo, este trabalho teve como objetivo desenvolver compósitos cerâmicos zircônia-titânia incorporados com óxido de terra rara, Y_2O_3 , que apresentem as características de alta resistência mecânica e de resistência a ambiente corrosivo. Em seguida, estes compósitos cerâmicos com as determinadas características serão utilizados como revestimento em sistemas metálicos, a nível laboratorial, de armazenagem e transporte de petróleo cru.

1.1 JUSTIFICATIVA

A relevância deste projeto se dá frente a implantação da refinaria de petróleo no Porto de Suape, Região Metropolitana de Recife/Pernambuco, e a grande demanda em armazenar e transportar petróleo cru, e em sua consequência o estudo acerca de tipos de revestimentos mais adequados para prevenir ataques químicos. Nessa perspectiva, é importante investigar novos materiais de alto desempenho inertes a corrosão e que podem ser utilizados como revestimentos para tanques. Tem-se uma exigência por materiais e sistemas confiáveis para operação em ambientes corrosivos, por exemplo, altas temperaturas ou ambientes quimicamente agressivos, como na indústria petrolífera. Neste cenário, este projeto destina-se ao desenvolvimento de novos compósitos cerâmicos, sua utilização como revestimento e estudo de desempenho, em escala laboratorial, em placas metálicas, das quais os tanques metálicos de armazenamento e transporte de petróleo são feitos.

Metais como alumínio, titânio e seus óxidos são abundantes no Brasil e, portanto, este projeto se reveste de uma importância ainda maior por tornar possível o desenvolvimento de materiais de boa qualidade e que podem ser empregados na indústria petrolífera. Ainda, fazendo referência à abundância mineral do país, este projeto busca o desenvolvimento e fabricação de cerâmicas baseadas em óxidos de zircônio, titânio e óxidos de terra rara, de modo a obter um revestimento de excelentes propriedades.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho serão explanados nas seções seguintes.

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um novo compósito cerâmico do tipo zircônia-titânia com reforço de óxido de terra rara, Y_2O_3 , que apresente as características de alta resistência mecânica e inerte a ambiente hostil de petróleo cru. Em seguida, as cerâmicas com as determinadas características, serão utilizadas como revestimento para proteção de matrizes metálicas empregadas no armazenamento e transporte de petróleo cru.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produzir novos compósitos cerâmicos do tipo $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$ por processo termo-mecânico.
- Estudar o comportamento de sinterização, caracterização estrutural, microestrutural, transformação de fase e propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$.
- Estudar a estabilidade dos compósitos cerâmicos em ambiente de petróleo cru oriundos de diferentes poços de petróleo.
- Fabricar revestimento nas matrizes metálicas dos sistemas de armazenamento e transporte, em escala laboratorial, usando os compósitos cerâmicos mencionados acima por meio de Revestimentos Depositados por Aspersão Térmica Hipersônica, do inglês, *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF) e Aspersão à Plasma, do inglês, *Air Plasma Spraying* (APS).

- Estudar o comportamento mecânico dos revestimentos produzidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção apresenta-se a fundamentação teórica dos assuntos que abrangem esta tese.

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

O termo “cerâmico” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria queimada”, sinalizando que as propriedades esperadas desses materiais são obtidas durante o processo de tratamento térmico em alta temperatura chamado de cozimento ou sinterização (CALLISTER, 2002).

Cotidianamente, emprega-se a palavra “cerâmica” com o intuito de designar objetos de arte e louças de modo geral. Mas para o engenheiro, há um significado mais abrangente, que vai desde substâncias naturais a substâncias sintéticas, por exemplo, vidros, tijolos, pedras, concreto, abrasivos, vidrados para porcelana, isolantes dielétricos, materiais magnéticos não-metálicos, refratários para altas temperaturas entre outras. A característica em comum a todos estes é serem formados de metais e não-metais (VAN VLACK, 1970).

Por via de regra, para um material ser considerado cerâmico, deve ser constituído por materiais inorgânicos e não-metálicos, consistindo em óxidos, nitretos e carbetos nas quais as ligações interatômicas são predominantemente iônicas e algumas vezes covalentes.

As ligações iônicas conferem aos materiais cerâmicos estabilidade relativamente alta (VAN VLACK, 1970), cuja composição envolve tanto elementos metálicos como elementos não-metálicos, e uma vez que a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor de um íon considera-se não-direcional.

Materiais cerâmicos se caracterizam por terem pontos de fusão altos, com as energias de ligação variando entre 600 e 1500 KJ/mol (3 e 8 eV/átomo). Usualmente, são materiais duros e frágeis, além de serem ótimos isolantes elétricos e térmicos, tais propriedades são consequências diretas das configurações eletrônicas e/ou da natureza da ligação iônica (CALLISTER, 2002).

Devido à fragilidade e a baixa ductilidade à temperatura ambiente, as cerâmicas possuem resistência à tração limitada por fratura frágil, em contrapartida sua resistência à compressão é excelente (HOSFORD, 2010). O processo de fratura

frágil baseia-se na formação e propagação de trincas ao longo da seção transversal de um material, em uma direção perpendicular a da carga aplicada. O crescimento da trinca nas cerâmicas cristalinas pode ser tanto transgranular (i.e., através dos grãos) como intergranular (i.e., através dos contornos de grãos); nas fraturas transgranulares as trincas se propagam ao longo de planos cristalográficos específicos (ou plano de clivagem), que são planos com alta densidade atômica (CALLISTER, 2002).

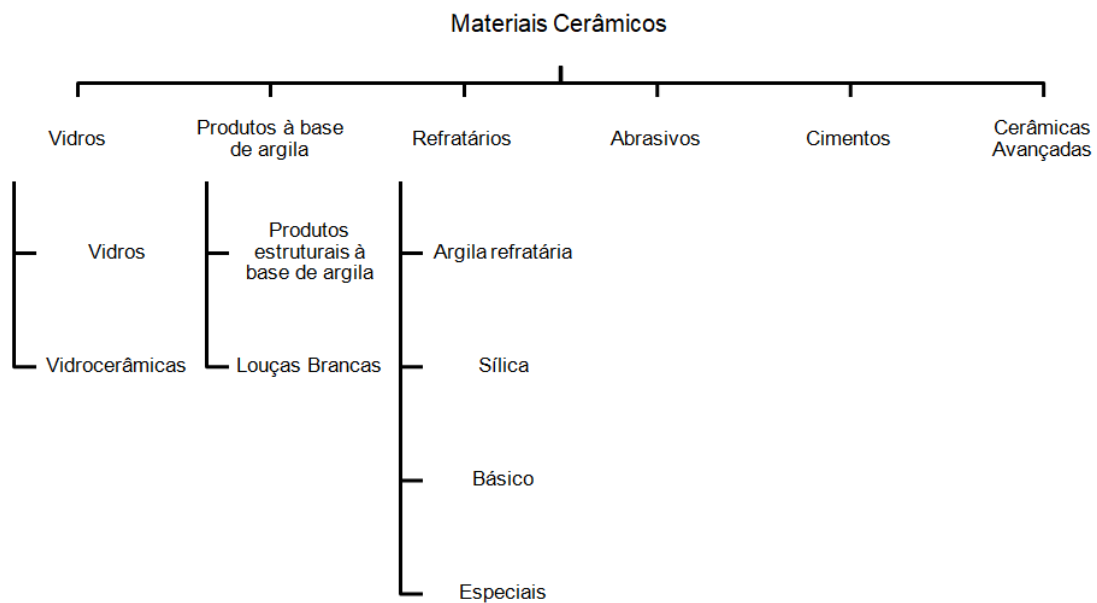
A habilidade dos materiais cerâmicos em reter a dureza quando expostos a altas temperaturas torna-os úteis como materiais refratários, usados para revestimento interior de fornos e também como ferramentas de alta velocidade na usinagem de metais (HOSFORD, 2010), consistindo numa área de pesquisa relevante (SOUSA, 2011).

A indústria cerâmica pode ser considerada fundamental para o êxito de diversas operações industriais, como por exemplo, os refratários que são componentes básicos da indústria metalúrgica (PELISSARI et al, 2018; SCHAFFONER et al, 2018). Assim como, os abrasivos para o uso em máquinas ferramentas e na indústria automobilística, pois a partir deles as operações de retífica, desbaste, cortes e outras ganharam desempenho (UHLMANN et al, 2016; COURBON et al, 2016). Produtos de vidros são úteis para indústria automobilística como também para indústria de arquitetura, eletrônica e elétrica (YIN et al, 2018; MUELLER et al, 2012). Cimentos são essenciais para indústria de arquitetura e construção civil e há várias pesquisas que versam sobre os materiais sustentáveis, em especial, cimentos sustentáveis para a construção de edifícios verdes (BIGNOZZI, 2011; HONGTHONG et al, 2017). Várias cerâmicas especiais elétricas e magnéticas são importantes para o desenvolvimento de dispositivos de controle eletrônico, computadores e de outros aparelhos (RANI et al, 2018; BRZEZINSKA et al, 2018). Em face do exposto, percebe-se que cerâmicas são de grande relevância, primeiro, porque elas compreendem uma básica e abrangente indústria e, segundo, porque suas propriedades são essenciais para inúmeras aplicações.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Grande parcela dos materiais cerâmicos se encaixa na distribuição que inclui os seguintes grupos: vidros, produtos estruturais à base de argila, louças brancas, refratários, abrasivos, cimentos e as cerâmicas avançadas, figura 1.

Figura 1 - Classificação dos materiais cerâmicos com base na aplicação.



Fonte: Adaptado CALLISTER, (2002).

2.2.1 Cerâmicas Avançadas

O diferencial dos materiais cerâmicos é que apesar de seu uso desde a antiguidade, eles estão sempre se desenvolvendo e ampliando seu campo de aplicação (KENDALL, 1989; QIN et al, 2015). Em vista disto, as chamadas “cerâmicas avançadas” tem papel importante em novas tecnologias de ponta, pois são resultados de processos de transformação altamente controlados de matérias-primas sintéticas, e são empregados em indústria com alta densidade tecnológica devido a suas propriedades elétricas (BORCHANI & MEGDICHE, 2018), magnéticas (KUMARI et al, 2017) e/ou ópticas (SHAHMIRI et al, 2018). Elas estão presentes em produtos, como, fibras ópticas (PIDENKO et al, 2018; AUGUSTYN et al, 2012; MUNTINI & AHMADI, 2018), rolamentos de esferas cerâmicas (GUO et al, 2018),

isoladores térmicos (BOZSAKY, 2015), sensores – umidade, gases e outros – (MUNTINI & AHMADI, 2018; KITA et al, 2015; BLANK et al, 2016; SU & ZHANG, 2017), revestimentos (XIAO et al, 2018; LI et al, 2018; QIAO et al, 2018), ferramentas de corte (SOUSA et al, 2015; CUI et al, 2018), entre outros.

As cerâmicas produzidas neste projeto se enquadram nas cerâmicas avançadas. Possuem em sua composição óxidos de terra rara - óxido de ítrio -, além dos óxidos de zircônio e titânio, conferindo-as propriedades diferenciadas as quais serão detalhadas na parte da Discussão e Resultados.

2.3 ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Os metais são nomeados no masculino, por exemplo, zircônio, titânio, lantânio entre outros. A partir do momento em que há formação de óxidos, estes são referidos como óxido de zircônio, óxido de titânio, óxido de lantânio, ou ainda, apenas como zircônia, titânia e lantânia, percebe-se que estes ficam na forma feminina. De conhecimento disso, será iniciado à revisão bibliográfica dos óxidos usados neste projeto.

Em 1789, o químico Martin Heinrich Klaproth, a partir do mineral zircão ZrSiO_4 – silicato de zircônio presente em pedras semipreciosas, descobriu o zircônio em forma de óxido. Pertence ao grupo dos nesossilicatos que se cristaliza no sistema tetragonal, seu nome vem do árabe *zargun*, que significa “cor dourada”, explica-se esse fato a cor de ouro que possui o mineral de zircão (ZrSiO_4). Em meados de 1824, o químico Jöns Jacob Berzelius isolou o metal, no entanto bastante impuro. Foi somente, em 1914, na Alemanha, que Lely e Hamburger conseguiram a primeira amostra dúctil do metal, e mais tarde, por volta de 1925, Van Arkel e De Boer desenvolveram um processo de refinamento com o intuito de produzir zircônio muito puro (GALIZA, 2014). Finalmente, em 1946, W. L. Kroll, A. W. Schelechten e L. A. Yerkes, fundamentados no processo usado para obtenção de titânio, cunharam um processo que é utilizado até hoje para obtenção de zircônio metálico em escala industrial. Esse processo e suas variações são denominados como processo Kroll.

O zircônio é um elemento químico pertencente ao grupo IV B da tabela periódica, e o décimo oitavo elemento em maior quantidade, na crosta terrestre, em massa. Possui número atômico 40, número de oxidação 4, massa molar 91,22 g/mol

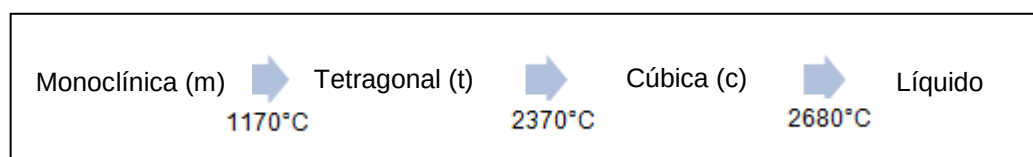
e ponto de fusão 1857 °C (GARCIA, 2007). Enquanto que, a zircônia possui massa molar 123,22 g/mol e ponto de fusão 2680 °C.

O dióxido de zircônio - ZrO_2 ocorre na natureza como badeleita, minério encontrado em depósitos, principalmente no Brasil. É um mineral que cristaliza-se no sistema monoclinico, normalmente apresentando no máximo 2% (em massa) de háfnio (na forma de HfO_2) (MORAES, 2004).

O ZrO_2 é considerado um óxido de metal de transição especial, pois possui características bifuncionais, de ácido e base fracos (LIU et al, 2004). Apresenta em sua superfície grande quantidade de vacâncias de oxigênio, tem como principais propriedades: alto ponto de fusão (2680 °C), resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e à abrasão, alta tenacidade, resistência ao choque térmico, alto índice de refração, boa condutividade iônica (OLIVEIRA, 2010) e alta estabilidade química. O que o torna atraente em processos de endurecimento cerâmicos, revestimento térmico e uso em sensores de oxigênio (Wu et al., 2004; MAMAK et al., 2000). Na área de cerâmicas avançadas, a zircônia vem sendo largamente utilizada devido a estas excelentes propriedades. Assim, materiais à base de zircônia apresentam menor fragilidade e maior vida útil do que as cerâmicas convencionais (OLIVEIRA, 2010).

A zircônia pura, na pressão ambiente, é considerada um cristal polimórfico, pois ocorre em três fases cristalinas distintas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Um cristal polimórfico compreende aqueles que possuem mais de uma fase cristalina. A fase monoclinica é estável até 1170 °C, a fase tetragonal é estável até 2370 °C e a fase cúbica até a temperatura de fusão de 2680 °C, figura 2. Em situação de resfriamento, todas estas transformações de fases são reversíveis, além destas, em condições de pressão alta, verifica-se também a existência da fase ortorrômbica (LOVISA, 2013; OLIVEIRA, 2010).

Figura 2 – Temperatura de transformação de fase do óxido de zircônio.

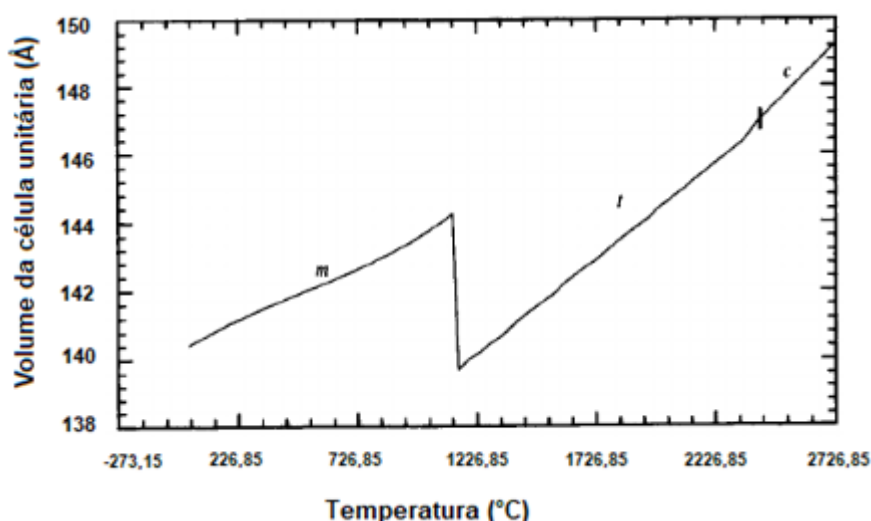


Fonte: OLIVEIRA, (2010).

Defeitos e até mesmo vacâncias de oxigênio podem dificultar a transformação das fases cristalinas, pois impedem o movimento dos átomos para obtenção da fase monoclinica (MENESES, 2010).

A zircônia pura sofre transformação de fase reversível na transição tetragonal-monoclinica, tornando essencial seu entendimento, pois está associada a uma expansão volumétrica de cerca de 3-5%, figura 3, que pode provocar trincas na extensão do material, o que esclarece sua aplicação limitada e preferencialmente em altas temperaturas. Esta mudança de fase é denominada de martensítica, fazendo alusão à martensita dos metais. Consequentemente, é atérmica, ou seja, a quantidade de fase transformada altera-se com variação da temperatura, mas mantém-se constante em temperatura fixa (MENESES, 2010).

Figura 3 – Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia durante aquecimento/resfriamento.



Fonte: Adaptada KISI, (1998).

Entretanto, ao incorporar cátions com números de valência pequenos, por exemplo, os cátions alcalinos terrosos Mg^{2+} , Ca^{2+} e os cátions com terra raras estáveis TR^{3+} e Y^{3+} à estrutura cristalina da zircônia pura com o objetivo de formar solução sólida substitucional, pode-se estabilizar as fases cúbica e tetragonal à temperatura ambiente, as quais só são possíveis em altas temperaturas. Desta maneira, se obtém propriedades mecânicas e elétricas melhoradas (MENESES, 2010).

Há diversas pesquisas referentes à estabilização da fase tetragonal, dado que a partir da transformação tetragonal para monoclinica, a literatura descreve

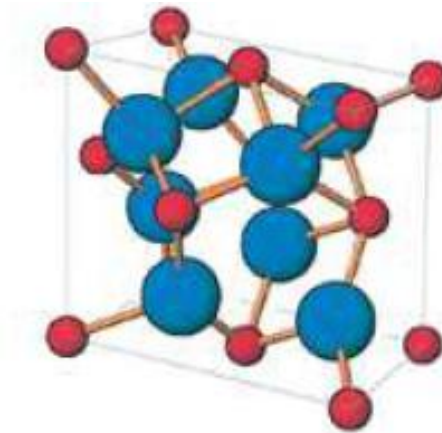
mecanismos de tenacificação das cerâmicas à base de zircônia. Existem alguns fatores principais que influenciam a formação da martensita, particularmente, o tamanho de grão, a quantidade de dopante utilizado e a temperatura (SILVA, 2009).

A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (CFC) (0,0,0) e o oxigênio a posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. As estruturas tetragonal e monoclínica são consideradas distorções da estrutura anterior (FEIGHERY & IRVINE, 1999).

2.3.1 Zircônia Monoclínica

A zircônia se apresenta na forma natural como badeleita (baddeleyite), figura 4, e contém aproximadamente 2% de (óxido de háfnio) HfO_2 , o qual possui similaridade com ela em estrutura e propriedades químicas, que quase não tem efeito em suas aplicações (RAGHAVAN, 2001).

Figura 4 – Estrutura cristalina da zircônia monoclínica.



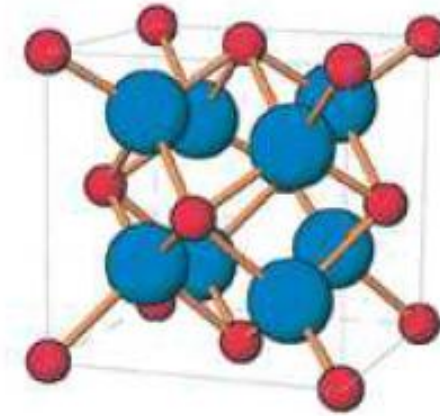
Fonte: OLIVEIRA, (2010).

2.3.2 Zircônia tetragonal

A figura 5 mostra a estrutura cristalina de uma zircônia tetragonal. Para melhor compreensão, é comum que os parâmetros da rede tetragonal sejam descritos em termos da simetria tetragonal cúbica de face centrada, ao invés de corpo centrado equivalendo a estrutura de face centrada da fluorita (CaF_2) (SILVA, 2009). Nesta configuração, ela agrega elevada tenacidade e estabilidade química,

por isso são recomendadas para diversas aplicações estruturais e indicadas como material para blindagem, barreira térmica e entre outras (GREGORI et al, 1999).

Figura 5 – Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.

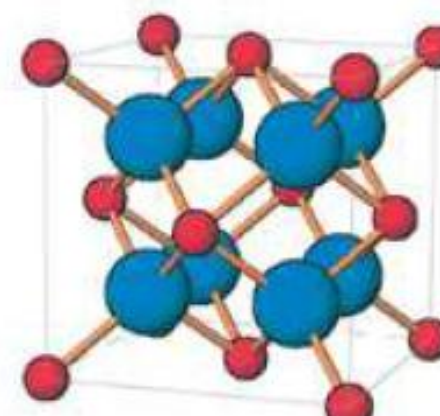


Fonte: OLIVEIRA, (2010).

2.3.3 Zircônia cúbica

Esta zircônia, figura 6, possui a estrutura cúbica simples (fluorita) com oito íons de oxigênio, os quais estão rodeados por um arranjo cúbico de cátions, ou seja, os oxigênios ocupam os interstícios tetraedrais de uma rede cúbica (CFC) de empacotamento de cátions (FEIGHERY & IRVINE, 1999).

Figura 6 – Estrutura cristalina da zircônia cúbica.

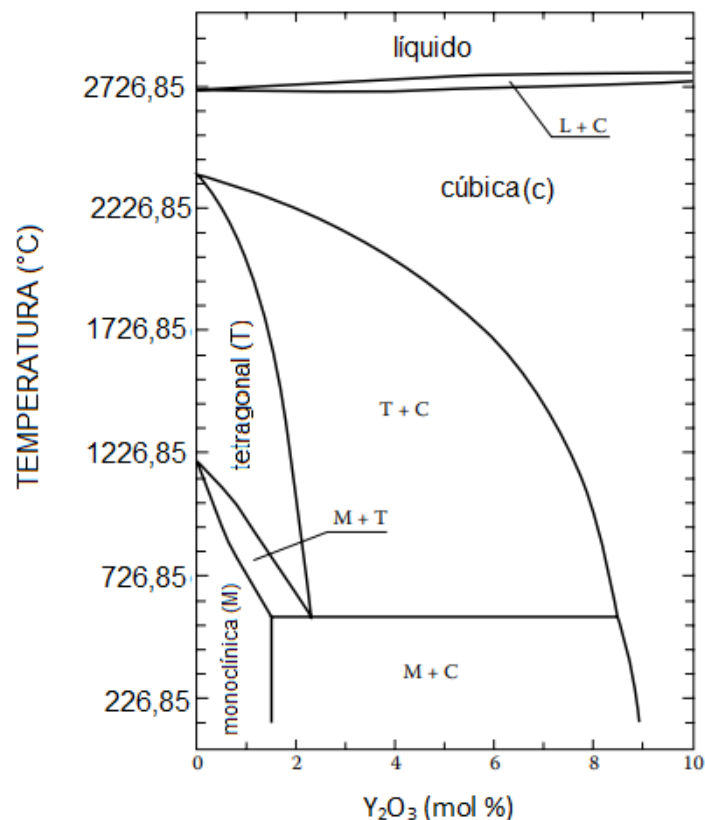


Fonte: OLIVEIRA, (2010).

A figura 7 exibe o diagrama de fases para $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, a ítria é usada frequentemente como dopante. Observa-se que a concentração dela até cerca de

2,5% em mol leva à zircônia tetragonal, em concentração acima de 8,5% em mol à zircônia cúbica, e com valores neste intervalo obtém-se uma mistura de fases estável tetragonal + cúbica até a temperatura ambiente, conhecida como Zircônia Parcialmente Estabilizada, do inglês “*Partially Stabilized Zirconia*” (PSZ) (MENESES, 2010).

Figura 7 – Diagrama de fases para a zircônia-ítria.



Fonte: Adaptada ZHUIYKOV, (2007).

2.3.4 Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ)

Como exposto acima, a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) é uma mistura polimórfica da zircônia em fase cúbica e fase tetragonal metaestável ou monoclínica. Normalmente, ela é constituída de quantidades maiores que 8% mol (2,27% massa) de MgO; 8% mol (3,81% massa) de CaO ou ainda 3% – 4% mol (5,4% – 7,1% massa) de Y₂O₃ (MORAES, 2004; MENESES, 2010).

2.3.5 Zircônia tetragonal policristalina (TZP)

Se adicionada uma pequena quantidade de estabilizante à zircônia pura sua estrutura permanecerá na fase tetragonal em temperaturas superiores a 1000 °C e uma mistura de fase cúbica e monoclinica ou fase tetragonal em temperaturas menores, apresentando uma microestrutura de grãos predominantemente tetragonais na faixa de 1 µm a 5 µm. Deste modo, a zircônia parcialmente estabilizada é também conhecida como zircônia tetragonal policristalina (TZP) que consiste numa quantidade de estabilizantes menor do que a PSZ, por exemplo, 4% – 5% em massa de Y_2O_3 . (HEUER & LEE, 1988; MENESES, 2010).

2.3.5.1 Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítrio (Y-TZP)

Quando a TZP é estabilizada com ítria, do inglês, *Ytria – Tetragonal Zirconia Polycrystal* (Y-TZP) exibe um mecanismo conhecido como aumento da tenacidade por transformação induzida por tensão. Anteriormente, foi falado que a mudança de fase da zircônia tetragonal para monoclinica era acompanhada por uma expansão volumétrica cerca de 3 – 4%, esse fenômeno é significativo aqui. Pois, quando uma trinca começa a se propagar na estrutura da cerâmica, os cristais tetragonais metaestáveis, que estão próximo a ponta da trinca, se transformam na fase monoclinica, ou seja, aumenta em volume, induzindo tensões de compressão que irão se opor ao crescimento e propagação da trinca (PICONI & MACCAURO, 1999; GUAZZATO et al., 2004; CHEVALIER, 2006; FRANCISCO, 2009).

Ao adicionar ítria a zircônia, inibe-se a transformação martensítica. E a característica mais relevante deste sistema é a diminuição da temperatura de transformação tetragonal-monoclinica com o acréscimo da quantidade de ítria (eutetóide a 4,6% mol), assim produzindo uma menor mudança na temperatura e menor deformação térmica. Deste jeito, partículas maiores de zircônia estabilizada ficarão retidas na forma tetragonal metaestável (SILVA, 2009).

2.3.6 Zircônia totalmente estabilizada (FSZ)

Para que ocorra a total estabilização da zircônia de estrutura cúbica, na qual não há transformação de fase da temperatura ambiente até 2500 °C, deve-se

adicionar maiores quantidades de dopantes, por exemplo, valores acima de 16% mol (7,9% massa) de CaO, ou 16% mol (5,86% massa) de MgO, ou ainda 8% mol (13,75% massa de Y_2O_3) (MENESES, 2010).

2.4 ÓXIDO DE TITÂNIO

Em relação aos elementos metálicos, o titânio é o quarto elemento mais abundante e em relação a todos os elementos, é o nono, constituindo 0,63% da crosta terrestre (SALAZAR, 2009). Curiosamente, em torno de 95% do titânio empregado no mundo é usado na forma de óxido.

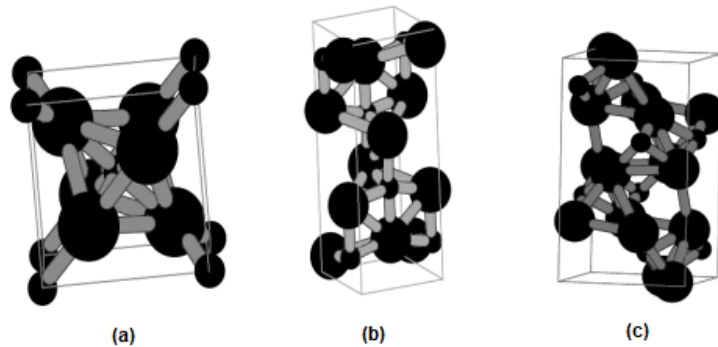
O dióxido de titânio (TiO_2) pertence à família dos óxidos de metais de transição. Geralmente encontrado na forma tetravalente, é extraído em maior abundância nas formas de rutilo (TiO_2) ou ilmenita ($FeTiO_3$), podendo também ser encontrado em alguns óxidos e silicatos. No Brasil é encontrado com maior frequência na forma de anatase (TiO_2) e extraído em algumas jazidas de Góias e Minas Gerais (SILVA FILHO, 2007).

Ele é um material bastante volúvel, entre as principais características e propriedades está sua dureza acima da média dos materiais cotidianos, baixa reatividade química, alto índice de refração à luz visível e sua semicondutância fotossensível (SILVA FILHO, 2007).

O TiO_2 cristalino tem três estruturas cristalinas distintas, rutilo (tetragonal), anatase (também tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). O rutilo e anatase possuem células unitárias caracterizadas por ter um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. A diferença entre os dois deve-se às distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos, além da quantidade de octaedros vizinhos, a saber: no rutilo tem-se 10 e na anatase 8 (HEWER, 2006).

No que tange, as estruturas cristalinas do TiO_2 , a figura 8, mostra a célula unitária dos cristais nas estruturas anatase, rutilo e bruquita.

Figura 8 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) Rutilo, (b) Anatase, (c) Bruquita.



Fonte: HEWER, (2006).

2.5 ÓXIDOS DE TERRA RARA

Os elementos de terras raras, mais conhecidos como a série dos lantanídeos da tabela periódica, são formados por vários elementos químicos encontrados na crosta terrestre. Possuem aplicações em muitas tecnologias modernas, como eletrônicos, computadores e redes, comunicações, revestimento, assistência médica, e muitos outros. Devido a seu grande ramo de aplicabilidade, seu consumo tem crescido nos últimos anos, como percebe-se na tabela 1, com crescimentos maiores de 100.000 t ao ano (AKAH, 2017).

Nas pesquisas da atualidade, tem-se usado com frequência elementos de terra rara em diversas aplicações de materiais cerâmicos avançados, com melhoria nas propriedades físicas e químicas (LI et al, 2017; GOH et al, 2017). Em especial, para estabilização da zircônia tetragonal e potencialização da sinterização (URZAINQUI, 2015). Em face da grande reatividade dos metais de terra rara com o oxigênio da atmosfera ambiente, utilizam-se os óxidos por serem mais estáveis (FERREIRA, 2011).

Tabela 1 – Consumo global de terras raras por setor de mercado para 2008.

Óxido de terras raras	Valor por setor de mercado / t									Total
	Catalisador FCC	Conversores catalíticos de automóveis	Cerâmica	Vidro	Metalurgia	Imãs	Ligas de bateria	Fósforo	Outros	
CeO ₂	1980	6840	840	18620	5980		4040	90	2930	42220
Dy ₂ O ₃						1310				1310
Eu ₂ O ₃								441		441
Gd ₂ O ₃						525		162	75	762
La ₂ O ₃	17800	380	1190	8050	2990		6050	765	1430	38655
Nd ₂ O ₃		228	840	360	1900	18200	1210		1130	23868
Pr ₆ O ₇		152	420	694	633	6140	399		300	8738
SmO							399		150	549
Tb ₆ O ₇						53		414		467
Y ₂ O ₃			3710	240				6230	1430	11610
Outros				480						480
Total	19780	7600	7000	28444	11503	26228	12098	9002	7445	129100

Fonte: AKAH, (2017).

2.5.1 Óxido de Ítrio

O ítrio é um metal de transição interna pertencente ao conjunto de elementos chamados de terra rara. Ele e seus compostos são formados a partir de processamento químico de minérios onde há grande presença de elementos lantanídeos. Em razão da evolução dos processos de purificação de óxidos cerâmicos e também por suas características, o óxido de ítrio (íttria) vem mostrando sua relevância em vários setores da tecnologia (MUNOZ, 2011). Dispõe de estrutura cristalina cúbica, alta condutividade térmica em seu estado de alta pureza e elevado ponto de fusão (2400 °C). Como explicado anteriormente, é comum usar a ítria como estabilizante da zircônia, podendo esta ser parcialmente ou totalmente estabilizada, a primeira obtendo a estrutura tetragonal e a segunda cúbica.

2.6 COMPÓSITOS CERÂMICOS

A possibilidade de criar um material que possua características combinadas e, por conseguinte otimizada, de mais de um material distinto é de interesse tecnológico e industrial. Estes são conhecidos como compósitos, e exibem uma

proporção significativa das características de ambas as fases que os constituem. A partir desse princípio de ação combinada, cria-se um material com as melhores propriedades dos seus percussores, as quais seriam difíceis ser alcançadas em materiais convencionais (CALLISTER, 2002).

Usualmente são formados por uma matriz e um reforço, ambos constituindo-se de metal, cerâmica ou polímero. Quando a matriz é cerâmica, são chamados de Compósito de Matriz Cerâmica, do inglês, *Ceramic Matrix Composites* (CMC), consistindo em reforço cerâmico incorporado a uma matriz de outro material cerâmico. Desta maneira a tenacidade à fratura, que é uma problemática para as cerâmicas, tem sido melhorada expressivamente (CALLISTER, 2002).

2.6.1 Óxido de Zircônio-Óxido de Titânio

O óxido de zircônio, como discutido previamente, possui três fases cristalinas distintas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A estabilização da fase tetragonal é pertinente no âmbito científico, já que detém propriedades mecânicas aperfeiçoadas (PIVA et al, 2015; HURTADO et al, 2016; PETRUNIN & KOROVIN, 2015). De acordo com isso, vários sistemas binários e ternários, como $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (SIMBA et al, 2016; PIVA et al, 2015; SASAKI et al, 2001; URZAINQUI, 2015), $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (LIU & XUE, 1996; ANNAMALAI et al, 1993), $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ (PAMPUCH et al, 1988) e $\text{ZrO}_2\text{-CaO-CeO}_2$ (TURON-VINAS et al, 2018) indicam ser fontes em potenciais de TZP. Algumas investigações mais específicas mostram que em comparação ao sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, os sistemas $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ são mais eficazes na formação de materiais TZP (PYDA et al, 1992; DIAZ et al, 1996; MAGO et al, 2018).

Perante o exposto, neste projeto tem-se como norte a criação de novos compósitos cerâmicos do tipo $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, a zircônia estabilizada com óxidos de terra rara, Y_2O_3 , em busca de propriedades mecânicas melhoradas.

2.7 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS

Um fator primordial que influencia diretamente as propriedades dos materiais cerâmicos é a maneira como eles são processados. Em vista disso, deve-se ter o cuidado para que as etapas, como moagem, compactação, secagem e sinterização

sejam realizadas de maneira eficaz. Assim, será detalhado, a seguir, cada processo e explicado como afetam nas características finais das cerâmicas.

2.7.1 Moagem

Como o próprio nome sugere, é nesta etapa que a matéria prima é moída, homogeneizada e, por consequência, diminuída o tamanho de partícula. Deste modo, à temperatura de queima é reduzida, porque pós com granulometria pequena são mais reativos do que os com granulometria grosseira (SOUSA, 2011; GOMES, 2016).

Moinhos de barras e de bolas são alguns dos equipamentos usados com a finalidade de aplicar forças trativas, compressivas, cisalhantes e de impacto (CUNHA, 2014). O escolhido para realização deste trabalho foi o moinho de bolas de alumina, basicamente é um cilindro metálico composto por esferas de alumina em seu interior, capazes de trabalhar por longas horas sem provocar contaminação com a matéria prima, e por isso, é um dos mais utilizados.

Alguns parâmetros devem ser selecionados com o intuito de se aproveitar ao máximo este processo, tais como, velocidade de rotação do moinho, quantidade e distribuição dos elementos de moagem, podendo ser bolas de porcelana, alumina, seixos de rios etc, quantidade e granulometria do material. O quantitativo de esferas usadas deve seguir proporções de acordo com o volume ocupado pelo soluto e o volume vazio no interior do reservatório. Ela ainda pode ser a úmida ou a seca, esta última apresenta eficiência maior. Escolhendo todas estas variáveis corretamente, garante-se que os particulados ao final estarão prontos para as próximas fases (SANTOS, 2011).

2.7.2 Compactação

A massa pulverizada obtida após a moagem deve ser conformada de acordo com a forma desejada do produto final. O procedimento adotado é por meio da prensagem, pois este dá resistência mecânica necessária para o manuseio até o forno sem que haja fratura. É relevante destacar que não há qualquer deformação plástica das partículas cerâmicas durante a compactação, tal qual acontece com pós-metálicos.

Comumente na prensagem, usam-se aglutinantes com o propósito de lubrificar os pós conforme se movem uns em relação aos outros durante a aplicação de pressão (ARAÚJO, 2015).

Há três tipos básicos: prensagem uniaxial, prensagem isostática (ou hidrostática) e prensagem a quente.

Essencialmente, a aplicação de pressão na prensagem uniaxial se dá em uma única direção, o material pulverizado é compactado em uma matriz metálica que possui a configuração da peça desejada. É a técnica mais comum e barata, com alta taxa de produção, porém está restrita a formatos relativamente simples de matriz. Já na prensagem isostática ou hidrostática, o mecanismo é diferenciado, no sentido que o pó do material é colocado em uma matriz de borracha e a pressão é aplicada por meio de um fluido isostático que permite a mesma magnitude de carga em todas as direções, assim se consegue formas mais complexas de peças quando comparadas as das uniaxiais, conseqüentemente, requer mais tempo e dinheiro. Por fim, tem a prensagem a quente, que na verdade une duas etapas do processamento, a compactação e queima dos pós-cerâmicos. Frequentemente, usado quando tem-se um material com ponto de fusão elevados, que dificulta a formação da fase líquida, e também quando se espera pouca porosidade. É uma prática custosa, de modo que ambos os molde e matriz devem ser aquecidos e resfriados durante cada rodada, dessa forma encurtando sua vida útil.

2.7.3 Secagem

Esta etapa precede a sinterização, e por isso é relevante sua atuação na remoção de líquidos internos aos poros por intermédio da evaporação. Deve ocorrer em tempo e temperatura adequados para evitar trincas e empenamentos provenientes da variação de volume brusca.

Os mecanismos presentes durante a secagem são decorrentes da energia térmica que gera forças dirigentes para o líquido sair do interior da peça, essa migração ocorre por fluxo capilar, difusão química e difusão térmica (VAN VLACK, 1970; SANTOS, 2011).

2.7.4 Sinterização

Compreende-se que numa superfície porosa há uma grande energia livre interfacial, com o intuito de densificá-la e então reduzir esta energia, faz-se um tratamento térmico chamado de sinterização, que por meio de difusão no estado sólido e/ou líquido pequenas partículas se ligam entre si. Como resultado, tem-se um corpo livre de poros, com dureza, tenacidade, resistência à corrosão, resistência mecânica, entre outras características elevadas.

O objetivo da sinterização é, por tanto, a obtenção de produtos com propriedades mecânicas melhoradas em razão da diminuição de sua porosidade (THUMMLER & OBERACKER, 1993; SMITH, 1996).

Um dos desafios para conseguir corpos densificados é sinterizar na temperatura adequada, alguns autores indicam que a maioria dos materiais apresenta a temperatura de sinterização em torno de 50% a 80% de seu ponto de fusão (SEEBER, 2008), porém há vários outros fatores que influenciam como densidade a verde, tamanho e distribuição de partícula, composição química da matéria prima, aditivos, pressão de compactação, atmosfera, tempo de sinterização e taxa de aquecimento (SILVA, 2000).

Alguns modelos matemáticos que descrevem a sinterização, leva em consideração a variação do volume com a mudança nas propriedades do material de acordo com o tempo e temperatura de uso, e seguem axiomas que indicam que a força a qual impulsiona o processo tende diminuir a energia superficial livre e isso ocorre porque há deslocamento de matéria em direção à porosidade com o propósito de preenchê-la. Outros modelos mais simples consideram que as partículas são uma esfera perfeita, e que todas têm o mesmo tamanho e com arranjos regulares no espaço (SILVA & JÚNIOR, 1998).

Dados experimentais comprovam que há formação de pescoços nos locais de contato entre os particulados, o que leva a diminuição da energia superficial. A partir disso relaciona-se a taxa de crescimento de pescoço à taxa de material transportado, tal teoria é aplicada apenas em sistemas com apenas um constituinte, ou seja, sistemas monofásicos, isso porque a sinterização destes são mais fáceis, visto que as reações entre os constituintes não existem e isto é uma variável a mais na teoria, além disso, se considera que não há reação entre a atmosfera e o sinterizante (SILVA & JÚNIOR, 1998).

Para sistemas com mais de um elemento, deve-se considerar as energias envolvidas devido às influências entre cada um dos componentes, desta maneira, o modelo seria mais elaborado e diverso, sendo mais razoável um modelo individual para cada sistema do que um geral (SILVA & JÚNIOR, 1998).

Frequentemente, divide-se a sinterização em três tipos: sinterização em estado sólido, por fluxo viscoso e via fase líquida.

Quando não houver a formação de fase líquida e toda a densificação acontecer através de difusão, tem-se a sinterização em estado sólido, enquanto que a por fluxo viscoso como via fase líquida ocorre a formação de um líquido. A diferença entre estas duas últimas é que na por fluxo viscoso a porosidade residual é preenchida pelo líquido formado e durante o resfriamento obtém-se a vitrificação da fase líquida. Enquanto que na sinterização via fase líquida, a quantidade de líquido formado é inferior que na por fluxo viscoso, promovendo apenas a reorganização das partículas e dissolução do sólido e não para o preenchimento da porosidade (SILVA, 2000).

No presente trabalho, foi usada apenas a sinterização de óxidos cerâmicos, dentre os três tipos citados, o mais recomendado é a sinterização em estado sólido, e por isso ela vai ser detalhada no próximo tópico.

2.7.4.1 Sinterização em Estado Sólido

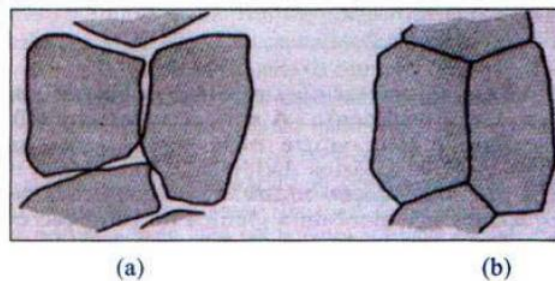
Como adiantado no parágrafo anterior, o processo de sinterização em estado sólido é constantemente usado em óxidos cerâmicos, necessitando de pós com granulometria bem refinada e altas temperaturas de queima para obter a difusão atômica necessária para o preenchimento dos poros.

A força que norteia todo o processo concentra-se em reduzir a energia superficial com a extinção da interface sólido-gás, que se evidencia devido às diferentes curvaturas. Sobre estas, há dois tipos, a convexa e côncava, habitualmente considera-se como positiva a curvatura convexa, enquanto que a superfície côncava a negativa. Estas distintas formas geram variação de pressão, que induzem o transporte de materiais da área positiva para a negativa. Isso é explicado devido à variação de pressão entre a fase vapor, e as superfícies descritas anteriormente, com potencial maior na superfície convexa. Outra coisa a ser observada é que a diferença de curvatura aumenta a concentração de vacância em

áreas côncavas, que também induz a migração de átomos da superfície convexa para elas (SILVA, 2000).

Esse processo de difusão dá início ao empescoçamento das partículas, e consequentemente a eliminação da porosidade. Na figura 9, é mostrado o mecanismo de sinterização em fase sólida, no qual, primeiramente, há dois particulados com superfícies de contornos de alta energia e, posteriormente, a união deles em contorno de menor energia.

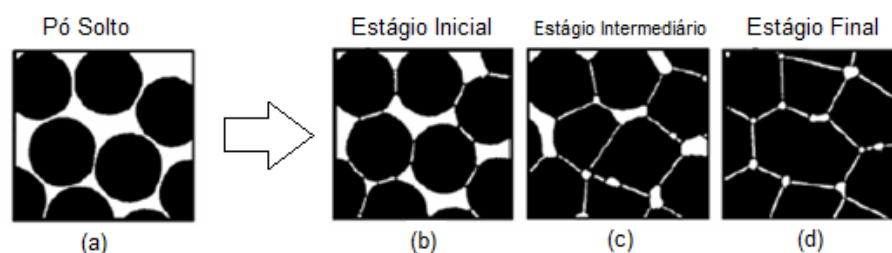
Figura 9 – Sinterização em estado sólido. (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes e (b) Após a sinterização com grãos delimitados por um contorno.



Fonte: BARROS, (2003).

Comumente os autores dividem a sinterização de estado sólido em três estágios: inicial, intermediário e final. Todos estão representados na figura 10 para modelos de esfera e resumida as principais etapas na tabela 2.

Figura 10 – Estágios de sinterização no estado sólido (a) Pó solto, (b) Estágio inicial, (c) Estágio intermediário e (d) Estágio final.



Fonte: Adaptada SEEBER, (2008).

Tabela 2 – Estágios da sinterização do estado sólido.

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

Fonte: Adaptada TONELLO, (2009).

O rápido crescimento do pescoço das partículas dá início ao primeiro estágio, nele há continuidade de matéria, contudo se mantém a identidade do pó. A separação dos centros dos particulados diminui muito pouco de modo que se observa pequena diminuição do volume. O próximo estágio, conhecido como intermediário, é marcado pelo crescimento de grãos, densificação do material e perda de identidade. Percebe-se o encurtamento dos raios de curvaturas dos poros, ocasionando a comunicação entre eles ao longo de toda a peça, assim produz-se o maior percentual de retração de volume durante a sinterização, com cerca de 90% de densidade relativa. Em seguida, temos o último estágio, em que obtém-se densidade entre 90% e 95% da densidade teórica, ocorrendo o isolamento, arredondamento e fechamento dos poros (THUMMLER & OBERACKER, 1993).

Algumas dificuldades podem aparecer durante o processo devido a não solubilidade dos gases, presentes no interior dos poros no sólido, nestes casos, ocorrem os seus aprisionamentos que determinam a diminuição da densidade (SEEBER, 2008).

2.8 PETRÓLEO

O petróleo é um óleo de origem fóssil que leva milhares de anos para ser formado nas rochas sedimentares marítimas e terrestres. No Brasil a maior parte da reserva se encontra em campos marítimos em águas profundas e ultra profundas. A extração é realizada por meio de poços produtores juntamente com água e gás. As plataformas extraem e separam os fluídos e então é transportado para terminais no litoral brasileiro e de onde segue para alguma das refinarias, que em seguida é

transformado em diversos derivados, como Diesel, Gasolina, Óleo combustível, Gás Liquefeito de Petróleo – GLP, Querosene de aviação e Nafta. Além destes, o petróleo está presente em fertilizantes, plásticos, tintas, borrachas, entre outros produtos (PETROBRAS, 2015).

Nos últimos 25 anos, o Brasil teve um relevante crescimento na produção de petróleo. Antes, em sua maioria, era vinda do exterior. Nos dias atuais, o país já consegue produzir e atender a demanda do mercado interno. Porém, por razões técnicas e financeiras, continua importando uma pequena quantidade de petróleo porque o pagamento da importação pode ser feito em prestações e a prazo, ou porque o tipo light de petróleo importado é mais adequado para as refinarias nacionais, e este tipo é comumente encontrado em poços de outros países (PENA, 2013).

Em 2005, a Petrobras descobriu novas jazidas de petróleo na camada do pré-sal, a partir de 2012, iniciou-se a exploração de nove novas bacias petrolíferas, em sua maioria em campos marítimos. A Bacia de Campos é a maior e mais importante e detém 80% da produção de todo o petróleo brasileiro, e a Bacia de Santos é a mais promissora, onde está localizada a camada pré-sal (PENA, 2013).

A expectativa é um aumento de 38% na produção de petróleo entre 2018 e 2022. Hoje, produz-se cerca de 2,1 milhões de barris diários de óleo equivalente (boe), e espera-se números na faixa de 2,88 milhões de boe, de acordo com o novo plano de negócios da Petrobras divulgada no final de 2017 (RAMALHO, A. & ROSAS, R., 2017).

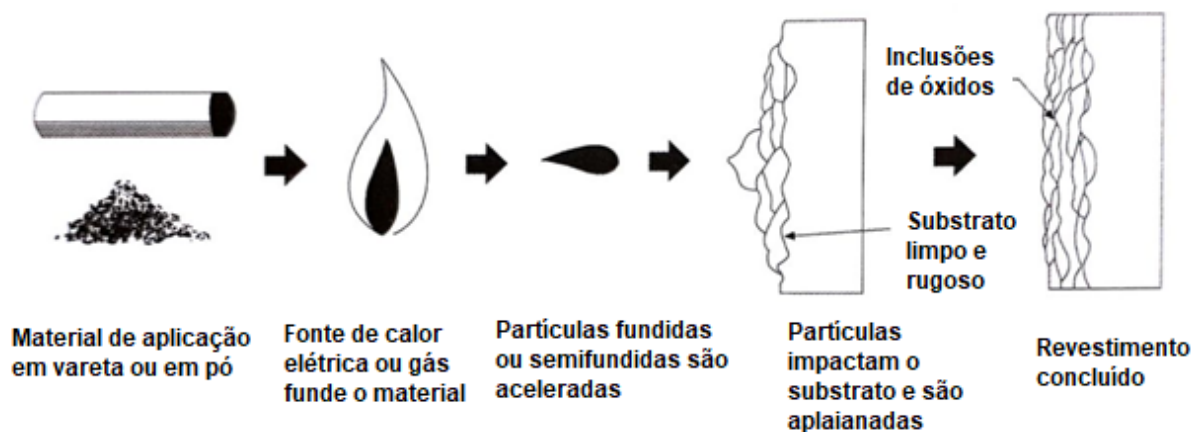
O armazenamento de petróleo, desde o início de sua exploração, sempre foi difícil, inicialmente era feito em barris de madeiras, logo depois em tanques de aço galvanizados e rebitados, e em seguida soldados. Com o crescimento da produção, fez-se necessário aperfeiçoar esses tanques, surgindo inúmeras normas e códigos que envolvem desde a fase de projeto até sua desativação, seja tanques enterrados e/ou de superfície. De modo que, para transportar e armazenar o petróleo, é necessário um revestimento poderoso que suporte e diminua o processo de corrosão e que esteja coerente com a *American Petroleum Institute – API 652* de 1997 (COSTA, 2011).

2.9 ASPERSÃO TÉRMICA

Aspersão térmica é um grupo de processos utilizados para a deposição de revestimentos metálicos ou não metálicos, numa condição fundida ou semifundida sobre um substrato previamente preparado, que variam entre aços a plásticos, com o objetivo de proteção da superfície contra corrosão e/ou desgaste. O material do revestimento pode estar na forma de pó, vareta, cordão ou arame, e é aquecido por uma fonte de calor química ou elétrica e impulsionado por ar comprimido ou outros gases sobre uma superfície limpa, com rugosidade adequada e quase sempre pré-aquecida. A ligação entre o depósito aspergido e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, química, física ou uma combinação destas, estas são dependentes da temperatura da fonte de calor que pode ser a chama ou arco voltaico, da velocidade dos particulados que ao serem impelidos formam camadas lamelares com óxidos e poros. Deste modo as propriedades do revestimento aplicado são condicionadas ao tipo de material de alimentação (PAREDES, 2009; MARANHO 2006).

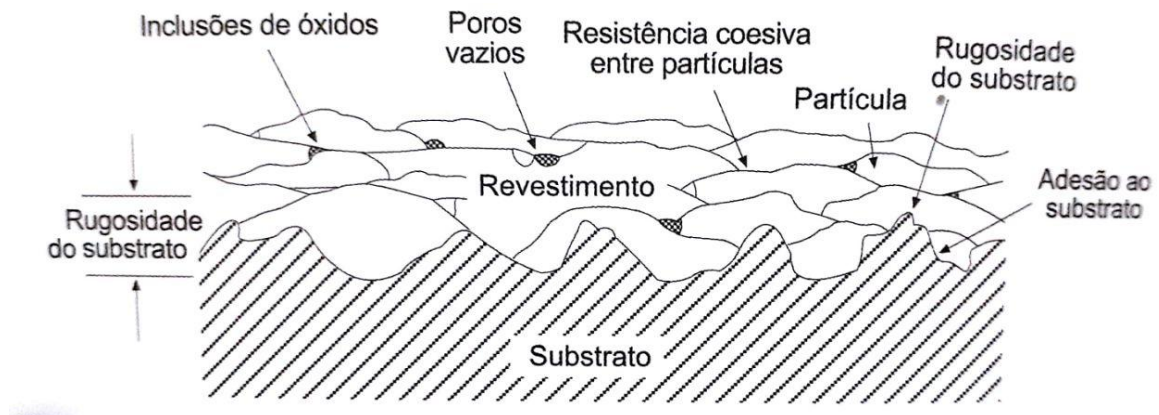
A figura 11 mostra o esquema com as principais características do processo de aspersão térmica. Considera-se revestimento um filme espesso maior de 10 μm , projetados por um ar comprimido sobre um substrato, quase sempre formando pequenos espaços vazios podendo ser poros e podendo haver inclusões de óxidos, Figura 12 (LIMA & TREVISAN, 2007).

Figura 11 – Esquema do processo de aspersão térmica.



Fonte: Adaptado LIMA & TREVISAN, (2007).

Figura 12 – Seção transversal de um revestimento aspergido mostrando sua estrutura lamelar de óxidos e inclusões.



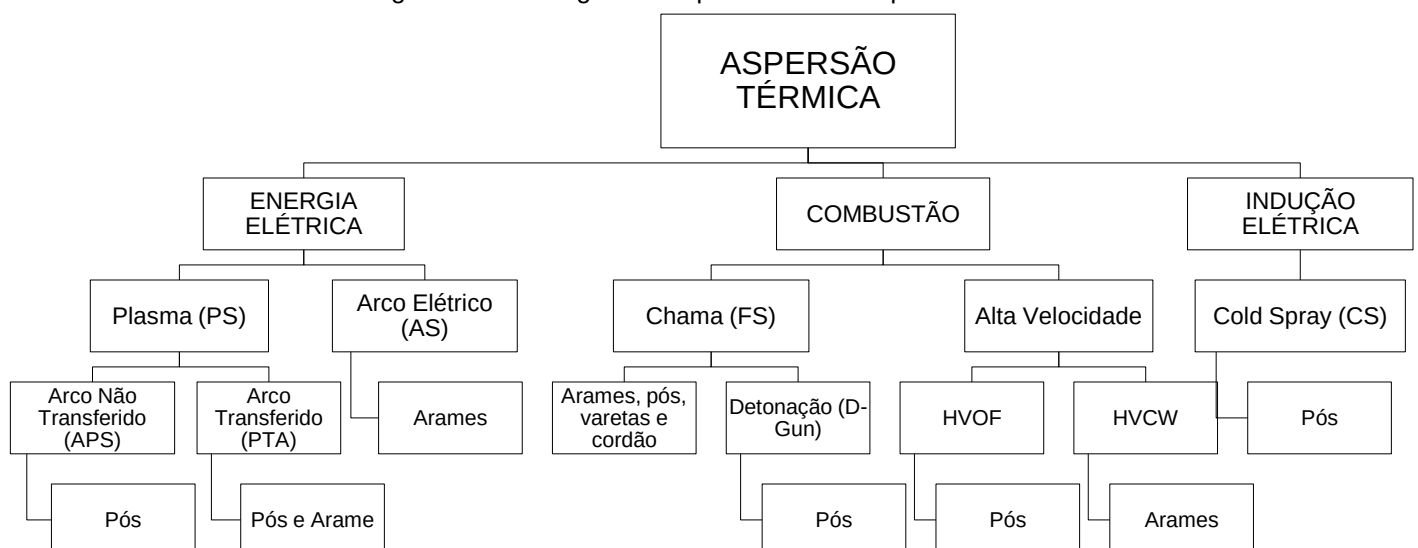
Fonte: LIMA & TREVISAN, (2007).

A vantagem desse processo é a prevenção da corrosão e desgaste, pois são aplicadas diversas camadas anticorrosivas que atuam como blindagem da superfície exposta ao meio agressivo, desta maneira, há um aumento de vida útil do componente revestido (COUTO, 2012).

2.9.1 Processos de aspersão térmica

Os processos utilizados para deposição de revestimento por aspersão térmica são variados, podendo ser classificados em função dos métodos de aquecimento e material a ser aspergido, como mostrado na figura 13 esquematicamente:

Figura 13 – Fluxograma de processos de aspersão térmica.



Fonte: SUCHARSKI, (2012).

É comum não traduzir o nome dos processos para o português, porém aqui será feita uma tradução e serão identificadas cada sigla exposta no fluxograma, as quais estão mostradas na tabela 3 (SUCHARSKI, 2012).

Tabela 3 – Processos de aspersão térmica.

Método de aquecimento	Sigla	Inglês	Tradução
Energia Elétrica	ASP	<i>Arc Spray Process</i>	Arco Elétrico
	APS	<i>Air Plasma Spraying</i>	Plasma por Arco não Transferido
	PTA	<i>Plasma Transferred Arc</i>	Plasma por Arco Transferido
Combustão	FS	<i>Flame Spray</i>	Chama Convencional
	HVOF	<i>High Velocity Oxy-Fuel</i>	Chama de Alta Velocidade ou Ultrassônico
	HVCW	<i>High Velocity Combustion Wire</i>	Chama de Alta Velocidade com Arame
	D-Gun ou DS	<i>Detonation Thermal Spraying Process</i>	Detonação
Indução Elétrica	CS	<i>Cold Spray ou Cold-Gas Spraying Method</i>	Gás frio

Fonte: SUCHARSKI, (2012).

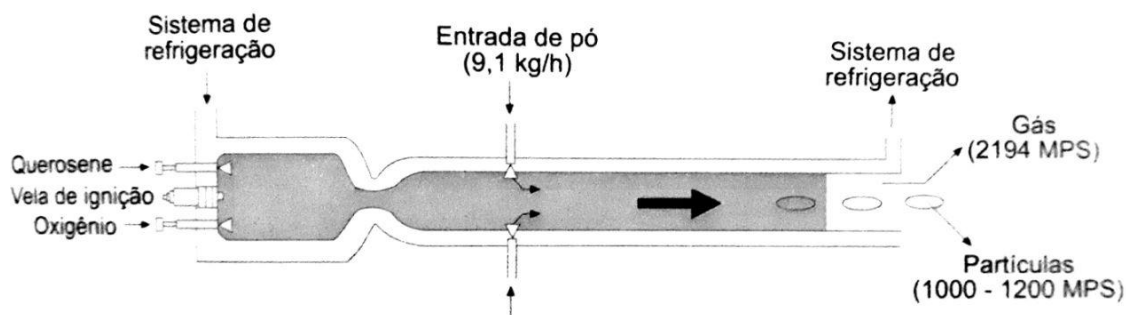
Para revestir os corpos de provas foram utilizados dois processos, um de combustão e o outro de energia elétrica, respectivamente, HVOF e APS. Eles serão detalhados nas seções seguintes.

2.9.1.1 High Velocity Oxygen Fuel – HVOF

O processo conhecido como Aspersão Térmica Hipersônica ou Aspersão Oxidocombustível de Alta Velocidade, se refere à mesma característica de aspersão, e aqui serão referidos a estes apenas pela sigla HVOF. Este processo é bastante empregado nas indústrias aeronáutica, aeroespacial e petroquímica por suas propriedades excelentes no que tange a resistência ao desgaste, corrosão e adesão ao substrato (TAKIMI, et al 2003).

Nesta técnica o gás combustível é queimado com oxigênio a alta pressão, assim gerando um jato de exaustão de velocidade bem elevada. Usualmente, o combustível usado é o propano, propileno, metil-acetileno-propadieno ou hidrogênio, qualquer um destes é queimado em uma câmara de combustão com oxigênio, liberando os produtos expandidos pós queima em um bocal, neste ponto as velocidades do gás são supersônicas. O material aspergido é na forma de pó, quase sempre é alimentado axialmente, e então aquecido e acelerado para fora do mesmo até se chocar com a superfície do substrato. Antes disso, na câmara de combustão e no bocal, devido a altas temperaturas, são resfriados com água, a figura 14 mostra um esquema de uma tocha de HVOF (LIMA & TREVISAN, 2007).

Figura 14 – Esquema de uma tocha de HVOF.



Fonte: LIMA & TREVISAN, (2007).

Frequentemente o pó está repleto de partículas parcialmente fundidas, podendo alcançar velocidades do gás na faixa de 1500 a 2000 m/s, velocidade de partículas em torno de 550 a 800m/s. A temperatura da chama é relativamente baixa, perto de 2900° (oxigênio/propileno), o que torna difícil a aspersão de materiais com ponto de fusão elevados, tais como cerâmicos e refratários. Vale ressaltar que o determinante da temperatura atingida é a relação da mistura oxigênio/gás, caso seja oxigênio/acetileno alcança-se 3170 °C (PAREDES, 2009; LIMA & TREVISAN, 2007), porém há bons resultados para revestimentos metal-cerâmicos (LIMA, 2007).

Devido às altas velocidades de impacto, as partículas de encontro ao substrato não precisam estar totalmente fundidas para obtenção de revestimento de alta qualidade, sendo necessário apenas estarem bem aquecida com uma grande energia cinética combinada com o impacto e o elevado calor, criando um revestimento de baixa porosidade, menor que 1%, com elevada força de adesão quando comparados aos outros processos de aspersão convencional, além do mais,

o não superaquecimento evita problemas de tensões residuais (PAREDES, 2009; AGUIAR, 2012; LIMA & TREVISAN, 2007).

Algumas características do processo são a faixa da granulometria das partículas em torno de 5 a 45 μ m, a alimentação do pó variando entre 20 a 120 g/min, o fluxo de gás combustível entre 40 e 60 l/min, e o fluxo de gás oxigênio de no máximo 430 l/min, com aderência da camada superiores a 90 MPa, e espessura do revestimento de 100 a 300 μ m, distância de aspersão varia entre 120 a 300 mm (PAREDES, 2009).

Perante o exposto, neste trabalho foi usada a técnica HVOF apenas para aspergir a camada de ligação que é de material metálico, uma superliga de níquel NiCrAlY, a diferenciação de cada camada será explicada no tópico 2.10.

2.9.1.2 *Air Plasma Spraying* – APS

A aspersão térmica por plasma ou Plasma por Arco não Transferido refere-se à mesma técnica, conhecida mundialmente por *Air Plasma Spraying*.

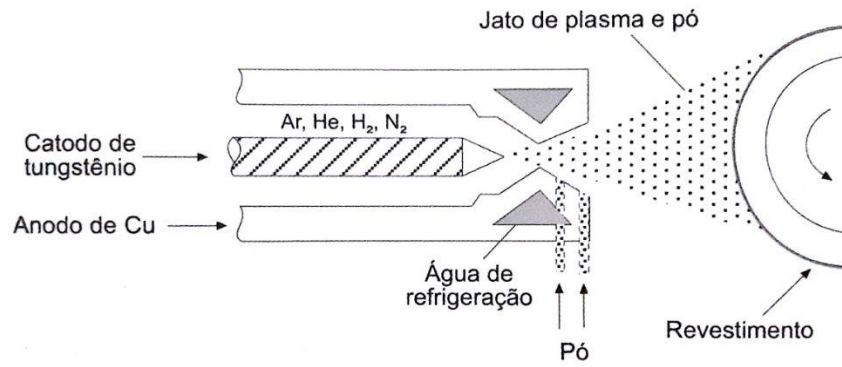
Dentre os mais variados tipos de aspersão térmica, este é o mais adequado para materiais óxidos-cerâmicos e carbetos, pois se alcança altas temperaturas. E foi desenvolvido a partir da necessidade da indústria aeroespacial em aumentar a vida útil de seus componentes expostos a temperaturas elevadas. Outra particularidade é que são usados consumíveis apenas sob a forma de pó.

O plasma, considerado como quarto estado da matéria, é formado por gases com alto nível energético que seguem leis próprias, com o aumento da temperatura ocorre primeiramente à dissociação da molécula para átomos independentes e, posteriormente, sua ionização, ou seja, elétrons são separados ocorrendo à condução de energia.

De modo que, APS é um processo obtido pela combinação de gases que são ionizados por uma corrente elétrica ao passarem por um ânodo de cobre e um cátodo de tungstênio. Os gases inertes ionizados geralmente são o argônio ou nitrogênio e estão envolvidos por um ou mais gases inertes de proteção que podem ser argônio, hélio, hidrogênio, nitrogênio ou mistura destes. Assim, forma-se um arco plasma, de alta temperatura e velocidade, temperaturas que podem atingir valores superiores a 16000 °C. O termo arco plasma é usado para descrever um grupo de processos que usam arco elétrico constringido para fornecer energia térmica de alta

densidade. Na figura 15 ilustra uma tocha típica de APS (SUCHARSKI, 2012; LIMA & TREVISAN, 2007).

Figura 15 – Ilustração de uma tocha de aspersão por plasma.



Fonte: LIMA & TREVISAN, (2007).

Para ocorrer à dissociação e posteriormente a ionização é necessário que o gás seja aquecido, contudo, quando este sai pela pistola e resfria-se ocorre o processo inverso, as moléculas se recombinaem e então liberam calor necessário para o aquecimento e fusão dos materiais particulados a serem depositados (PAREDES, 2009).

Há duas variações do processo, o arco transferido e não transferido, este último foi o utilizado para aspergir o compósito cerâmico de zircônia estabilizada com ítria e reforçada com titânia. A diferença entre eles se dá que no primeiro tipo o arco atinge a peça de trabalho e então o circuito elétrico é fechado, enquanto que no segundo tipo, o arco é estabelecido e mantido entre o eletrodo e o orifício constrito, já que o plasma é forçado através do orifício pelo gás a peça não faz parte do circuito elétrico (PAREDES, 2009).

São parâmetros de aspersão os fluxos de gases, níveis de energia, taxa de alimentação do pó, fluxo do gás de arraste, distância de aspersão, ângulo de deposição, entre outras. Na bibliografia encontram-se velocidades de partículas de 300 m/s para um sistema de 40 kW, e para um sistema de 80 kW a velocidade chega a 500 m/s (PAREDES, 2009).

2.9.2 Preparação da superfície

Para conseguir um revestimento com adesão apropriada deve ser feita a preparação da superfície, que consiste em algumas etapas para deixar a superfície adequada para receber o revestimento, sobretudo, porque o ancoramento mecânico é o principal mecanismo de aderência entre eles (PAREDES, 2009).

O preparo da superfície versa sobre quatro fatores, limpeza, texturização, camada de ligação e pré-aquecimento.

2.9.2.1 Limpeza da superfície

A primeira etapa é demasiadamente importante, limpar a superfície. Evidentemente antes de iniciar qualquer processo de aspersão deve-se eliminar quaisquer impurezas presente na superfície do substrato com o propósito de otimizar a aderência do revestimento ao substrato. De modo que se deve eliminar umidade, crostas de óxidos, graxa, óleo e tinta.

Os processos usados para limpeza se dividem, basicamente, em dois: limpeza química e limpeza mecânica, devendo ser aplicados isoladamente ou em conjunto. O primeiro tipo usa processos químicos como detergente, desengraxante e decapagem ácida. O segundo se dá através de processos mecânicos como usinagem e jateamento abrasivo e se baseia no princípio de abrasão e erosão, no qual é possível remover camadas orgânicas e inorgânicas da superfície pela ação mecânica de um material de maior dureza (PAREDES, 2009).

No caso particular de aspersão térmica, a limpeza mecânica por jateamento abrasivo é a mais recomendada, por isso foi a utilizada na realização deste trabalho e será discutida em seguida.

2.9.2.1.1 Limpeza Mecânica - Jateamento abrasivo

Esta é uma técnica onde partículas abrasivas são impulsionadas a uma elevada velocidade, usualmente ar comprimido, sobre a superfície do substrato.

Diversos parâmetros são considerados quando se opera o jato abrasivo, os principais são a característica do abrasivo, como tamanho, dureza e forma; características do jateamento, como distância de projeção, pressão do ar

comprimido, tipo de equipamento e ângulo de incidência (MARANHO, 2006). Alguns autores indicam que o ângulo esteja compreendido entre 75° e 90°, a distância do bocal a superfície em torno de 10 a 30 cm e não devem ser menores que 10 cm, pois ocorre o rebotamento das partículas abrasivas que colidem com novas e estas perdem energia durante o voo, desta maneira reduz-se a eficiência do processo. Outro fator a ser determinado é o tempo de jateamento, que deve durar entre 3 a 4 segundos, uma vez que tempos menores implica numa menor rugosidade, e tempos maiores aumentará a quantidade de resíduos impregnados na superfície (PAREDES, 2009; LIMA & TREVISAN, 2007).

Ao selecionar o material do abrasivo é indicado evitar os de formato esférico ou com cantos arredondados, isso porque tendem a alisar a superfície (peening). Os abrasivos ideais devem ter cantos vivos que irão favorecer a formação de irregularidades na superfície, estas justamente serão os pontos de ancoragem do revestimento (LIMA & TREVISAN, 2007).

Alguns autores indicam que para dureza do substrato acima de 360 HV devem ser utilizados abrasivos de alumina, pois devido sua dureza permanecem com suas arestas de cortes durante o processo, portanto propiciam maior rendimento (MARANHO, 2006)

2.9.3 Texturização

Dando sequência as etapas, esta refere-se a rugosidade ou texturização adequada do substrato, que é determinante para a qualidade do revestimento.

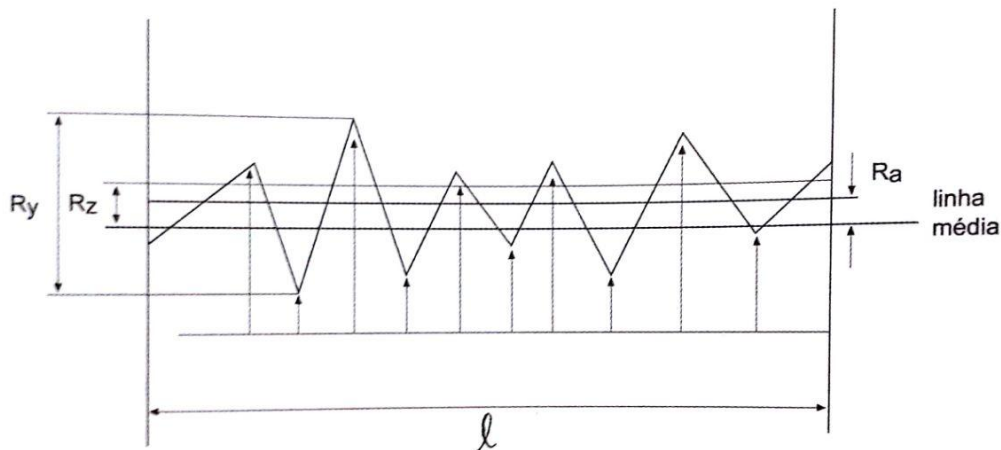
Uma superfície rugosa tem mais área superficial de que uma superfície polida, logo as partículas terão mais área de contato para aderir ao substrato, de modo que terão mais pontos de ancoragem mecânica. Em geral, durante a limpeza com jateamento abrasivo se consegue a rugosidade esperada (PAREDES, 2009).

A norma ABNT NBR 6405/1985 explica quais parâmetros são avaliados para se ter uma rugosidade necessária para aspergir termicamente, entre eles estão à Rugosidade Média (Ra), refere-se à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. Rugosidade Média Parcial (Rz) é a média aritmética de cinco valores da rugosidade parcial Z, esta é definida como a soma dos valores absolutos das ordens dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo

da linha média, existente dentro de um comprimento de amostragem. Este valor corresponde à altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil, dentro do comprimento de amostragem (l). E a Máxima Distância Pico Vale (R_y), definida como a soma da máxima altura e profundidade de rugosidade dentro do comprimento de avaliação. Os parâmetros de rugosidades citados anteriormente estão representados na figura 16 (LIMA & TREVISAN, 2007).

Na maioria dos trabalhos técnicos e científicos, os parâmetros R_a e R_y são os mais usados para avaliar a rugosidade superficial do substrato, servindo como base para comparação de resultados (LIMA & TREVISAN, 2007).

Figura 16 – Parâmetros de rugosidade.



Fonte: LIMA & TREVISAN, (2007).

2.9.4 Camada de ligação

Algumas vezes, a adesão do revestimento cerâmico ao substrato não atende aos requisitos necessários para manter a resistência da união, assim com o intuito de aumentar a força de adesão, aplica-se uma camada de ligação, chamada de *Bond coat*, a qual é composta, geralmente, por uma liga Ni-Al ou Ni-Cr, que age como uma camada intermediária entre o substrato e o revestimento cerâmico. Esses revestimentos intermediários também podem desempenhar outra função importante, proteção adicional contra corrosão (SULZER METCO, 2013).

A camada de ligação é usada quando há um material muito duro no qual seria difícil sua texturização ou muito mole que causaria deformação em sua superfície, em geral, estas camadas são finas, e produzem uma superfície rugosa para que as camadas do revestimento possam aderir (LIMA & TREVISAN, 2007).

A ligação entre o revestimento e o substrato é mecânica, porém alguns metais e compostos formam ligações metalúrgicas e químicas com o substrato. As ligas de Ni-Al, Ni-Cr-Al, Ni-Cr-Al-Y, molibdênio e certos compostos de níquel são normalmente usados como material de ligação, de modo que quando aspergidas, aderem-se ao substrato sob qualquer condição, e uma fina camada serve como âncora para a primeira de revestimento (LIMA & TREVISAN, 2007).

De acordo com alguns autores, os materiais de ligação são aqueles que têm afinidade em formar fortes ligações interatômicas, física ou de difusão. Regularmente, são usadas em aços temperados, superligas e outras ligas de alta dureza, quase nunca efetivas em ligas de cobre e ocasionalmente usadas em materiais cerâmicos (PAREDES, 2009; LIMA & TREVISAN, 2007).

Estudos indicam que para obter a máxima adesão, deve-se usar grosseiramente o substrato, em seguida jatear com abrasivos e então aplicar a camada de ligação (PAREDES, 2009; LIMA & TREVISAN, 2007).

Neste trabalho, utilizou-se como camada de ligação a superliga de níquel Ni-Cr-Al-Y.

2.9.5 Pré-aquecimento do substrato

Nesta etapa, é feita a queima e volatilização de impurezas, como graxas, óleos e até mesmo umidade presentes na superfície do metal a ser revestido, além de promover o retardo do resfriamento das partículas melhorando o contato substrato/partículas (adesividade), assim ocorre-se à ligação térmica entre eles. Algumas pesquisas relacionadas ao pré-aquecimento do substrato mostraram que ele melhora a aderência do revestimento (MELLALI, 1996).

Por meio do pré-aquecimento consegue-se reduzir tensões internas que são decisivas para um bom revestimento. Sempre que partículas aquecidas entram em contato com o substrato não aquecido, sucede seu rápido resfriamento, conseqüentemente ocorre à contração do material aspergido; por sua vez, o substrato dilata-se ao absorver a energia térmica das partículas e da energia transferida pela chama ou plasma da pistola de aspersão, em função disso ocorrem tensões contrárias na interface substrato/revestimento, as quais são reduzidas se for feito o pré-aquecimento do substrato (MARANHÃO, 2006).

Este pré-aquecimento é realizado usando a chama da própria pistola de aspersão térmica, por um equipamento independente, ou ainda por indução. As temperaturas recomendadas para a maioria dos revestimentos estão na faixa de 90 °C até 150 °C (MARANHO, 2006). Deve-se atentar para as altas temperaturas praticadas, por tempos longos, pois podem resultar na produção de camadas de óxidos espessas (LIMA & TREVISAN, 2007).

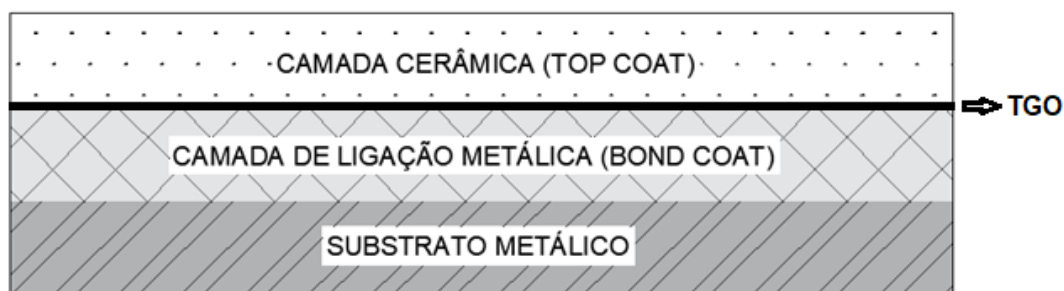
As temperaturas de pré-aquecimento utilizadas neste trabalho foram de 150 °C e 250 °C.

2.10 REVESTIMENTO POR BARREIRA TÉRMICA

Uma das maneiras de reduzir os custos de manutenção, aumentar a temperatura de operação, como também aumentar a resistência à corrosão, ao desgaste e à erosão é revestir termicamente peças que irão trabalhar em ambientes sujeitos a estas condições. Este tipo de revestimento é conhecido como Revestimento por barreira térmica, do inglês *Thermal Barrier Coatings* (TBC), considerado um dos principais métodos eficazes de revestimento industrial (LIMAR, 2014; SUCHARSKI, 2012).

De modo geral, esse sistema de proteção é composto por um substrato metálico na qual é aplicada uma camada de ligação metálica, chamada de *Bond Coat*, e acima desta uma camada cerâmica, chamada de *Top Coat*. Na ligação entre o revestimento cerâmico e a camada de ligação há uma camada de óxido que é formada durante a exposição à alta temperatura, conhecida como óxido termicamente crescido, do inglês, *Thermally Grown Oxide* (TGO). A figura 17 mostra um esquema de um revestimento típico TBC (LIMAR, 2014).

Figura 17 – Esquema de uma estrutura típica de um sistema TBC.



Fonte: Adaptada LIMAR, (2014).

A camada *Bond Coat*, ou seja, camada obrigatória, é assim nomeada porque foi constatada que para o revestimento cerâmico se manter aderido ao substrato durante a oxidação, é necessária uma camada metálica. Usualmente, é uma superliga do tipo MCrAlY, em que o M pode ser o metal níquel ou cobalto como espessura na faixa de 75 a 125 μm . Ela é encarregada em conferir mais resistência à corrosão a quente e à oxidação, devido ao elevado teor de cromo e alumínio (SUCHARSKI, 2012).

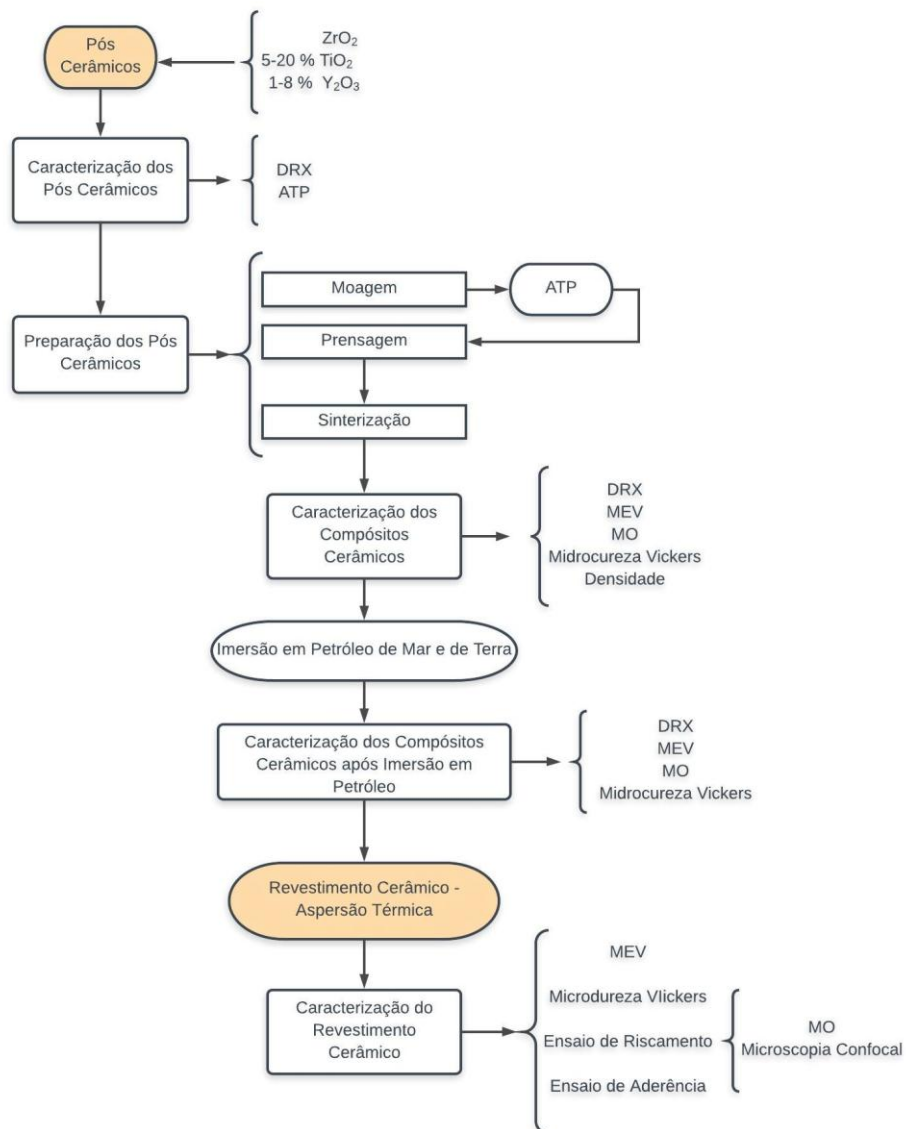
A camada *Top Coat*, é a região mais externa de material cerâmico, frequentemente usa-se óxido de zircônio estabilizado com 6 a 8% de ítria, que possui condutividade térmica em temperaturas extremas de 2,3 W/(m-K), permitindo reduzir tensões. A espessura de revestimento varia entre 130-380 μm (LIMAR, 2014), de acordo com a aplicação.

A camada TGO não é um revestimento depositado, ele é resultado do efeito de oxidação da camada de ligação durante o ciclo térmico que o TBC é exposto em operação ou até durante o processo de deposição da camada *Bond coat* e/ou *top coat*. Basicamente, tem a função de assegurar a aderência entre os revestimentos metálico e cerâmico e também em dificultar a oxidação da camada de ligação (SUCHARSKI, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Convém, antes de iniciar os próximos capítulos, explicar que a pesquisa se divide em duas partes. A primeira refere-se à caracterização do compósito cerâmico mais adequado e viável financeiramente, para ser usado como revestimento em matriz metálica. De posse desse resultado, dar-se-á início a segunda etapa, que compete à parte da aplicação do revestimento cerâmico por meio da técnica de aspersão térmica. O fluxograma da metodologia está exposto na figura 18.

Figura 18 – Fluxograma do desenvolvimento do trabalho.



Fonte: A autora, (2018).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS CERÂMICOS

Os óxidos cerâmicos usados nesta pesquisa foram caracterizados por Difração de Raios-X e Análise de Tamanho de Partícula, ambas as caracterizações serão explanadas em seguida.

3.1.1 Pós Cerâmicos utilizados

Utilizou-se quatro tipos de óxidos: óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de titânio (TiO_2), óxido de ítrio (Y_2O_3) e óxido de zircônio estabilizado com 8% em massa de óxido de ítrio ($\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$), todos com alto grau de pureza (Pureza analítica, PA, tabela 4). A escolha dos óxidos foi baseada nas revisões bibliográficas, Capítulo 2, que indicaram que Y_2O_3 e TiO_2 são fontes em potenciais de óxido de zircônio com propriedades melhoradas, TZP. Assim caracterizou-se os compósitos formados, que foram testados como revestimento em matrizes metálicas para armazenamento e transporte de petróleo.

Tabela 4 – Óxidos usados e seus respectivos fabricantes.

Óxidos	Nome Comercial	Fabricante
ZrO_2	Zirconium (IV) oxide	Sigma-Aldrich
TiO_2	Titanium (IV) oxide	Sigma-Aldrich
Y_2O_3	Yttrium (III) oxide	Acros Organics
$\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$	204NS	Sulzer Metco

Fonte: A autora, (2018).

Dois grupos distintos de compósitos foram formados, o grupo ZTY (Zircônia-Titânia-1%Ítria), e o grupo Z8Y (Zircônia-Titânia-8%ítria). Em cada grupo, variou-se em 5, 10, 15 e 20% em massa de titânia, de acordo com as tabelas 5 e 6. A partir de agora, os compósitos serão referidos conforme a sigla usada nas tabelas a seguir.

Tabela 5 – Grupo do compósito ZTY.

Composição	% ZrO ₂	% TiO ₂	% Y ₂ O ₃	Total em %
5 ZTY	94	5	1	100
10 ZTY	89	10	1	100
15 ZTY	84	15	1	100
20 ZTY	79	20	1	100

Fonte: A autora, (2018).

Tabela 6 – Grupo do compósito Z8Y.

Composição	% (ZrO ₂ -8% em massa Y ₂ O ₃)	% TiO ₂	Total em %
Z8Y - 5T	95	5	100
Z8Y - 10T	90	10	100
Z8Y - 15T	85	15	100
Z8Y - 20T	80	20	100

Fonte: A autora, (2018).

Cada óxido cerâmico foi caracterizado separadamente através de difração de raios-X, utilizando um difratômetro Shimadzu - XRD - 7000 Maxima, equipado com radiação Cu-K α , de comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, com o objetivo de determinar quais estruturas cristalinas estavam presentes em cada um dos óxidos usados.

No total tem-se 8 tipos de compósitos diferentes, os quais foram pesados em balança analítica com 4 casas decimais de precisão, figura 19.

Figura 19 – Balança analítica Marconi Modelo Fa-2104N.



Fonte: A autora, (2018).

3.1.2 Análise de Tamanho de Partícula (ATP)

A análise de distribuição e tamanho de partícula (ATP) consiste em uma técnica bastante efetiva na caracterização de particulados dispersos em meio líquido ou em pó seco. Fundamentalmente, baseia-se no princípio da difração da luz, que diz que partículas grandes dispersam a luz em ângulos pequenos em relação ao feixe de laser, enquanto que partículas pequenas dispersam a luz em ângulos maiores. Assim, os dados são analisados no intuito de calcular o tamanho de partícula que crie esse padrão de dispersão, o resultado é dado em termos de diâmetro de uma esfera que possua volume semelhante.

Para mensurar a eficiência do processo de moagem de pós dos óxidos cerâmicos, fez-se uso dessa técnica. Mediu-se o tamanho de partícula dos óxidos usados antes e após moagem via seco durante 24 e 40 horas. As curvas de ATP foram produzidas a partir de um analisador de tamanho de partícula a laser, modelo Malvern Mastersizer 2000. Para cada apreciação utilizou-se amostras com massa em torno de 1 g e acessório via úmida, modelo Hidro 2000 MU, com índice de obscuridade igual a 10%. De posse das curvas de distribuição da granulometria dos óxidos cerâmicos, obtêm-se os valores de D , D_{10} , D_{50} e D_{90} , que corresponde, respectivamente, a 10, 50 e 90% do diâmetro da partícula. Os resultados plotados foram baseados em D_{50} , que corresponde à média da distribuição de particulados.

3.2 PROCESSAMENTO DOS ÓXIDOS CERÂMICOS

Nas próximas seções será detalhada a metodologia usada no processamento dos óxidos cerâmicos.

3.2.1 Moagem em Moinho de Bolas

No preparo de materiais cerâmicos é necessário moer, homogeneizar e diminuir a dimensão de partícula da matéria prima, visto que assim há o aumento da superfície específica tornando-as mais reativas, deste modo são necessárias temperaturas menores de sinterização.

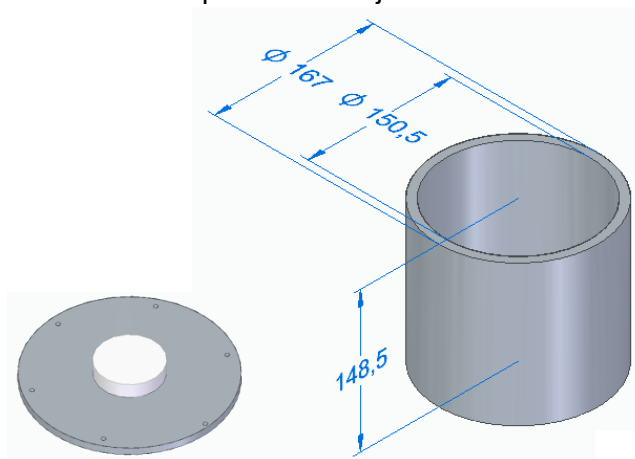
Para esta finalidade, foi usada uma jarra de moinho de bolas, com as especificações listadas na tabela 7, e esquematizado na figura 20. As bolas moedoras utilizadas foram de alumina com densidade teórica de 3,96g/cm³.

Tabela 7 – Especificação da jarra do moinho de bola.

Dimensão	(mm)
Diâmetro externo (D _e)	167,0
Diâmetro interno (D _i)	150,5
Altura (h)	148,5

Fonte: A autora, (2018).

Figura 20 - Desenho esquemático da jarra do moinho de bola utilizado.



Fonte: A autora, (2018).

De acordo com a literatura (RIBEIRO & ABRANTES, 2001), a velocidade de rotação do moinho de bola tem que ser calculada conforme a velocidade angular crítica (V_{ac}), em rpm, esta velocidade ocorre quando os componentes de força centrífuga e do peso do material se igualam (F_{cen} = P) resultando em ação nula de moagem. Particularmente, foi usada a equação 1 (PAULA et al, 2014).

$$V_{ac} = \frac{60}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{R-r}} \quad (1)$$

Onde g é a aceleração da gravidade (981 cm/s²), R é o raio interno do moinho em centímetros, e r o raio das esferas de moagem em centímetros.

A velocidade ótima de rotação para corpos moedores de baixa densidade é na faixa de 75% da velocidade crítica, enquanto que para corpos moedores de alta

densidade, é recomendado o uso de velocidades menores, em torno de 60 a 70% (RIBEIRO & ABRANTES, 2001; PAULA et al, 2014). No caso, das bolas de alumina usadas neste trabalho, elas possuem densidade teórica de 3,96 g/cm³ e este último caso será considerado.

Frequentemente, usa-se entre 50-55% da capacidade líquida do moinho para a quantidade de bolas moedoras necessárias para a trituração da matéria prima. Contudo, como a ocupação de volume não é efetiva devido aos espaços vazios entre as bolas, deve-se considerar 60% desse volume como volume real ocupado, de acordo com a equação 2 (RIBEIRO & ABRANTES, 2001).

$$P = V \times d_b \times p \times 0,60 \quad (2)$$

Onde:

P = quantidade de bolas (g);

V = volume útil do moinho (cm³);

d_b= peso específico das bolas (g/cm³)

p = taxa de ocupação aparente das bolas (0,50 a 0,55);

A equação do volume do moinho pode ser ajustada a equação da área de um cilindro: Área da base x Altura, exposta na equação 3.

$$\text{Volume} = (\pi \times r^2) \times h = (\pi \times 6,5^2) \times 14,8 = 1964,44 \text{ cm}^3 \quad (3)$$

Considera-se como volume útil do moinho, uma ocupação em torno de 20 a 25% do volume total do moinho, de acordo com a equação 4 (RIBEIRO & ABRANTES, 2001).

$$\text{Volume}_{25\%} = 491,11 \text{ cm}^3 \quad (4)$$

De posse desses resultados, pode-se enfim calcular a quantidade em massa de bolas de alumina que serão fundamentais para o processamento dos particulados. De acordo com equação 5, tem-se que serão 586,38g.

$$P = 491,11 \text{ cm}^3 \times 3,98 \text{ g/cm}^3 \times 0,5 \times 0,6 = 586,38 \text{ g} \quad (5)$$

Sabendo que a massa de cada esfera de alumina é em média 16,97 g, encontra-se que serão necessárias 35 bolas de alumina para o processo de moagem ser otimizado, vide equação 6.

$$N = \frac{586,38 \text{ g}}{16,97 \text{ g}} = 34,55 \approx 35 \text{ bolas de alumina} \quad (6)$$

A figura 21 (a) ilustra a jarra fabricada em aço inoxidável do moinho de bolas usado e (b) o sistema completo do moinho de bolas. Essas jarras são basicamente um cilindro oco, de metal, onde os corpos moedores, no caso bolas de alumina, rolam juntamente com o material a ser moído. Ela é posicionada sobre um equipamento que imprime movimentos rotacionais no seu eixo horizontal. Assim, todos os grupos de compósitos, ZTY e Z8Y e suas respectivas variações foram homogeneizados e triturados a seco por 24 horas, em cada jarra continha 35 bolas de alumina.

Figura 21 - Moagem. (a) Jarra de aço inoxidável do moinho de bola, com bolas de alumina, (b) Moinho de bola.



Fonte: A autora, (2018).

3.2.2 Conformação dos Pós Cerâmicos

Como já explicado no capítulo anterior, a conformação de pós é feita por intermédio da Prensa Hidráulica, comprimindo-os em uma matriz metálica para que lhe detenha resistência mecânica suficiente para sinterização e as etapas seguintes.

O processo aqui usado foi à prensagem uniaxial, com a prensa da *SCHIWING SIWA*, modelo ART6500089, figura 22, na qual a aplicação de pressão é apenas numa direção, figura 23, efetuada sobre uma matriz metálica, onde sua especificação está na tabela 8 e sua esquematização na figura 24.

Tabela 8 – Especificação da matriz metálica usada na compactação dos corpos de prova.

Dimensão (mm)	Peça 1	Peça 2	Peça 3
diâmetro externo (D_e)	50,40	50,40	26,0
diâmetro interno (D_i)	16,0	16,0	16,0
altura (h)	10,0/10,0	50,0	10,0/49,0

Fonte: A autora, (2018).

Figura 22 - Prensa Hidráulica, Schiwing Siwa, Modelo Art6500089.



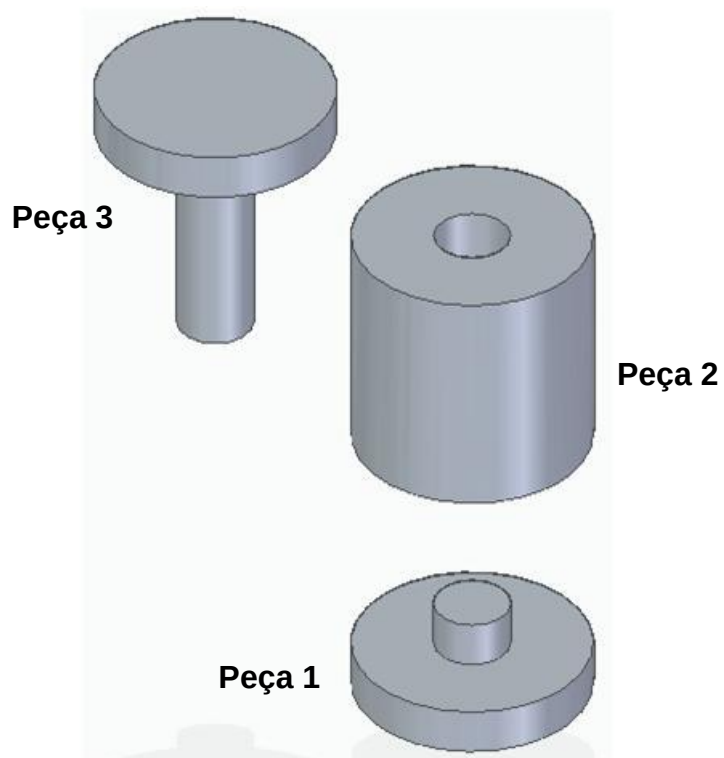
Fonte: A autora, (2018).

Figura 23 – Prensagem uniaxial, mostrando a aplicação de esforço de compressão na matriz metálica.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 24 – Esquema da matriz metálica usada no processo de conformação.

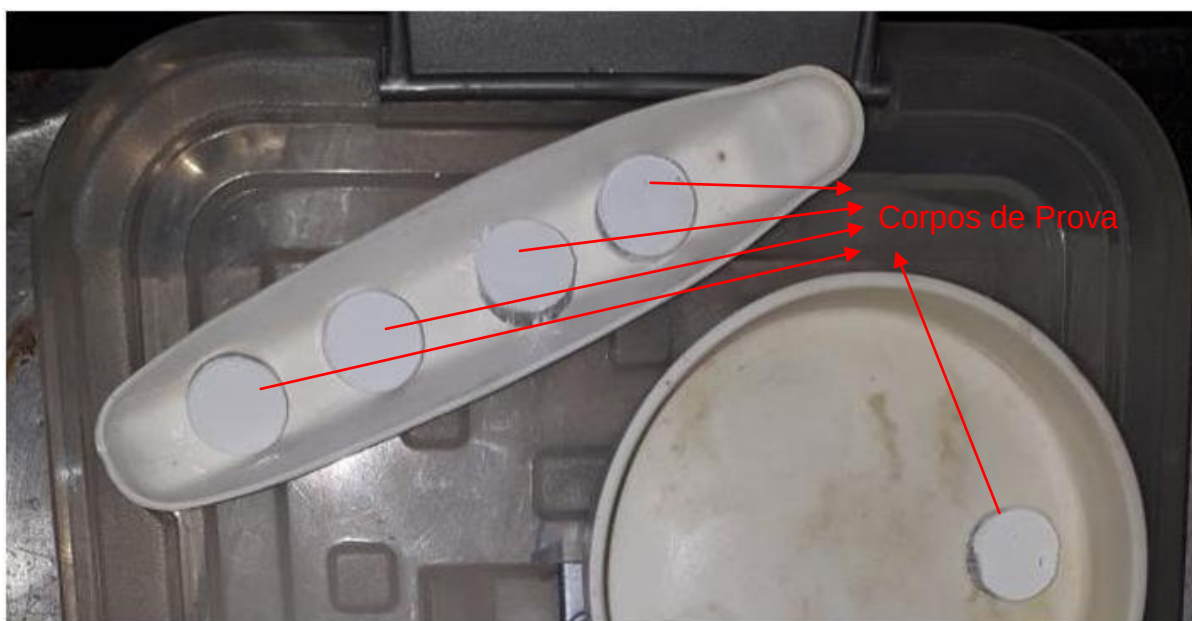


Fonte: A autora, (2018).

Para cada amostra, pesou-se cerca de 5 g de compósito para formar os corpos de provas compactados, a pressão usada foi de 219,8 MPa, durante cerca de 4 minutos, para estabilização da carga. Todas as amostras seguiram esse procedimento.

A cada compactação fazia-se a higienização na parte interna da matriz (peça 2) com Álcool Etílico Absoluto 99,5% P.A , como também no tarugo da peça 3, além disso passava-se uma camada de Etileno Glicol $C_2H_6O_2$ para facilitar o processo de desmolde dos corpos de provas, de diâmetro 16 mm, figura 25.

Figura 25 – Corpos de provas após processo de prensagem uniaxial.



Fonte: A autora, (2018).

3.2.3 Tratamento Térmico

A próxima etapa no processamento cerâmico corresponde ao tratamento térmico, chamado de sinterização. Os corpos de provas que foram compactados seguiram para o forno, para que houvesse sua densificação, na faixa de temperatura variando entre 1300 °-1400 °C, durante 12, 24 e 36 horas.

A sinterização foi realizada em atmosfera ambiente em cadinhos de alumina de alta pureza, excluindo-se qualquer tipo de contaminação. O forno usado foi do tipo mufla de alta temperatura modelo Jung 0614, figura 26, com taxa de elevação de temperatura constante (5 °C/min) e resfriamento até a temperatura ambiente.

Figura 26 – Forno tipo mufla, Modelo Jung 0614, temperatura máxima de 1400 °C.



Fonte: A autora, (2018).

Um dos objetivos do projeto era sinterizar em faixa de temperatura maior das usadas, 1300-1800 °C, porém o forno de maior temperatura disponível no Laboratório de Cerâmicas Especiais - UFPE se encontrava quebrado, afastando qualquer possibilidade de uso. Contudo, para que fossem obtidos resultados equivalentes à alta temperatura foi realizado o refinamento da granulometria dos óxidos por meio da moagem.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

As propriedades dos compósitos cerâmicos sinterizados a 1350 °C foram estudados por Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica, Ensaio de Densidade e Microdureza Vickers.

3.3.1 Análise por Difração de Raios-X (DRX)

A análise de materiais por meio da difração de raios-X é considerada uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de compostos cristalinos. Um cristal é definido como um arranjo ordenado e periódico de átomos que constituem

um sólido, esta repetitividade se explica pela busca em minimizar a energia volumétrica que há no cristal, por meio da coordenação atômica. Então, esta prática de exame estrutural e microestrutural por raios-x é baseada na investigação de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico (PADILHA & AMBROZIO FILHO, 2004).

A Lei de Bragg diz que, ao considerarmos dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, a exigência em ocorrer a difração de raios-x depende da diferença do caminho percorrido pelos raios-x e comprimento de onda da radiação incidente, equação 7 e figura 27.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (7)$$

Onde:

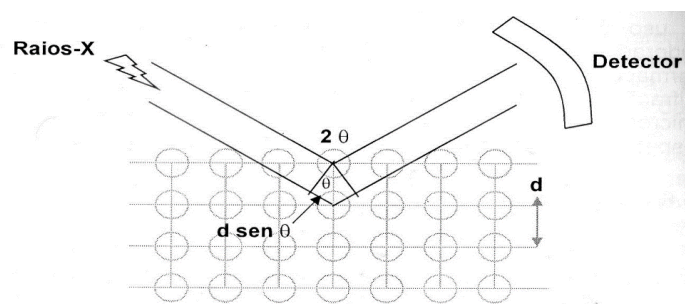
λ = comprimento de onda da radiação incidente

n = número inteiro (ordem de difração)

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina

θ = ângulo de incidência dos raios-x (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Figura 27 – Diagrama esquemático de difração de raios-X em um cristal.



Fonte: FERREIRA (2006).

Os átomos presentes no interior do sólido são distribuídos no espaço de modo que os vários planos de uma estrutura cristalina possuam densidades atômicas diferentes, bem como distintas intensidades difratadas que são de acordo com os planos cristalinos, assim sendo, a intensidade difratada é dependente do número de elétrons contido no átomo (ANTONIASSI, 2010).

Em face do exposto, percebe-se que os planos de difração, suas distâncias interplanares e sua densidade de átomos são características únicas de cada substância cristalina, de mesmo modo que o padrão difratométrico gerado, pode ser comparado a uma impressão digital (LIMA, 2010).

Neste trabalho, foi realizada a difração de raios-x nos óxidos cerâmicos, antes de serem sinterizados a fim de identificar as fases presentes, como também nos compósitos após sua sinterização para concluir se as fases foram mantidas ou se houve mudança em sua estrutura, principalmente na zircônia, pois a estrutura é dependente das suas características de maior resistência mecânica.

As difrações foram feitas no Laboratório de Compósitos – COMPOLAB – UFPE, utilizando um difratômetro Shimadzu - XRD - 7000 Maxima e comprimento de onda $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, numa varredura de $10\text{-}80^\circ$ com tempo de exposição de 1,0 seg.

3.3.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada na investigação da morfologia e topografia de uma amostra, como também nas mudanças em sua superfície, como corrosão, desgaste mecânico, tamanho de grão, entre outras. Comumente, se acopla ao MEV outra técnica de micro análise, chamada de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que fornece uma investigação qualitativa e semiquantitativa sobre a distribuição dos elementos químicos na superfície analisada, isto é, determina a composição química via emissão de raios-x característicos (DEDAVID et al, 2007).

A análise é feita a partir de um feixe de elétrons, sob condição de vácuo, que varre a superfície da amostra, esta pode ser em pó ou sólida, gerando diferentes tipos de sinais que serão usados na geração da imagem, ou na composição da amostra. Este tipo de estudo se tornou útil ao fornecer informações de detalhes, pois consegue-se magnificação de até 300.000 vezes (DEDAVID et al, 2007).

Para materiais não condutores, por exemplo, cerâmicos, só é possível analisá-los se previamente forem preparados por meio da metalização, que é uma técnica que consiste na deposição de camadas micrométricas de algum material condutor, geralmente carbono ou ouro, sobre a superfície do material a ser examinado, desta maneira possibilita a condução da corrente elétrica.

Neste trabalho, a microestrutura e composição dos compósitos cerâmicos sinterizados foram exploradas usando a técnica MEV-EDS, foi usado o microscópio eletrônico modelo HITACHI – TM300 e Tescan Mira 3. Como citado anteriormente, para materiais não condutores, é necessário aplicar uma camada condutora, assim foi metalizado os corpos de provas com uma camada bem fina de carbono e/ ouro, para então serem analisadas sua microestrutura. O objetivo desta análise foi estudar a morfologia dos compósitos cerâmicos ZTY e Z8Y, na observância da distribuição dos grãos na matriz da zircônia, e também na apreciação da impregnação do petróleo nos compósitos imersos, como também o estudo do comportamento de aspersão nas placas metálicas revestidas pelo compósito Z8Y – 10T.

3.3.3 Análise por Microscopia Óptica (MO)

Com a microscopia óptica pode-se verificar particularidades da superfície dos corpos de provas, como corrosão, fissuras, defeitos, dentre outras singularidades. Aqui serão analisadas as superfícies das amostras sinterizadas antes de serem imersas em petróleo e após permanecerem por tempo pré-determinado em ambiente corrosivo para verificar possíveis pontos de ataque químico. Também, serão examinadas as superfícies dos corpos de provas metálicos aspergidos com o revestimento cerâmico a fim de avaliar possíveis imperfeições e verificar o comportamento após ensaio de riscamento. Em todas estas análises utilizou-se o microscópio óptico Olympus BX 51 com magnificação de 100 e 200x, figura 28.

Figura 28 - Microscópio óptico Modelo Olympus BX 51.



Fonte: A autora, (2018).

3.3.4 Ensaio de Densidade

A densidade de um sólido está diretamente relacionada ao empacotamento dos átomos como também ao grau de compressibilidade, de modo que quanto maior for a ambos os casos, maior será a densidade da substância. Ela pode ser definida como absoluta e relativa, o primeiro caso se refere à relação entre massa e volume, é uma propriedade específica, na qual cada substância pura possui um valor próprio, que a caracteriza e diferencia das demais. Enquanto que, a densidade relativa diz respeito à correlação entre a densidade absoluta de uma substância com a densidade absoluta de outra substância que se estabeleça como padrão, e que sua densidade seja conhecida, geralmente usa-se a água que possui densidade absoluta igual a 1 g/cm³ a 4 °C (CÉSAR et al, 2004).

Há diversas maneiras de calcular a densidade de um sólido, a partir do princípio de Arquimedes que diz que “Todo corpo imerso total ou parcialmente em um fluido em equilíbrio, dentro de um campo gravitacional, fica sob ação de uma força vertical, de baixo para cima, aplicada pelo fluido. Esta força é conhecida como Força de Empuxo, de intensidade igual ao peso do líquido deslocado pelo corpo”. Em face disto pode-se afirmar que para corpos totalmente imersos em um fluido, o volume deslocado deste será igual ao volume do corpo. Esse método é útil quando se tem corpos de formas irregulares que dificultaria a medida do volume por métodos matemáticos convencionais.

Para a realização deste ensaio, foi usada uma proveta graduada de 50 ml preenchida com água destilada em temperatura ambiente até 30 ml. Os corpos de provas sinterizados foram pesados em balança analítica de precisão 0,0001 g, e em seguida imersos na proveta, e então medida a variação volumétrica da água. Após aplicou-se a fórmula de densidade absoluta, de acordo com equação 8:

$$d = \frac{m}{V} \quad (8)$$

Onde:

d = densidade absoluta em g/cm³

m = massa em g

V = volume em cm³

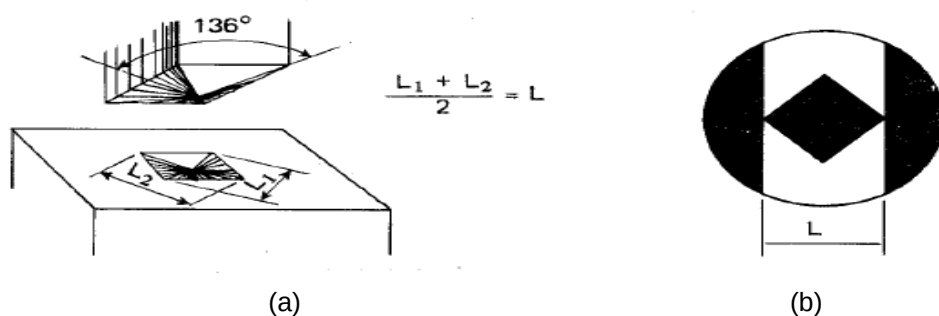
Outra maneira de medir a densidade é quando se tem um sólido com geometria regular, de modo que as medidas de densidade são tomadas a partir da densidade geométrica, obtidas pelas medidas de dimensões e massa da amostra.

Neste trabalho utilizou-se os dois métodos, porém devido a pequena massa dos corpos de provas, verificou-se mais preciso este segundo método. Para a realização, foram medidas as dimensões dos corpos de provas de formato cilíndrico (diâmetro da base e altura) com um paquímetro, a partir disso calculou-se o volume, em seguida sua massa foi medida em balança analítica com 0,0001 g de precisão, com estes resultados aplicou-se a fórmula 8 para calcular a densidade.

3.3.5 Microdureza Vickers (HV)

Na avaliação das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, no que tange a dureza, é frequentemente usado o ensaio de microdureza Vickers, do inglês *Hardness Vickers* (HV). Nele, usa-se um penetrador de formato piramidal de base quadrada, angulada em 136° entre as faces opostas, figura 29. Para que não ocorra deformação no indentador, é necessário que ele seja fabricado por material com dureza relevante, neste caso o diamante.

Figura 29 – (a) Penetrador e (b) Impressão Vickers.



Fonte: SOUZA, (1982).

Os valores de dureza são medidos baseados na impressão do penetrador que fica na peça, a partir de uma carga previamente escolhida e por um tempo de aplicação pré-determinado. As medidas das diagonais são feitas diretamente no durômetro, por essa razão há um microscópio acoplado nele para determinar com precisão estas medidas. Porém, o valor de dureza é independente destes fatores,

visto que quanto maior a carga, maior será a marca deixada, de acordo com a equação 9 (SOUSA, 2011).

$$HV = \frac{1,8544F}{L^2} \quad (9)$$

Onde:

L é a medida das diagonais em mm.

F é a carga aplicada em Kgf ou N.

HV é a dureza Vickers em N/mm² ou Kgf/mm².

Os compósitos cerâmicos sinterizados foram preparados para serem submetidos a este ensaio. Eles passaram por sucessivas lixas, #200, #400, #600, #1000, #1200, #1500 até suas superfícies ficarem paralelas, e então foram polidos com pasta diamantada de granulometria de 1 micron para obterem um brilho extensivo para facilitar a visualização no microscópio. O equipamento usado foi o microdurômetro com penetrador modelo HVS-5 nº 0021, figura 30.

Figura 30- Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021.



Fonte: A autora, (2018).

Foram realizadas 10 medidas em toda a extensão dos corpos de provas, e descartadas as 4 mais divergentes, para mais e para menos, e então calculada a média e o desvio padrão. Usou-se cargas de até 2500 g, com tempo de exposição

de 10 s. A mesma metodologia foi usada para a medição da dureza nos corpos de provas aspergidos.

3.4 IMERSÃO EM PETRÓLEO CRU

Um dos objetivos deste projeto é verificar a inércia química dos compósitos cerâmicos quando em contato com o petróleo. Para investigar essa condição, foram feitas imersões dos corpos de provas em petróleo de mar e de terra, oriundo da região sergipana. As amostras foram colocadas dentro de uma placa petri repleta de petróleo bruto, em seguida imergiu as pastilhas e, então, deixou-as por até dois anos e em tempos verificava-se a situação da superfície quanto a corrosão. Também, foi analisada quanto à dureza, estrutura e microestrutura.

3.5 REVESTIMENTO CERÂMICO – ASPERSÃO TÉRMICA

Nesta segunda parte, refere-se à aspersão térmica do compósito cerâmico previamente caracterizado.

Antes de dar início a esta metodologia, é importante explicar que infelizmente não foi possível à aspersão de mais de um tipo de compósito cerâmico, visto que foram estudados 8 diferentes composições de compósitos, e apenas uma composição foi à escolhida para este processo, isso porque a limitação a esta tecnologia dificultou o andamento do trabalho.

O revestimento cerâmico foi produzido a partir do compósito Z8Y – 10T na Revesteel Metalização, empresa de revestimento de Pinhais – PR, que gentilmente revestiu os corpos de provas.

3.5.1 Preparação das ligas

O compósito cerâmico usado como revestimento *top coat* é formado parcialmente por uma liga comercial, zircônia estabilizada com 8% em massa de ítria, fabricada pela Sulzer Metco, especificação 204NS Powder 5#, indicada para a aspersão pelo processo a plasma. A esta liga, foi adicionada 10% de titânia, fabricada Sigma-Aldrich, constituindo o compósito Z8Y – 10T, o qual foi usado para revestir os corpos de provas formados a partir de placas metálicas cedidas pela

Petrobrás. Os tanques de armazenamento de petróleo são fabricados a partir destas placas as quais foram usadas como substrato.

Foi pesado 50 g do compósito Z8Y – 10T em balança analítica de precisão de 0,01 g, depois foram secados em estufa a 110 °C, por 1 hora, para retirada de qualquer umidade presente. Em seguida, foram homogeneizados num misturador tipo Y, por cerca de 2 horas, com rotação de 143,8 rpm, figura 31.

Figura 31 – Misturador em Y usado para homogeneizar o compósito Z8Y – 10T.



Fonte: A autora, (2018).

Para a camada de ligação entre o substrato e a cerâmica, a *Bond coat*, foi usado MCrAlY (M = Ni, Co ou NiCo), em específico a superliga de níquel Ni-343, do fabricante Praxair, de composição química Ni - 22%Cr - 10%Al - 1%Y.

Horas antes às deposições, os pós-cerâmicos foram secados em forno elétrico a 280 °C durante 1 hora, com o objetivo de desumidificar. Com esta temperatura garante-se que a água seja totalmente evaporada durante o tempo percorrido.

3.5.2 Preparação do substrato

O substrato usado para revestimento foi uma chapa de aço ASTM A 516 grau 60 de fabricação nacional, classificado pela norma ASTM – 1987, usado na fabricação de tanque de petróleo que foi cedida pela Petrobrás. Os corpos de provas foram cortados em dimensão de 100x100x5 mm, figura 32.

Figura 32 – Chapa de aço ASTM A 576, dimensão 100x100x5 mm usado como substrato para aspersão térmica.



Fonte: A autora, (2018).

Também, foram utilizados tarugos de aço SAE 1020 com diâmetro de 1 polegada como corpos de provas, para serem usados no ensaio de aderência, estes foram preparados conforme a norma ASTM C633. Primeiramente, os tarugos foram cortados com comprimento de 30 mm e em seguida, torneadas suas superfícies para retirada de qualquer rebarba do processo anterior e garantir que suas superfícies estivessem paralelas, figura 33. Posteriormente, foi feito um furo broqueado e a abertura de rosca no mesmo.

Figura 33 – Preparação dos tarugos de aço SAE 1020 com diâmetro de 1 polegada para ensaio de aderência. (a) Corte do tarugo, (b) Torneamento do tarugo para retirada de rebarba e garantir o paralelismo entre as faces.



(a)



(b)

Fonte: A autora, (2018).

As superfícies dos corpos de provas foram preparadas por jateamento abrasivo com mistura de óxidos de alumina de G20 e G16 (granulometria de 20 e 16 mesh respectivamente), grãos de tamanho similar a areia.

Para o processo de jateamento, coloca-se os abrasivos dentro da máquina e, então, eles são arrastados a alta pressão por ar comprimido, e forçados a passar por uma mangueira para serem direcionados aos corpos de provas, foi usada pressão em torno de 60 psi.

Foram feitas em média 10 passagens do jato no substrato, a uma distância de 100 mm, com ângulo de incidência a 90 °C em relação à superfície. Após isso, foram aferidas medições de rugosidade com rugosímetro portátil digital Mitutoyo SJ – 201, figura 34.

Figura 34 – Processo de Jateamento, realizado no LABATS – UFPR. (a) Distância de 100 mm do jato ao corpo de prova, (b) Alimentação do abrasivo óxido de alumínio, (c) Medição da rugosidade após jateamento e (d) Máquina jateadora usada.



Fonte: A autora, (2018).

Na figura 35 percebe-se visualmente a diferença entre os corpos de provas antes e após jateamento. As superfícies após serem jateadas ficaram com rugosidades na faixa de 60 a 80 μm , que é a faixa recomendada para a deposição.

Figura 35 – Corpos de provas (a) Antes e (b) Depois de jateados.



Fonte: A autora, (2018).

Contudo, esse jateamento foi feito alguns dias antes da aspersão térmica na Revesteel Metalização, isso porque primeiramente tinha-se a intenção de aspergir pelo processo à Chama com o equipamento do Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais (LABATS) - UFPR, o qual não foi possível, pois o processo mais indicado seria à Plasma. Em face disto, no dia da aspersão, propriamente dito, foi feito outro jateamento para retirada de qualquer camada de oxidação da superfície do substrato, a característica do processo foi similar ao feito anteriormente, e foram conseguidas as mesmas faixas de rugosidades, figura 36.

Figura 36 – Jateamento realizado na Revesteel Metalização.



Fonte: A autora, (2018).

3.5.3 Aplicação do Revestimento

A aspersão térmica foi executada analogamente ao método relatado na literatura, (ARAÚJO, 2015; SUCHARSKI, 2012), com aplicação de uma camada de ligação (*Bond Coat*) de revestimento metálico, uma superliga de níquel, a partir do processo de aspersão térmica de alta velocidade (*HVOF – High Velocity Oxi-Fuel*) e em cima desta um revestimento cerâmico (*Top Coat*), a partir do processo de aspersão térmica à plasma (*APS - Air Plasma Spraying*) preparado com base do compósito cerâmico zircônia estabilizada com 8% em massa de ítria e reforçada com 10% em massa de titânia, tabela 9.

Tabela 9 – Materiais usados para deposição por aspersão térmica.

Tipo de Revestimento	Material Usado	Processo usado	Composição
Metálico (<i>Bond Coat</i>)	Super Liga de Níquel	HVOF	Ni-22%Cr-10%Al-1%Y
Cerâmico (<i>Top Coat</i>)	90% de Zircônia estabilizada com 8% em massa de ítria reforçada com 10% de titânia	APS	90%(ZrO ₂ -8%Y ₂ O ₃)-10%TiO ₂

Fonte: A autora, (2018).

Algumas condições foram testadas referentes ao pré-aquecimento do substrato, neste caso utilizou-se três variações, temperatura ambiente (T.A.), 150 °C e 250 °C, e quanto à presença ou não de camada de ligação (*Bond Coat*), tabela 10.

Tabela 10 - Planejamento para deposição.

Corpos de Provas	<i>Bond Coat</i>	Compósito	Pré-aquecimento
S ₁	Não	Z8Y-10T	T.A.
S ₂	Não	Z8Y-10T	150 °C
S ₃	Não	Z8Y-10T	250°C
C ₄	NiCrAlY	Z8Y-10T	T.A.
C ₅	NiCrAlY	Z8Y-10T	150 °C
C ₆	NiCrAlY	Z8Y-10T	250 °C

T.A. - Temperatura ambiente.

Foram aspergidas 3 amostras para cada condição.

Fonte: A autora, (2018).

Como já citado anteriormente, ambos os revestimentos foram realizados na empresa Revesteel Metalização – Pinhais – PR. Os equipamentos usados para a deposição por HVOF e APS, respectivamente, foram Sulzer Metco modelo Diamond Jet Gun, figura 37 e Sulzer Metco modelo 9MB Plasma Spray Gun, figura 38.

Figura 37 – Equipamento utilizado para a deposição por HVOF pertencente à Revesteel Metalização.
– (a) Sulzer Metco modelo Diamond Jet Gun. (b) Tipo de Pistola Usada – DJ Gun.



(a)



(b)

Fonte: A autora, (2018).

Figura 38 – Equipamento utilizado para a deposição por APS pertencente a Revesteel Metalização marca Sulzer Metco modelo 9MB Plasma Spray Gun.



Fonte: A autora, (2018).

Os parâmetros comerciais de deposição da camada metálica (HVOF) e cerâmica (APS) estão apresentados na tabela 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11 – Parâmetros do HVOF para deposição da camada *Bond Coat* – NiCrAlY.

Parâmetros	Valor
Tipo de Pistola	DJ Gun
Pressão do Oxigênio (bar)	9,5
Fluxo de Oxigênio (l/min)	24
Pressão de Propileno (bar)	6
Fluxo de Propileno (l/min)	30
Pressão de ar (bar)	7,8
Vazão de ar (NLPM)	48
Distância de Aspersão (mm)	200
Taxa de deposição (g/min)	45

Fonte: A autora, (2018).

Tabela 12 – Parâmetros do APS para deposição da camada *Top Coat* – Z8Y – 10T.

Parâmetros	Valor
Gás de Plasma	Ar/H ₂
Tipo de Pistola	9MB
Bico	732A
Porta de pó (Powder Port)	#2
Pressão de Gás Primário (bar)	5,3
Pressão de Gás Secundário (bar)	3,7
Fluxo Primário (NLPM)	45
Fluxo Secundário (NLPM)	13
Corrente (A)	505
Tensão (V)	75
Distância de Aspersão	125
Taxa de Deposição (g/min)	33
Pressão do Gás de Arraste (bar)	10
Fluxo de Gás de Arraste (l/min)	10

Fonte: A autora, (2018).

Nas figuras 39, 40, 41 e 42 são mostradas algumas etapas da deposição via aspersão térmica nos corpos de provas.

Figura 39 – Aspersão sendo feita nos Corpos de Prova - Distância de 200 mm para aspersão no processo HVOF – Revesteel Metalização.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 40 – Corpos de Prova aspergidos com a camada *Bond Coat* NiCrAlY através do processo HVOF.



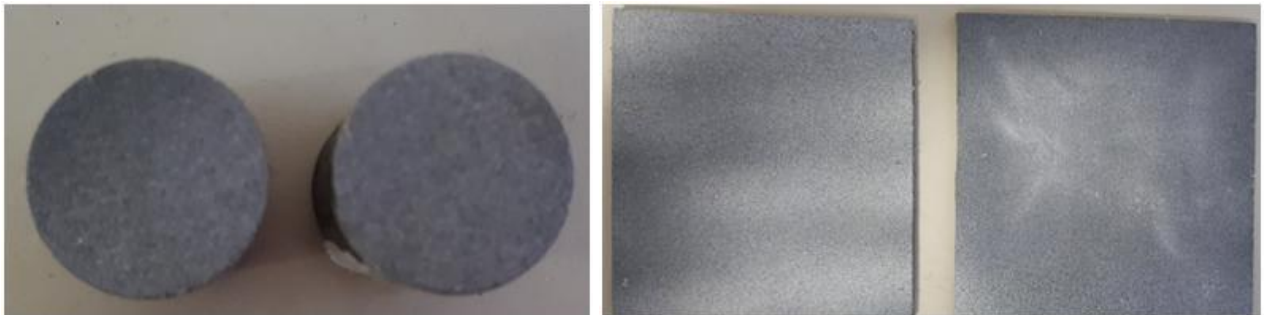
Fonte: A autora, (2018).

Figura 41 – Equipamentos usados para a deposição por APS da camada *Top Coat* – Z8Y – 10T.



Fonte: A autora, (2018).

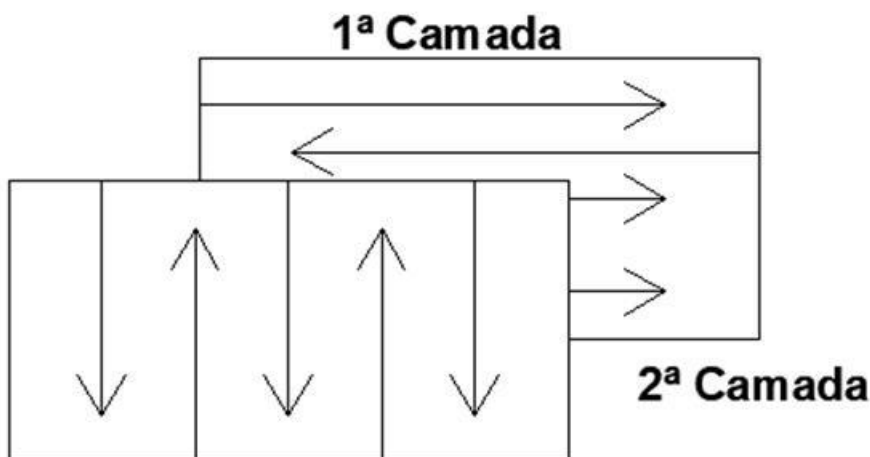
Figura 42 – Corpos de Prova aspergidos com a camada *top coat* pelo processo APS.



Fonte: A autora, (2018).

As camadas depositadas por aspersão térmica são criadas por meio de passes da pistola aspersora contra o substrato, de modo que são necessários vários passes para obter a espessura necessária e adequada para o revestimento. Esses passes são compostos por movimentos horizontais, compondo-se a primeira camada, e posteriormente por movimentos verticais, surgindo à segunda camada, de acordo com a figura 43. As espessuras dos revestimentos previstas são entre 100 a 250 μm .

Figura 43 - Movimentos e camadas que constituem um passe de aspersão térmica.



Fonte: Adaptada Petrobrás N-2568.

3.5.4 Caracterização dos revestimentos

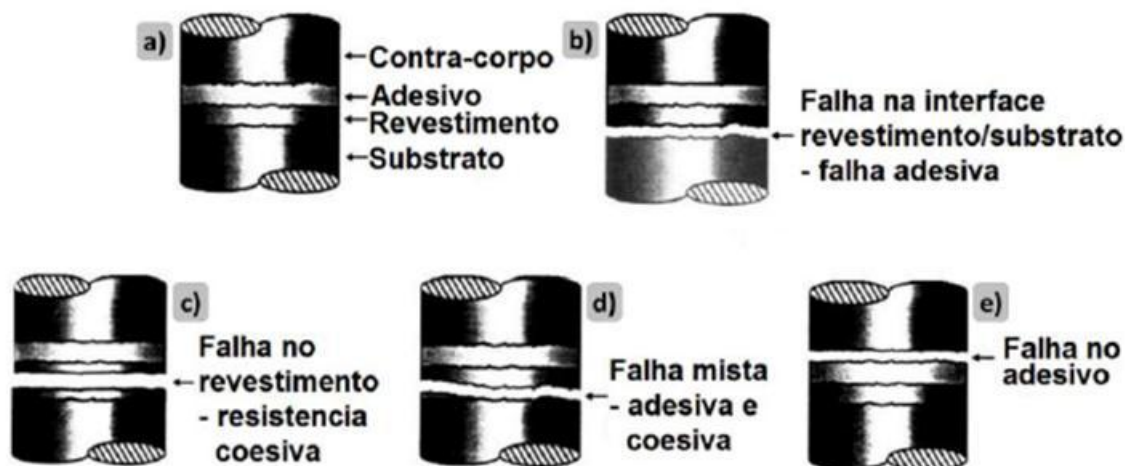
Para caracterizar os revestimentos, foram realizadas análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com a Espectrometria de energia dispersiva (EDS), com o intuito de observar a micrografia da estrutura do revestimento, como também identificar alguns elementos distribuídos na superfície do substrato, Microscopia óptica (MO) nos riscos deixados após ensaio de Riscamento e Microdureza Vickers na superfície aspergida.

Além destes, foram também feitos Ensaio de Aderência, Riscamento e análise de Microscopia Confocal, todos estes serão explicados a seguir.

3.5.4.1 Ensaio de Aderência

O ensaio de aderência de revestimentos formados via aspersão térmica é baseado na norma ASTM C-633, na qual apresenta princípios de uma avaliação quantitativa por meio de ensaio destrutivo. Um corpo de prova revestido é colado a outro de dimensão similar sem revestimento, então é aplicado um esforço de tração em ambas as partes com o auxílio de uma máquina de tração. A apreciação se dar a partir da tensão necessária para ocorrer o rompimento dos corpos de provas colados, e o local onde ocorreu a separação, assim pode-se julgar os tipos de falhas ocorridas, figura 44.

Figura 44 – Modos de falha do revestimento no ensaio de aderência.



Fonte: SUCHARSKI, (2016).

Ao observar a figura 44, pode-se conceituar as possibilidades de falhas dos corpos de provas, que anteriormente ao ensaio estão na configuração mostrada em (a); em (b) tem-se a falha adesiva, quando a ruptura do corpo ocorre na interface do revestimento com o substrato; em (c) coesiva, quando ocorre entre as camadas do próprio revestimento; (d) falha mista, quando ocorre ambas as falhas, adesiva e coesiva; e ainda pode acontecer falha no adesivo (e), neste caso a falha se dá na interface do corpo de prova sem revestimento, sugerindo que a adesão e a coesão ficaram acima do limite do adesivo (SUCHARSKI, 2016).

É possível dizer que quando ocorre uma falha prematura, abaixo da tensão esperada, na região do adesivo, entende-se que o problema pode estar na preparação superficial durante o processo de colagem. Enquanto que se ocorrer à falha prematura de forma coesiva, indica que houve erros nos parâmetros do processo de deposição e/ou problema com o material a ser aspergido (ARAÚJO, 2015).

A preparação dos corpos de provas para este ensaio foi feita, inicialmente, lavando-os em ultrassom com etanol para retirada de qualquer impureza na superfície do revestimento. Em seguida usou-se o adesivo, Brascola Araldite Profissional 24 h, figura 45, na proporção de 1:1 (componente A e B) sobre o revestimento, e então os tarugos dois a dois foram acomodados em dispositivo de colagem, figura 46, nesta ocasião foram presos com arame e submetidos à tensão de aproximadamente 0,02 MPa por meio de um parafuso que comprime uma mola

helicoidal, e deixados por 24 horas até que ocorresse o tempo de cura da cola em temperatura ambiente, figura 47.

Figura 45 – Adesivo usado para o ensaio de aderência – Brascola Araldite Profissional 24h.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 46 – Dispositivo de colagem.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 47 – Amostras acomodadas no dispositivo de colagem durante o tempo de cura do adesivo.

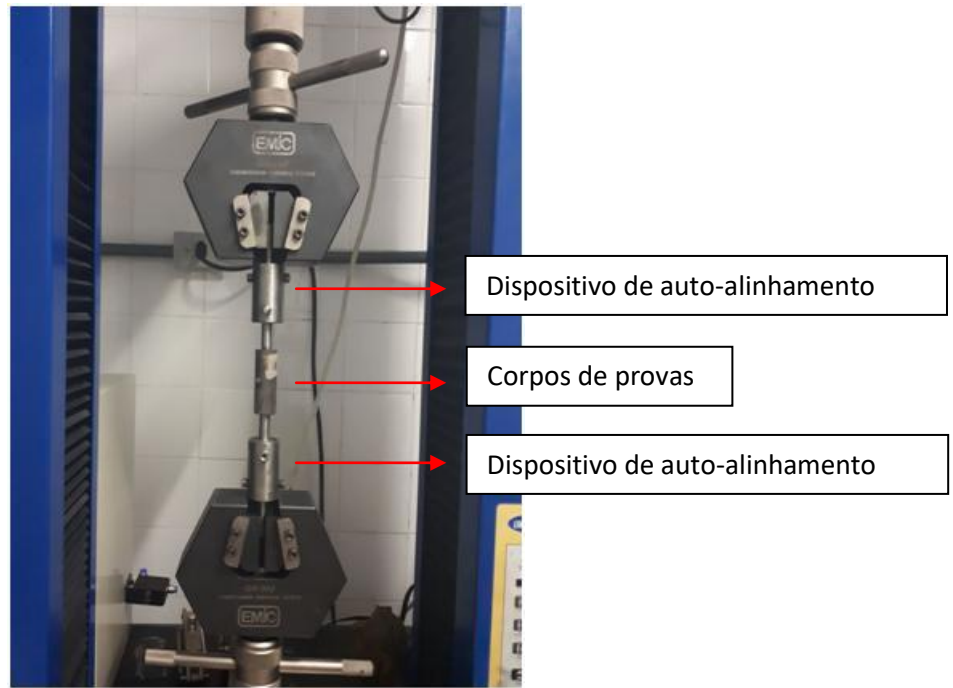


Fonte: A autora, (2018).

Após as 24 horas de cura da cola, os corpos de provas estão prontos para serem ensaiados na máquina tração, figura 48. O objetivo deste ensaio foi estudar a influência da camada de ligação (*Bond coat*), nas condições do substrato com *bond*

coat com pré aquecimento de 150 °C e sem *bond coat* com pré-aquecimento de 250 °C.

Figura 48 – Ensaio de aderência de acordo com a norma ASTM C-633.



Fonte: A autora, (2018).

3.5.4.2 Ensaio de Riscamento

O ensaio de riscamento tem o objetivo de avaliar a durabilidade de revestimentos, como também estudar o comportamento tribológico dos mesmos. O teste é realizado submetendo os corpos em condições de desgaste, ao aplicar esforço de compressão a partir de um indentador de formato esférico ou trapezoidal com pressão de contato elevada e pequeno ângulo de deslizamento, deste modo julga-se a resistência que o material oferece à ponta e a carga aplicada (ARAÚJO, 2015).

O teste de riscamento fornece um meio rápido e simples pelo qual a adesão de revestimentos pode ser avaliada qualitativamente (BURNETT & RICKERBY, 1988), observando a ocorrência ou não de deslocamento (WOLFF, 2007).

Do tipo mais comum usa-se o indentador de formato trapezoidal de diamante (Rockwell C), semelhante ao usado na dureza Vickers, e então a peça é arrastada com velocidade constante, e aplicada esforço de compressão que pode ser

constante ou aumentado progressivamente até acontecer à falha (WOLFF, 2007). O outro tipo usa indentador esférico, e os critérios de falha e realização do ensaio é semelhante ao descrito anteriormente.

Os ensaios aqui realizados foram geridos com o indentador esférico de carbureto de tungstênio, com diâmetro de 1,6 mm e velocidade constante de 120 mm/min, esquematizado na figura 49, e mostrado a realização do ensaio na figura 50. Foram feitos 3 riscos, distantes de 10 mm entre um e outro, com massa do atuador variando entre 0,5 Kg e 5,0 Kg, tabela 13.

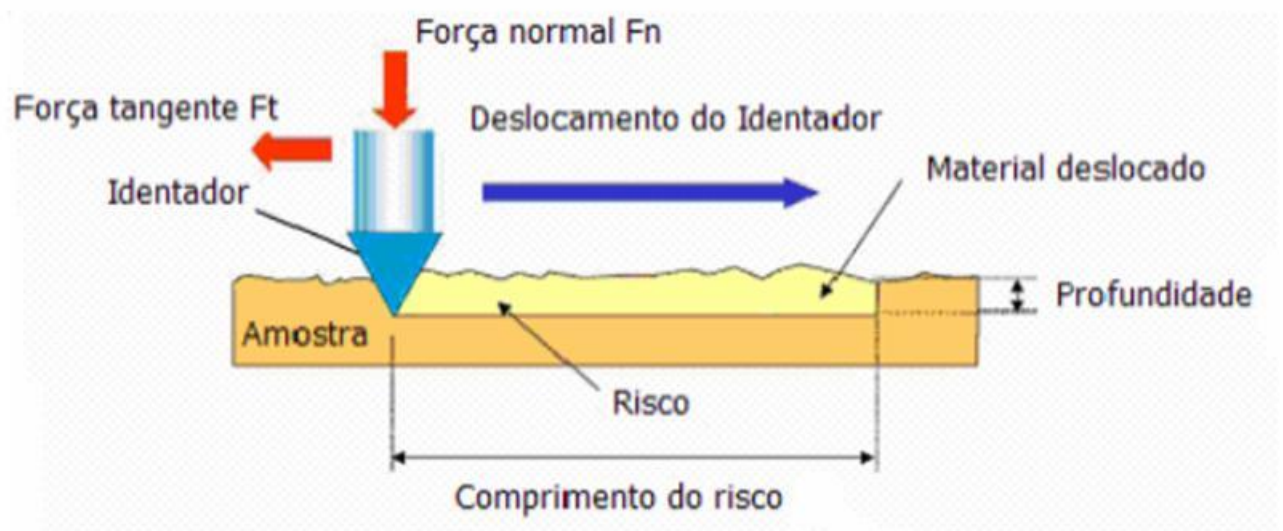
Tabela 13 – Parâmetros usados no ensaio de riscamento.

Risco	Carga (Kg)	Comprimento do risco (mm)	Velocidade do risco (mm/min)	Diâmetro do indentador (mm)
Risco 1*	0,5	70,0	120,0	1,6
Risco 2	2,0	70,0	120,0	1,6
Risco 3	5,0	70,0	120,0	1,6

*Apenas massa do indentador.

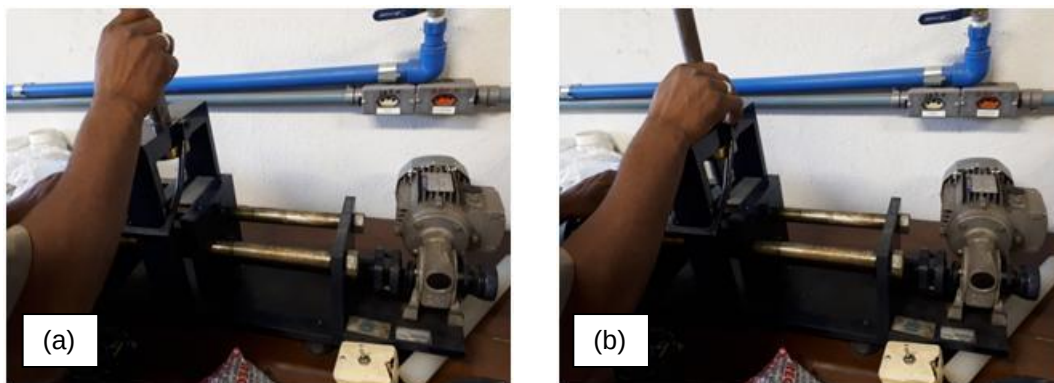
Fonte: A autora, (2018).

Figura 49 – Esquematisação do ensaio de riscamento.



Fonte: WOLFF, (2007).

Figura 50 – Realização do ensaio de riscamento. (a) Antes da aplicação do peso da haste, (b) Após aplicação do peso da haste.



Fonte: A autora, (2018).

As amostras antes do ensaio passaram por lavagem com etanol em ultrassom por 480 s para retirada de qualquer impureza, como gorduras e poeiras, e foram pesadas em balança analítica de precisão de 0,0001 g, figura 51. E a cada risco fazia-se a lavagem e então pesagem dos corpos de provas para avaliação da diminuição da massa após os sucessivos riscos.

Figura 51 – Pesagem dos corpos de provas em balança analítica antes e após ensaio de riscamento.



Fonte: A autora, (2018).

A caracterização das trilhas deixadas foi analisada com auxílio de um microscópio óptico Olympus BX 51 e um confocal modelo Zeiss Axio Imager Z2m. Este último emprega uma técnica óptica que incrementa o contraste e constrói imagens tridimensionais da topografia da amostra através de reflexão de um laser por meio de lentes objetivas (ARAÚJO, 2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os principais resultados obtidos durante a realização deste trabalho serão apresentados e discutidos nas próximas seções.

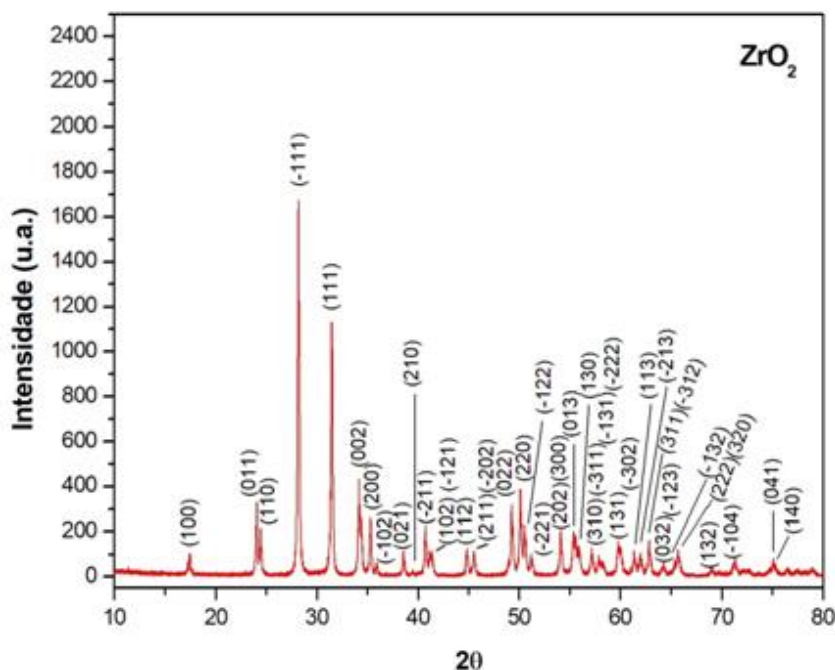
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS CERÂMICOS

O que se refere à caracterização dos óxidos cerâmicos será discutido em seguida.

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

O espectro de raios-X do óxido de zircônio, figura 52, indica que a zircônia está totalmente na fase monoclinica, a qual é estável em temperaturas até 1170°C (LOVISA, 2013; OLIVEIRA, 2010), uma vez que não foi observado nenhum pico característico da fase tetragonal.

Figura 52 – Difratoograma de raios-X do ZrO_2 .



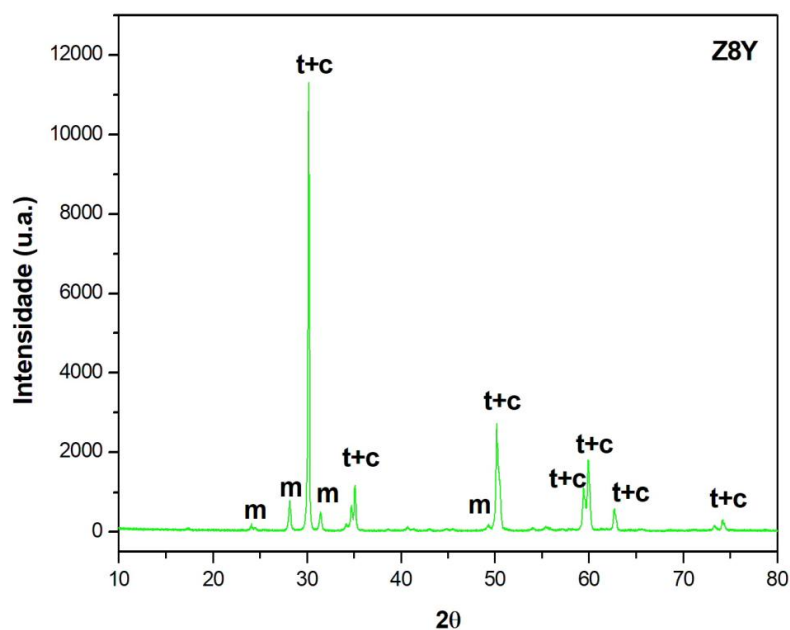
Fonte: A autora, (2018).

Os planos foram indexados com o auxílio da carta cristalográfica, ICDD 65-1023, que se refere à zircônia monoclinica, de modo que quase todos os planos

foram identificados, entre eles os de maiores intensidades (011), (-111), (111), (002), (022), (220) com seus respectivos $2\theta = 24^\circ, 28,2^\circ, 31,5^\circ, 34,2^\circ, 49,3^\circ$ e $50,1^\circ$. A indexação foi confirmada com algumas literaturas (KAMBUR et al, 2012; QU et al, 2014; NEPPOLIAN et al, 2007; ZHOW et al, 2007) apoiando o entendimento de se tratar de uma zircônia com predominância de fase monoclinica.

Porém, no trabalho de PORTO (2005), ela atribuiu os pontos $35,3^\circ, 50,1^\circ, 59,8^\circ, 62,9^\circ, 75,07^\circ$ aos planos da zircônia tetragonal respectivamente (110), (112), (211), (220), contudo, na análise das cartas cristalográficas ICDD 79-1769 e ICDD 65-1023, que corresponde em ordem à fase monoclinica e tetragonal, percebe-se que esses planos são quase coincidentes, diferenciando em poucos graus, no entanto, no trabalho de Porto o pico bem característico da fase tetragonal em $30,2^\circ$ estava presente, enquanto no difratograma da figura 52 não está, o que corrobora a premissa de se tratar de um material de fase única monoclinica.

Figura 53 – Difratograma de raios-X do Z8Y.



Fonte: A autora, (2018).

A zircônia parcialmente estabilizada com 8% em massa de óxido de ítrio (4,5% mol de Y_2O_3) foi estudada quanto à difração de raios-x para determinar quais fases estão presentes. A literatura explica que os picos característicos da fase tetragonal e cúbica estão difratados exatamente nos mesmos graus sendo difícil sua distinção apenas com o DRX convencional (SRINIVASAN et al, 1991), porém, com

auxílio do diagrama de fase, figura 7, da literatura (RODRIGUES et al, 2008; PIVA et al, 2015; SIMBA et al, 2016), e do resultado de DRX para o óxido Z8Y, figura 53, entendeu-se que este material está composto pela fase tetragonal, cúbica e monoclinica. Na qual a fase tetragonal e cúbica estão sobrepostas (WEIN & GREMILLARD, 2018), porém, a tetragonal está presente em maior quantidade (REED & LEJUS, 1977).

Os picos característicos da zircônia tetragonal encontrados estão listados na tabela 14 e foram indexados de acordo com a ICDD 79-1769, de mesmo modo foi feito para a zircônia monoclinica, ICDD a 65-1023, e estes picos estão listados na tabela 15, em ambos os padrões foram ratificados com a literatura (PYDA, 1992; MENESES, 2010; SANTOS et al, 2014; MAREFATI et al, 2015).

Tabela 14 – Planos de fase tetragonal encontrado no DRX do Z8Y.

Planos (hkl)	2 θ	Intensidade (u.a.)
(101)	30,2°	11323,1
(002)	34,7°	
(110)	35,1°	
(112)	50,2°	
(103)	59,5°	
(211)	60,0°	
(202)	62,7°	
(004)	73,3°	
(220)	74,2°	

Fonte: A autora, (2018).

Tabela 15 – Planos de fase monoclinica encontrado no DRX do Z8Y.

Planos (hkl)	2 θ	Intensidade (u.a.)
(011)	24,1°	800,0 527,0
(-111)	28,2°	
(111)	31,4°	
(022)	49,3°	

Fonte: A autora, (2018).

Na literatura explica como é feita a contabilização da porcentagem em peso de fase monoclinica presente no óxido de zircônio (ALGHAZZAWI et al, 2015) e é calculada de acordo com a equação 10:

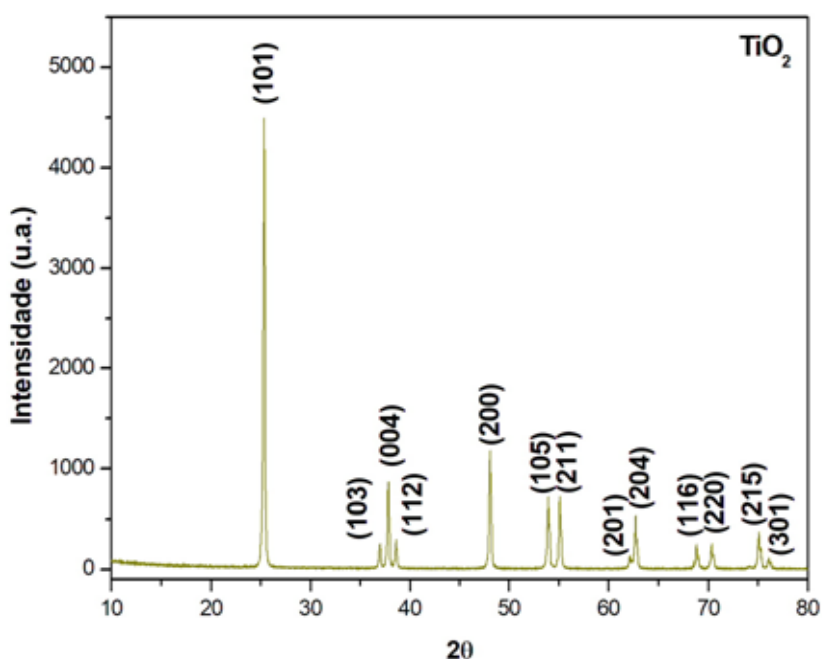
$$X_m = \frac{I_{(111)}^M + I_{(-111)}^M}{I_{(111)}^M + I_{(-111)}^M + I_{(101)}^T} \quad (10)$$

Na qual $I_{(-111)}^M$ e $I_{(111)}^M$ representam a intensidade dos picos da fase monoclinica dos planos (-111) e (111) respectivamente, e $I_{(101)}^T$ a intensidade do pico da fase tetragonal do plano (101), listados na tabela 14 e 15, nesta ordem.

A Z8Y é uma zircônia comercial, que é parcialmente estabilizada com ítria e de acordo com o diagrama de fase, figura 7, era de se esperar que a fase mais presente fosse da tetragonal, o que se confirma com o valor do percentual da fase monoclinica de 10,5%.

A figura 54 mostra os padrões do DRX do óxido de titânio usado na realização deste trabalho. É possível ver que se trata de um material de alta pureza, com predominância da fase anatase (MAIYALAGAN et al, 2006; THEIVASANTHI & ALAGAR, 2013; AL-DHAHIR, 2013). Esta fase possui célula unitária tetragonal, com o átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio. Os picos de maiores intensidades encontrados são em ordem crescente de difração (101), (004), (200), (105), (211) e (204), com seus correspondentes $2\theta = 25,4^\circ$, $37,9^\circ$, $48,1^\circ$, $53,9^\circ$, $55,1^\circ$ e $62,7^\circ$, a indexação foi feita baseada em algumas literaturas (WEI et al, 2013; WANG et al, 2011; PONGWAN et al, 2012).

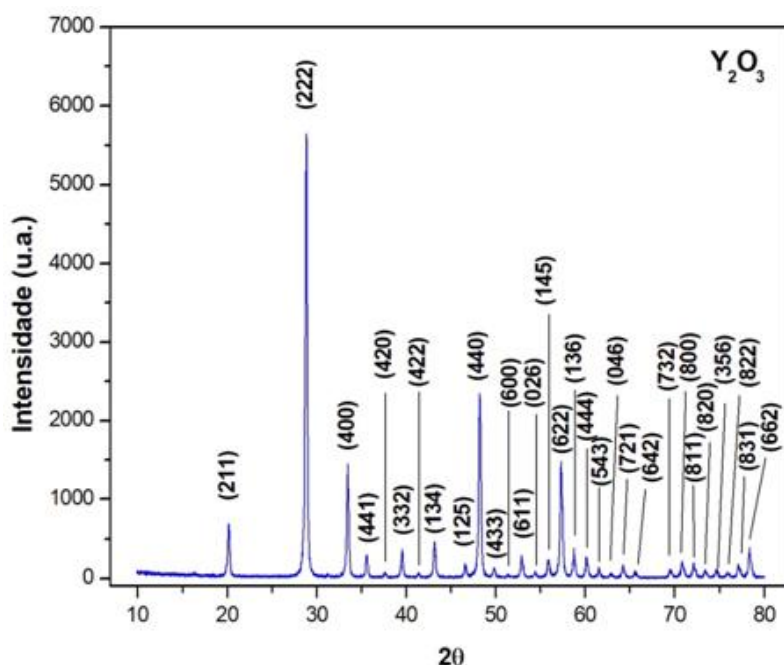
Figura 54 – Difratoograma de raios-X do TiO_2 .



Fonte: A autora, (2018).

A figura 55 mostra o espectro de difração de raios-X obtido de pós de Y_2O_3 . É possível observar a reflexão mais intensa correspondente ao plano (222) da fase cúbica do óxido de ítrio, e está de acordo com a literatura (SANTOS & MELLO-CASTANHO, 2008; FERRARI, 2006; DONG et al, 2009; MASUI et al, 2004). A indexação foi feita baseada no ICDD – 65-3178. Os picos de difração mais fortes são os correspondentes a aproximadamente $2\theta = 20,5^\circ$, $29,0^\circ$, $34,0^\circ$, $48,5^\circ$ e $57,5^\circ$, atribuídos à difração dos planos cristalinos respectivamente (211), (222), (400), (440) e (622), todos com célula cúbica.

Figura 55 – Difratoograma do Y_2O_3 .

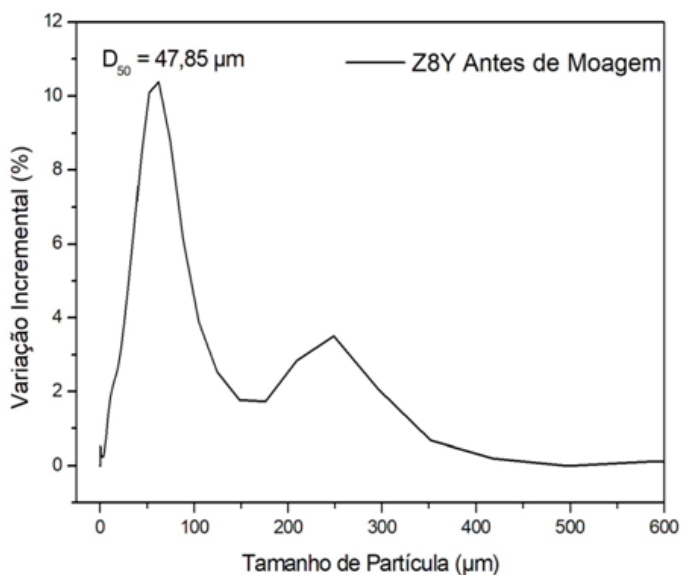


Fonte: A autora, (2018).

4.1.2 Análise do Tamanho de Partícula (ATP)

A figura 56 mostra o resultado de tamanho de partícula do óxido de zircônio estabilizado com 8% em massa de ítria. Os resultados após a moagem de 40 horas não chegou a tempo hábil, mas visivelmente percebeu-se a diminuição da granulometria. Para o processo de revestimento com a técnica de aspersão térmica, é recomendável que a granulometria dos pós fiquem entre 40 e 100 μm , deste modo com esta análise constata-se que o $D_{50} = 47,85 \mu m$ está dentro da faixa esperada, e então não foi preciso nenhum processo de moagem antes de aspergir.

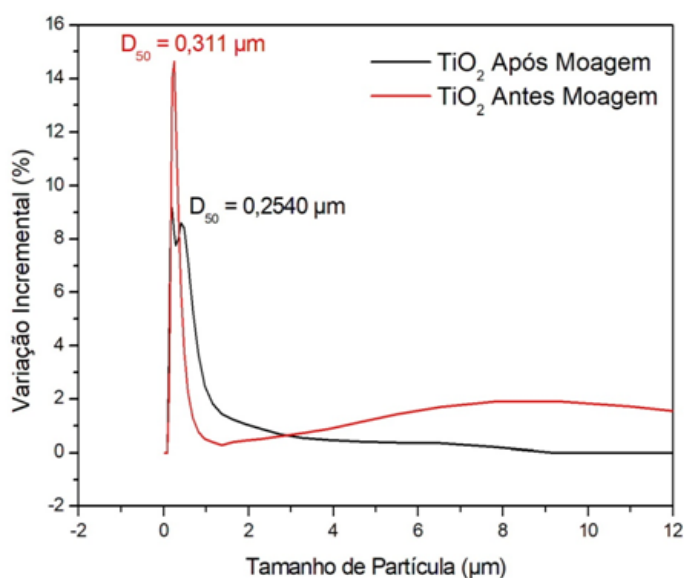
Figura 56 – Análise do tamanho de partícula do Z8Y antes de ser moído.



Fonte: A autora, (2018).

Na figura 57 exibe o resultado de tamanho de partícula para o óxido de titânio, com $D_{50} = 0,311 \mu\text{m}$ antes de ser moído e $D_{50} = 0,2540 \mu\text{m}$ após moagem de 24 horas, uma redução de 18,33%. Esta porcentagem pequena de redução pode ser explicada a partir de THUMMLER & OBERACKER (1993) que dizem que quanto menor o tamanho de partícula, mais difícil é a aplicação da tensão de cisalhamento necessária a fim de obter mais fratura de partículas e, por conseguinte, sua diminuição.

Figura 57 – Análise do tamanho de partícula do TiO_2 antes e após ser moído durante 24 horas.



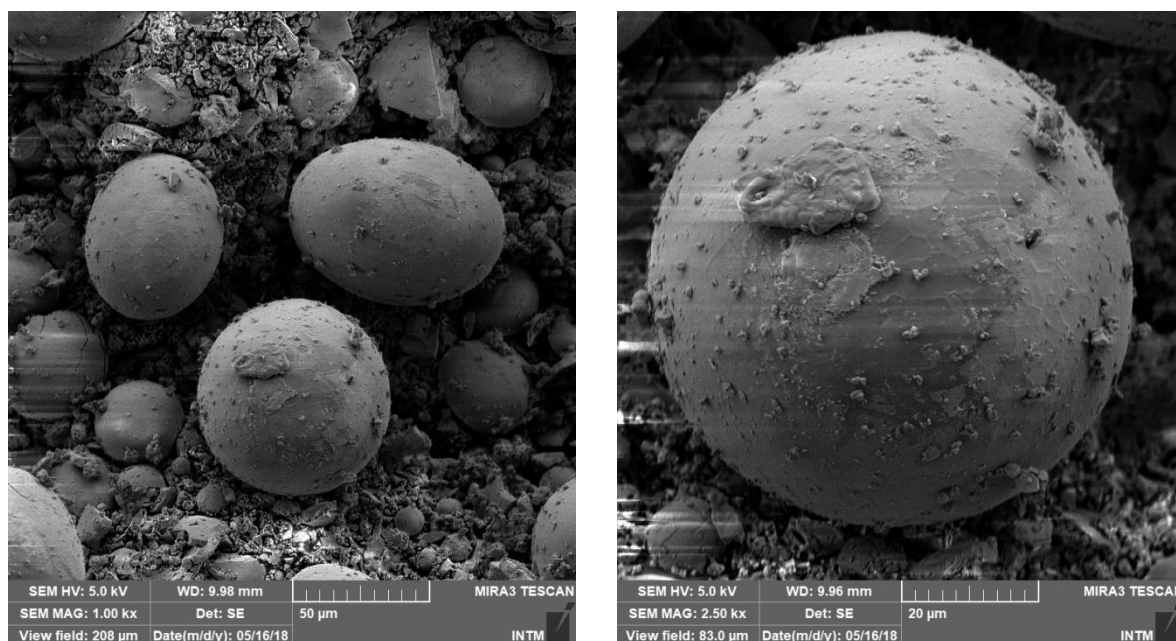
Fonte: A autora, (2018).

Para o processo de aspersão térmica, o tamanho de partícula do TiO_2 , $D_{50} = 0,311 \mu\text{m}$, é considerado crítico, podendo ocasionar entupimento no bico aspersor, porém como foi utilizado apenas 10% em massa de TiO_2 , avaliou-se que era aceitável quando misturado com a liga.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 58 ilustra a micrografia do Z8Y não sinterizado, que mostra os pós de formatos esferoidais, homogeneidade química e estabilidade estrutural, em concordância com o Material Product Data Sheet da Metco.

Figura 58 – Microscopia Eletrônica de Varredura do pó não sinterizado de Z8Y (ZrO_2 -8% Y_2O_3).



Fonte: A autora, (2018).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS

O que se refere à caracterização dos compósitos cerâmicos sinterizados a 1350°C será discutido em seguida.

4.2.1 Densidade

Os valores de densidades foram obtidos usando a densidade geométrica. Como os corpos de provas usados eram de formato regular, basicamente um

cilindro de fácil obtenção das medidas por intermédio de um paquímetro, com as medidas de massa adquiridas usando uma balança analítica de alta precisão (0,0001 g). Os resultados encontrados estão expostos na tabela 16 e 17, referente aos compósitos do grupo com ZTY e Z8Y respectivamente, a porcentagem de densificação foi calculada levando em conta a densidade teórica da matriz dos compósitos, o óxido de zircônio, com 5,68 g/cm².

Tabela 16 – Resultado da densidade absoluta do grupo compósito ZTY.

AMOSTRA	DENSIDADE ABSOLUTA (g/cm ²)	% DENSIFICAÇÃO
5 ZTY	5,0908	89,63
10 ZTY	5,1609	90,86
15 ZTY	5,2020	91,58
20 ZTY	5,2238	91,97

Fonte: A autora, (2018).

Tabela 17 – Resultado da densidade absoluta do grupo compósito Z8Y.

AMOSTRA	DENSIDADE ABSOLUTA (g/cm ²)	% DENSIFICAÇÃO
Z8Y - 5T	4,3248	76,14
Z8Y - 10T	4,3550	76,67
Z8Y - 15T	4,0309	70,97
Z8Y - 20T	4,2109	74,14

Fonte: A autora, (2018).

Os resultados indicam que o grupo dos compósitos ZTY apresentaram melhores densificações quando comparados ao grupo Z8Y, em média 91% contra 74,5%. Dentre os compósitos do grupo ZTY, o 20 ZTY (20% de TiO₂) obteve maior densificação, com 91,97%, enquanto que o 5ZTY apresentou menor porcentagem, com 89,63%. No grupo Z8Y, o compósito Z8Y – 10T apresentou maior densificação, com 76,67% e o Z8Y – 15T (15% de TiO₂) com 70,97%, menor densificação. Pode-se concluir que o incremento da porcentagem de TiO₂ em ambos os compósitos, melhorou a sinterização, pois ocorreu aumento da densificação indicando que a titânia diminui a temperatura de sinterização, tal resultado é similar ao encontrado na literatura (MIYAZAKI, 2009), porém para o grupo Z8Y este comportamento é visto para composições de até 10% em massa de TiO₂.

4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

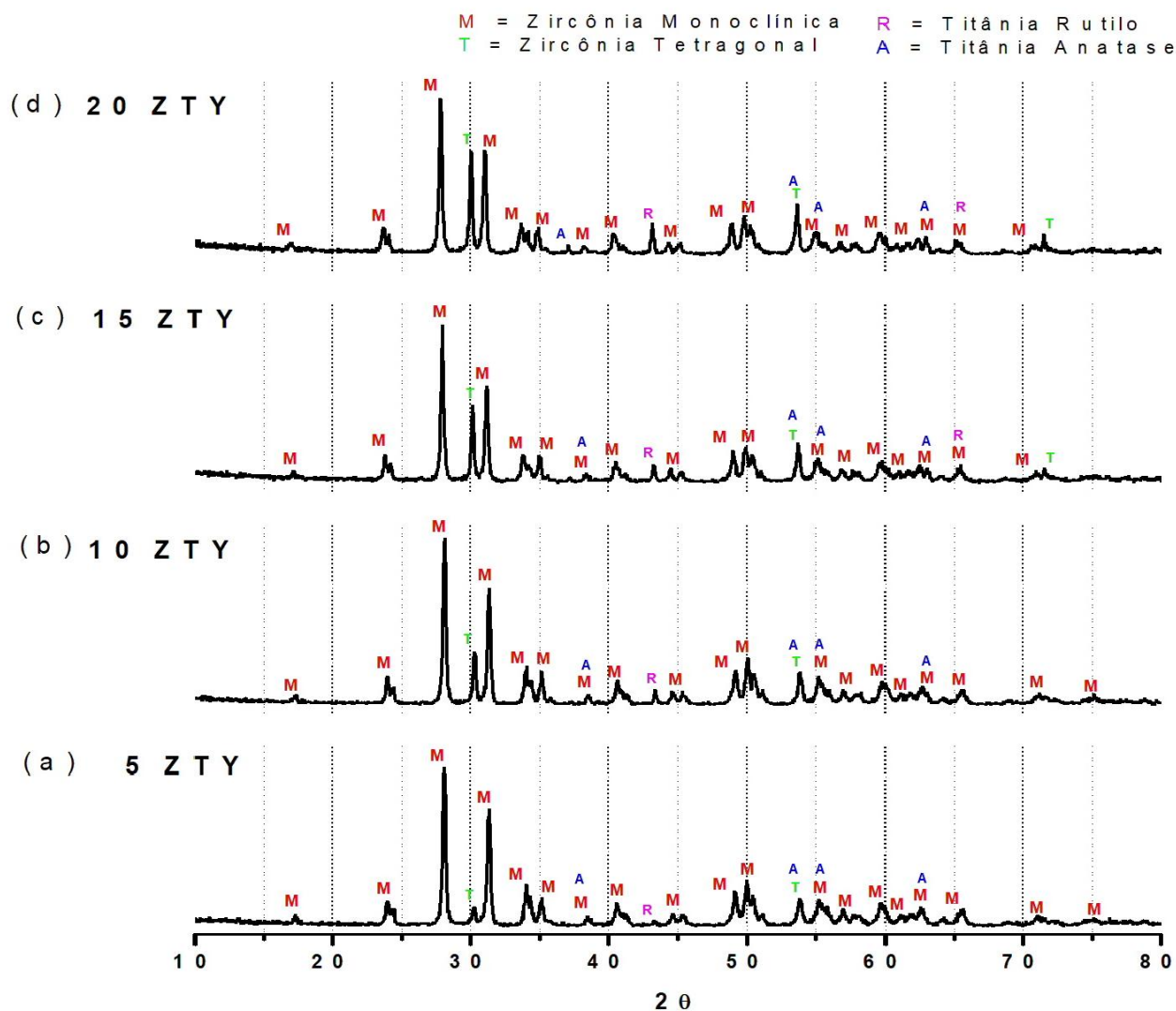
A figura 59 mostra a comparação entre os compósitos cerâmicos do grupo ZTY e indica as fases presentes da zircônia e da titânia. Na figura 59 (a) é mostrada a difração de raios-x do 5 ZTY, pode-se observar que a fase monoclinica do óxido de zircônia predomina, sobretudo os planos de maior intensidade (-111) e (111) em $2\theta = 28,2^\circ$ e $31,5^\circ$ correspondente. Contudo, é possível perceber o plano (101) da fase tetragonal em $30,3^\circ$ e em $53,8^\circ$ o plano (201), a intensidade destes é pequena, mas indica o início da transformação de fase m $\rightarrow$ t. Outra fase presente é a rutilo do óxido de titânio em $2\theta = 43,3^\circ$

Na figura 59 (b), apresenta o DRX do compósito 10 ZTY, é possível observar que com o aumento do TiO_2 provoca o aumento da intensidade de difração em ambas as fases tetragonal em $30,3^\circ$, $53,8^\circ$ e rutilo, $43,3^\circ$, desta maneira conclui-se que a fase monoclinica do ZrO_2 está sendo transformada na fase tetragonal. A titânia se apresenta em duas fases, rutilo e anatase, esta última é difratada em aproximadamente $38,5^\circ$, 54° , $56,5^\circ$ e 63° .

No compósito com 15% de TiO_2 , figura 59 (c), identifica-se com maior intensidade a diminuição da fase monoclinica e por conseguinte, o aumento da fase tetragonal. É possível observar o aumento na intensidade do pico da titânia de fase rutilo em $43,3^\circ$. Em $38,5^\circ$ observa-se a diminuição da intensidade do pico da fase anatase, e dois novos picos, um da fase rutilo em $65,5^\circ$ e outro da fase tetragonal em $71,5^\circ$.

Na difração de raios-X do compósito 20 ZTY, figura 59 (d), tem-se o mesmo padrão de comportamento que os compósitos de 5, 10 e 15% em massa de TiO_2 vem apresentando, com as fases tetragonal e rutilo mais evidente. Pode-se concluir que o aumento da porcentagem em massa do Y_2O_3 juntamente com o aumento da porcentagem em massa do TiO_2 (5 - 20%) inibe a formação da fase monoclinica, transformando-a em tetragonal, tem-se este mesmo comportamento com o óxido de titânio, transformando a fase anatase em rutilo. No entanto, não se alcançou a estabilização completa da zircônia, isso é explicado de acordo com o diagrama de fases (ZHUIYKOV, 2007) que mostra que a porcentagem em massa usada de Y_2O_3 (1 - 8%) com temperatura de sinterização de 1350°C não se obtém a completa estabilização do ZrO_2 .

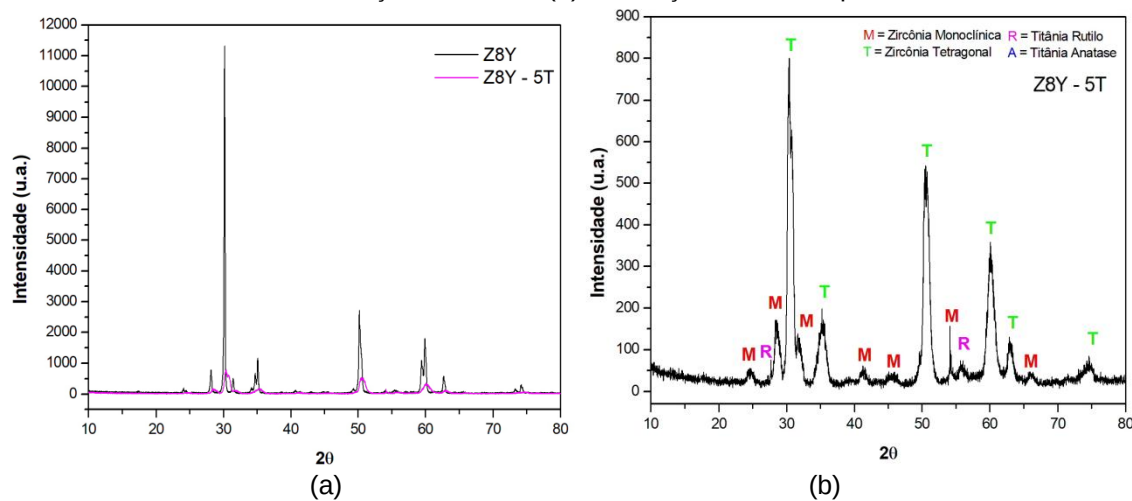
Figura 59 – Difratomogramas de raios-X dos compósitos cerâmicos ZTY. (a) 5 ZTY, (b) 10 ZTY, (c) 15 ZTY e (d) 20 ZTY



Fonte: A autora, (2018).

A figura 60, exibe o difratograma do compósito cerâmico Z8Y com 5% de óxido de titânio. Ao comparar este resultado com o DRX do Z8Y sem adição de titânia, figura 53, percebe-se que houve inibição da fase tetragonal e cúbica, sendo observado pela diminuição da intensidade difratada, em $30,4^\circ$ plano (101) como uma redução de quase 92,9%, com indicação de transformação de fase $t+c \rightarrow m$.

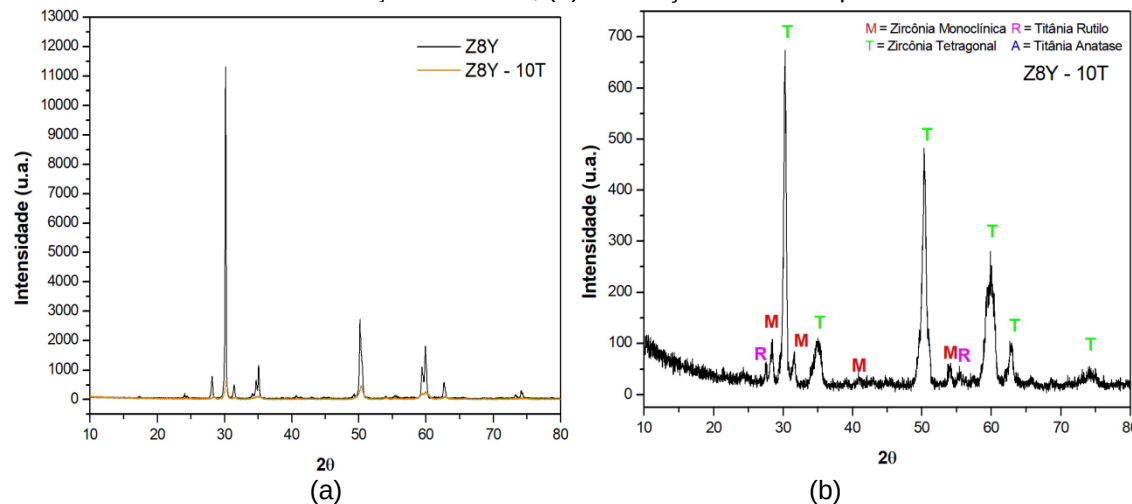
Figura 60 – Difratoograma de raios-X do compósito cerâmico Z8Y – 5T. (a) Comparação entre o DRX do Z8Y sem adição de titânia, (b) Indexação das fases presentes.



Fonte: A autora, (2018).

Foi estudada a difração de raios-X do compósito com 10% em massa de TiO_2 , e o resultado está exposto na figura 61. Em (a) observa-se o comportamento parecido com a figura 60 (a), diferenciando que a fase tetragonal está mais bem delimitada. Em (b) ao aumentar a porcentagem em massa de titânia no sistema para 10%, observa-se mais uma vez a diminuição de ambas as fases da zircônia tetragonal e monoclínica, perceptível pela intensidade em $30,3^\circ$ da fase tetragonal, com intensidade de 674 I (u.a.), redução em torno de 16,25%, se comparada com o compósito Z8Y – 5T, e em $28,48^\circ$ e $31,64^\circ$ da fase monoclínica com intensidades respectivamente 108 e 84 I (u.a.), redução em torno de 37,21 e 39,13% nesta ordem.

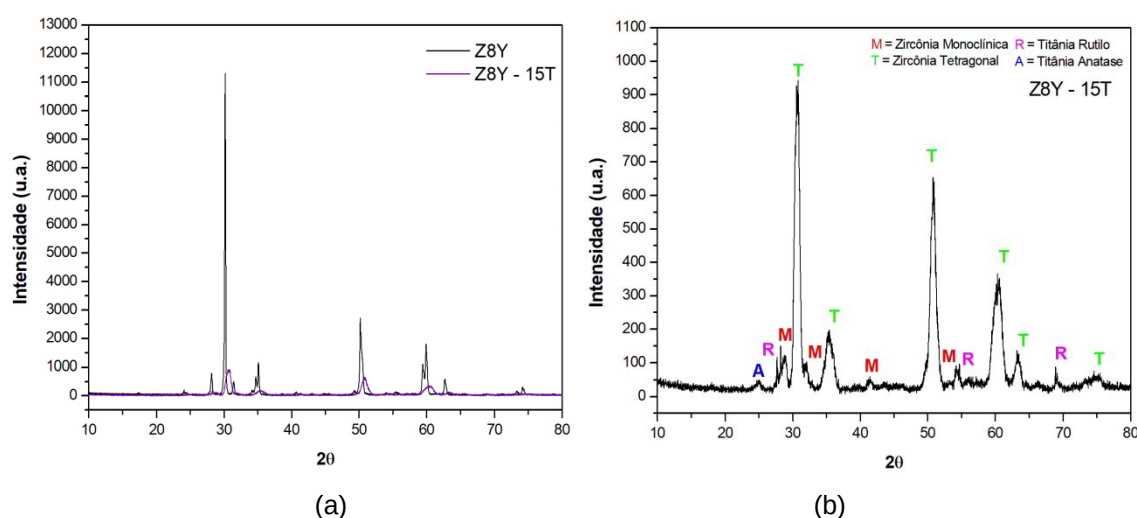
Figura 61 – Difratoograma de raios-X do compósito cerâmico Z8Y – 10T. (a) Comparação entre o DRX do Z8Y sem adição de titânia, (b) Indexação das fases presentes.



Fonte: A autora, (2018).

Em 15% de TiO_2 , figura 4.62 (a), observa-se mudança no comportamento das fases, no sentido que a fase tetragonal está mais presente e intensa do que nas duas composições anteriores. Em (b) é possível notar o pico do plano (110) da titânia rutilo em 27° , além dos planos difratados em $54,8^\circ$ e $68,9^\circ$. Nesta porcentagem de titânia, a fase anatase aparece em aproximadamente 25° , plano (101). Pela difração de raios-x também é constatado que há um retardo tem alguns milésimos de graus em relação aos picos padrões da zircônia tetragonal, sobretudo eles estão mais largos.

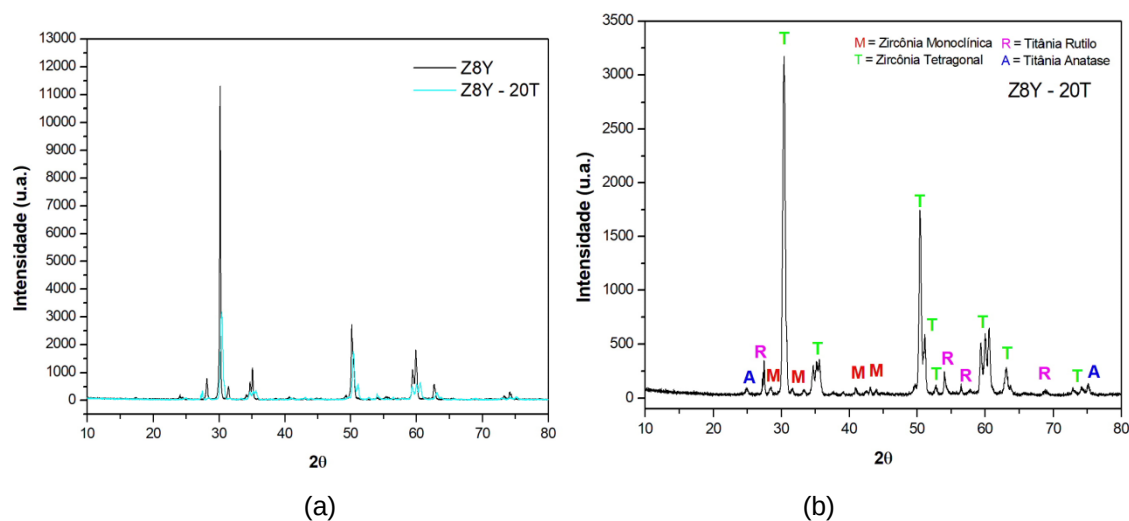
Figura 62 – Difratoograma de raios-X do compósito cerâmico Z8Y – 15T. (a) Comparação entre o DRX do Z8Y sem adição de titânia, (b) Indexação das fases presentes.



Fonte: A autora, (2018).

A figura 63, mostra a difração de raios-X do compósito Z8Y com 20% em massa de TiO_2 . Em (a) é perceptível a formação da fase tetragonal de forma intensa, plano (101) em 30° . O pico da fase rutilo no plano (110) é agora bastante intenso quando comparado com 15% de TiO_2 , e em aproximadamente 25° há um pico relativo a fase anatase da titânia. Há outros planos difratados da fase rutilo, podendo ser encontrado em $2\theta = 54,5^\circ$, $56,5^\circ$ e 69° . Constata-se que com o aumento da % em massa de TiO_2 há uma inibição na formação da zircônia monoclínica, comportamento semelhante ao encontrado no grupo ZTY, porém também retarda a formação da fase tetragonal em composições de até 10% de TiO_2 , isso para compósitos do grupo Z8Y.

Figura 63 – Difratoograma de raios-X do compósito cerâmico Z8Y – 20T. (a) Comparação entre o DRX do Z8Y sem adição de titânia, (b) Indexação das fases presentes.



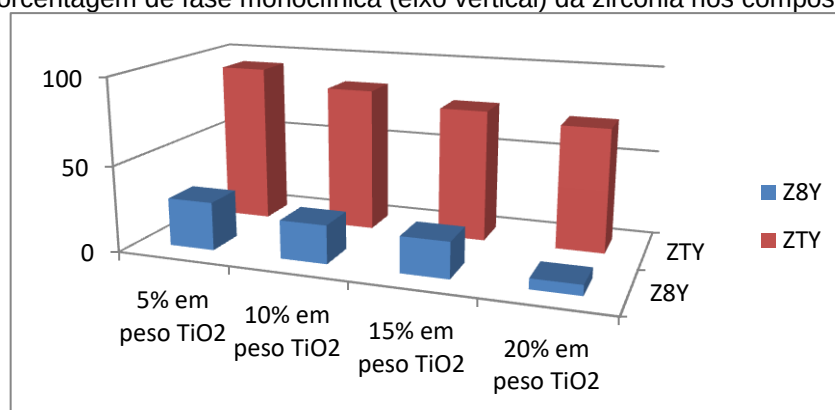
Fonte: A autora, (2018).

Tabela 18 – Porcentagem de fase monoclinica nos compósitos ZTY e Z8Y.

	INTENSIDADE							
	5 ZTY	10 ZTY	15 ZTY	20 ZTY	Z8Y - 5T	Z8Y - 10T	Z8Y - 15T	Z8Y - 20T
$I_{(-111)}^M$	1225,00	1381,67	1050,00	1078,33	172,00	108,00	150,00	108,00
$I_{(111)}^M$	910,00	971,67	646,67	721,67	138,00	84,00	98,00	94,00
$I_{(101)}^T$	161,67	448,33	518,33	708,33	800,00	674,00	942,00	3172,00
X_M	92,96%	84,00%	76,60%	71,76%	27,93%	22,17%	20,84%	5,99%

Fonte: A autora, (2018).

Figura 64 – Porcentagem de fase monoclinica (eixo vertical) da zircônia nos compósitos Z8Y e ZTY.



Fonte: A autora, (2018).

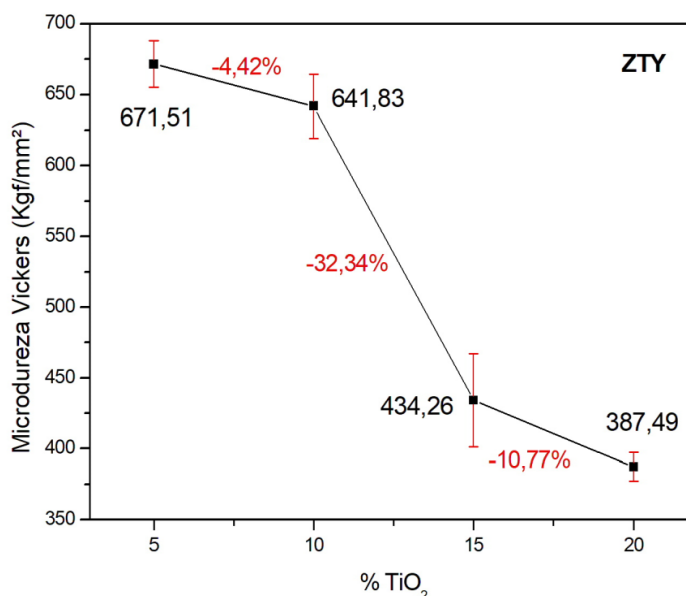
A Tabela 18 e figura 64 sintetiza o comportamento dos compósitos ZTY e Z8Y quanto à formação da fase tetragonal e monoclinica. Concluí-se que com o aumento de TiO_2 e Y_2O_3 nos dois sistemas há uma inibição da fase monoclinica, tal conclusão

é vista em outro trabalho (KUO et al, 2016). E o compósito Z8Y – 20T apresentou menor quantidade da fase monoclinica, 5,99% quando comparados ao Z8Y sem adição de TiO_2 , com 10,5%.

4.2.3 Microdureza Vickers (HV)

A figura 65 mostra os resultados do ensaio de microdureza Vickers realizado nos corpos de provas do grupo ZTY. O compósito com 5% em massa de TiO_2 (5 ZTY) apresentou maior dureza, com 671,51 HV e desvio padrão de 16,37, enquanto o compósito com 20% de TiO_2 (20 ZTY) exibiu o menor valor com 387,49 HV e desvio padrão de 10,14. Onde ocorreu o maior decremento de dureza foi com o aumento de 10 para 15% em massa de TiO_2 , cerca de 32,34%, e o que menos diminuiu foi na composição de 5% para 10% de TiO_2 com redução de 4,42%. Este comportamento indica que em composições acima de 5% de óxido de titânio acarreta a diminuição da dureza do sistema em composições com 1% em massa de Y_2O_3 .

Figura 65 – Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350 °C por 24 horas antes de serem imersos em petróleo.

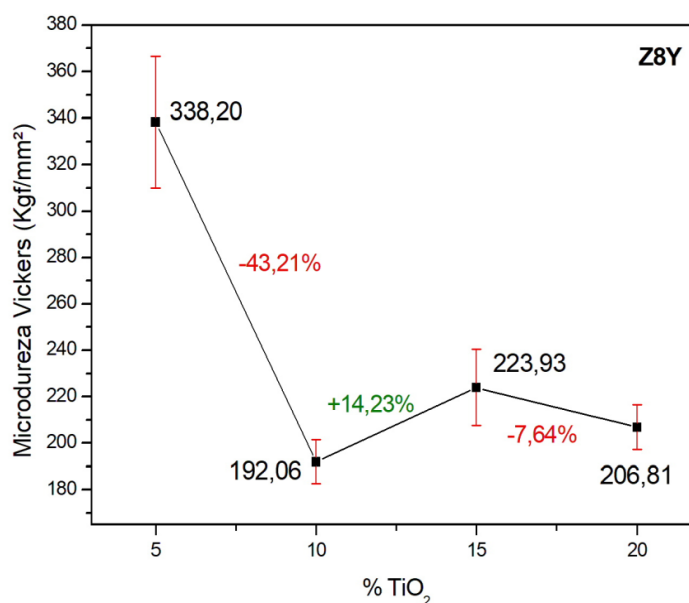


Fonte: A autora, (2018).

A figura 66 mostra os resultados do ensaio de microdureza Vickers realizado nos corpos de provas do grupo Z8Y. O compósito com 5% em massa de TiO_2 (Z8Y –

5T) apontou maior dureza, com 338,2 HV e desvio padrão de 28,2, enquanto o compósito com 10% de TiO_2 (Z8Y – 10T) indicou o menor valor com 192,06 HV e desvio padrão de 9,51, o compósito com 20% TiO_2 (Z8Y – 20T) apresentou dureza na faixa de 206,81 e desvio padrão 9,64, o que de acordo com o resultado do 10 ZTY pode-se considerar que ambos tiveram dureza similar. Neste grupo, com a zircônia estabilizada com 8% em massa de ítria, o comportamento foi similar com o ZTY, a dureza diminui com o incremento do óxido de titânio em até 10% em massa, porém deu um aumento de 14,23% com 15% em massa de TiO_2 , 223,93 HV com desvio padrão de 16,40, e voltou a decrementar em 7,64% com 20% em massa de TiO_2 , 206,81 HV. Onde ocorreu o maior decremento de dureza foi com o aumento de 5 para 10% em massa de TiO_2 , cerca de 43,21%, e o que menos diminuiu foi na composição de 15% para 20% de TiO_2 com redução de 7,64%.

Figura 66 – Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo Z8Y sinterizados a 1350 °C por 24 horas antes de serem imersos em petróleo

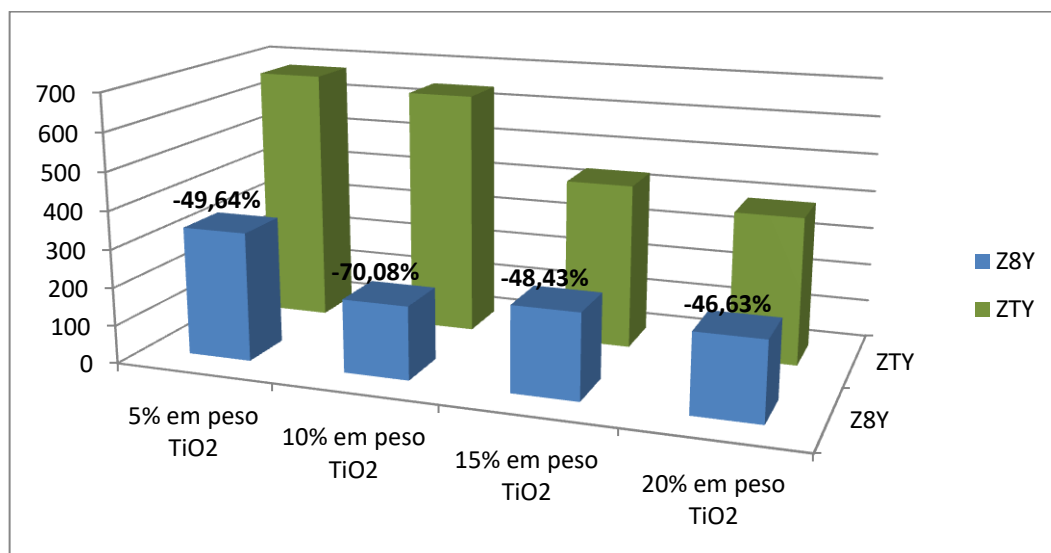


Fonte: A autora, (2018).

A figura 67 faz uma comparação entre as microdurezas medidas nos compósitos do grupo ZTY com 1% em massa de ítria e Z8Y com 6,4 a 7,6% em massa de ítria. Entende-se que com o aumento da porcentagem em massa de ítria há uma redução na dureza em todas as composições, sendo mais apreciada esta diminuição no compósito Z8Y – 10T, em média de 70,08%, enquanto os outros tiveram decréscimo análogo, em média 48%, isso é explicável pelo fato do óxido de

titânio ser menos duro que o óxido de zircônio, de modo que o aumento de TiO_2 na matriz de ZrO_2 promova essa diminuição de dureza.

Figura 67 – Comparação das microdurezas (eixo vertical) do grupo ZTY e Z8Y, ambos sinterizados a 1350 °C por 24 horas antes de serem imersos em petróleo.



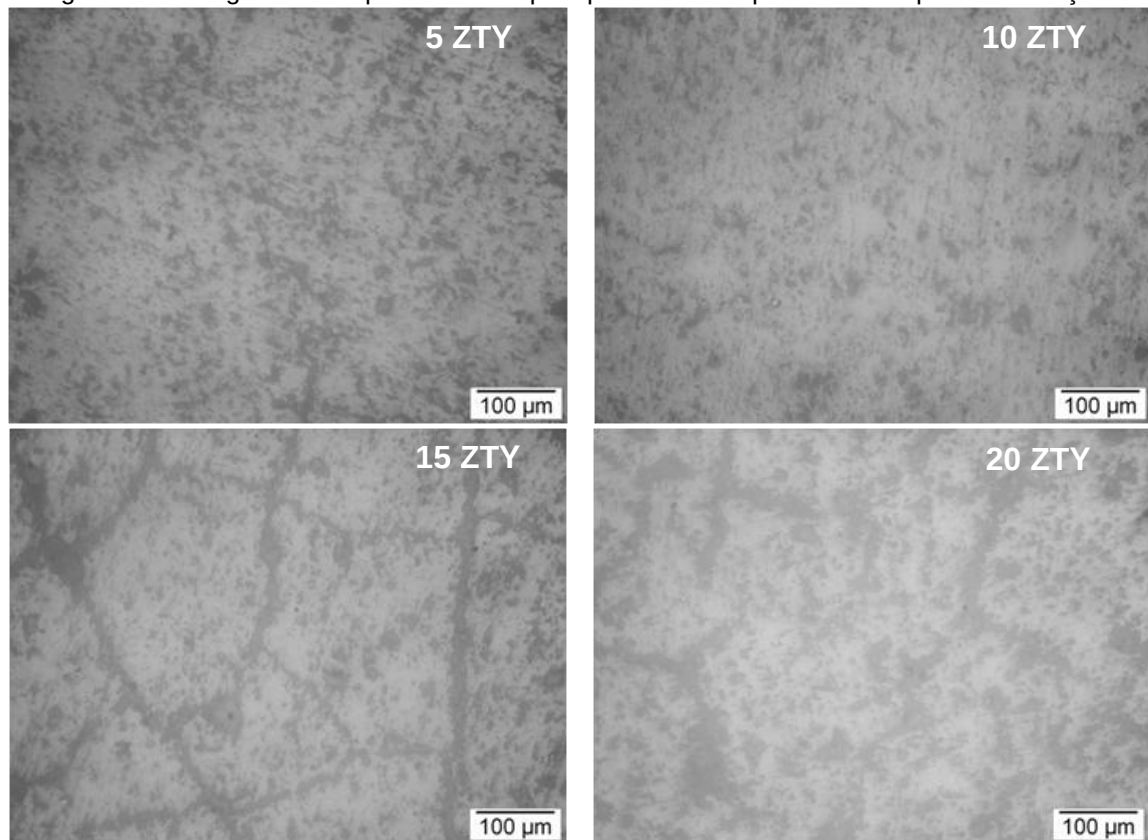
Fonte: A autora, (2018).

4.2.4 Microscopia Óptica (MO)

Nas figuras 68 e 69, são apresentadas as imagens obtidas a partir da microscopia óptica das superfícies dos compósitos cerâmicos ZTY e Z8Y, respectivamente. Com esta análise, é possível perceber defeitos, imperfeições ou marcas deixadas por algum processo de fabricação. O objetivo é perceber se houve alguma alteração na superfície antes e após o tempo em contato com o petróleo. Nesta seção, serão exibidos apenas os resultados antes de petróleo.

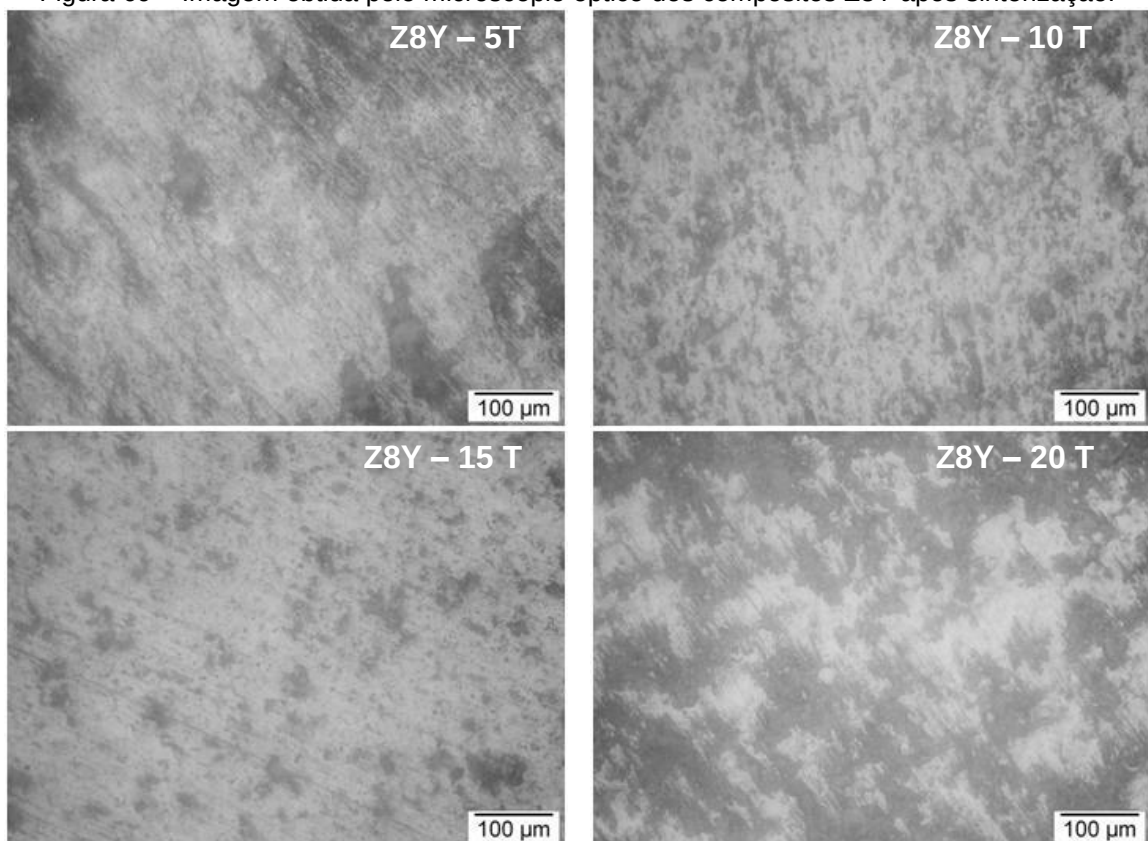
Os compósitos ZTY e Z8Y, ambos sinterizados a 1350 °C, durante 24 horas, apresentaram superfícies sem presença de rachaduras, com boa homogeneidade e algumas marcas deixadas pelo lixamento e polimento dos corpos de provas.

Figura 68 – Imagem obtida pelo microscópio óptico dos compósitos ZTY após sinterização.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 69 – Imagem obtida pelo microscópio óptico dos compósitos Z8Y após sinterização.



Fonte: A autora, (2018).

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Na figura 70, é exibida as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos cerâmicos do grupo ZTY (1% em massa de Y_2O_3) nas 4 composições (5, 10 15 e 20 % em massa de TiO_2).

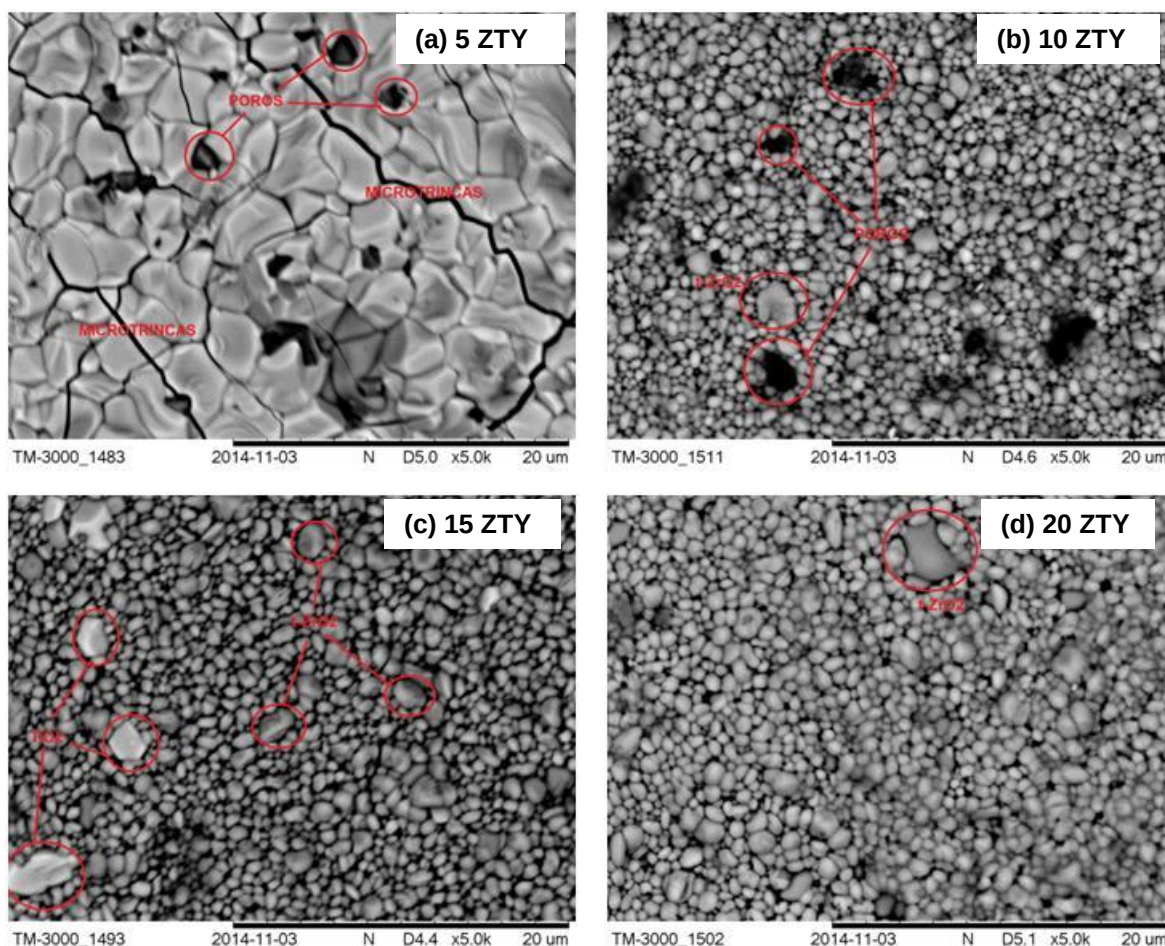
Em (a), figura 70, observa-se grãos com tamanhos grandes, bastantes áreas com poros, corroborando com o resultado de densificação, pois entre as quatro composições este foi o que obteve menor valor, por volta de 89,63%, tabela 16. Presença de microtrincas cujos aspectos sugerem que foram formadas durante o estágio de resfriamento ocorrido após o processo de sinterização, isso é explicado baseando-se na transformação de fase reversível da tetragonal para monoclínica durante o resfriamento com aumento de volume em torno de 3-5% (MENESES, 2010), visto também que o compósito 5 ZTY foi o que obteve maior dureza entre os quatro ZTY, e o qual apresentou maior fase monoclínica.

Na figura 70 (b) é apresentada a micrografia do compósito 10 ZTY. Em comparação com o anterior (figura 70 (a)), identifica-se um refinamento do grão, indicando que o óxido de titânio atuou como facilitador do processo de sinterização e obteve menor quantidade de poros, no qual o resultado de densidade confirma tal fenômeno, tabela 16, visto que apresentou maior taxa de densificação se compararmos com o compósito de 5% de TiO_2 , em média 90,86%. Observa-se também um grão de tamanho maior, indicativo da fase tetragonal da zircônia, confirma-se essa hipótese com a análise de difração de raios-x deste compósito, figura 59, que indica o aumento da fase tetragonal com o aumento do óxido de titânio.

Em (c) figura 70, compreende-se a continuidade do refinamento do grão e o aumento na densificação com a diminuição dos poros presentes, juntando-se o resultado de densidade, tabela 16, e esta micrografia entende-se que tal comportamento ocorre devido à titânia diminuir a temperatura de sinterização. Há também contrastes mais claros que indica ser o óxido de titânio aglomerados, enquanto os grãos de tamanhos maiores correspondem ao o óxido de zircônio na fase tetragonal, visto que há um aumento desta fase neste compósito, figura 59, confirmada essa hipótese pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS), figura 71.

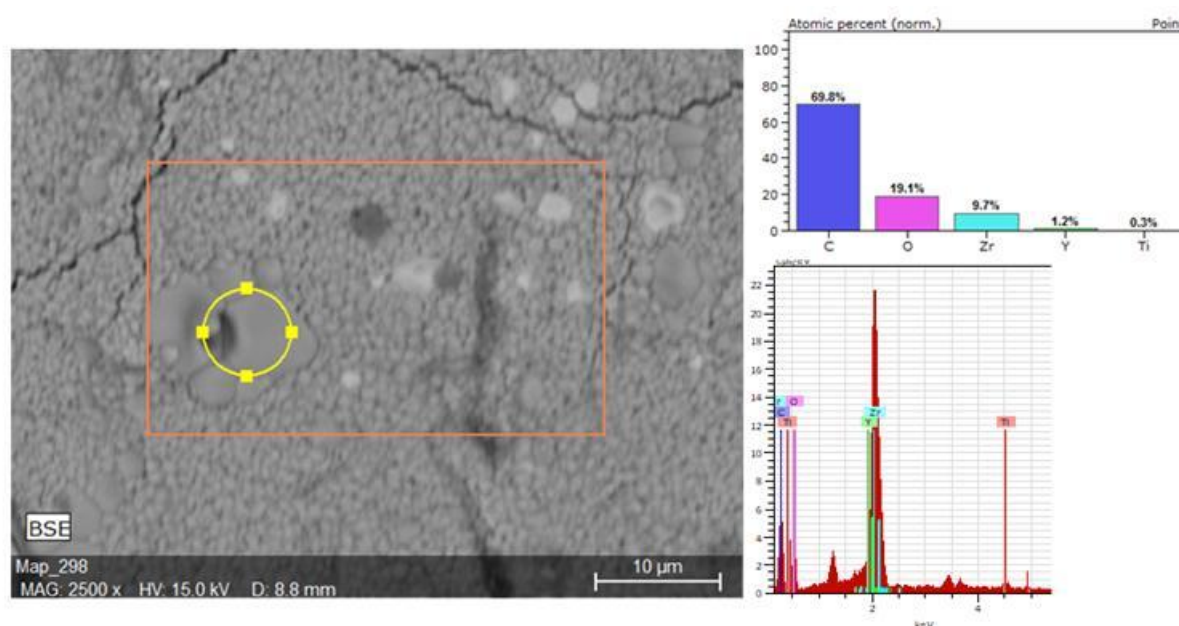
Por fim, tem-se a figura 70 (d), nela é exposta o compósito com 20% de TiO_2 visivelmente mais denso, corroborando com os resultados de densidade, pois este compósito obteve melhores valores de densificação, 91,97%, tabela 16. Nota-se a maior compactação entre os grãos e a menor presença de poros. Verifica-se o aumento da fase tetragonal do óxido de zircônio, observado a partir de um grão de tamanho relativamente grande, e também a partir da difração de raios-x, figura 59, que indicou o aumento da fase tetragonal neste compósito.

Figura 70 – Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo ZTY, sinterizados a 1350 °C durante 24 horas, magnificação de 5000x (a) 5 ZTY, (b) 10 ZTY, (c) 15 ZTY e (d) 20 ZTY.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 71 – Resultado da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o compósito 15 ZTY.

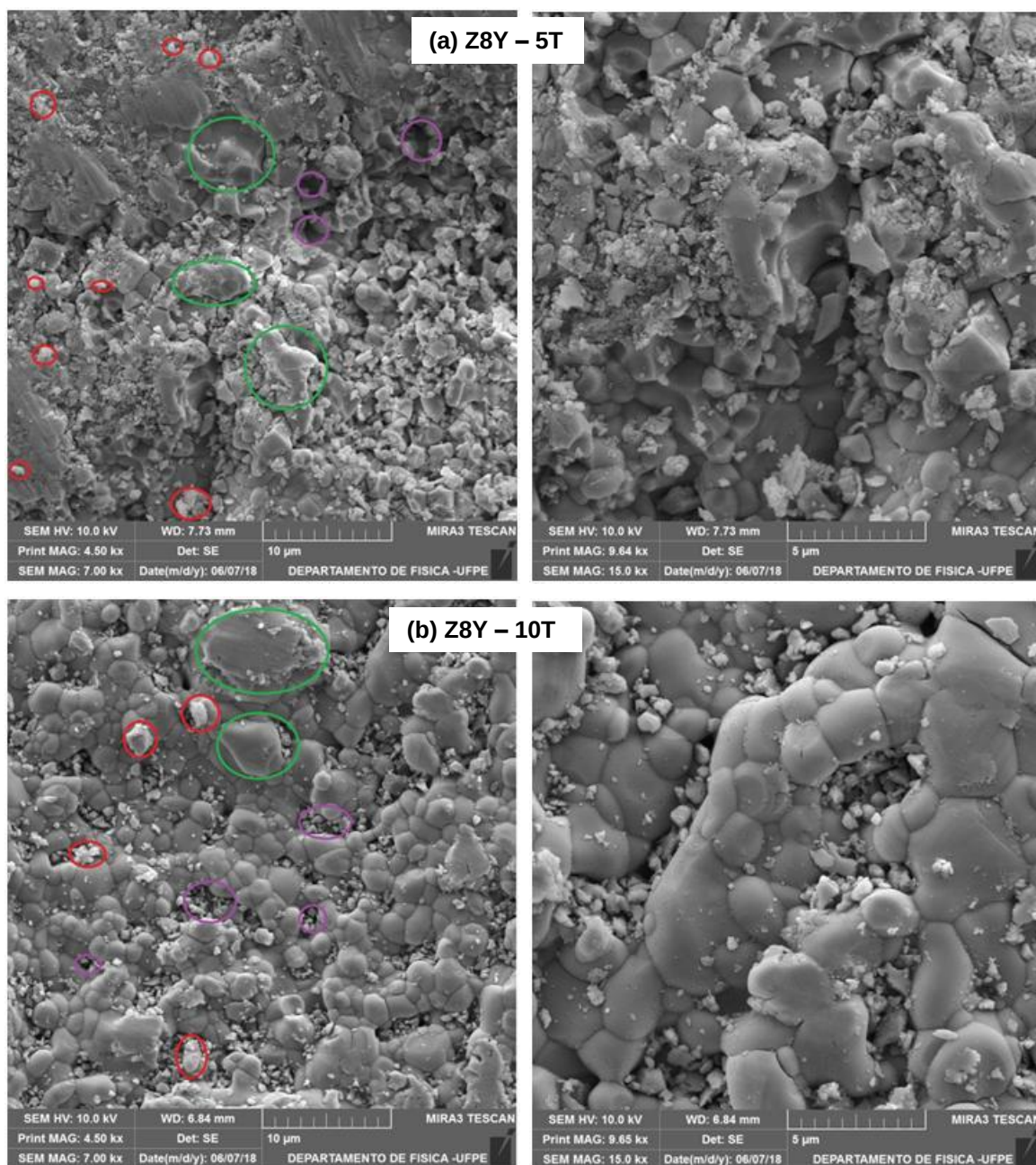


Fonte: A autora, (2018).

As figuras 72 (a)-(b) e 73 (a)-(b) exibem as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos do grupo Z8Y. Em (a), figura 72, observa-se o compósito cerâmico Z8Y com 5% em massa de TiO_2 , é perceptível os grãos da titânia rodeado pela zircônia que é a matriz do compósito. De acordo com o resultado de DRX para o Z8Y – 5T, figura 60, indica que esse compósito é formado por duas fases da zircônia, monoclinica e tetragonal, de modo que em tons mais escuros encontram-se tais fases coexistentes.

Na figura 72 (b), percebe-se que o comportamento de sinterização deste compósito foi melhorado quando comparados à figura 72 (a), tem-se maior densificação, comprovados pelos resultados de densidade, tabela 17, além das micrografias apresentadas aqui, que mostram o empescoçamento dos grãos. É identificável também o aumento de grão do óxido de titânio, devido ao seu incremento em massa na matriz da zircônia. Tais resultados indicam que o aumento da titânia no compósito Z8Y melhora a sinterização desta cerâmica.

Figura 72 – Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo Z8Y, sinterizados a 1350 °C durante 24 horas, magnificação de 7000x e 15000x (a) Z8Y – 5T e (b) Z8Y – 10T. (Legenda: em vermelho = TiO_2 , em verde = ZrO_2 em lilás = poros).

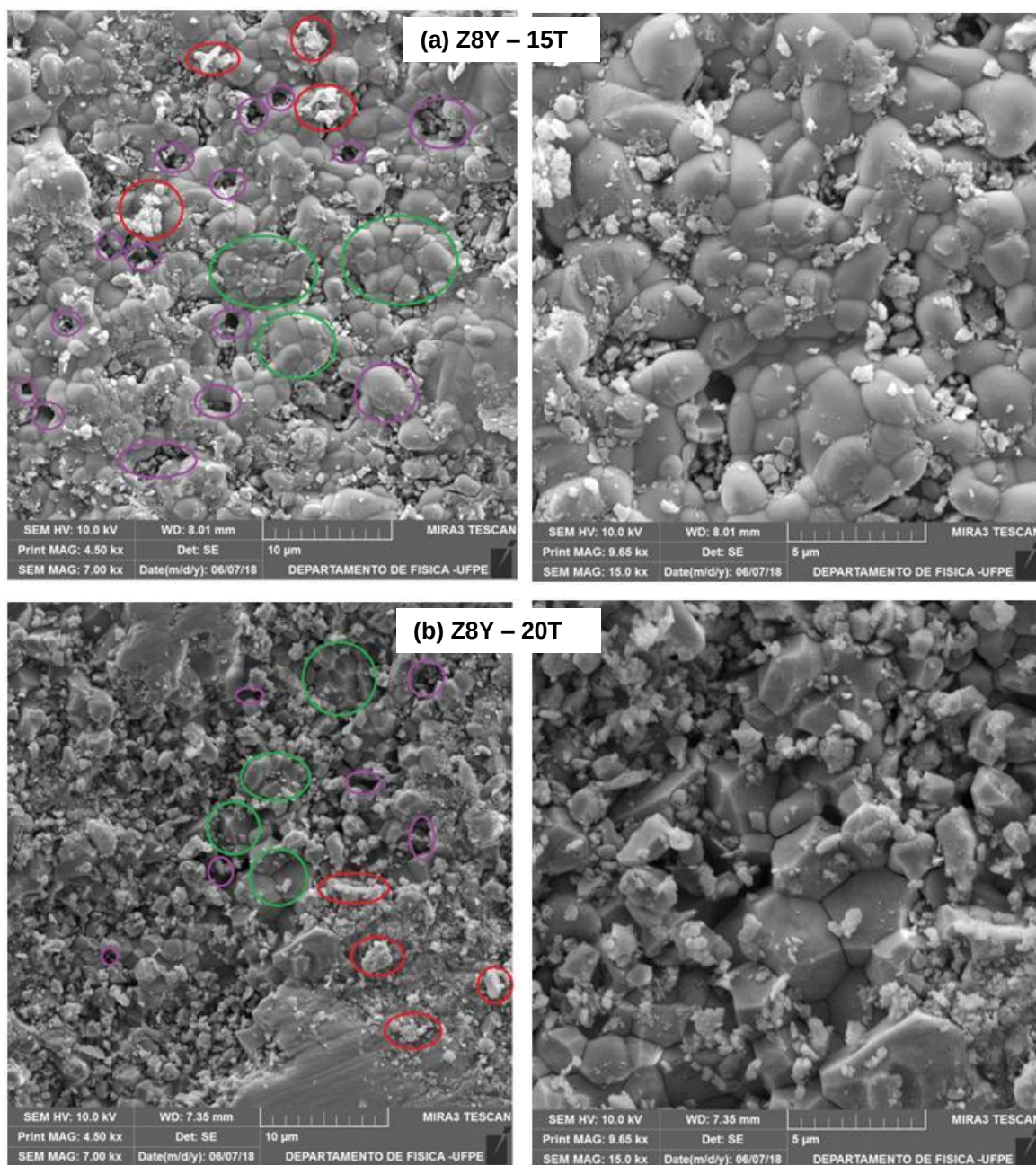


Fonte: A autora, (2018).

Em (a) figura 73, estão mostradas as imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura para o compósito com 15% de TiO_2 , o comportamento de sinterização visto em (b), figura 72, ainda é observado. Porém identifica-se maior quantidade de poros presentes nesta composição, corroborando o resultado de densidade, tabela 17, que indicou que este compósito apresentou menor taxa de

densificação, em torno de 70,97%. Também é visto o aumento de grãos do óxido de titânio na matriz da zircônia.

Figura 73 – Micrografias Eletrônicas de Varredura dos compósitos cerâmicos do grupo Z8Y, sinterizados a 1350 °C durante 24 horas, magnificação de 7000x e 15000x (a) Z8Y – 15T e (b) Z8Y – 20T. (Legenda: em vermelho = TiO_2 , em verde = ZrO_2 em lilás = poros).



Fonte: A autora, (2018).

Em (b) figura 73 estão as micrografias do compósito Z8Y – 20T, foi nesta composição com 20% de TiO_2 , que apresentou maior quantidade de fase tetragonal do óxido de zircônio, figura 63, sendo observado na micrografia apresentada. Porém

percebe-se que o comportamento de sinterização visto em (b), figura 72, e (a), figura 73, não é observado aqui indicando que o óxido de titânio ajuda na sinterização deste compósito em composições de até 15% de TiO_2 .

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

O que se refere à caracterização do petróleo de terra e de mar usado para estudar a estabilidade química dos compósitos cerâmicos será discutido em seguida.

4.3.1 Análise do Petróleo

Os compósitos foram estudados quanto à estabilidade química em ambiente hostil, de modo que os corpos de provas foram imersos em petróleo de mar e terra, por período de até 2 anos, no entanto, é necessário conhecer a característica de cada óleo. Assim foi feita a caracterização do petróleo de mar e terra, e o resultado está mostrado na tabela 19.

Tabela 19 – Resultado da caracterização do petróleo de mar e terra.

Característica	Petróleo de Mar	Petróleo de Terra
Viscosidade Cinemática a 50 GC (mm^2/s)	10,97	364,9
Enxofre Total (mg/kg)	2251 (2,2%)	4368 (4,4%)
Número Acidez Total (mg KOH/g)	0,05	0,09
Água e Sedimentos (% volume)	0,6	0,05
Sal como NaCl (mg/Kg)	83,5	37,8
Densidade a 20/4 GC	0,856	0,9237
Nº API	33,15	21,09

Fonte: ARAÚJO, 2015.

No petróleo, há algumas impurezas dissolvidas, entre elas o enxofre, que corresponde ao terceiro elemento mais abundante no óleo cru. Geralmente a densidade do óleo está diretamente ligada ao teor enxofre, ou seja, quanto mais denso for o petróleo, maiores serão os índices deste elemento, mas existem óleos não convencionais pesados, cujo teor de enxofre é baixo, por exemplo, o óleo brasileiro Marlim. Não são desejáveis altos valores, pois aumentam a ocorrência de

corrosão, como também contaminam catalisadores no processo de refino. A classificação de acordo com a quantidade de enxofre é divergente, mas neste trabalho adotou-se a mesma que a legislação brasileira segue que indica que petróleo azedo (*sour*) é aquele que possui teor acima de 2,5%, e petróleo doce (*sweet*), aquele que possui teor inferior a 0,5%. A faixa intermediária entre eles são classificadas em óleo semidoces ou semiácidos (SZKLO & ULLER, 2012). De acordo com a tabela 19, percebe-se que o petróleo de terra tem maiores teores de enxofre, 4,4% classificado como petróleo azedo, enquanto o petróleo de mar possui 2,2%, ficando na faixa intermediária, sendo então designado petróleo semidoce ou semiácido.

O grau API – *American Petroleum Institute* – é uma maneira de expressar a densidade do petróleo através de um índice adimensional, assim quanto maior for a densidade do petróleo, menor será o seu grau API, ou seja, mais pesado será o petróleo e também se relaciona com o teor de enxofre inversamente proporcional, isto é, este tende a aumentar com a diminuição do grau API, embora haja bastantes exceções. Segundo API, a classificação se norteia assim: Petróleos leves ($API > 31,1$), Petróleos médios ($22,3 < API < 31,1$), Petróleos pesados ($10 < API < 22,3$) e Petróleos extra-pesados ($API < 10$) (SZKLO & ULLER, 2012). De acordo com a tabela 19, constata-se que o petróleo de mar ($API = 33,15$) e o petróleo de terra ($API = 21,09$) são respectivamente Petróleo leve e pesado. E este último sendo mais denso e viscoso quanto comparado ao petróleo de mar, com densidade e viscosidade respectivas de 0,9237 a 20/4GC e 364,9 mm²/s a 50 GC, contra 0,856 a 20/4 GC e 10,97 a 50 GC mm²/s do petróleo de mar. Presencialmente, percebe-se que de fato o petróleo de terra é bem mais consistente que o de mar, legitimando este resultado.

Total Acid Number (TAN), Número de Acidez Total, é um índice que mede a acidez naftênica do petróleo, considerado alto quanto está acima de 1 mg KOH/g. Em grande quantidade, podem atacar as unidades da refinaria causando corrosão em tanques, tubulações e equipamentos. A partir da tabela 19, entende-se que ambos os petróleos possuem TAN baixa, em torno de 0,05 mg KOH/g para o petróleo de mar e 0,09 mg KOH/g para o petróleo de terra.

Em relação à quantidade de sal presente no petróleo, esta deve se manter abaixo de valores que corresponde a 570mg/L na produção e 285mg/L pelas refinarias (MORIGAKI, 2010). Observando a tabela 19, os dois petróleos estão em

valores inferiores, com petróleo de mar com 83,5 mg/Kg e petróleo de terra 37,8 mg/kg e como esperado o petróleo de mar tem maiores quantidades de sal. Petróleo com excesso de sal provoca maiores tempos de paradas e perdas de equipamentos devido a corrosão provocada pelo sal.

E quanto a *Basic Sediments and Water* – BSW –, teor de água e sedimentos, a faixa esperada é menor de 1%, ela indica a quantidade de água e impurezas presentes no petróleo bruto. Em vista a tabela 19, nota-se que ambos os petróleo estão abaixo do valor base, respectivamente do petróleo de mar e terra, 0,6 e 0,05%.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS APÓS IMERSÃO EM PETRÓLEO

O que se refere à caracterização dos compósitos cerâmicos após imersão em petróleo de mar e de terra será discutido em seguida.

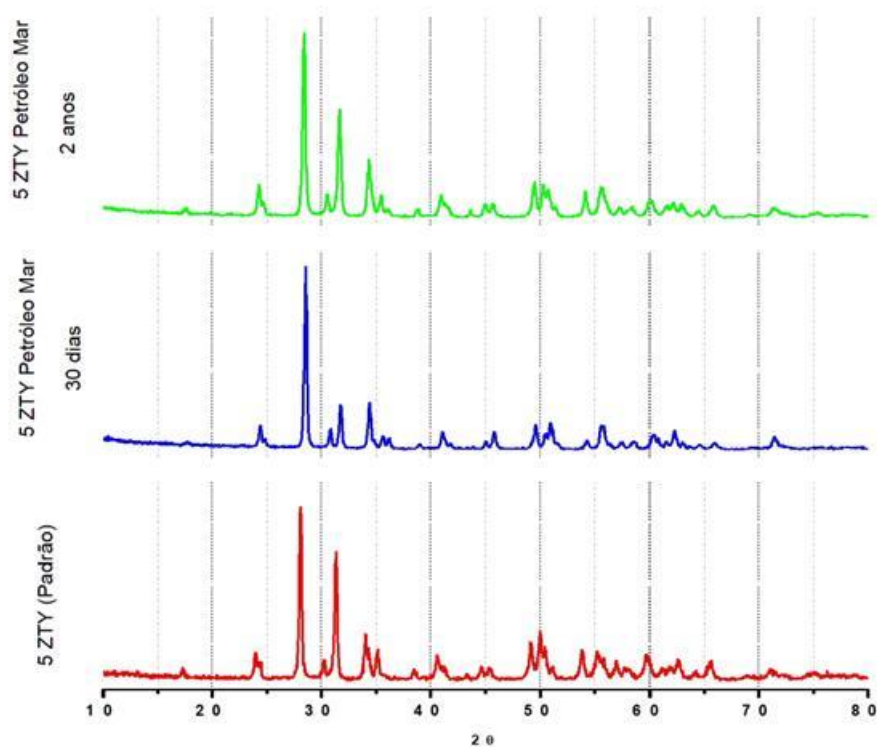
4.4.1 Difração de Raios-X (DRX) após imersão em petróleo

Nas figuras 74, 75, 76 e 77 estão mostradas o resultado da difração de raios-X do grupo compósito 5 ZTY, 10 ZTY, 15 ZTY e 20 ZTY, respectivamente. Na figura 74 verifica-se a diminuição da fase monoclinica do óxido de zircônio, em $2\theta = 31,5^\circ$ do plano (111), este comportamento é perceptível em ambos os petróleos de mar, figura 74 (a) e de terra, figura 74 (b), por período de 30 dias.

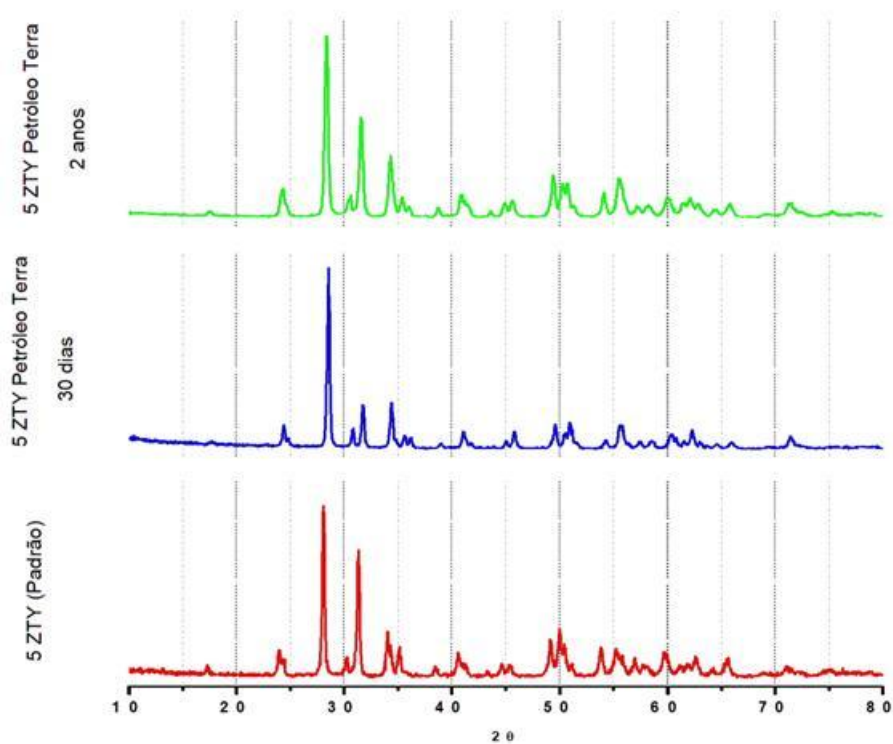
Nas figuras 75, 76 e 77 percebe-se também a diminuição da fase monoclinica, no mesmo plano que o grupo 5 ZTY apresentou, porém para o tempo em exposição ao petróleo de 2 anos. Ainda assim, na figura 77, constata-se o crescimento da fase tetragonal do ZrO_2 em 30° correspondente ao plano (101), ocorrido em ambos os petróleos de mar, figura 77 (a) e de terra, figura 77 (b), sobretudo no compósito que esteve em contato em petróleo de mar.

Contudo, não são notadas novas fases presentes dos três óxidos precursores, zircônia, titânia e ítria, em nenhuma das composições dos compósitos estudados quanto ao ataque químico do petróleo de terra e mar em períodos de 30 dias e 2 anos.

Figura 74 – Difratogramas de raios-X do compósito do grupo 5 ZTY antes, após 30 dias e 2 anos em petróleo (a) de terra e (b) de mar.



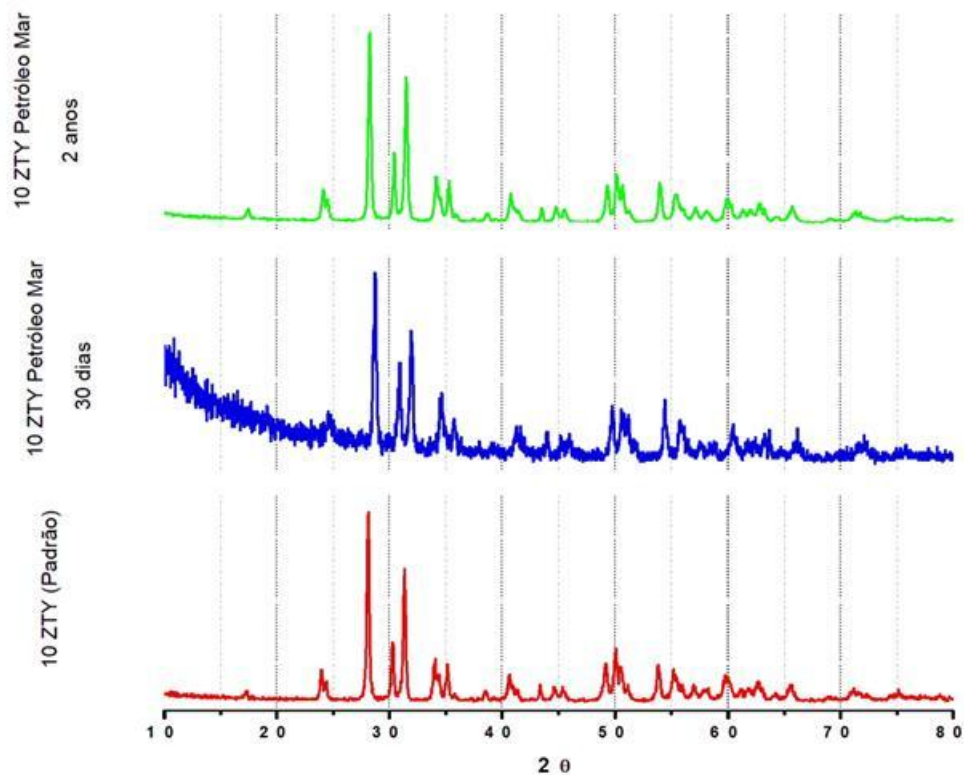
(b)



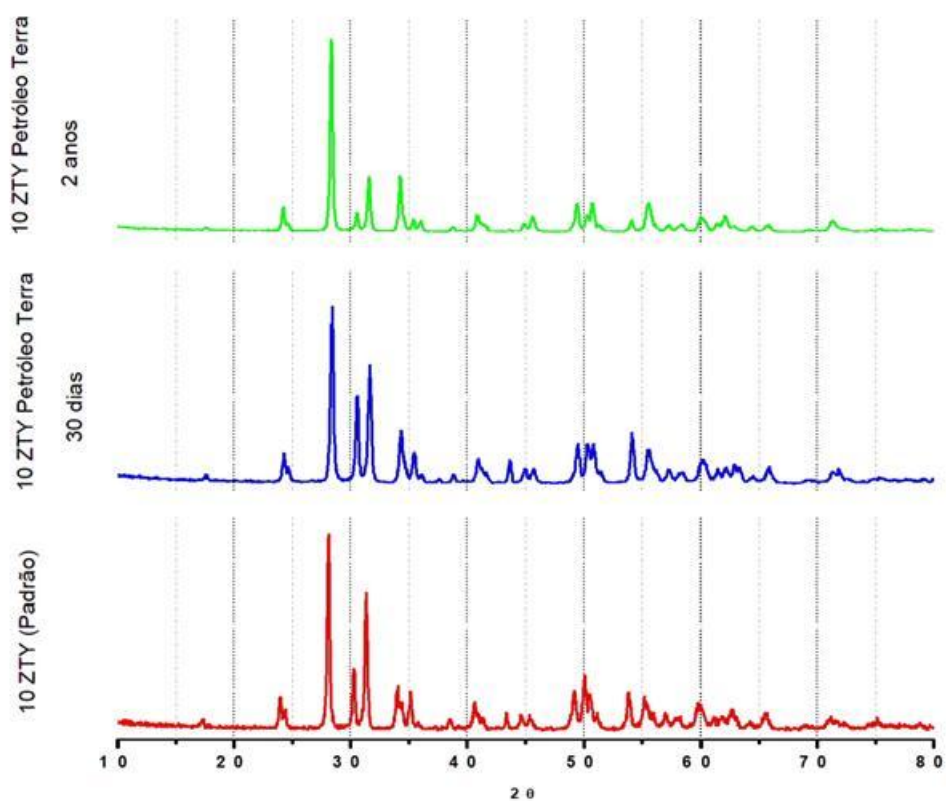
(a)

Fonte: A autora, (2018).

Figura 75 – Difratogramas de raios-X do compósito do grupo 10 ZTY antes, após 30 dias e 2 anos em petróleo (a) de terra e (b) de mar.



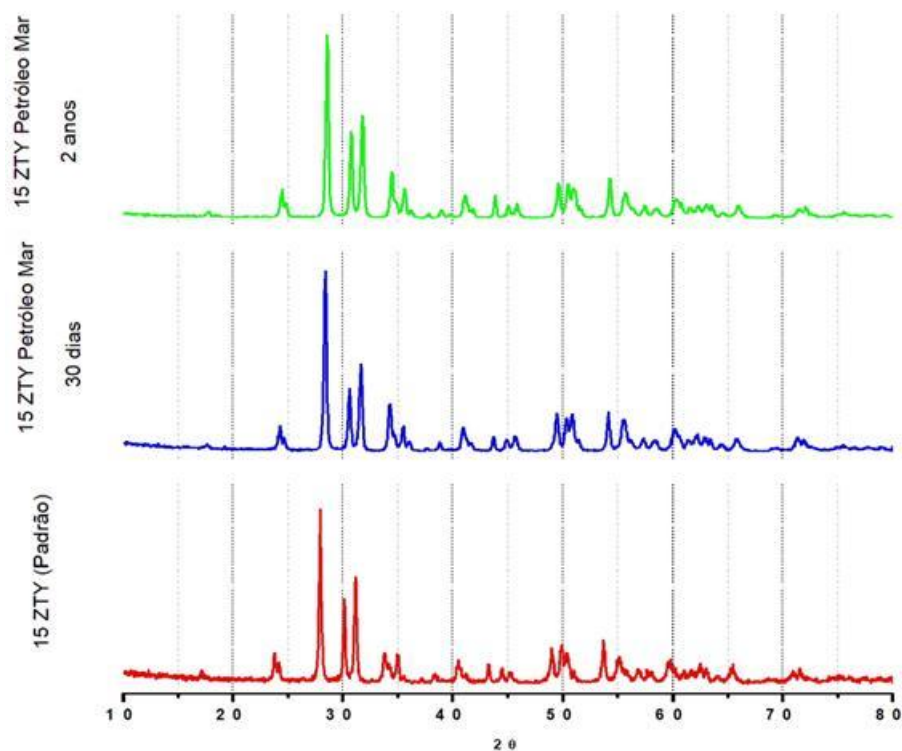
(b)



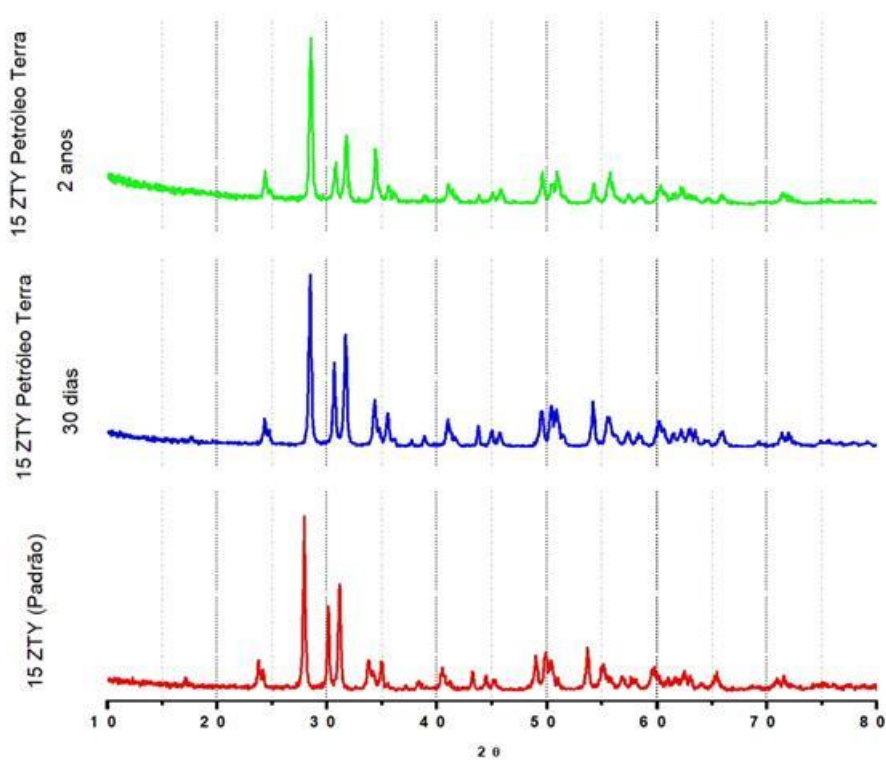
(a)

Fonte: A autora, (2018).

Figura 76 – Difratomogramas de raios-X do compósito do grupo 15 ZTY antes, após 30 dias e 2 anos em petróleo (a) de terra e (b) de mar.



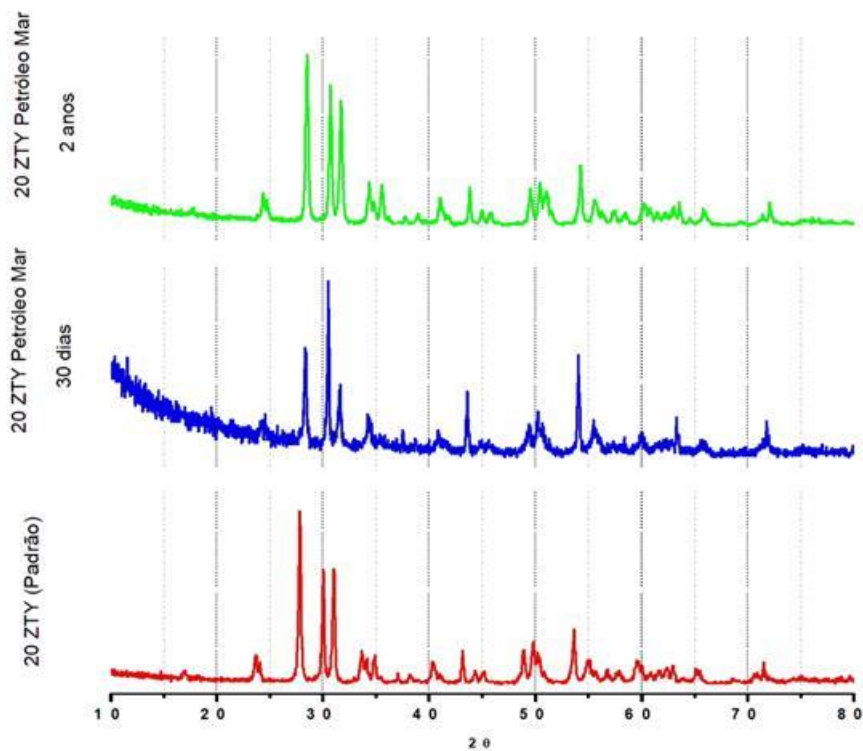
(b)



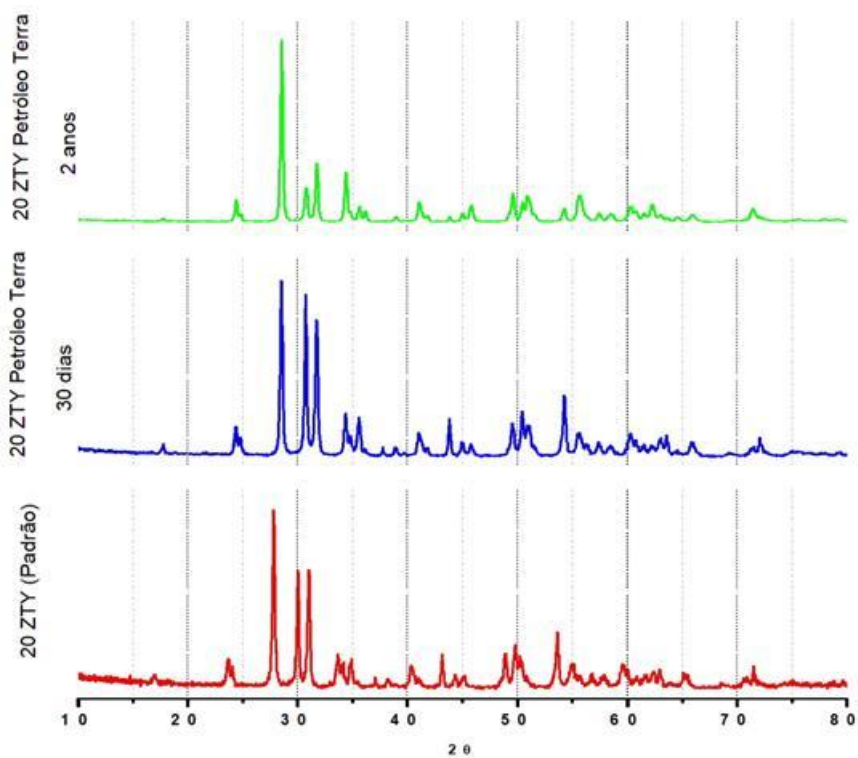
(a)

Fonte: A autora, (2018).

Figura 77 – Difratomogramas de raios-X do compósito do grupo 20 ZTY antes, após 30 dias e 2 anos em petróleo (a) de terra e (b) de mar.



(b)



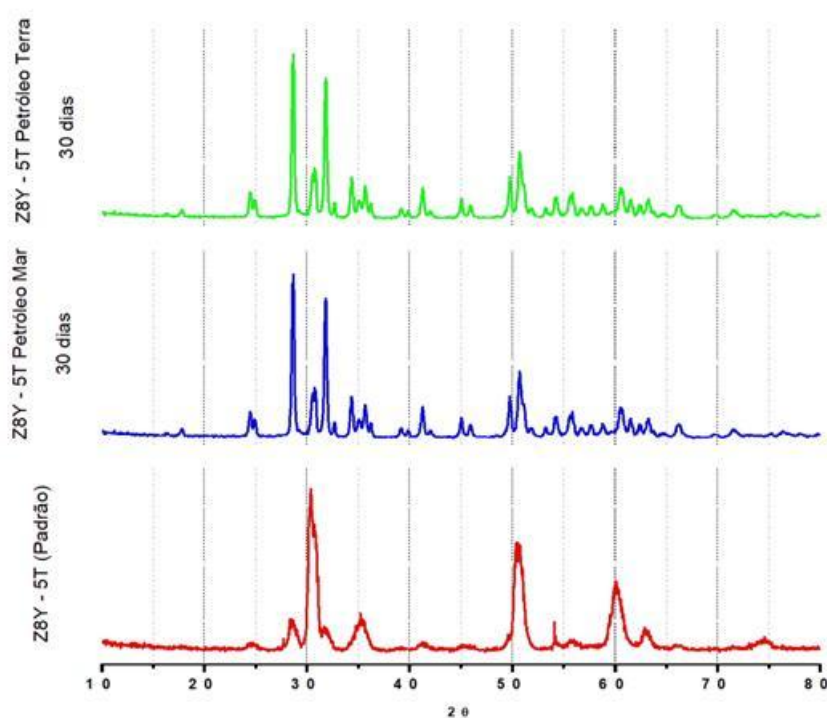
(a)

Fonte: A autora, (2018).

O grupo de compósito cerâmico Z8Y também foi estudado quanto à estabilidade química em petróleo de terra e mar durante 30 dias, os resultados estão apresentados na figura 78, 79, 80 e 81.

O resultado de DRX para a composição Z8Y – 5T está mostrada na figura 78, observa-se que em ambos os petróleos, houve transformação de fase da zircônia, sendo visto principalmente em $30,4^\circ$ correspondente ao plano (101) da fase tetragonal, percebe-se uma inibição desta fase, e crescimento da fase monoclinica em $28,2^\circ$ e $31,4^\circ$ respectivamente os planos (-111) e (111).

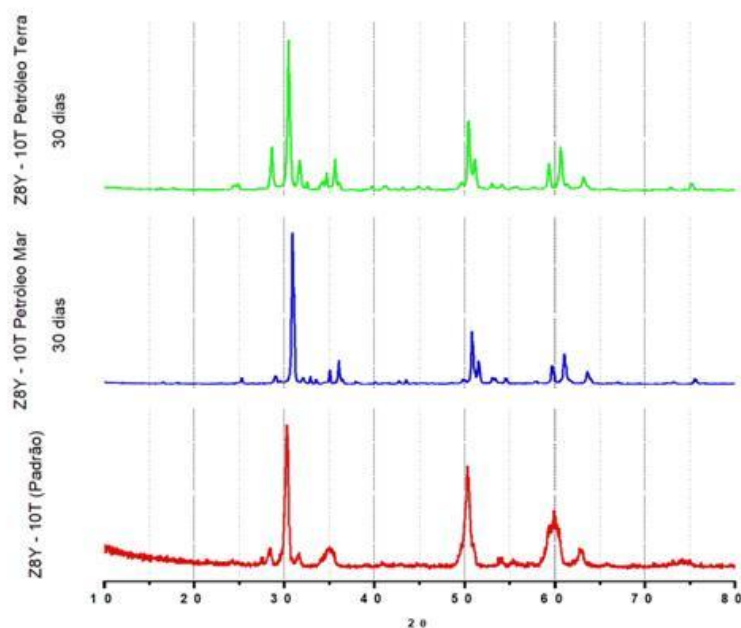
Figura 78 – Difratomogramas de raios-X do compósito cerâmico Z8Y- 5T antes e após 30 dias em petróleo de terra e mar.



Fonte: A autora, (2018).

Na figura 79 é exibido o DRX para o compósito Z8Y – 10T, percebe-se que comparado ao compósito com 5% em massa de TiO_2 , figura 78, este se comportou de maneira mais estável, porém houve um aumento da fase monoclinica da zircônia, vista em $28,2^\circ$ e $31,4^\circ$ respectivamente os planos (-111) e (111).

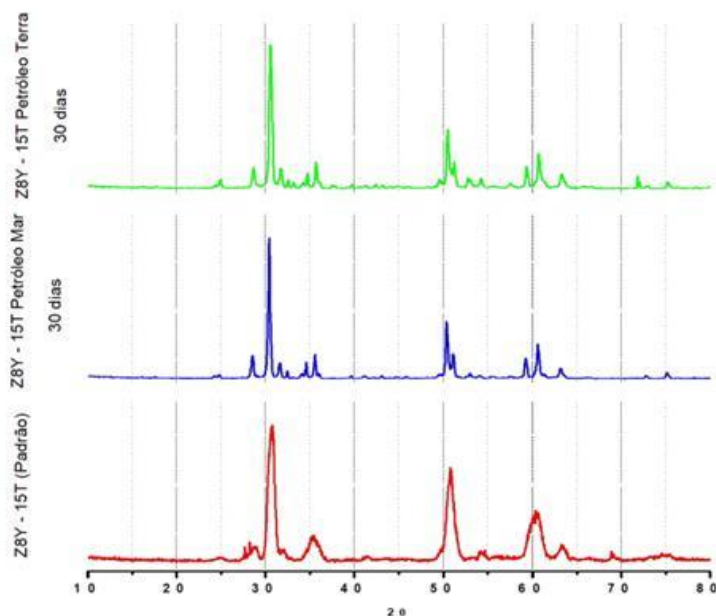
Figura 79 – Difratomogramas de raios-X do compósito cerâmico Z8Y- 10T antes e após 30 dias em petróleo de terra e mar.



Fonte: A autora, (2018).

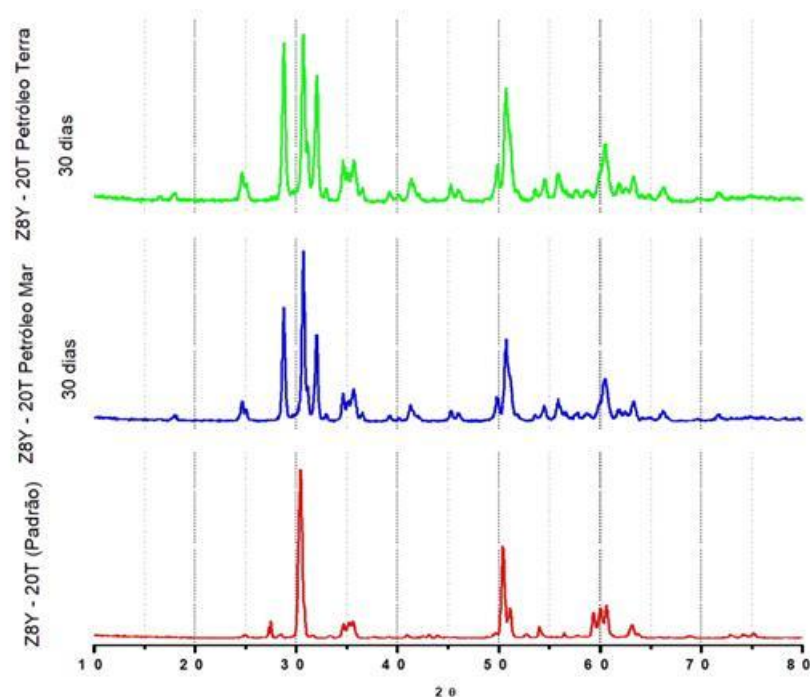
A figura 80 corresponde ao resultado de DRX do compósito Z8Y – 15T, entende-se comportamento semelhante ao compósito com 10% em massa de TiO_2 . Enquanto que na figura 81, para o compósito Z8Y – 20T conclui-se que houve intensa formação da fase monoclinica da zircônia nos supracitados pontos dos planos (-111) e (111).

Figura 80 – Difratomogramas de raios-X do compósito cerâmico Z8Y- 15T antes e após 30 dias em petróleo de terra e mar.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 81 – Difratomogramas de raios-X do compósito cerâmico Z8Y- 20T antes e após 30 dias em petróleo de terra e mar.

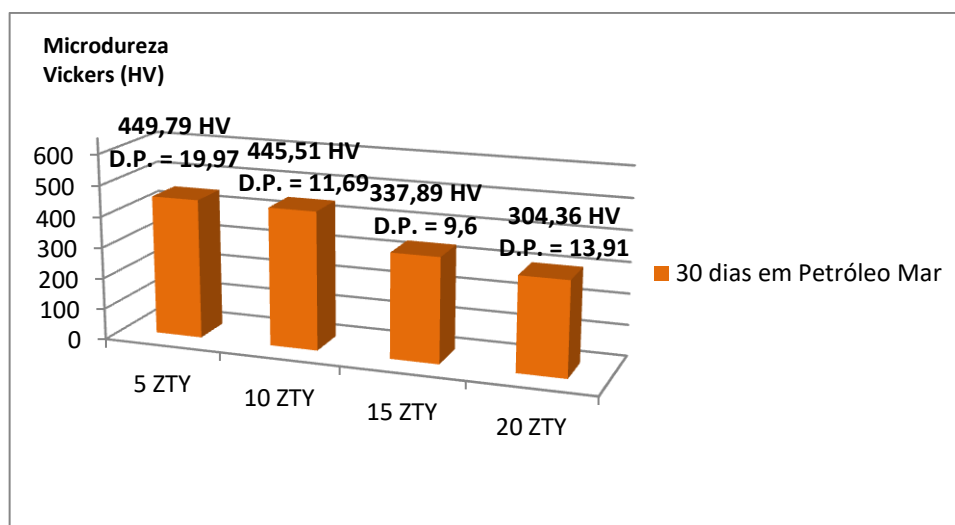


Fonte: A autora, (2018).

4.4.2 Microdureza Vickers (HV) após imersão em petróleo

Com base na figura 82, compreende-se que o compósito que obteve maior dureza foi o 5 ZTY, com valor médio de 449,79 HV e desvio padrão de 19,97, o 10 ZTY obteve dureza muito próxima, 445,51 HV e desvio padrão 11,69, podendo ser consideradas durezas similares, enquanto o 20 ZTY mediu-se o menor valor, cerca de 304,36 HV com desvio padrão de 13,91. A dureza do 15 ZTY ficou intermediária entre os outros compósitos, com 337,89 HV e desvio padrão de 9,6. Conclui-se que o comportamento de dureza se manteve, ou seja, ocorreu a diminuição da dureza com o aumento da porcentagem em massa do TiO_2 , se confrontados aos compósitos ZTY antes de imersos em petróleo.

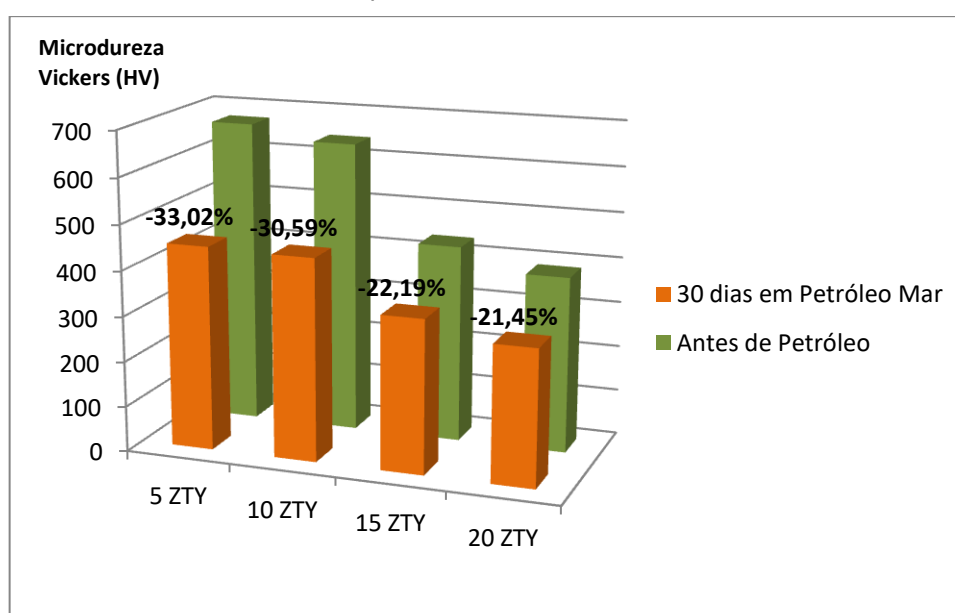
Figura 82 – Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350 °C por 24 horas após serem imersos em petróleo de mar durante 30 dias.



Fonte: A autora, (2018).

A figura 83 tem o intuito de comparar as durezas dos compósitos ZTY antes e depois de imersos em petróleo de mar durante 30 dias. Verifica-se que o compósito que menos diminuiu a dureza foi o 20 ZTY com redução de 21,45%, enquanto o 5 ZTY foi o mais afetado enquanto testado a ambientes hostis, com redução de 33,02%. Os compósitos 10 ZTY e 15 ZTY tiveram comportamentos intermediários.

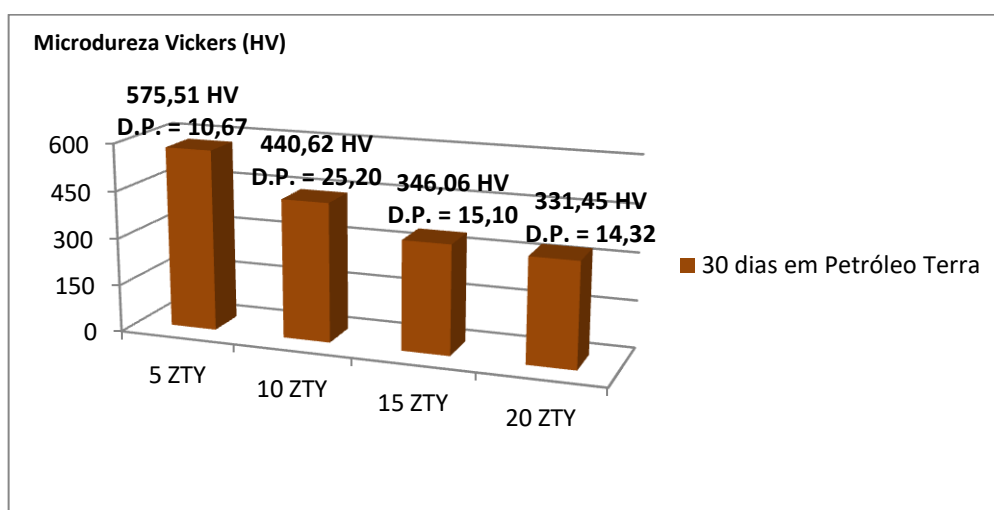
Figura 83 – Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar durante 30 dias.



Fonte: A autora, (2018).

De acordo com a figura 84, infere-se que o compósito 5 ZTY exibiu maior dureza, em torno de 575,51 HV e desvio padrão de 10,67, o 20 ZTY se manteve como o compósito de menor dureza, com 331,45 HV e desvio padrão 14,32. As durezas dos compósitos com 5 e 10% em massa de TiO_2 foram próximas, sendo consideradas similares. O comportamento de dureza enquanto imersos em petróleo de terra durante 30 dias se manteve equivalente se comparados aos imersos em petróleo de mar pelo mesmo tempo.

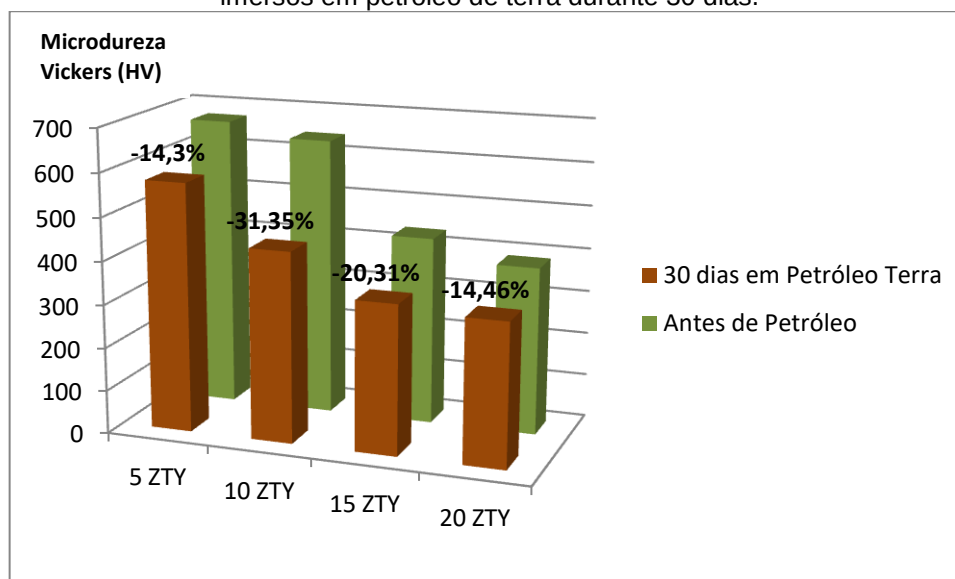
Figura 84 – Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350 °C por 24 horas após serem imersos em petróleo de terra durante 30 dias.



Fonte: A autora, (2018).

Foram comparadas as durezas antes e após os compósitos estarem em contato com petróleo de terra por 30 dias, figura 85. Nela é possível identificar que o compósito que menos foi afetado enquanto em contato com o petróleo foi o 5 ZTY, reduzindo em 14,3% a dureza, similarmente o 20 ZTY reduziu em 14,46%, enquanto o que mais foi afetado foi o 10 ZTY, com redução de 31,35%, o compósito 15 ZTY teve comportamento intermediário.

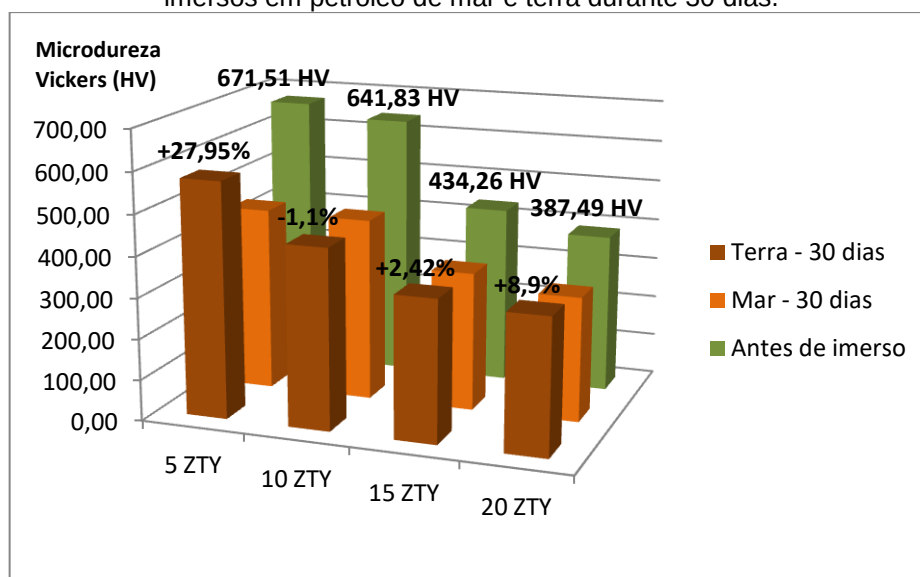
Figura 85 – Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de terra durante 30 dias.



Fonte: A autora, (2018).

Com a figura 86, pode-se verificar que o petróleo que mais afetou nas propriedades mecânicas, quanto à dureza, dos compósitos cerâmicos, foi o petróleo de mar, sendo explicado tal comportamento devido a sua maior salinidade, enquanto que no petróleo de terra a dureza dos compósitos se manteve alta.

Figura 86 – Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar e terra durante 30 dias.



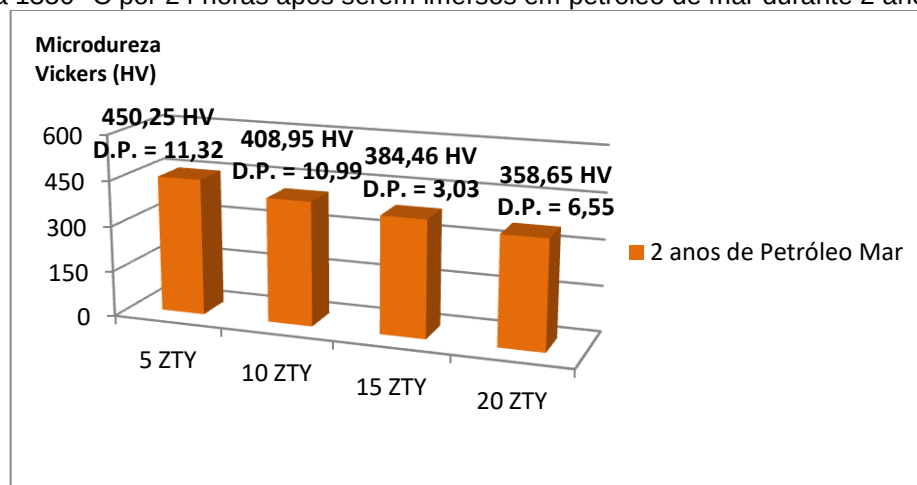
Fonte: A autora, (2018).

Mais adiante serão exibidos os resultados de dureza após 2 anos em petróleo de mar e terra, 4.40, observa-se este mesmo comportamento, porém é sugestivo

que ocorreu certa impregnação do petróleo de terra nos compósitos, sendo visto através das micrografias eletrônicas de varredura, figuras 94 a 101. Se comparadas as durezas entre os compósitos após petróleo de terra e mar, o compósito 10 ZTY reduziu a dureza em 1,1% em contato com petróleo de terra, porém pode-se considerar que ambas as durezas após imersão em mar e terra se mantiveram constante para esta composição (10% em massa de TiO_2), devido a pequena variação e levando-se em consideração os desvios padrões. De todas as composições dos compósitos ZTY estudadas, o 5ZTY em contato com o petróleo de terra manteve-se com dureza maior em 27,95% do que o mesmo compósito imerso no petróleo de mar.

A partir da figura 87, compreende-se que o compósito que obteve maior dureza foi o 5 ZTY, com valor médio de 450,25 HV e desvio padrão de 11,32, enquanto o 20 ZTY obteve menor valor, cerca de 358,65 HV com desvio padrão de 6,55. Conclui-se que o comportamento de dureza se manteve se comparados aos compósitos ZTY antes de imersos em petróleo e imersos em petróleo de mar durante 30 dias.

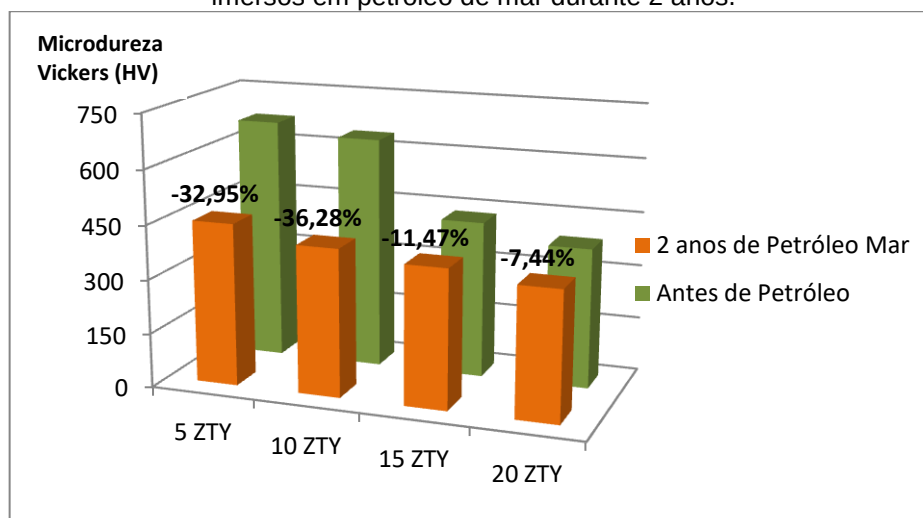
Figura 87 – Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350 °C por 24 horas após serem imersos em petróleo de mar durante 2 anos.



Fonte: A autora, (2018).

A figura 88 tem o intuito de comparar as durezas dos compósitos ZTY antes e depois de imersos em petróleo de mar durante 2 anos. Verifica-se que o compósito que menos diminuiu a dureza foi o 20 ZTY com redução de 7,44%, enquanto o 10 ZTY foi o mais afetado enquanto testado a ambientes hostis, com redução de 36,28%. Os compósitos 5 ZTY e 15 ZTY tiveram comportamentos intermediários.

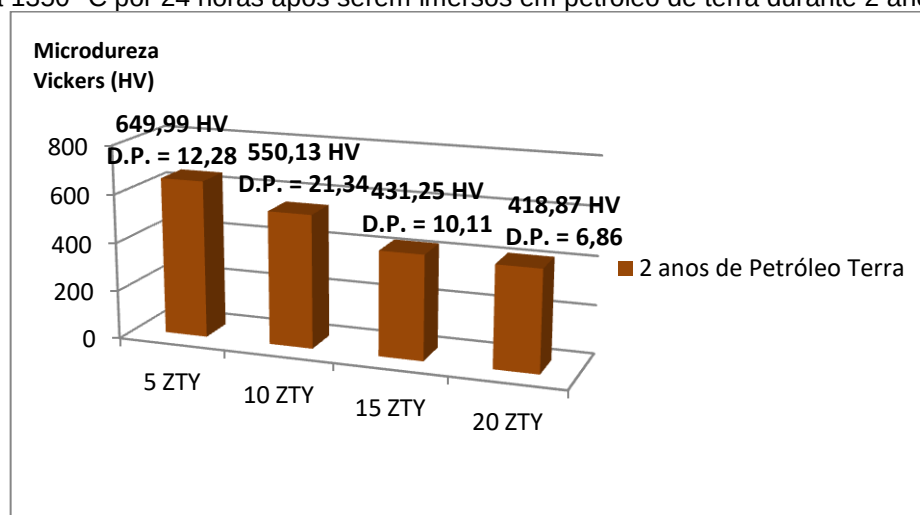
Figura 88 – Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar durante 2 anos.



Fonte: A autora, (2018).

De acordo com a figura 89, percebe-se que o compósito 5 ZTY exibiu maior dureza, em torno de 649,99 HV e desvio padrão de 12,28, o 20 ZTY se manteve como o compósito de menor dureza, com 418,87 e desvio padrão 6,86. O comportamento de dureza dos compósitos ZTY enquanto imersos em petróleo de terra durante 2 anos se manteve equivalente aos imersos em petróleo de mar pelo mesmo tempo.

Figura 89 – Resultado do Ensaio de Microdureza Vickers nos compósitos do grupo ZTY sinterizados a 1350 °C por 24 horas após serem imersos em petróleo de terra durante 2 anos.

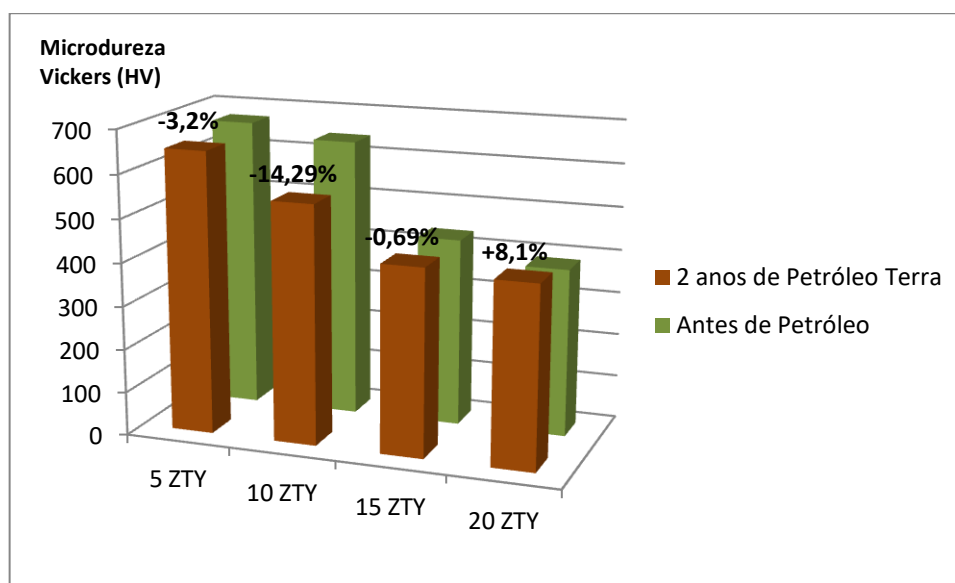


Fonte: A autora, (2018).

Foram comparadas as durezas após os compósitos estarem em contato com petróleo de terra por 2 anos, figura 90. Nela é possível identificar que o compósito

que menos foi afetado enquanto em contato com o petróleo de terra foi o 15 ZTY, reduzindo em 0,69% a dureza e o 5ZTY com redução de 3,2%, enquanto o que mais foi afetado foi o 10 ZTY, com redução de 14,29%. O compósito 20 ZTY parece ter reagido com o petróleo no sentido de impregnação e então mudança de fase da zircônia, por conseguinte aumento de dureza, em torno de 8,1%.

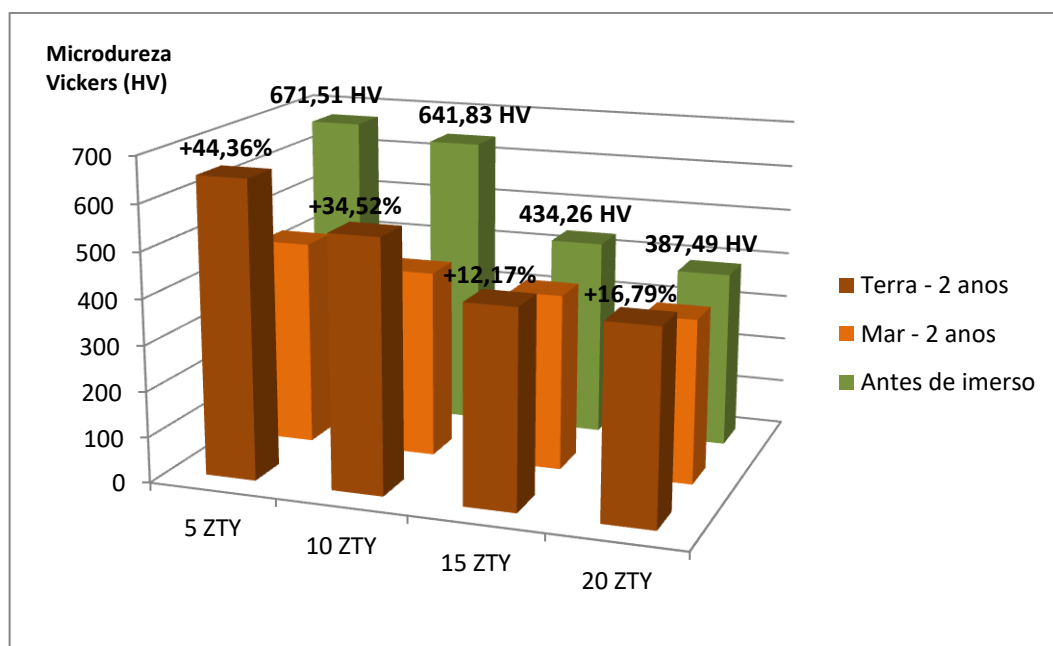
Figura 90 – Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de terra durante 2 anos.



Fonte: A autora, (2018).

Com a figura 91, pode-se verificar que o petróleo que mais afetou nas propriedades mecânicas, quanto à dureza, dos compósitos cerâmicos, foi o petróleo de mar, isso pode ser explicado, se compararmos a figura 91 com a figura 86, onde mostra o comportamento de dureza dos compósitos ZTY por período de 30 dias. É provável que após 2 anos em contato com o óleo cru houvera impregnação do petróleo de terra nos compósitos, com consequência mudança de fase do óxido de zircônio e por isso a dureza se manteve mais alta, enquanto que nos compósitos em contato com petróleo de mar decrementou nas dureza.

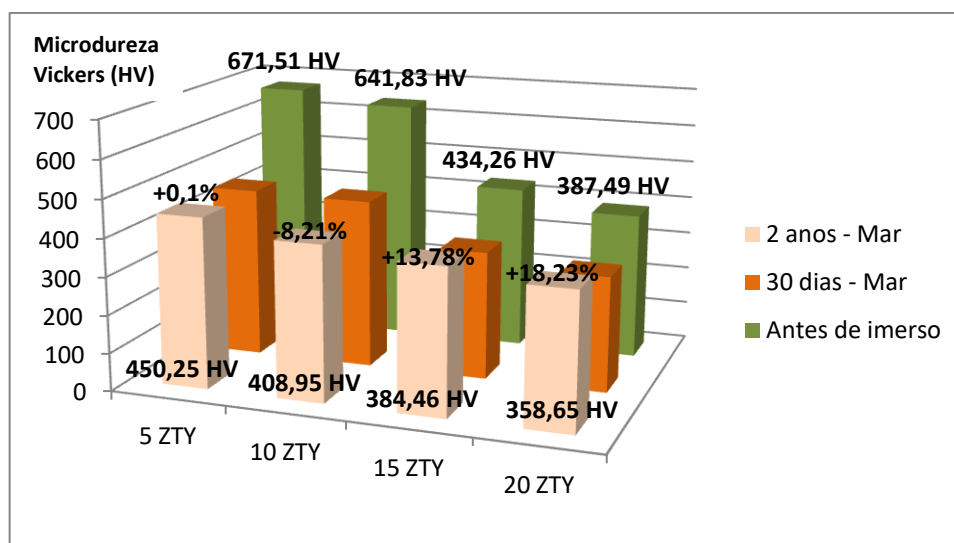
Figura 91 – Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar e terra durante 2 anos.



Fonte: A autora, (2018).

Com a figura 92 tem-se o objetivo de comparar as variações de dureza dos compósitos imersos em petróleo de mar por períodos de tempos diferenciados, 30 dias e 2 anos. Constata-se que os compósitos cerâmicos em contato com petróleo de mar após 2 anos, em geral, aumenta ligeiramente sua dureza, comparando a dureza com 30 dias imersos no mesmo tipo de petróleo. O 5 ZTY considera-se que se manteve a dureza após 2 anos em petróleo, enquanto o 10 ZTY diminuiu a dureza em torno de 8,21%, e os compósitos 15 e 20 ZTY aumentaram a dureza em torno de 13,78% e 18,23% respectivamente, entende-se que o tempo de 2 anos alterou muito pouco as propriedades mecânicas destes compósitos, podendo-se agregar este aumento de dureza a impregnação do petróleo de mar nos compósitos ZTY, e então mudança de fases dos óxidos.

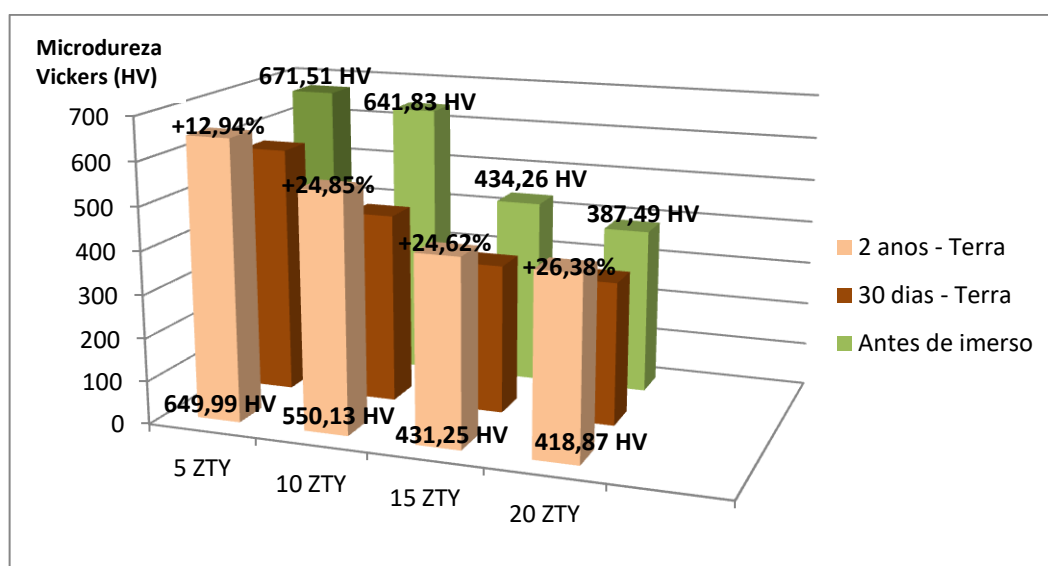
Figura 92 – Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de mar durante 30 dias e 2 anos.



Fonte: A autora, (2018).

Observando-se a figura 93, compreende-se que em todas as composições de TiO_2 houve um acréscimo em dureza depois de 2 anos, quando comparadas as durezas após 30 dias neste mesmo petróleo. Tal resultado indica que como o petróleo de terra é considerado um petróleo pesado, com teor de enxofre alto, e também com viscosidade e densidade altas, tem maior poder de impregnação nos compósitos cerâmicos estudados, e acredita-se que isso incremente a sua dureza porque promove a mudança de fases dos óxidos.

Figura 93 – Comparação entre as microdurezas dos compósitos do grupo ZTY antes e após serem imersos em petróleo de terra durante 30 dias e 2 anos.

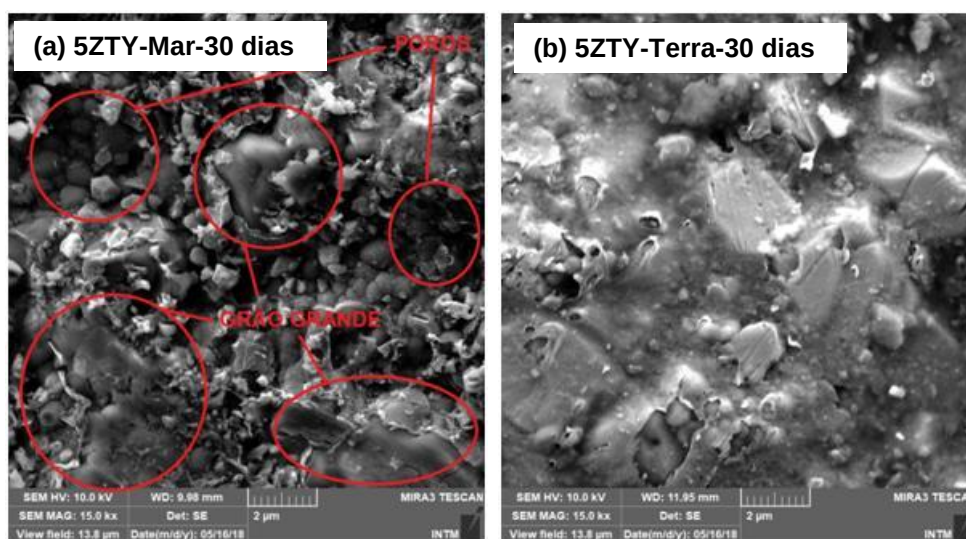


Fonte: A autora, (2018).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após imersão em petróleo

A figura 94 exibe as micrografias do compósito cerâmico com 5% em massa de TiO_2 do grupo ZTY, nela é possível observar uma extensa camada de resíduo de petróleo em (b), enquanto em (a) observa-se grãos de tamanhos grandes e presença de áreas porosas, semelhante aos resultados mostrados na figura 70 (a). Em concordância com o resultado de dureza, figura 86, este foi o compósito que esteve em contato com petróleo de terra que diminuiu menos a dureza, isso pode ser explicado devido a mudança de fases dos óxidos promovido pela impregnação do petróleo, que é observável em (b), e também pela presença de maior porosidade, tabela 16, dando margem ao petróleo de terra se alojar.

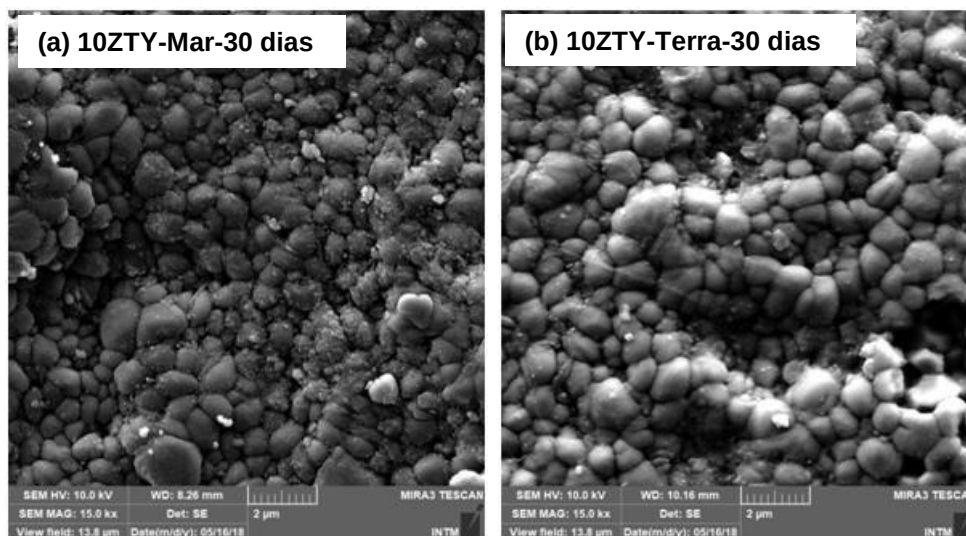
Figura 94 – Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 5 ZTY após imersão em petróleo por 30 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.



Fonte: A autora, (2018).

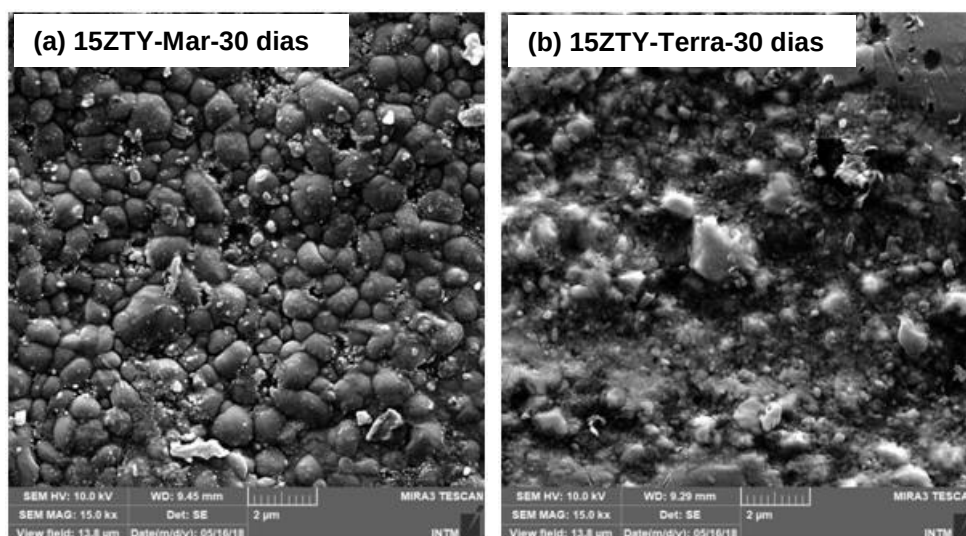
As figuras 95 e 96 mostram as micrografias para os compósitos 10 e 15 ZTY, respectivamente, nota-se que ambos os compósitos em contato com petróleo de mar (a) e terra (b), obtiveram comportamentos semelhantes, sendo conclusivo devido a pouca alteração nas imagens, como também no comportamento mecânico referente à dureza, figura 86, que teve pouca alteração. Contudo na figura 96 (b) é perceptível uma maior impregnação do petróleo, e algumas áreas porosas, indicando que neste compósito o petróleo afetou ligeiramente suas propriedades.

Figura 95 – Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 10 ZTY após imersão em petróleo por 30 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.



Fonte: A autora, (2018).

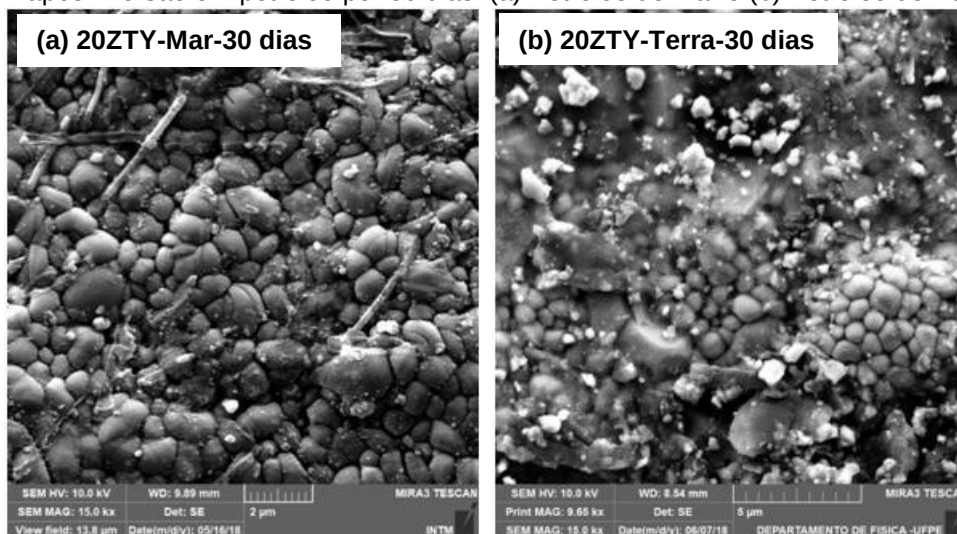
Figura 96 – Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 15 ZTY após imersão em petróleo por 30 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.



Fonte: A autora, (2018).

Na figura 97 é apresentada as micrografias do compósito 20 ZTY quando em contato com petróleo de mar (a) e terra (b), infere-se que há uma impregnação maior no petróleo de terra, sendo assim explicado seu ligeiro aumento de dureza, ocasionando pela mudança de fases dos óxidos, figura 86.

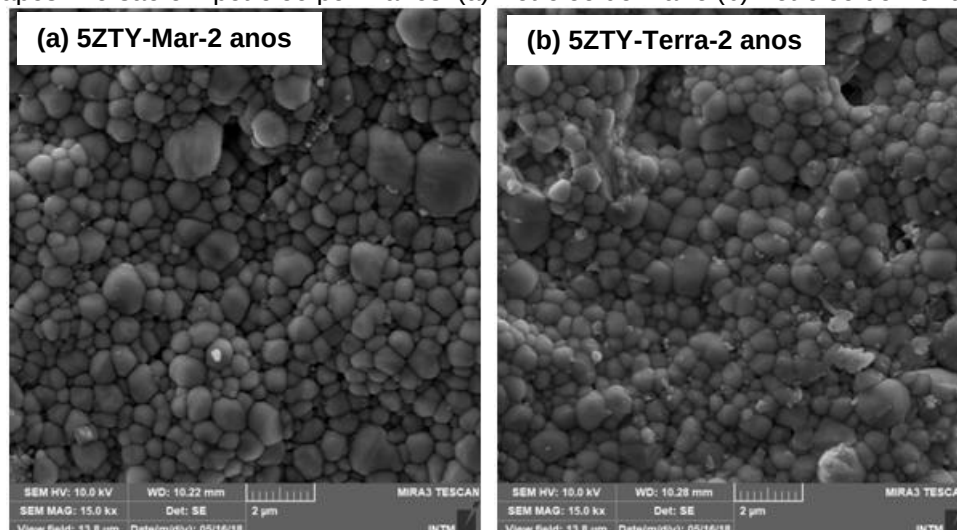
Figura 97 – Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 20 ZTY após imersão em petróleo por 30 dias. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.



Fonte: A autora, (2018).

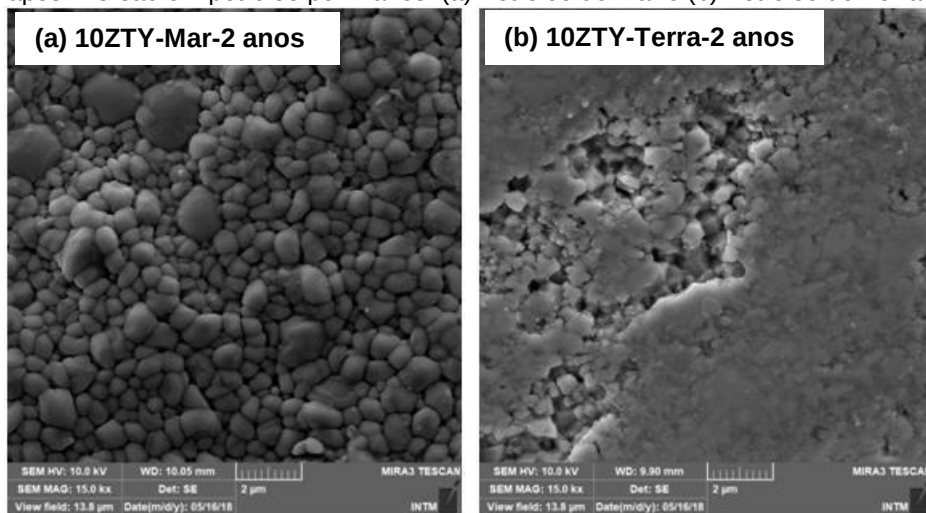
O estudo dos compósitos após 2 anos imersos em petróleo de mar e terra foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, figuras 98, 99, 100 e 101. Na figura 98 são exibidas as micrografias para o compósito com 5% em massa de TiO_2 , observa-se que os grãos após 2 anos em petróleo de terra (b) estão mais densificados, porém é mais apreciável esta densificação para os compósitos com teores maiores de TiO_2 , figura 99, 100 e 101 (b). Em todos os compósitos, o comportamento mecânico foi modificado, corroborado com o resultado de microdureza vickers, figura 91, ocorrendo pouco decremento de dureza após contato com petróleo de terra.

Figura 98 – Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 5 ZTY após imersão em petróleo por 2 anos. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.



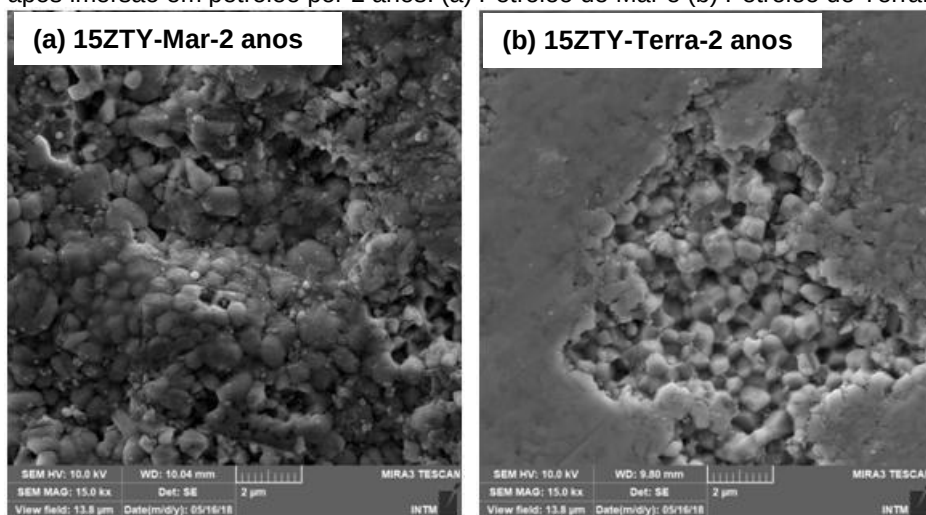
Fonte: A autora, (2018).

Figura 99 – Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 10 ZTY após imersão em petróleo por 2 anos. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.



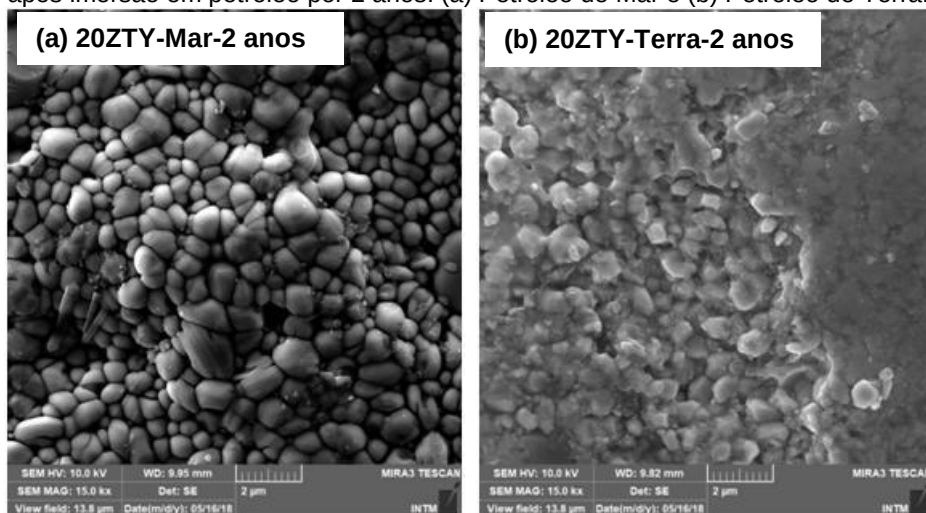
Fonte: A autora, (2018).

Figura 100 – Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 15 ZTY após imersão em petróleo por 2 anos. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 101 – Micrografias geradas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito 20 ZTY após imersão em petróleo por 2 anos. (a) Petróleo de Mar e (b) Petróleo de Terra.



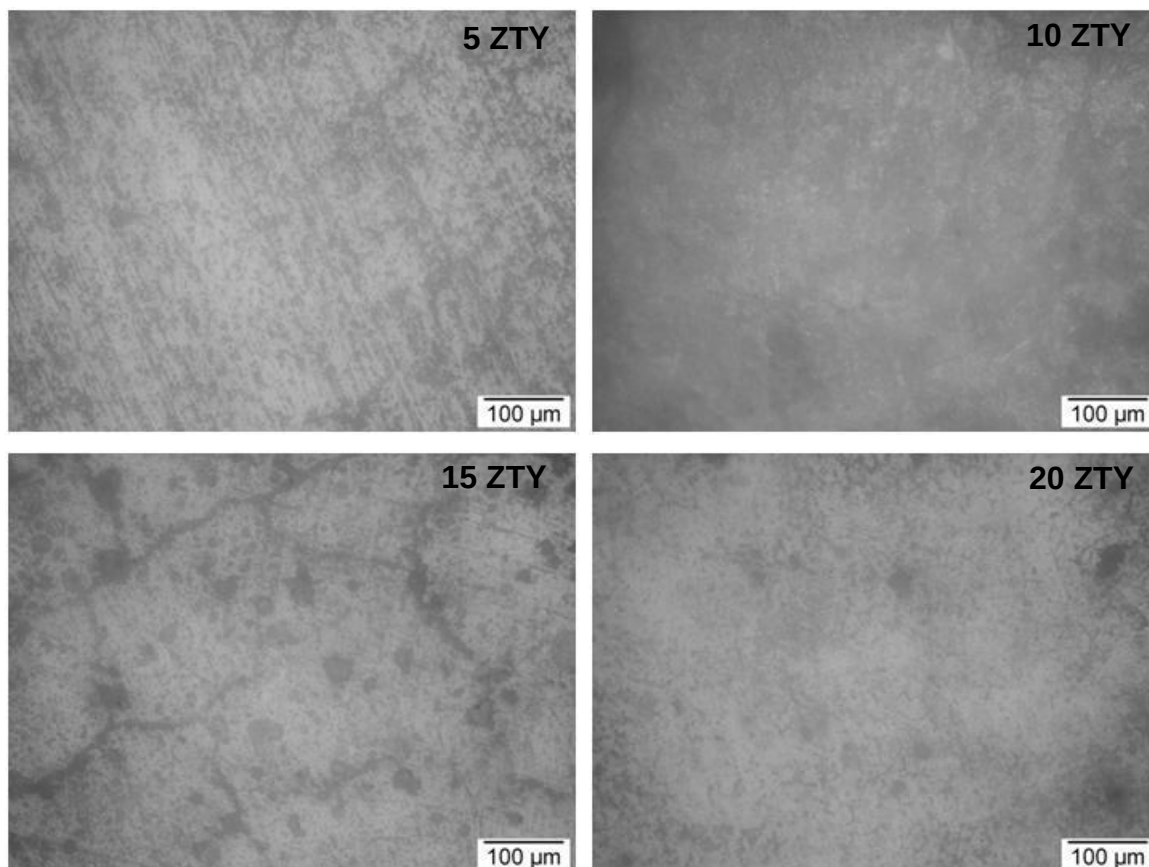
Fonte: A autora, (2018).

Diante de todas as micrografias e microdureza vickers, conclui-se que o petróleo de mar altera mais as propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos ZTY em todas as composições (5, 10, 15 e 20% em massa de TiO_2) no que se refere a diminuição da dureza, porém o petróleo de terra também altera as propriedades mecânicas no sentido que após períodos maiores do que 30 dias os compósitos imersos nele há um certa impregnação de petróleo, promovendo aumento de dureza devido a mudança de fases dos óxidos.

4.4.4 Microscopia Óptica (MO) após imersão em petróleo

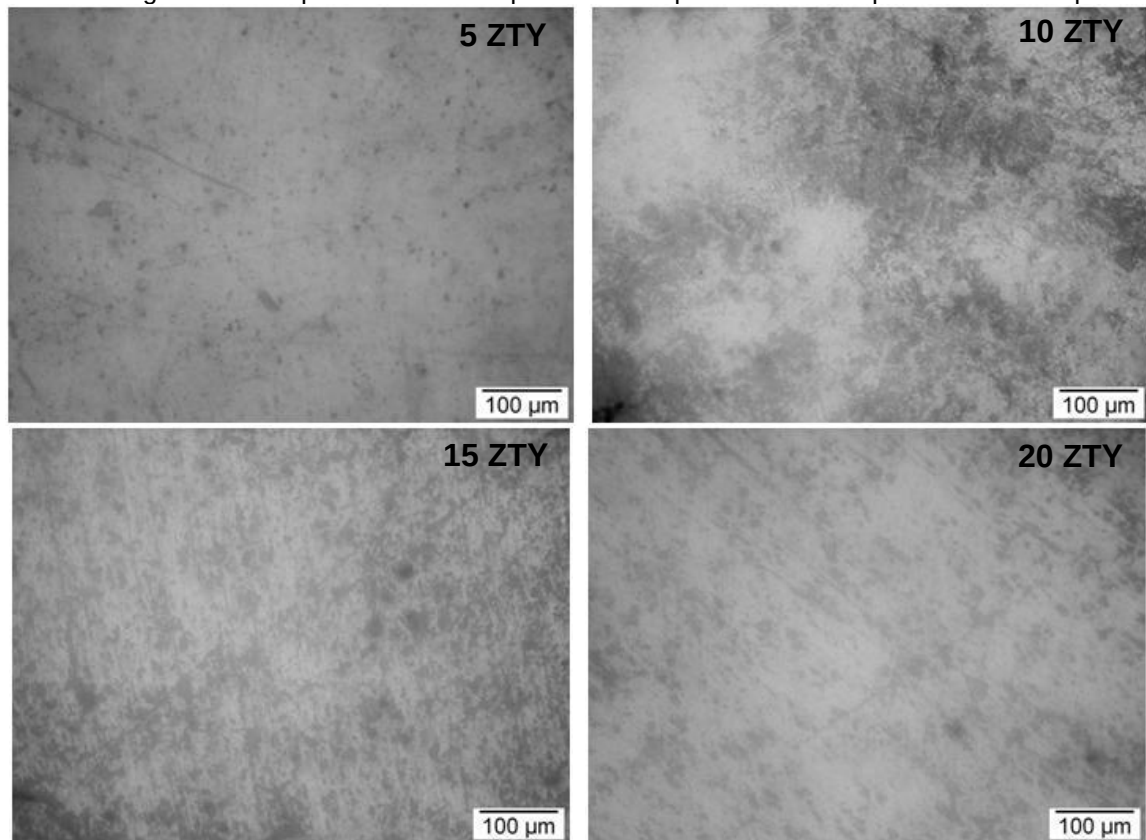
As imagens obtidas pelo microscópio óptico para os compósitos ZTY estão mostradas nas figuras 102, 103, 104 e 105.

Figura 102 – Imagens obtidas pelo MO dos compósitos ZTY após imersão em petróleo de mar por 30 dias.



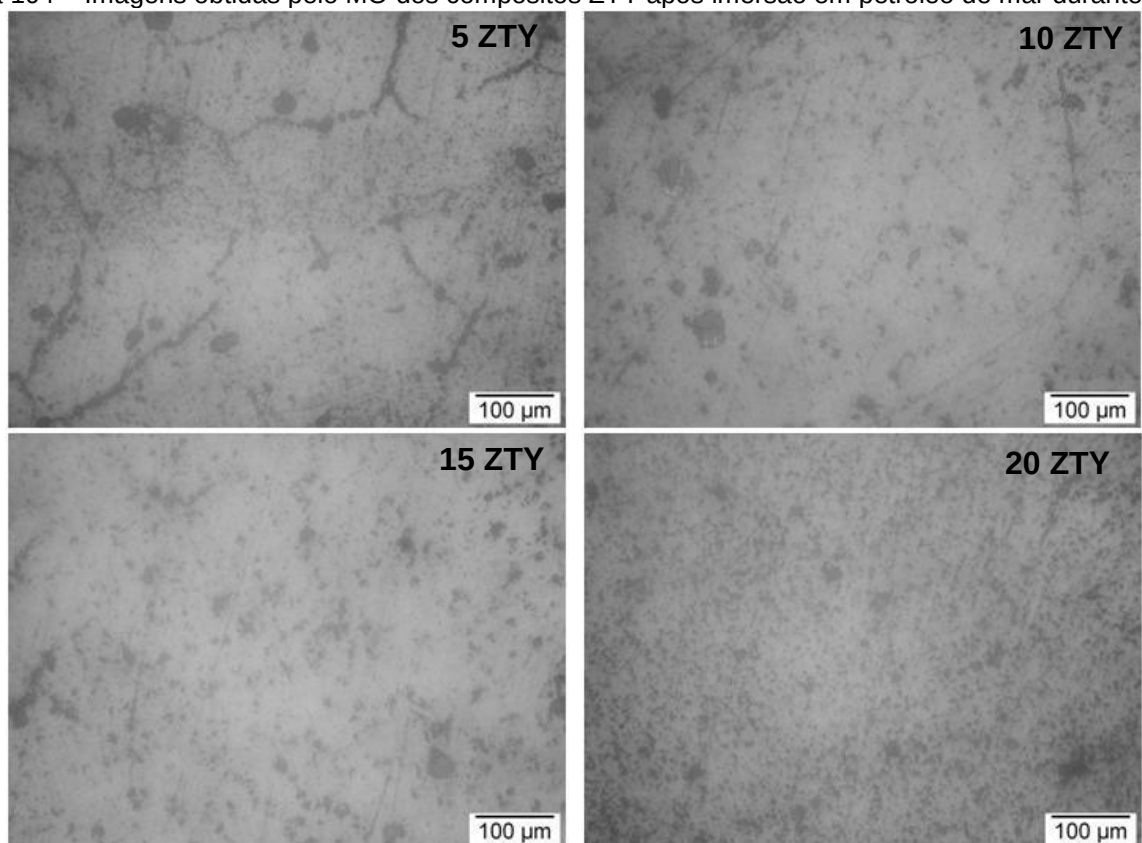
Fonte: A autora, (2018).

Figura 103 – Imagens obtidas pelo MO dos compósitos ZTY após imersão em petróleo de terra por 30 dias.



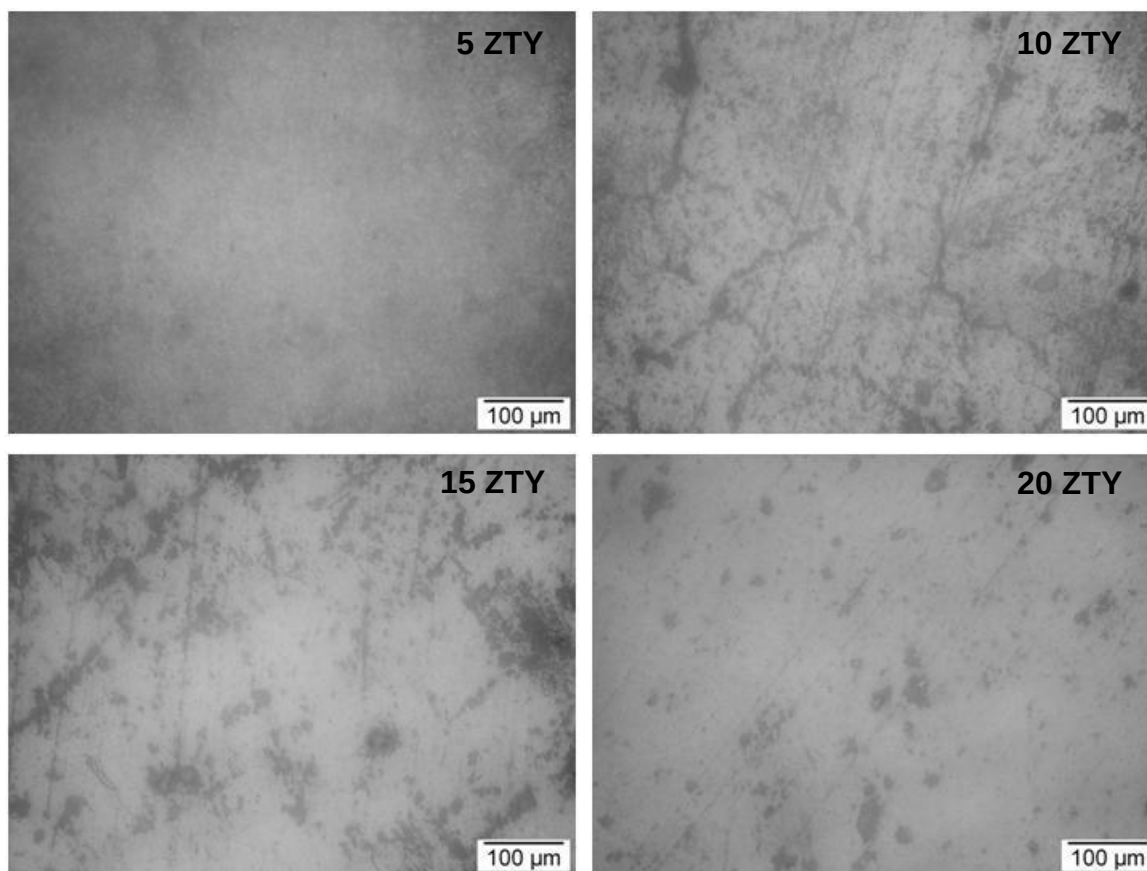
Fonte: A autora, (2018).

Figura 104 – Imagens obtidas pelo MO dos compósitos ZTY após imersão em petróleo de mar durante 2 anos.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 105 – Imagens obtidas pelo MO dos compósitos ZTY após imersão em petróleo de terra durante 2 anos.



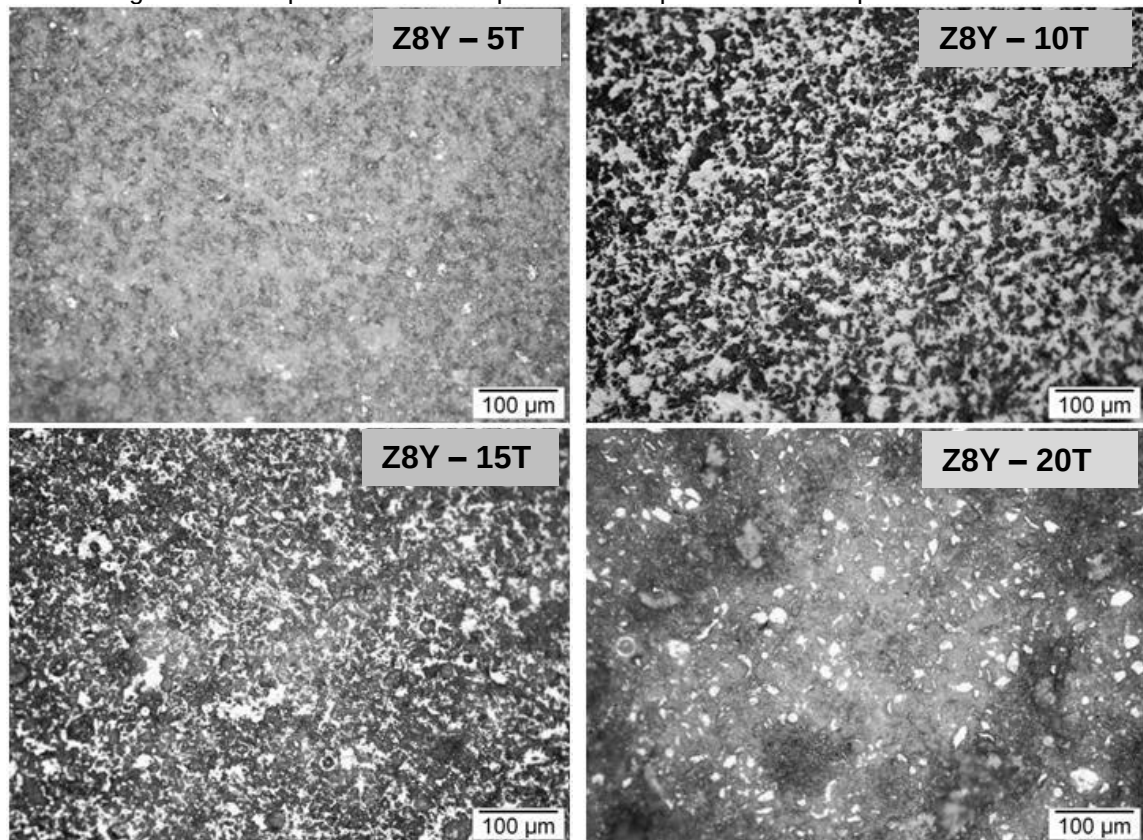
Fonte: A autora, (2018).

Verifica-se que não houve alteração significativa nas superfícies dos compósitos em contato direto com petróleo de mar (figura 102 e 104) e terra (figura 103 e 105), 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 de 30 dias (figura 102 e 103) e 2 anos (figura 104 e 105).

Para o compósito Z8Y também foi estudada a estabilidade química em contato com petróleo de mar e terra durante 30 dias. As imagens obtidas a partir do microscópio óptico estão exibidas nas figuras 106 e 107.

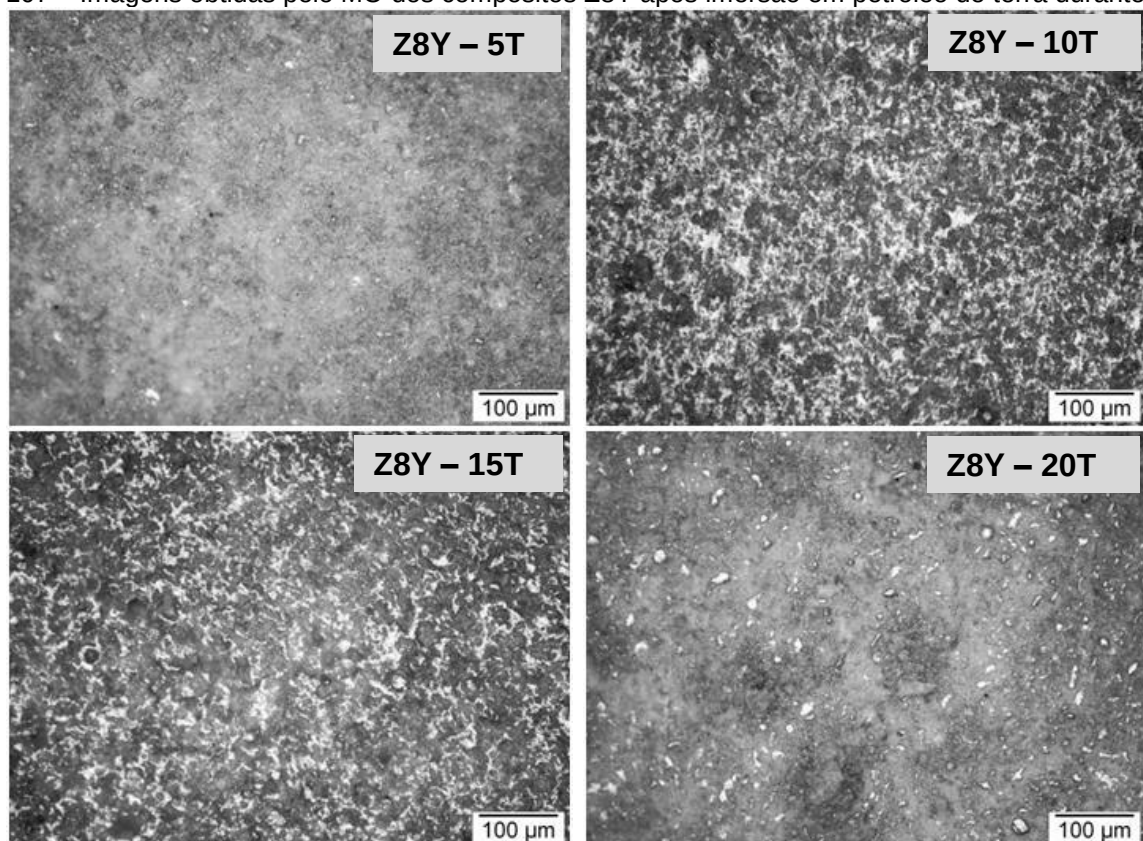
Percebe-se que não houve qualquer alteração significativa nas superfícies dos compósitos, apenas pequena impregnação do petróleo devido à alta porosidade, sendo mais apreciada nos compósitos com 15% de TiO_2 (Z8Y – 15T) e 20% de TiO_2 (Z8Y – 20T).

Figura 106 – Imagens obtidas pelo MO dos compósitos Z8Y após imersão em petróleo de mar durante 30 dias.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 107 – Imagens obtidas pelo MO dos compósitos Z8Y após imersão em petróleo de terra durante 30 dias.



Fonte: A autora, (2018).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

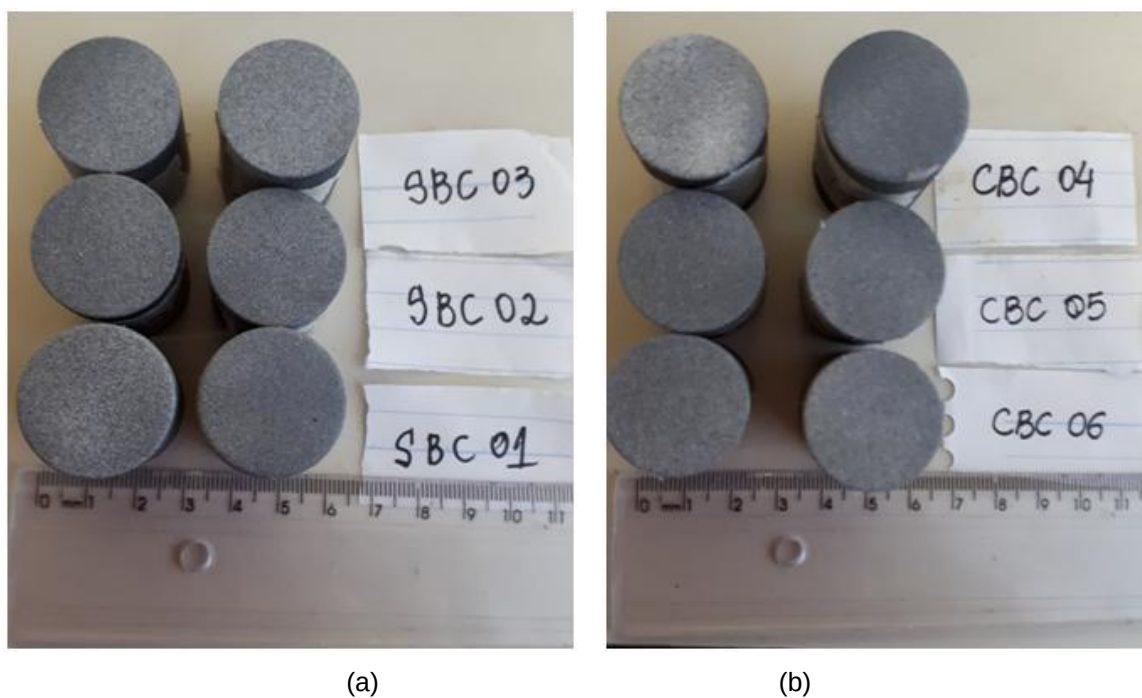
O que se refere à caracterização do revestimento cerâmico aplicado a partir da técnica de aspersão térmica será discutido em seguida.

4.5.1 Aspersão Térmica

Dentre as composições dos grupos cerâmicos estudadas apenas uma foi usada para aspergir as placas metálicas, o Z8Y – 10T, zircônia parcialmente estabilizada com 8% em massa de ítria com reforço de 10% de titânia.

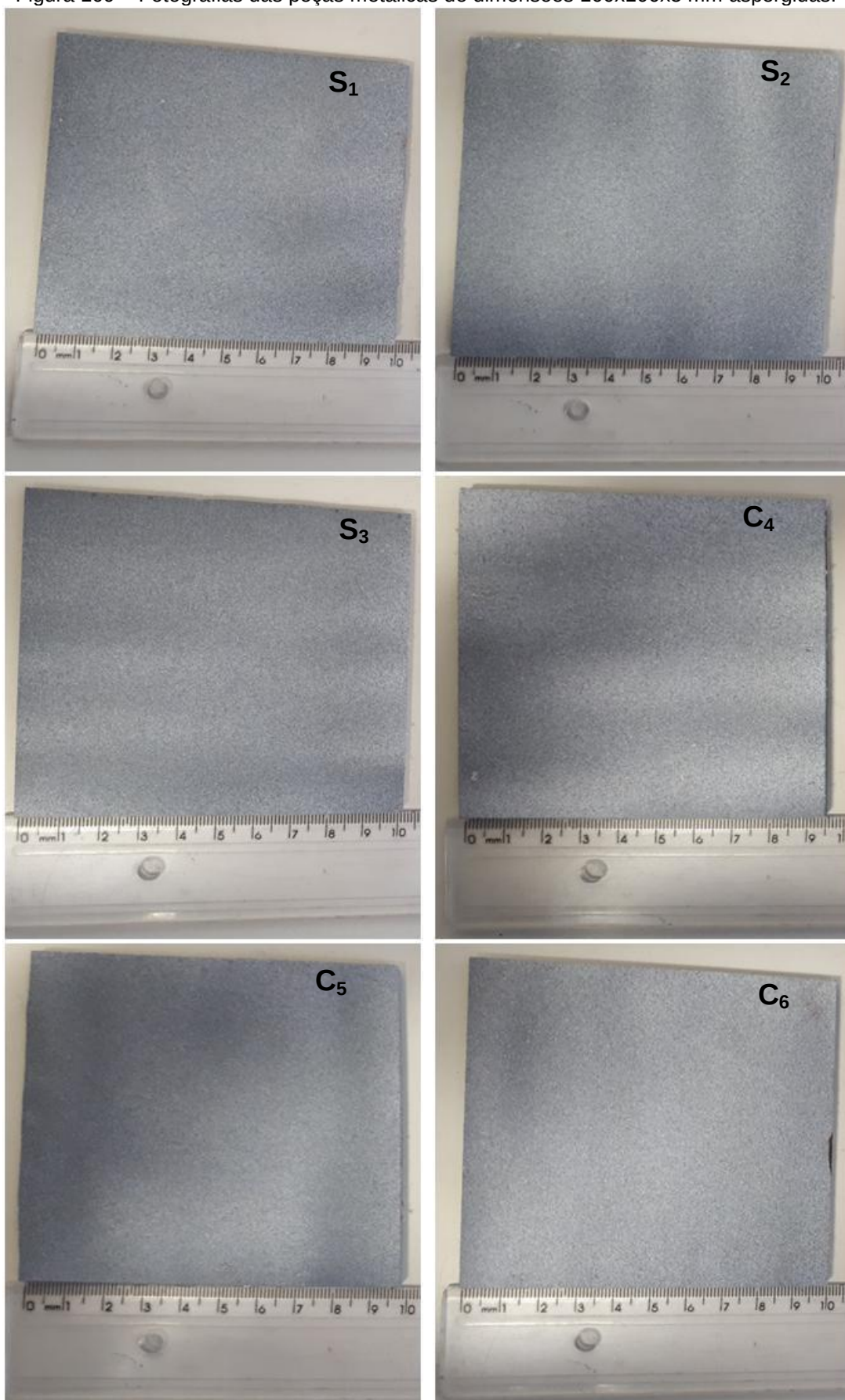
Os tarugos de aço SAE 1020 com diâmetro de 1 polegada (figura 108), e as placas metálicas quadradas de 100x100x5 mm (figura 109), foram testados nas mesmas condições, e ambos apresentaram revestimento satisfatório, sem presença de trincas ou defeitos superficiais. As espessuras conseguidas para o *top coat* foi na faixa de 60 – 250 μm , e *bond coat* em média 50 μm .

Figura 108 – Fotografias dos CPs aspergidos para ensaio de aderência, (a) Grupo sem *Bond Coat* (S_1 , S_2 e S_3) e (b) Grupo com *Bond Coat* (C_4 , C_5 e C_6).



Fonte: A autora, (2018).

Figura 109 – Fotografias das peças metálicas de dimensões 100x100x5 mm aspergidas.



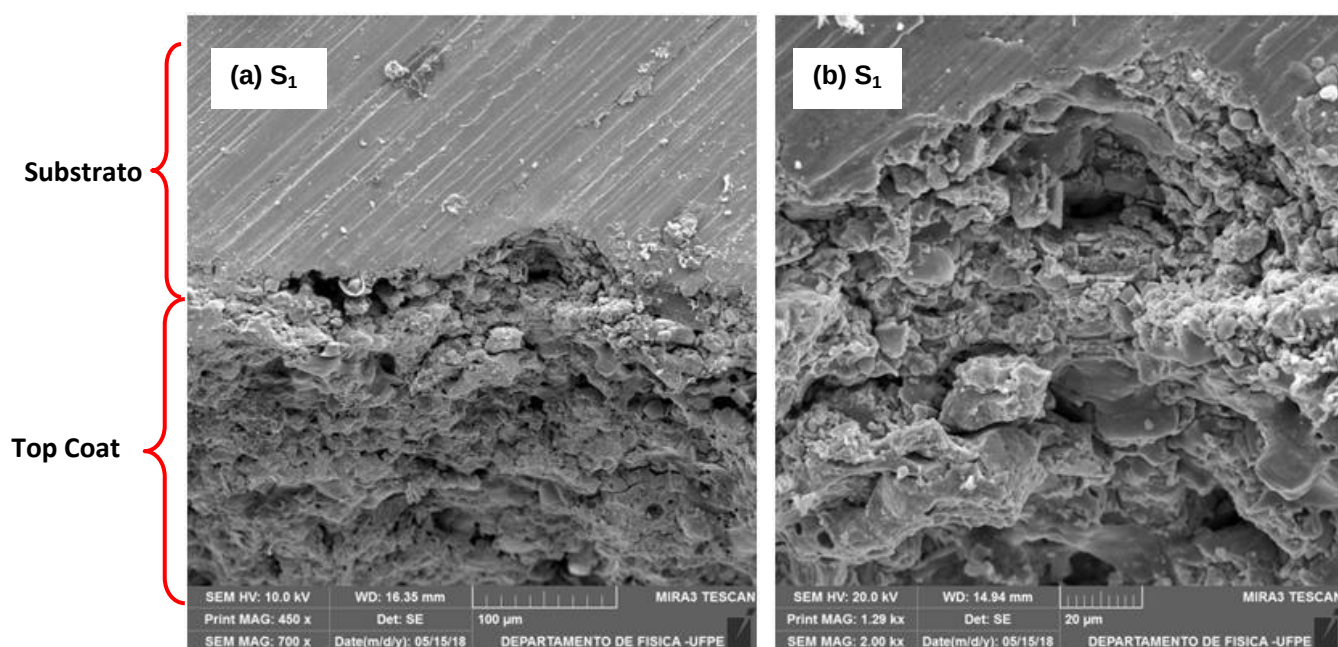
Fonte: A autora, (2018).

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A figura 110 mostra as micrografias do revestimento cerâmico para o corpo de prova S_1 , na condição de sem pré-aquecimento e sem a camada de ligação *Bond coat*. Em (a) tem-se uma visão geral do revestimento, sendo observado o substrato e a camada cerâmica aspergida, composto Z8Y – 10T, em (b) há uma aproximação do revestimento onde é identificável uma estrutura porosa, com pouca adesão ao substrato, devido a ausência da camada metálica de ligação *Bond coat* e a falta de pré-aquecimento da superfície do substrato anterior a aplicação do revestimento, como sugere alguns autores (SUCHARSKI, 2012; LIMAR, 2014).

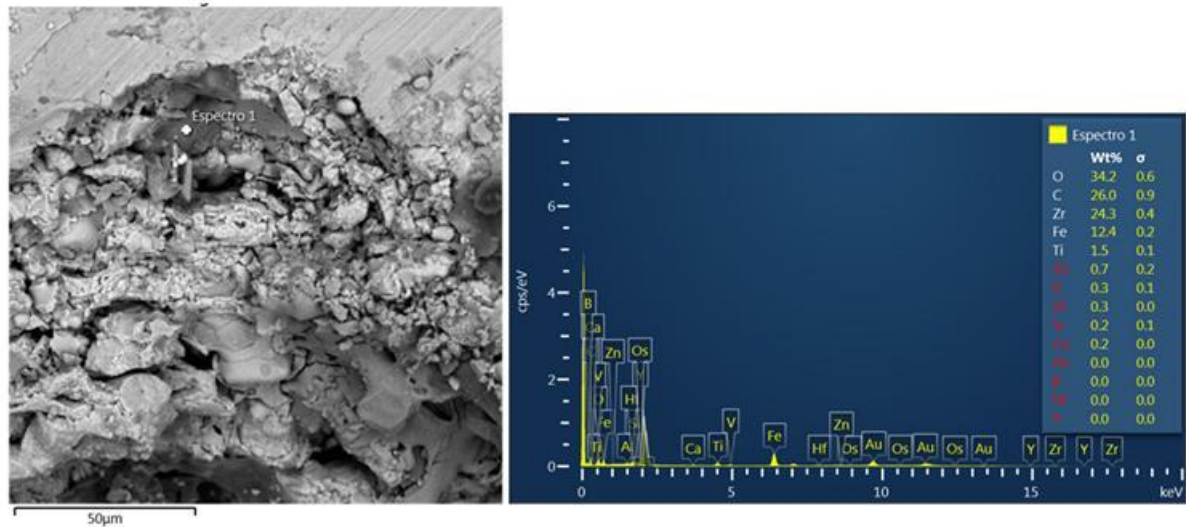
O resultado da análise da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) realizada com o equipamento do Microscópio Eletrônico de Varredura é exibido na figura 111. Observa-se que o ponto específico de estudo, em contraste escuro, é rico em ZrO_2 , condizente com o revestimento usado.

Figura 110 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido S_1 . (a) 700x e (b) 2000x.



Fonte: A autora, (2018).

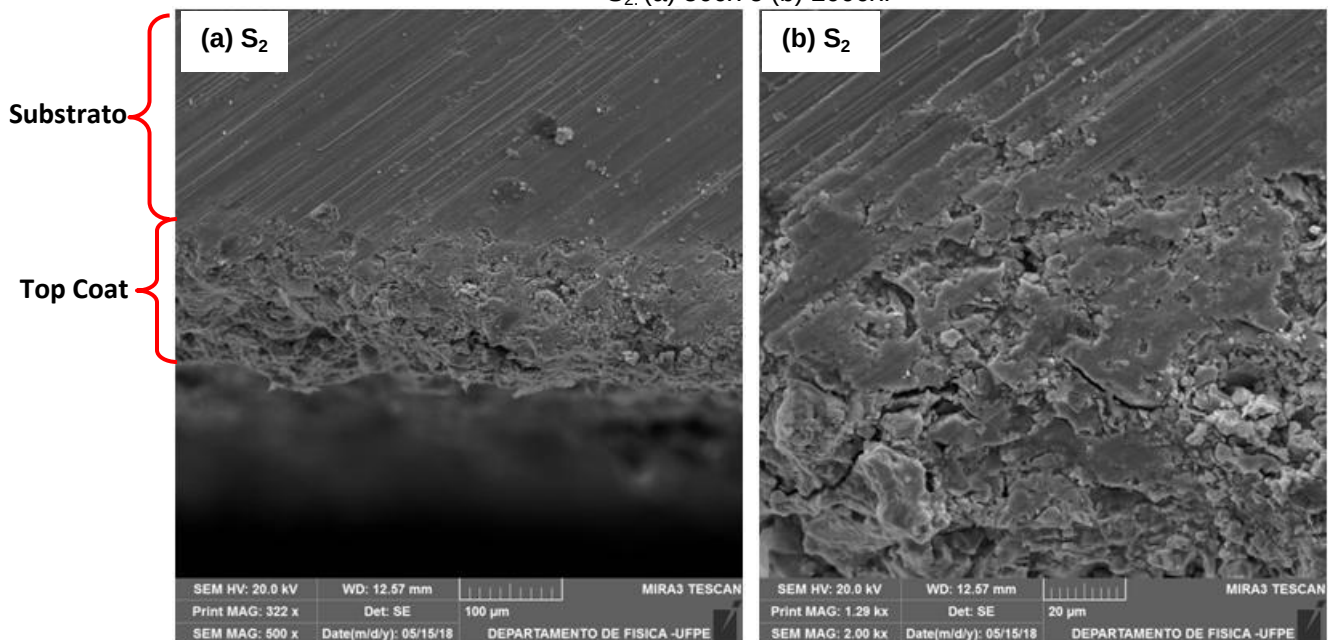
Figura 111 – Resultado da análise de EDS num ponto específico do revestimento S₁.



Fonte: A autora, (2018).

A segunda condição testada foi sem a camada *Bond coat* e com pré-aquecimento de 150 °C, corpo de prova S₂, os resultados estão exibidos na figura 112.

Figura 112 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido S₂. (a) 500x e (b) 2000x.

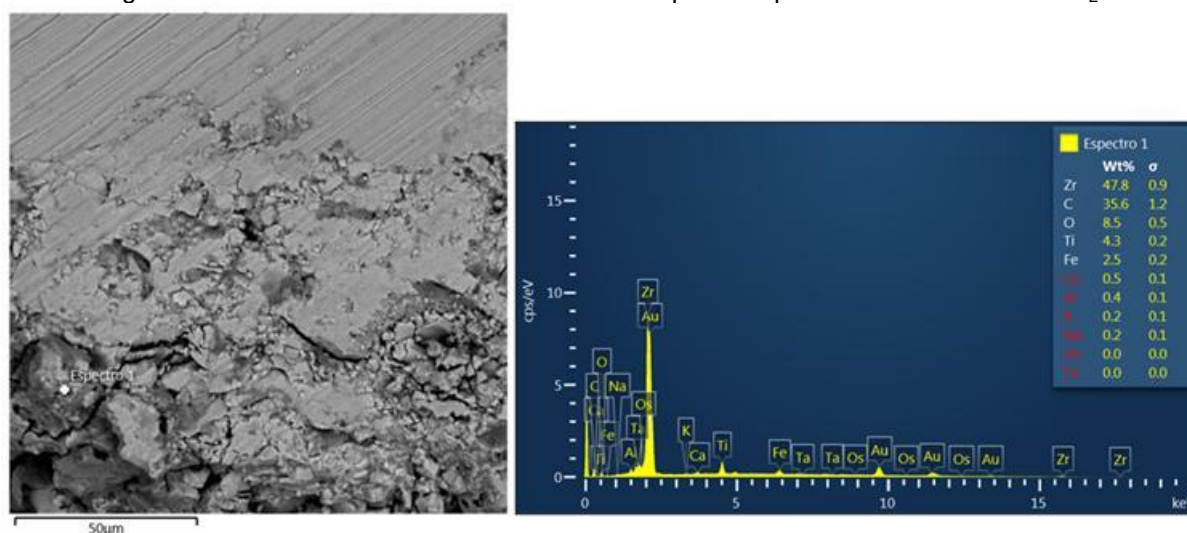


Fonte: A autora, (2018).

Em (a), figura 112, percebe-se a melhor aderência do revestimento ao substrato, devido ao efeito de molhabilidade que ocorre por causa da menor variação de temperatura entre as partículas aspergidas e o substrato, de modo que

estas requerem mais tempo para perda de calor e então ficam sólidas, deste modo, são acomodadas melhor nas ranhuras das rugosidades presentes na superfície. Aproximando-se mais da interface do revestimento (b), entende-se que o pré-aquecimento auxiliou na diminuição da porosidade e então melhor aderência do revestimento cerâmico. Tais resultados corroboram com os resultados do ensaio de riscamento, figuras 124 e 126, que indicaram que o efeito do pré-aquecimento auxilia na adesão do revestimento. O estudo com o EDS é mostrado na figura 113, indicando a composição do revestimento aspergido, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$; o óxido de ítrio não foi identificado, talvez pela baixa porcentagem usada.

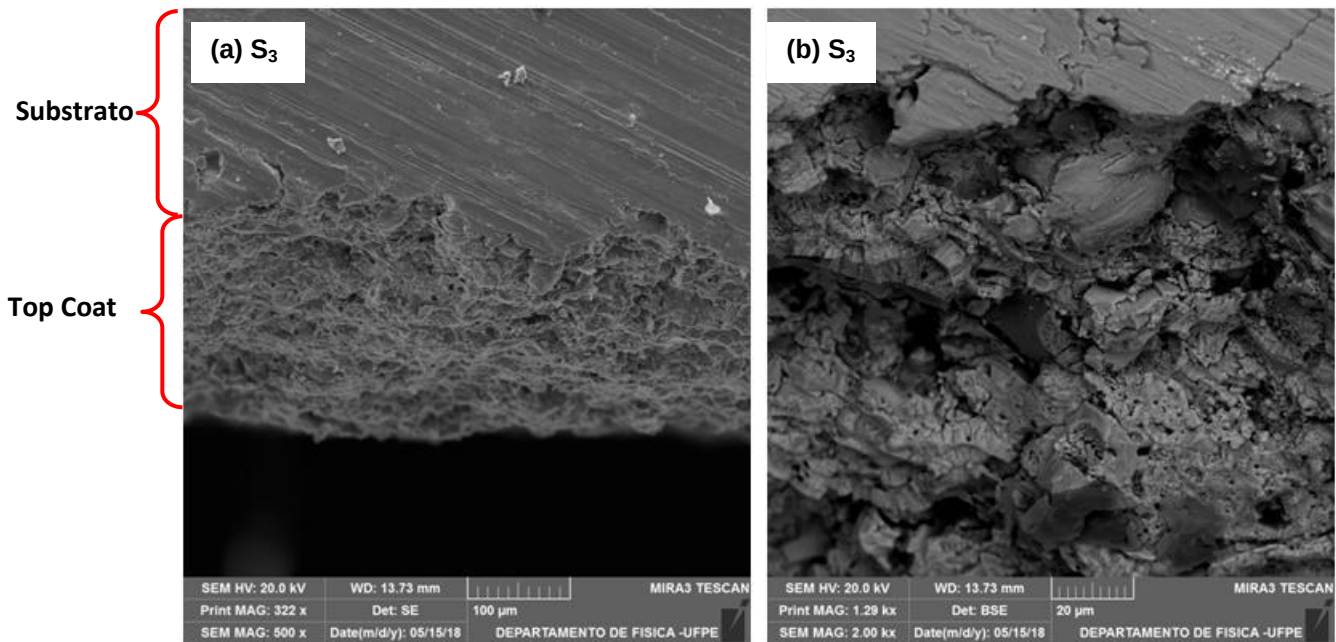
Figura 113 – Resultado da análise de EDS num ponto específico do revestimento S_2 .



Fonte: A autora, (2018).

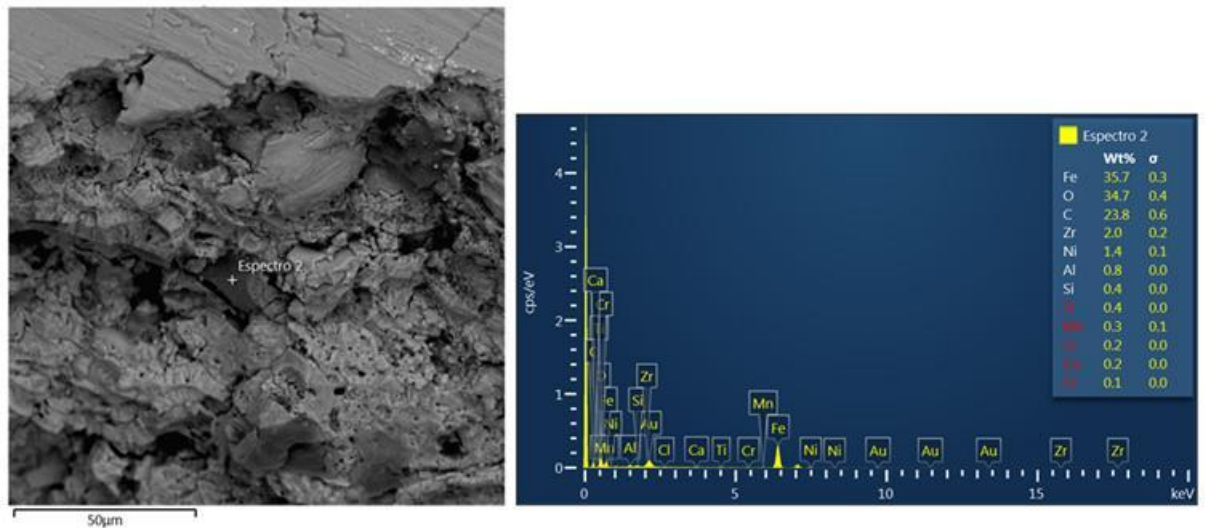
A última condição testada sem a camada *bond coat* foi com pré-aquecimento de 250 °C, S_3 , as micrografias da seção transversal do revestimento estão apresentadas na figura 114. Em (a), tem-se uma visão geral do revestimento, nota-se que o resultado é similar ao encontrado na figura 112 (a), que indica que o pré-aquecimento melhora a interação do substrato e revestimento, em (b) tem-se a ampliação da interface do revestimento, nesta em específico, indica certa porosidade, que é esperado devido a ausência da camada *bond coat* que é útil quando se reveste um metal com um material muito duro, como materiais cerâmicos. A figura 115 mostra a análise por EDS para este corpo de prova, a qual sugere que este ponto em estudo há uma inclusão de óxido.

Figura 114 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido S_3 . (a) 500x e (b) 2000x.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 115 – Resultado da análise de EDS num ponto específico do revestimento S_3 .

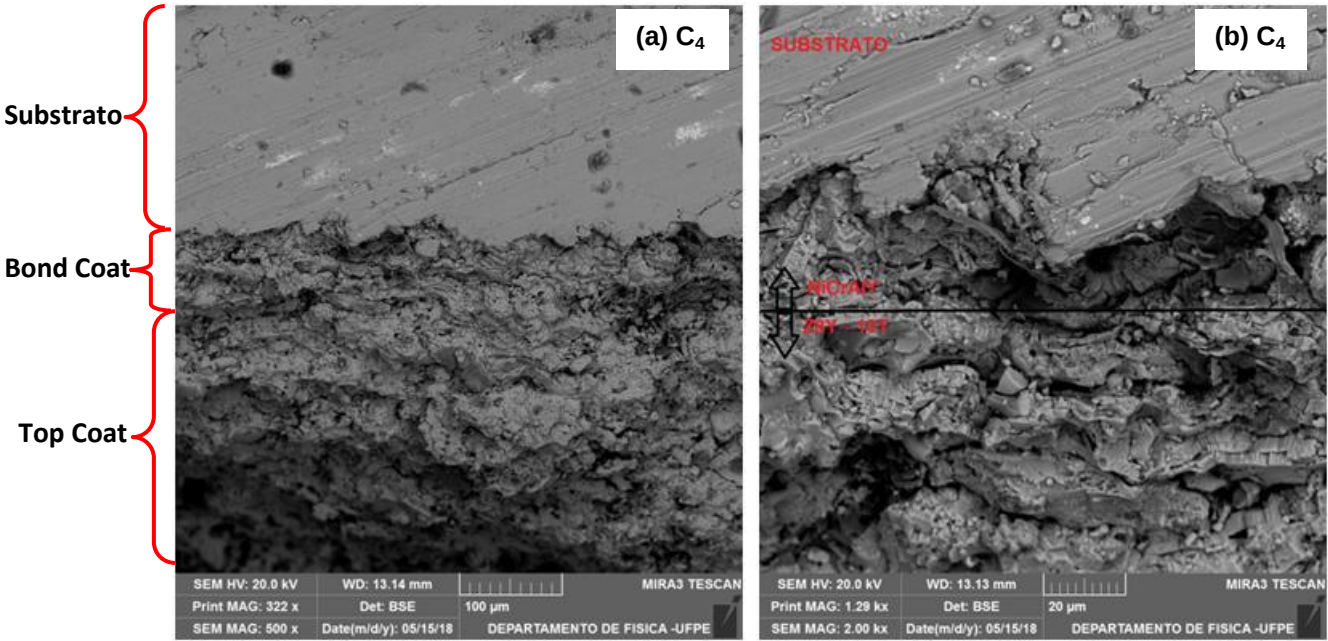


Fonte: A autora, (2018).

A figura 116 exibe as imagens obtidas pelo MEV para o corpo de prova C_4 , sem pré-aquecimento, porém com camada *Bond coat*, NiCrAlY e *top coat*, Z8Y – 10T. Em (a), é distinguível a falta de molhabilidade entre as partículas do substrato e da camada *Bond coat*, NiCrAlY, e por tanto, baixa aderência do revestimento, em (b) nota-se a diferença entre a camada metálica e a camada cerâmica, e bastante

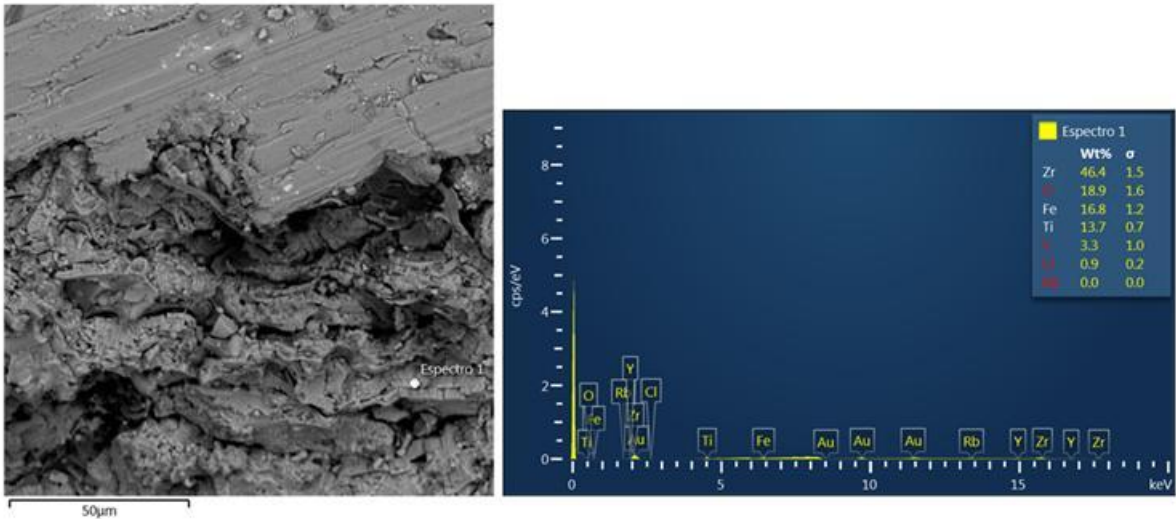
porosidade no revestimento. O espectro analisado pelo EDS mostrado na figura 117 indica que este ponto se refere ao revestimento *Top Coat*, camada cerâmica.

Figura 116 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido C₄. (a) 500x e (b) 2000x.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 117 – Resultado da análise de EDS num ponto específico do revestimento C₄.

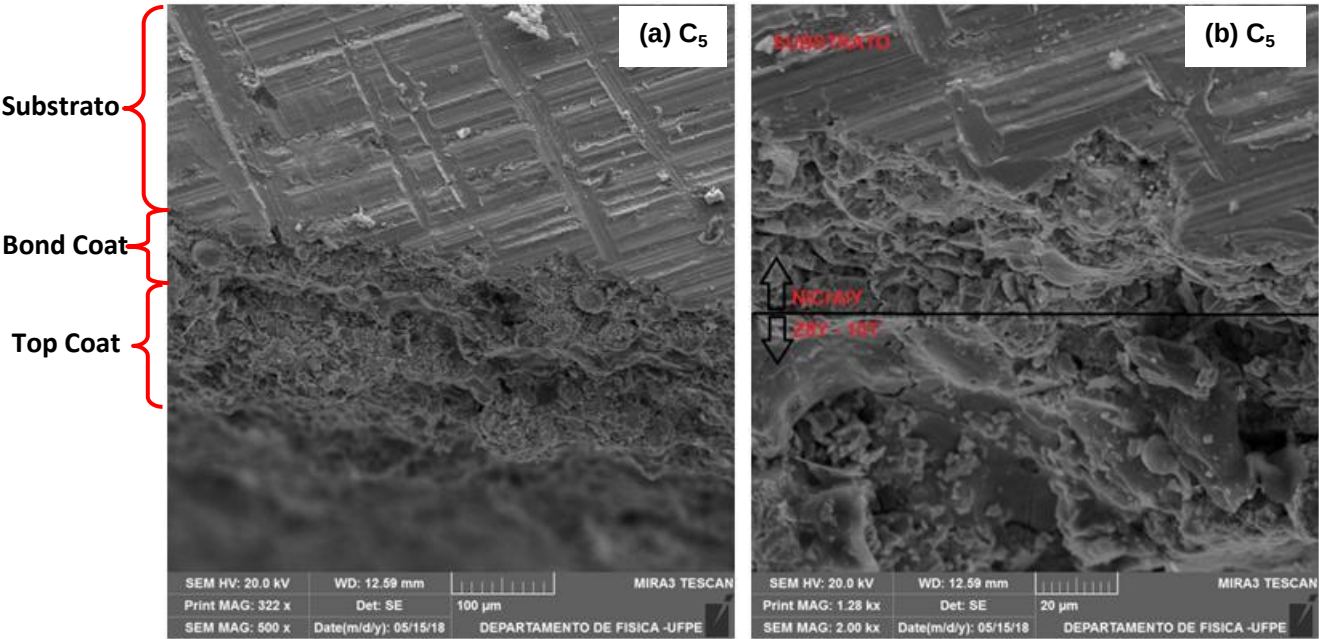


Fonte: A autora, (2018).

A micrografia da seção transversal do corpo de prova C₅ é exposta na figura 118, nesta condição usou-se pré-aquecimento de 150 °C e camada *Bond coat*. Em (a) é nítido a mudança de comportamento referente à adesão das camadas

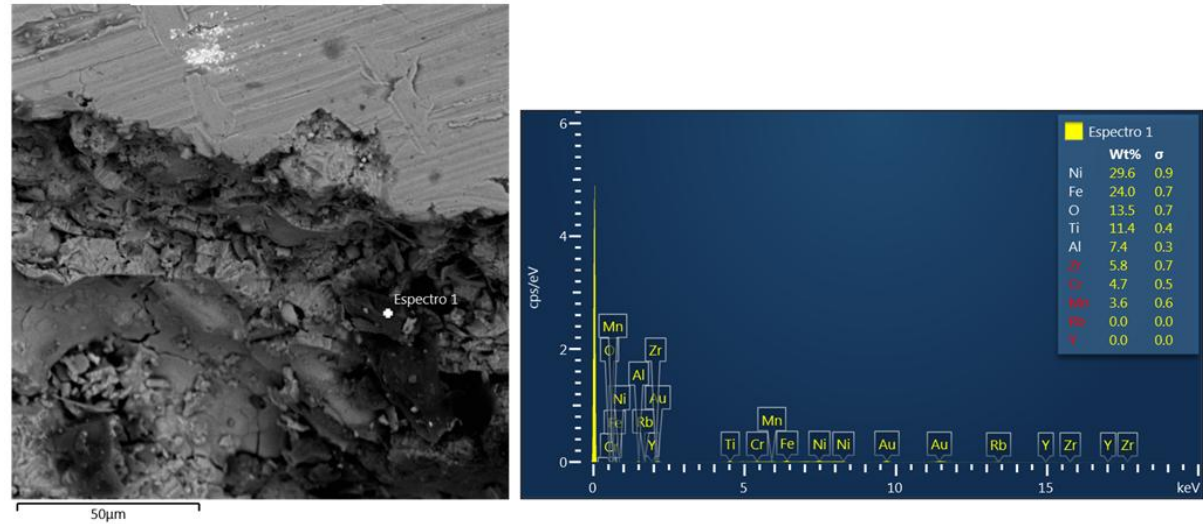
presentes na interface do revestimento, tal resultado corroboram com a literatura (SUCHARSKI, 2012) que indica que a presença de *Bond coat* e pré-aquecimento produz um revestimento eficaz. Em (b) tem-se a distinção entre as camadas NiCrAlY e Z8Y – 10 T, nela observa-se a diminuição da porosidade, e melhoramento da molhabilidade entre as partículas. Na figura 119 é apresentada a análise da camada *Bond coat* através do EDS.

Figura 118 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido C₅. (a) 500x e (b) 2000x.



Fonte: A autora, (2018).

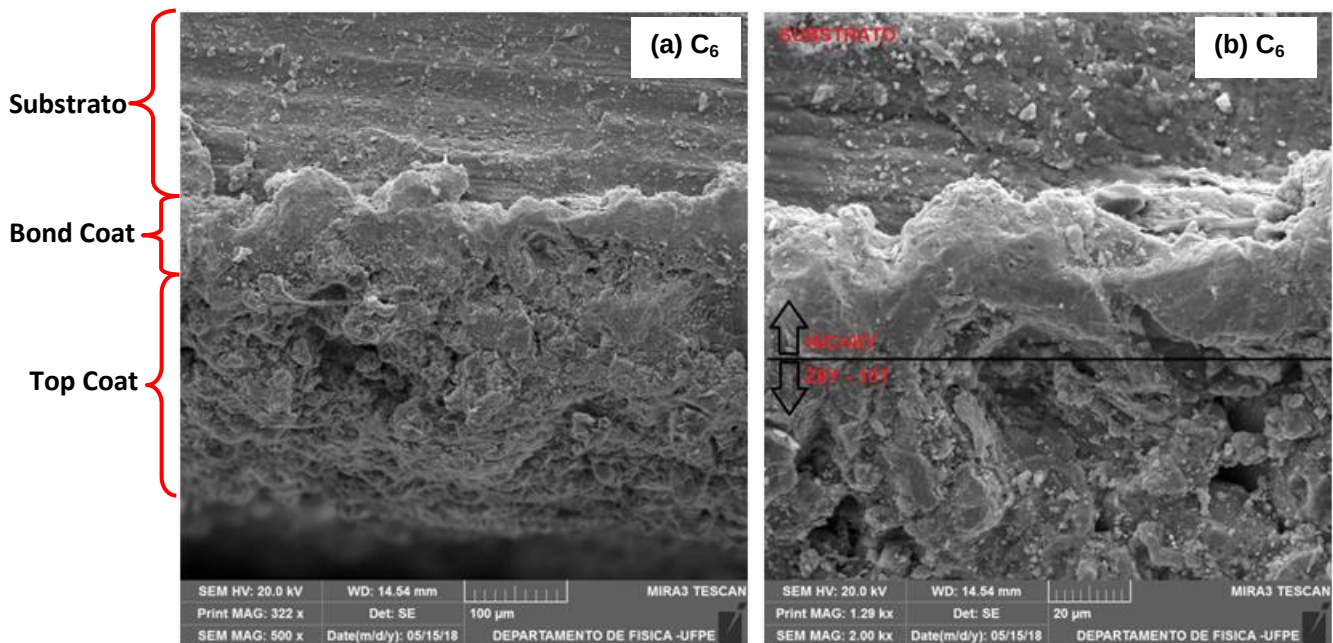
Figura 119 – Resultado da análise de EDS num ponto específico do revestimento C₅.



Fonte: A autora, (2018).

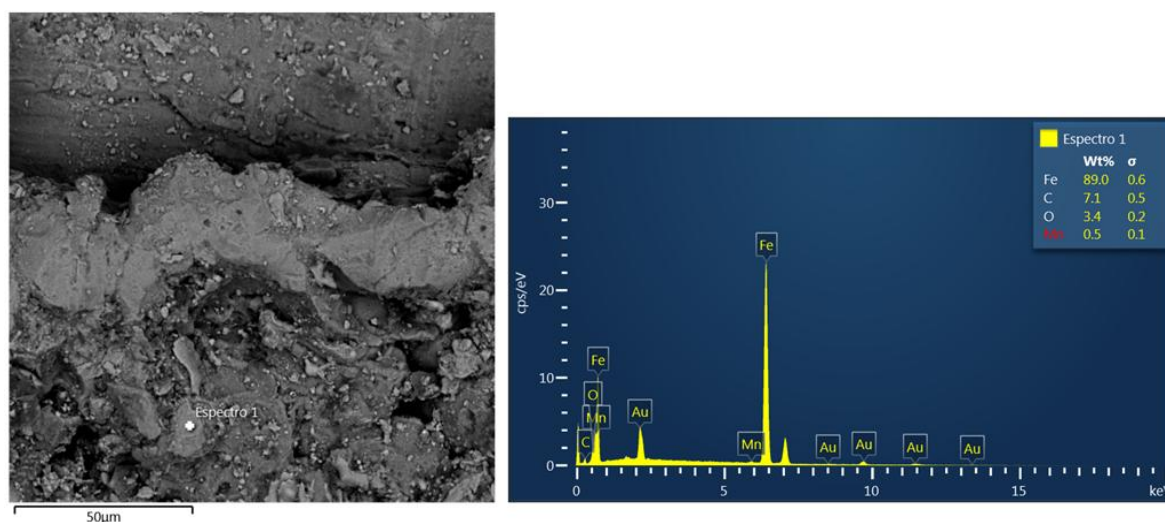
A figura 120 mostra a interface do revestimento para o corpo de prova C_6 , com pré-aquecimento de 250 °C e camada *Bond coat*. Em (a) há uma visão geral da seção transversal do revestimento, indicando menor porosidade e melhor aderência do substrato, em (b) observa-se ótima molhabilidade entre as partículas, de modo que de todos os revestimentos testado, este foi o que apresentou melhor comportamento. Na figura 121 é exibida a análise de EDS para um ponto específico do revestimento C_6 , entende-se que houve contaminação do substrato nesse espectro, provavelmente ocorrido durante o corte das amostras para estudo no microscópio eletrônico de varredura.

Figura 120 – Micrografias Eletrônicas de Varredura da seção transversal do corpo de prova aspergido C_6 . (a) 500x e (b) 2000x.



Fonte: A autora, (2018).

Figura 121 – Resultado da análise de EDS em um ponto específico do revestimento C₅.



Fonte: A autora, (2018).

4.5.3 Ensaio de Aderência

Na tabela 20 estão exibidos os resultados do ensaio de aderência, realizado em dois tipos de corpos de provas: S₃ (sem *Bond coat* e pré-aquecimento de 250 °C) e C₅ (com *Bond Coat* e pré-aquecimento de 150 °C), os dados obtidos corroboram com a premissa que revestimentos cerâmicos são mais eficientes quando aplicado uma camada de ligação entre o substrato e o revestimento, de modo que a amostra C₅ com camada de Bond e pré-aquecida se comportou de maneira mais aderente no substrato, com tensões médias de 14,35 MPa para rompimento, enquanto a amostra S₃ sem camada de *Bond coat*, as tensões médias foram menores, na faixa de 10,96 MPa.

Tabela 20 – Resultados do ensaio de aderência.

Amostra	Carga (N)	Tensão (Mpa)
Teste Cola 1	9191	18,40
S ₃	5581	10,96
C ₅	7297	14,35

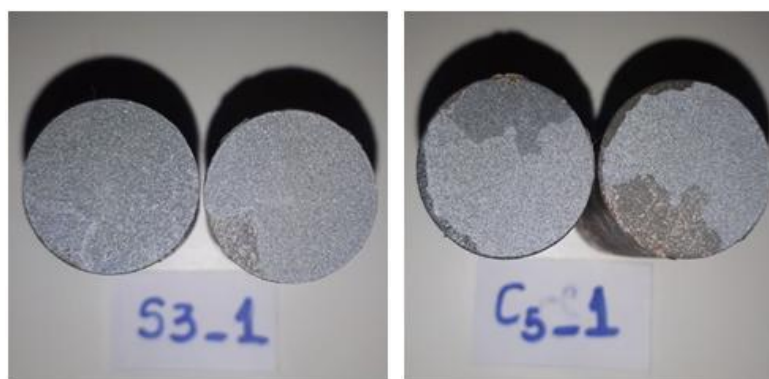
Foram ensaiados dois corpos de provas para a mesma condição.

Fonte: A autora, (2018).

A figura 122 apresenta fotografias dos corpos de provas após o ensaio de aderência, na qual é possível identificar que o modo de falha apresentado foi em

ambos do tipo mista, ou seja, falha adesiva e coesiva, aquela que ocorre na interface do revestimento e do substrato e também que ocorre entre as camadas do próprio revestimento. Tal resultado é coerente com a literatura para revestimento de material cerâmico por aspersão à plasma (ARAÚJO, 2015).

Figura 122 – Corpos de prova após ensaio de aderência.



Fonte: A autora, (2018).

4.5.4 Ensaio de Riscamento

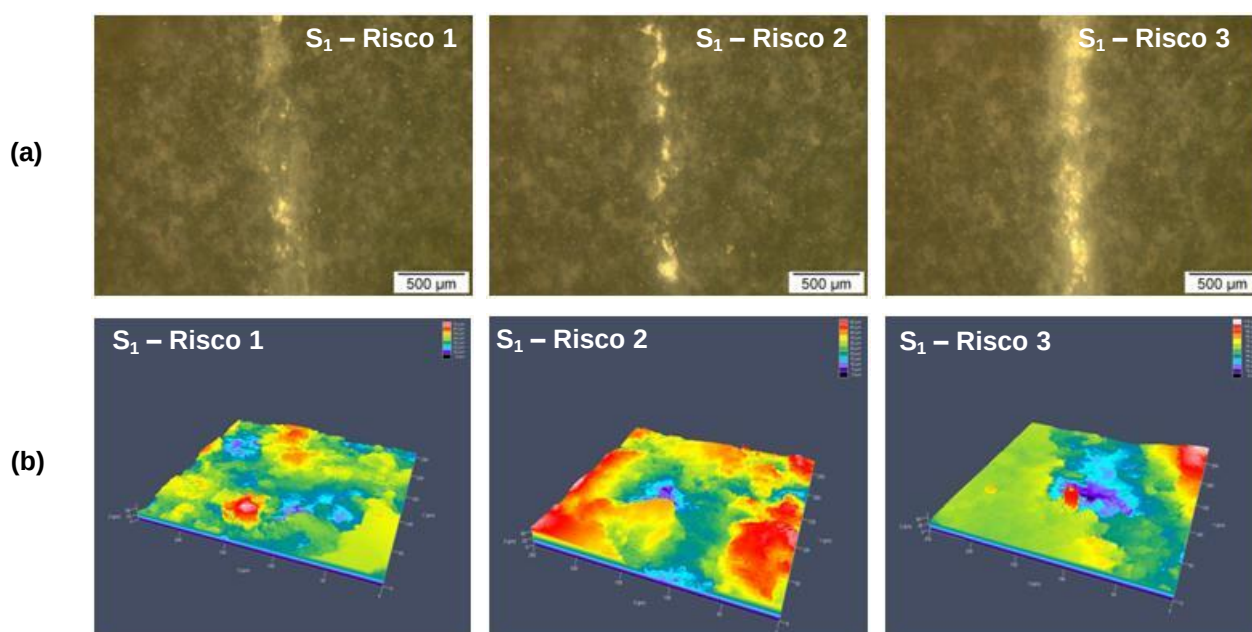
O ensaio de riscamento é comumente usado como um instrumento de apreciação das características de adesão e resistência ao risco para diversos tipos de revestimentos. Neste trabalho, foi conduzido nos seis tipos de corpos de provas aspergidos, com o intuito qualitativo para observar quais revestimentos teve melhor desempenho tribológico, então foram feitas inspeções visuais em cada risco, com ajuda de microscópio óptico e confocal, figuras 123, 124, 125, 127, 128 e 129.

Além disto, quantitativamente, foram feitas medidas de variação em massa ao passo que se fazia os riscos, tais resultados estão mostrados nas figuras 126 e 130 para os corpos de provas com *Bond coat*, e sem *Bond coat*, respectivamente. Em ambos os resultados, considerou-se como pior aderência aquele que foi mais facilmente riscado e penetrado, enquanto que o revestimento que menos apresentou esse comportamento, como melhor aderência.

Com a observância da figura 123 (a), correspondente ao corpo de prova S_1 , sem camada *Bond coat*, ou seja, apenas revestido com a camada cerâmica, *Top coat*, e sem pré-aquecimento, observa-se que o perfil formado na superfície da placa metálica após o risco 1 (menor carga – 0,5 Kg) foi relativamente uniforme, em pontos específicos exibe-se lascas de profundidades maiores, indicando que nestes

locais houvera inclusões de óxidos mais duros os quais foram arrancados durante o risco. Com o aumento da carga, risco 2 (2,0 kg), constata-se que o comportamento do perfil pós-risco se mantém, porém é arrancado mais revestimento, e no último risco, com carga de 5,0 kg, é onde percebe-se maior retirada de material, como era de se esperar que com a maior aplicação de força, houvesse maior remoção de revestimento. A figura 123 (b) corrobora com os resultados obtidos via microscopia óptica, além de indicar a topografia do risco, nas quais em cores mais frias estão os locais onde houvera maior penetração no corpo de prova e então maior remoção de material, enquanto nos tons mais quentes, comportamento contrário.

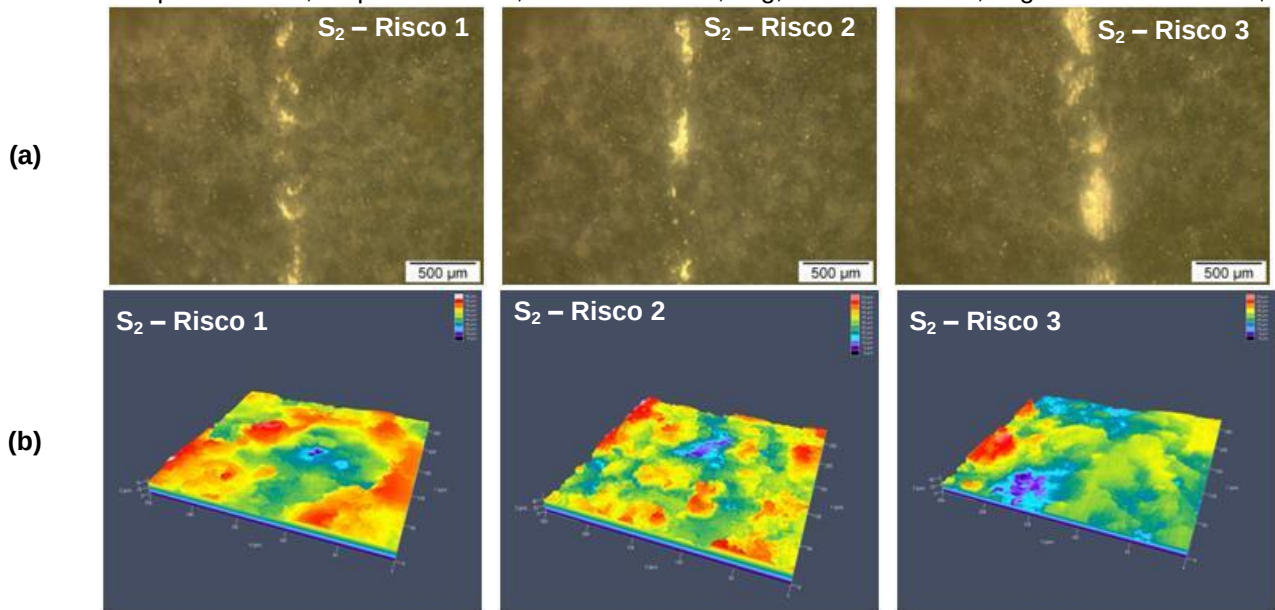
Figura 123 – Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova S_1 (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.



Fonte: A autora, (2018).

Os resultados obtidos para o corpo de prova S_2 , sem camada *Bond coat*, e com pré-aquecimento de 150 °C, estão expostos na figura 124 (a) e (b), identifica-se comportamento similar ao corpo de prova S_1 , porém observa-se menores áreas de tons frios, figura 124 (b), que indica que menos revestimento foi arrancado durante o risco, sugerindo que o pré-aquecimento de 150 °C tenha ajudado na aderência do revestimento cerâmico.

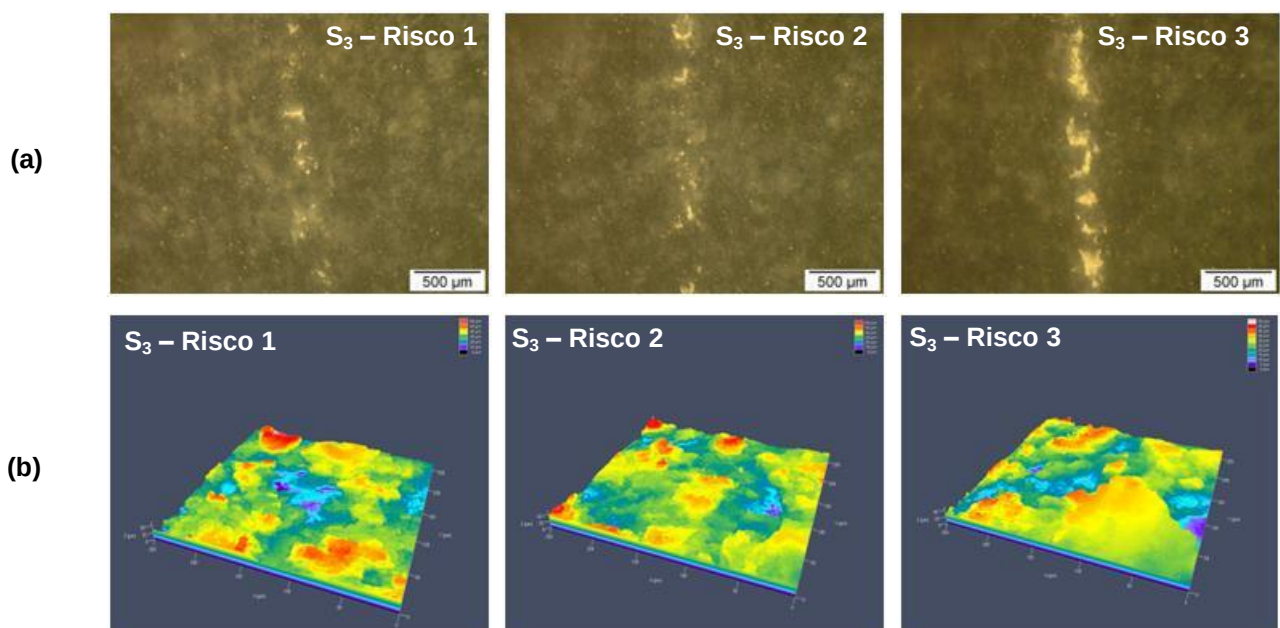
Figura 124 – Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova S_2 (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.



Fonte: A autora, (2018).

A figura 125 (a) e (b) expõe os resultados do ensaio de riscamento para o corpo de prova S_3 , sem camada *Bond coat* e com pré-aquecimento de 250 °C. Pode-se inferir que pouca variação há entre esses resultados e os obtidos para o corpo de prova S_2 , permanecendo o mesmo comportamento de aumento de área exposta com o aumento da carga aplicada.

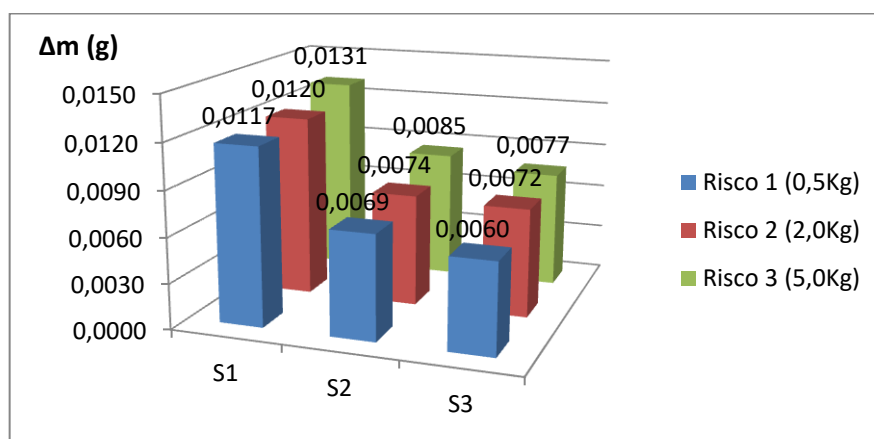
Figura 125 – Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova S_3 (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.



Fonte: A autora, (2018).

A figura 126 retrata as medições de variação de massa, feitas nos corpos de provas sem camada de ligação, *Bond coat*, após os riscos 1, 2 e 3. Com ela compreende-se que o pré-aquecimento do substrato favorece na aderência do revestimento, visto que o maior percentual de material removido foi no corpo de prova S_1 que não recebeu aquecimento anterior ao processo de aspersão térmica. É constatado também que com o aumento da carga de aplicação do indentador, aumenta também a retirada de revestimento, todos estes resultados são coerentes com as imagens das microscopias ópticas e confocais detalhadas anteriormente.

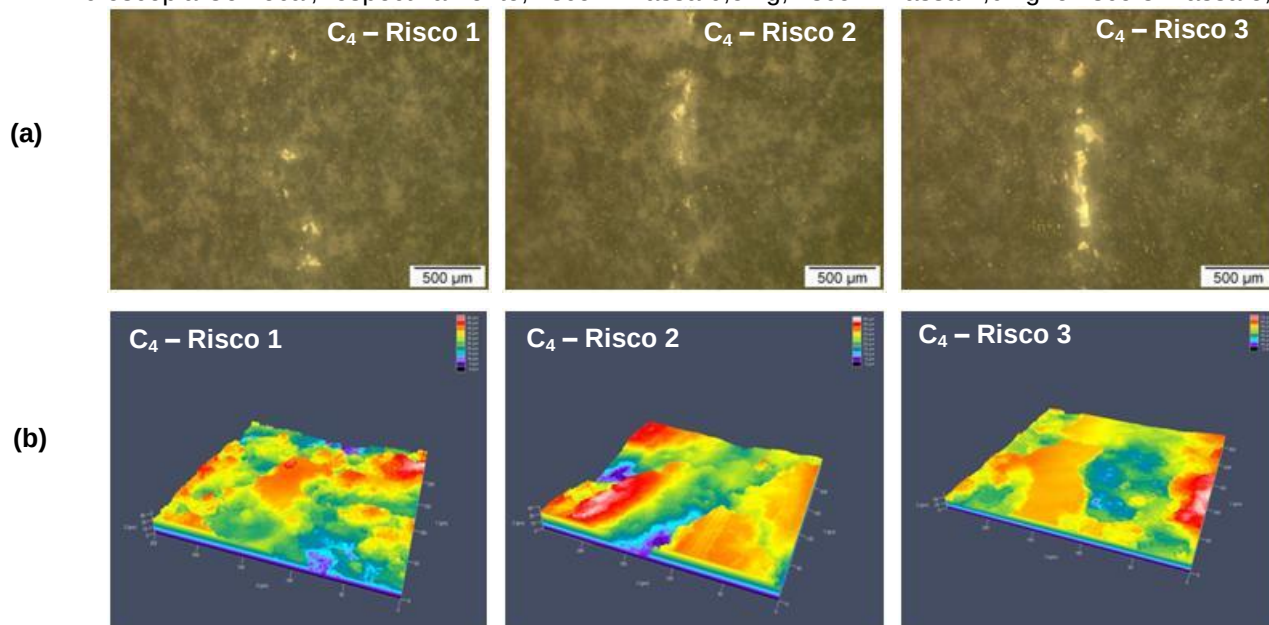
Figura 126 – Comparação entre a variação em massa dos corpos de provas sem *Bond Coat* – S_1 (sem pré-aquecimento), S_2 (150 °C) e S_3 (250 °C).



Fonte: A autora, (2018).

Para o corpo de prova C_4 , com as camadas *Bond coat* e *Top coat* e sem pré-aquecimento, foram gerados resultados semelhantes aos anteriores sem camada *Bond coat*, e estão exibidos na figura 127 (a) e (b). Nela é perceptível que pouco material foi retirado durante o primeiro risco, como também nos outros dois seguintes, se comparados ao S_1 , figura 123, contudo, o comportamento tribológico se manteve como nos outros casos anteriores. Tais resultados indicam que a camada de ligação foi importante na manutenção do revestimento, visto que pouco material foi removido durante o ensaio.

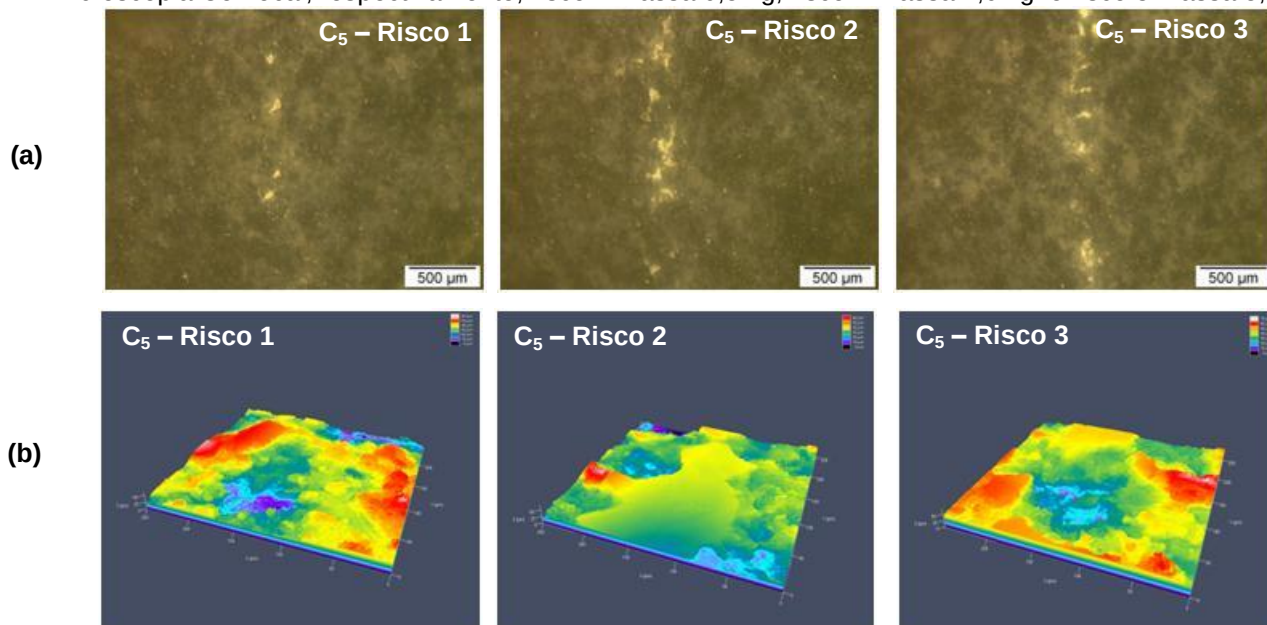
Figura 127 – Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova C₄ (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.



Fonte: A autora, (2018).

Na figura 128 (a) e (b) são exibidos os resultados do ensaio de riscamento para o corpo de prova C₅, com camada *Bond coat*, e com pré-aquecimento de 150 °C. Conclui-se que houve pouca mudança de comportamento quando comparado com o C₄, figura 127, e ainda o comportamento tribológico é confirmado, com a presença de poucas áreas de tons frios, significando que ocorreu pouca penetração do indentador, consequentemente pouca retirada de material, ainda assim em quantidade menores que em C₄, indicando que a aplicação de aquecimento anterior a aspersão térmica foi útil no sentido de ajudar na aderência do revestimento

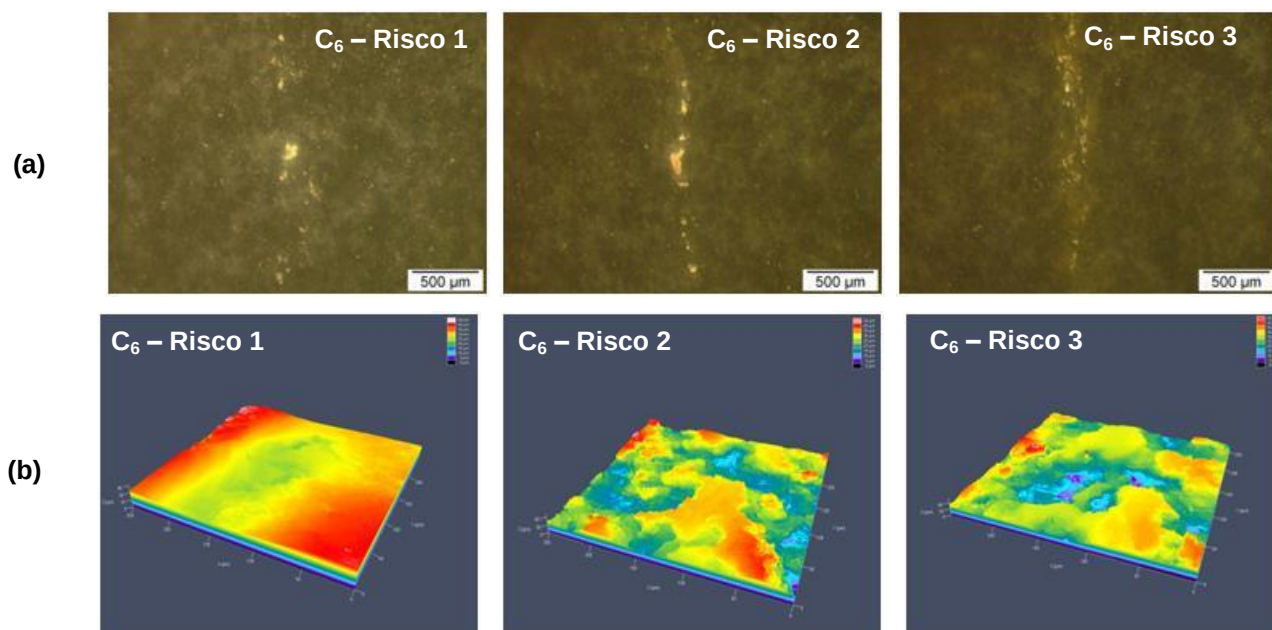
Figura 128 – Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova C₅ (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.



Fonte: A autora, (2018).

Na figura 129 (a) e (b) exibe os resultados obtidos após o ensaio de riscamento no corpo de prova C₆, com as camadas *Bond coat* e *Top coat* e com pré-aquecimento de 250 °C. A partir dela entende-se que o pré-aquecimento em temperaturas maiores de 150 °C melhora a aderência do revestimento, pois quase nenhum material é retirado quando aplicado a carga de 0,5 kg, e esse comportamento é confirmado nos outros riscos, e a partir da microscopia confocal é perceptível que há poucas áreas expostas em tons frios, confirmando as suposições motivadas com a análise das imagens geradas pela microscopia óptica.

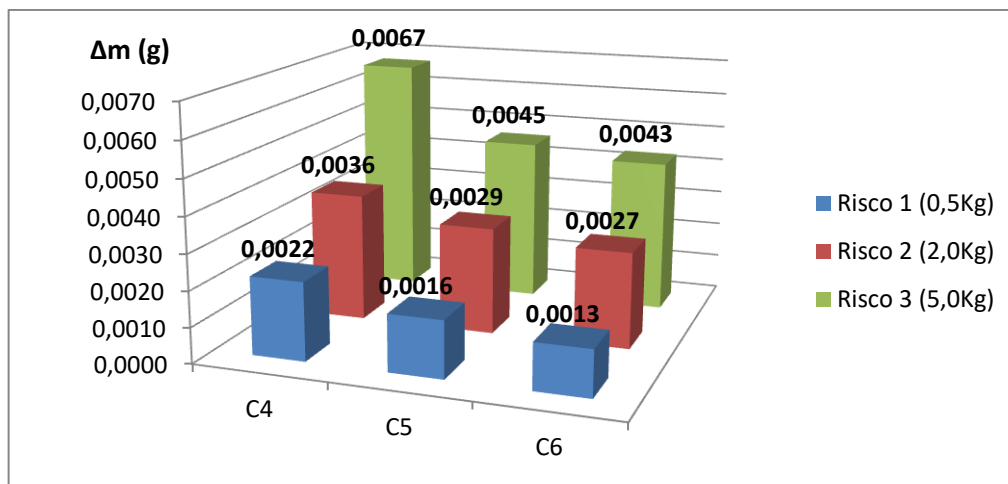
Figura 129 – Perfil gerado após ensaio de riscamento no corpo de prova C₆ (a) Microscopia Óptica (b) Microscopia Confocal, respectivamente, risco 1 massa 0,5 kg, risco 2 massa 2,0 kg e risco 3 massa 5,0 kg.



Fonte: A autora, (2018).

As medições de variação em massa realizadas nos corpos de provas com *Bond Coat*, após os riscos 1, 2 e 3, são mostradas na figura 130. Nela percebe-se que o aumento de massa removida é diretamente proporcional à aplicação de carga, e inversamente proporcional à aplicação de pré-aquecimento. De modo que a amostra C₆ durante o primeiro risco é a que apresenta menor variação de massa, enquanto a C₄ após o terceiro risco apresenta maior variação de massa. Esses resultados mostrados corroboram com a literatura que indicam que o pré-aquecimento é primordial para um bom revestimento feito por aspersão térmica (SUCHARSKI, 2016).

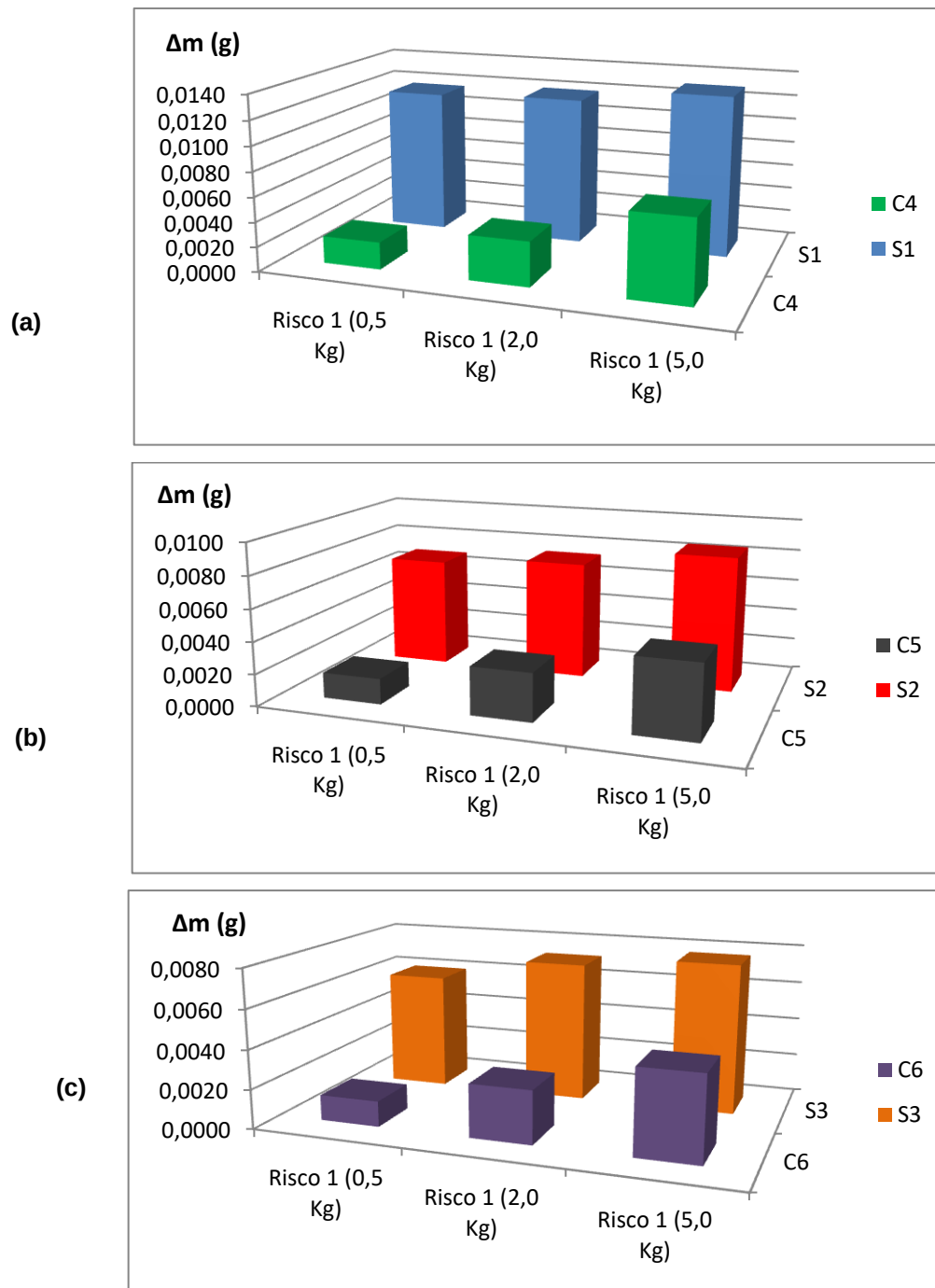
Figura 130 – Comparação entre a variação em massa dos corpos de provas com *Bond Coat* - C₄ (sem pré-aquecimento), C₅ (150 °C) e C₆ (250 °C) - antes e após os sucessivos riscos.



Fonte: A autora, (2018).

Todos os resultados gerados após o ensaio de riscamento confirmam a premissa que indica que o pré-aquecimento, melhora a aderência do revestimento, e está de acordo com a literatura que explica que por meio dela são queimadas impurezas, como graxas, óleos, poeiras e umidades presentes na superfície do substrato, e reduzem-se tensões internas, tudo isso colabora para obtenção de um revestimento homogêneo e duradouro (MELLALI, 1996). Como também, a partir da figura 131 constata-se o que é necessária a camada de ligação para haver a melhor aderência do revestimento cerâmico no substrato, aqui foi usada uma superliga do tipo NiCrAlY, a qual é encarregada em conferir mais resistência à corrosão a quente e à oxidação, devido ao elevado teor de cromo e alumínio.

Figura 131 - Comparação dos revestimentos com e sem *Bond coat* para as mesmas taxas de pré-aquecimento. (a) $S_1 \times C_4$ sem pré-aquecimento, (b) $S_2 \times C_5$ pré-aquecimento de 150 °C e (c) $S_3 \times C_6$ pré-aquecimento de 250 °C.

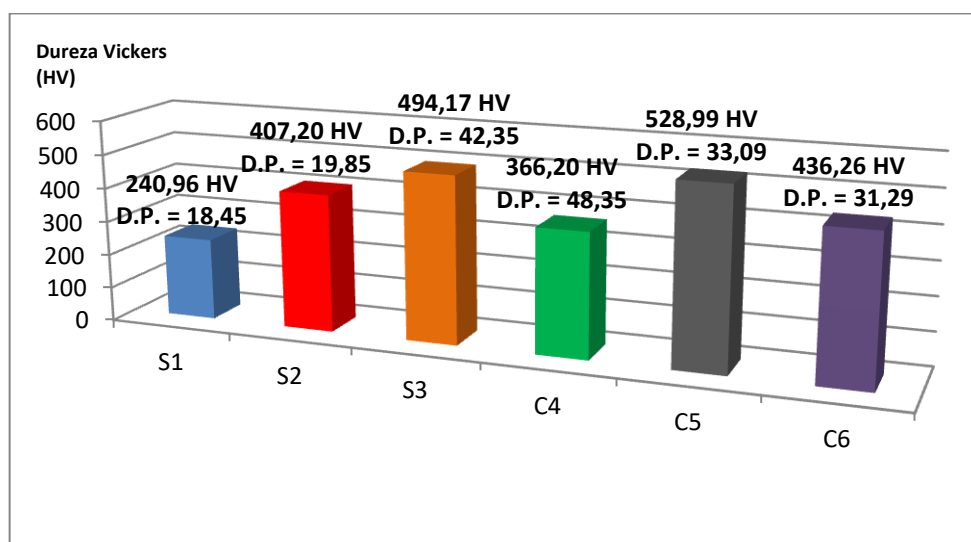


Fonte: A autora, (2018).

Ensaio de dureza Vickers foi realizado na superfície dos corpos de provas aspergidos e os resultados estão exibidos na figura 132. A partir destes valores entende-se que as durezas médias para os corpos de provas foram maiores para aqueles que possuíam revestimento *Bond coat* (NiCrAlY), e àqueles que receberam

pré-aquecimento. Confrontados com as figuras 123 a 125 referentes aos corpos de provas que não possuíam camada *Bond Coat*, concluí-se também que o revestimento com menor dureza foi aquele que foi mais facilmente riscado. Com as figuras 127 a 129 percebe-se comportamento semelhante, menos para o corpo de prova C₆ que obteve dureza menor que o C₅, porém a variação de massa entre estes foram muito próximas, validando este resultado, figura 130.

Figura 132 – Dureza Vickers nas superfícies dos corpos de prova aspergidos.



Fonte: A autora, (2018).

5 CONCLUSÃO

✓ Compreendeu-se que o compósito cerâmico Z8Y – 10T usado como camada *top coat*, e NiCrAlY usado como camada *Bond coat*, associado com pré-aquecimento de pelo menos 150 °C foi satisfatório como revestimento de placas metálicas, das quais são fabricados os tanques de armazenamento e transporte de petróleo cru.

✓ As difrações de raios-X dos óxidos percussores dos compósitos ZTY e Z8Y indicaram que são óxidos puros, no qual o óxido de zircônio (ZrO_2) está formado pela fase monoclinica, enquanto o ZrO_2 estabilizado com 8% em massa de ítria é composto pelas fases tetragonal e cúbica, sobrepostas nos mesmos ângulos de difração, e pela fase monoclinica, sendo a fase tetragonal predominante.

✓ A partir dos resultados de densidade concluiu-se que o grupo cerâmico ZTY apresentou melhores taxas de densificação com valor máximo de 91,97% para o compósito 20 ZTY, enquanto o grupo Z8Y apresentou densificação máxima de 76,67% para o compósito Z8Y – 10T.

✓ As análises de difrações de raios-X dos compósitos do grupo ZTY e Z8Y indicaram comportamento semelhante entre os dois compósitos no que tange o aumento das fases tetragonal da zircônia e rutilo da titânia com incremento em massa do TiO_2 .

✓ Conforme os resultados de microdureza Vickers, os compósitos do grupo ZTY apresentaram maiores durezas do que o grupo Z8Y, e o compósito 5 ZTY obteve a maior dureza com 671,51 HV e desvio padrão de 16,37, enquanto o Z8Y – 5T obteve menor dureza com 338,20 HV e desvio padrão de 28,20.

✓ Segundo as imagens obtidas por microscopia óptica observou-se que os compósitos ZTY e Z8Y, ambos sinterizados a 1350 °C durante 24 horas, apresentaram superfícies sem presença de rachaduras, com boa homogeneidade, e algumas marcas deixadas pelo lixamento e polimento dos corpos de provas.

✓ Baseado nas micrografias eletrônicas de varredura para todas as composições dos compósitos ZTY identificou-se um refinamento do grão com o aumento do óxido de titânio, enquanto, para o grupo Z8Y, o óxido de titânio atuou como facilitador da sinterização dos compósitos em composições de até 15% de TiO_2 .

✓ De acordo com os resultados de difrações de raios-X, após os compósitos cerâmicos ZTY estarem em contato com petróleo de mar e terra, durante 30 dias e 2 anos, não são notadas novas fases presentes dos três óxidos precursores, zircônia, titânia e ítria. Enquanto que os resultados para os compósitos cerâmicos do Z8Y são apresentadas crescimento de fase monoclinica e inibição de fase tetragonal.

✓ Em conformidade com as microdurezas Vickers, após os compósitos cerâmicos ZTY estarem imersos em petróleo de mar, durante 30 dias, verificou-se que o compósito que menos diminuiu a dureza foi o 20 ZTY com redução de 21,45%, enquanto o 5 ZTY foi o mais afetado enquanto testado a ambientes hostis, com redução de 33,02%. Já os compósitos imersos em petróleo de terra, durante 30 dias, o 5 ZTY foi o menos afetado com redução de 14,3% a dureza, similarmente o 20 ZTY reduziu em 14,46%, enquanto o que mais foi afetado foi o 10 ZTY, com redução de 31,35%. As análises após 2 anos imersos em petróleo de mar indicaram que o compósito que menos diminuiu a dureza foi o 20 ZTY com redução de 7,44%, enquanto o 10 ZTY foi o mais afetado enquanto testado a ambientes hostis, com redução de 36,28%. Os compósitos imersos em petróleo de terra durante 2 anos, o 15 ZTY foi o menos afetado com redução de 0,69% a dureza e o 5ZTY com redução de 3,2%, enquanto o que mais foi afetado foi o 10 ZTY, com redução de 14,29%.

✓ As micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos ZTY imersos em petróleo de mar e terra, durante 30 dias e 2 anos, sugeriram certa impregnação do petróleo de terra corroborando com os resultados de microdureza Vickers, que indicaram aumento de dureza para os compósitos imersos em petróleo de terra, tal comportamento também é justificável pela mudança de fases dos óxidos.

✓ De modo geral, concluiu-se que o petróleo de mar altera mais as propriedades mecânicas dos compósitos cerâmicos ZTY em todas as composições (5, 10, 15 e 20% em massa de TiO_2) no que se refere a diminuição da dureza, porém o petróleo de terra também altera as propriedades mecânicas no sentido de aumento de dureza, após os compósitos estarem expostos por períodos maiores que 30 dias.

✓ As imagens obtidas por microscopia óptica das superfícies dos compósitos imersos em petróleo de mar e terra durante 30 dias e 2 anos indicaram que não houveram alterações significativas nas superfícies dos compósitos em contato com nenhum dos dois tipos de 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.

✓ Com base nas micrografias eletrônicas de varredura dos corpos de provas aspergidos observou-se que a camada *Bond coat* e o pré-aquecimento do substrato auxiliam na aderência do revestimento cerâmico no substrato, de tal modo os melhores resultados de aderência foi verificado para o corpo de prova C_5 e C_6 , com camada *Bond coat*, e pré-aquecimento de 150 e 250 °C, respectivamente.

✓ Os resultados obtidos com o ensaio de aderência realizado nos corpos de prova S_3 e C_5 corroboraram com a premissa que revestimentos cerâmicos são mais eficientes quando aplicado uma camada de ligação entre o substrato e o revestimento, assim a amostra C_5 com camada de *Bond coat* se comportou de maneira mais aderente no substrato, com tensões médias de 14,35 MPa para rompimento, enquanto a amostra S_3 sem camada de *Bond coat*, as tensões médias foram menores, na faixa de 10,96 MPa, e identificou-se que o modo de falha apresentado foi em ambos do tipo mista, ou seja, falha adesiva e coesiva.

✓ Com as imagens obtidas por microscopia óptica e confocal realizadas nos corpos de provas que foram ensaiados quanto ao risco confirmou-se a premissa que o pré-aquecimento melhora a aderência do revestimento, como também constatou-se que é necessária a camada de ligação para haver a melhor aderência do revestimento cerâmico no substrato.

✓ Em conformidade com as durezas Vickers medidas na superfície dos corpos de provas aspergidos, entendeu-se que os maiores valores obtidos foram para aqueles que possuíam revestimento *Bond coat* (NiCrAlY) e àqueles que receberam pré-aquecimento.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar a estabilidade química em petróleo de terra e de mar dos compósitos cerâmicos Z8Y por períodos mais longos.
- ✓ Realizar ensaio de tenacidade à fratura de ambos os grupos cerâmicos, ZTY e Z8Y.
- ✓ Aspergir termicamente outras composições dos compósitos cerâmicos ZTY e Z8Y.
- ✓ Estudar o comportamento dos corpos de provas aspergidos em outras composições.
- ✓ Estudar a estabilidade corrosiva, no petróleo, em matriz metálica aspergida com os compósitos ZTY e Z8Y.
- ✓ Estudar as composições dos revestimento por meio da difração de raios-X.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, L. A. **Estudo da oxidação de revestimentos *bond coat* depositados por aspersão térmica expostos a elevadas temperaturas**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

AKAH, A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. **Journal of Rare Earths**, [S.l.], v. 35, n. 10, p.941-956, out. 2017. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721\(17\)60998-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721(17)60998-0).

AL-DHAHIR, T. A. Quantitative phase analysis for titanium dioxide from X-ray powder diffraction data using the rietveld. **Diyala Journal For Pure Sciences**, [S.l.], v. 9, n. 2, p.108-119, maio 2013.

ALGHAZZAWI, T. F.; JANOWSKI, G. M. Evaluation of zirconia–porcelain interface using X-ray diffraction. **International Journal Of Oral Science**, [S.l.], v. 7, n. 3, p.187-195, 24 jul. 2015. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/ijos.2015.20>.

ANNAMALAI, V. E. et al. Efficient grinding of Ce-TZP with SiC wheels. **Journal of The European Ceramic Society**, [S.l.], v. 11, n. 5, p.463-469, jan. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219\(93\)90023-k](http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219(93)90023-k).

ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios X com o método de rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ARAÚJO, J. C. S. **Produção e caracterização de revestimento cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ inerte ao petróleo cru por processo de aspersão térmica**. 2015. 117 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

AUGUSTYN, E. et al. The microstructure of erbium–ytterbium co-doped oxyfluoride glass–ceramic optical fibers. **Optical Materials**, [S.l.], v. 34, n. 6, p.944-950, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2011.04.037>.

BARROS, J. V. **Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura**. 2003. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

BEAUVOIR, S. **Mémoires d'une jeune fille rangée**. [S.l.]: Éditions Gallimard, 1958. 359 p.

BECHER, P. F. Microstructural design of toughened ceramics. **Journal of The American Ceramic Society**, [S.l.], v. 74, n. 2, p.255-269, fev. 1991. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06872.x>.

BIGNOZZI, M. C. Sustainable cements for green buildings construction. **Procedia Engineering**, [S.l.], v. 21, p.915-921, 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.2094>.

BLANK, T. A.; EKSPERIANDOVA, L. P.; BELIKOV, K. N. Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S.l.], v. 228, p.416-442, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.015>.

BORCHANI, S. M.; MEGDICHE, M. Electrical properties and conduction mechanism in the NaLaMnMoO₆ double perovskite ceramic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.l.], v. 114, p.121-128, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.11.022>.

BOZSAKY, D. Laboratory tests with liquid nano-ceramic thermal insulation coating. **Procedia Engineering**, [S.l.], v. 123, p.68-75, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.10.059>.

BRZEZINSKA, D. et al. The magnetic and electric properties of PZT-PFW-PFN ceramics. **Journal of Alloys And Compounds**, [S.l.], v. 737, p.299-307, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.055>.

BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. The scratch adhesion test: An elastic-plastic indentation analysis. **Thin Solid Films**, [S.l.], v. 157, n. 2, p.233-254, fev. 1988. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90006-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(88)90006-5).

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. São Paulo: Ltc, 2002.

CÉSAR, J.; PAOLI, M. A.; ANDRADE, J. C. A determinação da densidade de sólidos e líquidos. **Chemkeys - Liberdade Para Aprender**, p.1-8, jul. 2004.

CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, [S.l.], v. 27, n. 4, p.535-543, fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.034>.

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

COURBON, C. et al. Influence of some superfinishing processes on surface integrity in automotive industry. **Procedia Cirp**, [S.l.], v. 45, p.99-102, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.345>.

COUTO, L. C. O. Metalização/Aspersão térmica: Vantagens e aplicações. **Corrosão e Proteção**, [S.l.], v. 9, n. 44, p.11-19, nov. 2012.

CUI, X.; WANG, D.; GUO, J. Effects of material microstructure and surface microscopic geometry on the performance of ceramic cutting tools in intermittent turning. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 7, p.8201-8209, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.269>.

CUNHA, E. R. **Modelagem mecanicista de britadores de impacto de eixo vertical**. 2014. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras**: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p.

DIAZ, P.; EDIRISINGHE, M. J.; RALPH, B. Microstructural changes and phase transformations in a plasma-sprayed zirconia-yttria-titania thermal. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 82, n. 3, p.284-290, ago. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02721-1](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02721-1).

DONG, G. et al. Fabrication and optical properties of Y_2O_3 : Eu^{3+} nanofibers prepared by electrospinning. **Optics Express**, [S.l.], v. 17, n. 25, p.5254-5276, 24 nov. 2009. The Optical Society. <http://dx.doi.org/10.1364/oe.17.022514>.

EVANS, A. G. Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics. **Journal of The American Ceramic Society**, [S.l.], v. 73, n. 2, p.187-206, fev. 1990. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06493.x>.

FEIGHERY, A. J. et al. Phase Relations at 1500 °C in the Ternary System ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 . **Journal of Solid State Chemistry**, [S.l.], v. 143, n. 2, p.273-276, mar. 1999. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1998.8108>.

FERRARI, J. L. **Nanopartículas de óxido de ítrio dopado com Eu^{3+} contendo prata**. 2006. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**. 2011. 53 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia -

Pipe, Área de Concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FERREIRA, Ricardo Artur Sanguinetti. **Conformação plástica: Fundamentos metalúrgicos e mecânicos**. Recife: Universitária da UFPE, 2006. 245 p.

FRANCISCO, M. G. **Propriedades mecânicas de rotas de síntese de dióxido de titânio**. 2009. 87 f. Tese (Doutorado) - Curso de Odontologia, Departamento de Odontologia, Universidade de Taubaté, Taubaté, 2009.

GALIZA, J. A. G. **Análise da resistência de pontes fixas em zircônia aplicadas em próteses dentárias aparafusadas**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GARCIA, R. H. L. **Síntese e processamento de compósitos de zircônia-alumina para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido**. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GOH, K. H.; HASEEB, A. S. M. A.; WONG, Y. H. Lanthanide rare earth oxide thin film as an alternative gate oxide. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [S.l.], v. 68, p.302-315, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.06.037>.

GOMES, N. L. **Desenvolvimento e produção de compósitos de matriz cerâmica baseado em zircônia-titânia reforçado com óxido de terra-rara para revestimento do sistema de exaustão de turbina aeroespacial**. 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

GREGORI, G.; BURGER, W.; SERGO, V. Piezo-spectroscopic analysis of the residual stresses in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation. **Materials Science And Engineering: A**, [S.l.], v. 271, n. 1-2, p.401-406, nov. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00383-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00383-4).

GUAZZATO, M. et al. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. **Dental Materials**, [S.l.], v. 20, n. 5, p.449-456, jun. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2003.05.002>.

GUO, Y. et al. Experimental investigation on double-impulse phenomenon of hybrid ceramic ball bearing with outer race spall. **Mechanical Systems and Signal**

Processing, [S.I.], v. 113, p.189-198, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ymssp.2016.07.042>.

HEUER, A. H.; LEE, R. R. Transformation plasticity and thermoelastic behavior in ZrO₂ -containing ceramics. **Revue de Physique Appliquée**, [S.I.], v. 23, n. 4, p.565-569, 1988. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:01988002304056500>.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

HONGTHONG, P.; PONGTORNKULPANICH, A.; CHAWNA, K. Determination of properties and heat transfer rate through building boundary of corn cob cement material for applying to be construction material. **Energy Procedia**, [S.I.], v. 138, p.217-222, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.153>.

HOSFORD, William F. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2010. 419 p.

HURTADO, F. M. et al. Estudio de la estructura y las propiedades mecánicas en un recubrimiento de circonia estabilizada con 8% en mol de itria elaborado por proyección térmica por plasma a partir de suspensiones. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.I.], v. 21, n. 1, p.49-60, mar. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620160001.0005>.

KAMBUR, A.; POZAN, G. S.; BOZ, I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-ZrO₂ binary oxide nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.I.], v. 115-116, p.149-158, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.012>.

KENDALL, K. Influence of powder structure on processing and properties of advanced ceramics. **Powder Technology**, [S.I.], v. 58, n. 3, p.151-161, jul. 1989. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910\(89\)80109-3](http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910(89)80109-3).

KISI, E. H.; HOWARD, C. J. Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation. **Key Engineering Materials**, [S.I.], v. 153-154, p.1-36, fev. 1998. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.153-154.1>.

KITA, J. et al. Some practical points to consider with respect to thermal conductivity and electrical resistivity of ceramic substrates for high-temperature gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S.I.], v. 213, p.541-546, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.041>.

KUMARI, K. et al. Study on multiferroic properties of lead titanate based ceramic. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], v. 4, n. 4, p.5625-5630, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.021>.

KUO, H. N.; CHOU, J. H.; LIU, T. K. Microstructure and mechanical properties of microwave sintered ZrO₂ bioceramics with TiO₂ addition. **Applied Bionics and Biomechanics**, [S.l.], v. 2016, p.1-7, 2016. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2458685>.

LI, Q. et al. Comparison of rare earth oxides on properties of vitrified diamond composites. **Diamond and Related Materials**, [S.l.], v. 71, p.85-89, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2016.12.010>.

LI, Q. et al. Heat-induced interface-coupling behaviour of thermally sprayed Cu/ceramic coatings. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 10, p.11918-11922, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.212>.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2007. 152 p.

LIMA, D. A. **Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de Produção de petróleo pelo método rietveld**. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

LIMA, S. P. **Efeito do alumínio nas propriedades de catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

LIMAR, C. R. C. Revestimentos para barreira térmica: evolução e perspectivas. **Soldagem & Inspeção**, [S.l.], v. 19, n. 4, p.353-363, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-9224/si1904.11>.

LIU, H.; XUE, Q. The tribological properties of TZP-graphite self-lubricating ceramics. **Wear**, [S.l.], v. 198, n. 1-2, p.143-149, out. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648\(96\)06946-3](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(96)06946-3).

LIU, X. M.; LU, G. Q.; YAN, Z. F. Synthesis and Stabilization of Nanocrystalline Zirconia with MSU Mesostucture. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v. 108, n. 40, p.15523-15528, out. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp048190d>.

LOVISA, L. X. **Propriedade fotoluminescente da ZrO₂: Tb⁺³, Eu⁺³, Tm⁺³ obtida pelo método de polimerização de complexos**. 2013. 100 f. Dissertação

(Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

MAGO, S. et al. Preparation of YZT a mixed conductor by microwave processing: A different mechanism in the solid state thermochemical reaction. **Materials Chemistry And Physics**, [S.l.], v. 216, p.372-379, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.026>.

MAIYALAGAN, T.; VISWANATHAN, B.; VARADARAJU, U. V. Fabrication and characterization of uniform TiO₂ nanotube arrays by sol-gel template method. **Bulletin of Materials Science**, [S.l.], v. 29, n. 7, p.705-708, dez. 2006.

MAMAK, M.; COOMBS, N.; OZIN, G. Self-assembling solid oxide fuel cell materials: mesoporous yttria-zirconia and metal-yttria-zirconia solid solutions. **Journal of The American Chemical Society**, [S.l.], v. 122, n. 37, p.8932-8939, set. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja0013677>.

MARANHO, O. **Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente**. 2006. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MAREFATI, M. T. et al. Wetting characteristics of a nano Y-TZP dental ceramic by a molten feldspathic veneer. **Procedia Materials Science**, [S.l.], v. 11, p.157-161, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.038>.

MASUI, T et al. C-type cubic Y₂O₃ single crystal growth by electrolysis of Y³⁺ ion conducting solid electrolyte. **Solid State Ionics**, [S.l.], v. 174, n. 1-4, p.67-71, 29 out. 2004. Elsevier BV <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2004.05.027>.

MELLALI, M.; FAUCHAIS, P.; GRIMAUD, A. Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings. **Surface and Coatings Technology**, [S.l.], v. 81, n. 2-3, p.275-286, jun. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02540-5](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02540-5).

MENESES, R. A. M. **Efeito da adição de óxidos de terras raras na condutividade iônica de cerâmicas a base de ZrO₂: 3 mol Y₂O₃ para aplicações em sensores de oxigênio**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Sistemas Mecatrônicos, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

MIYAZAKI, H. The effect of TiO₂ additives on the structural stability and thermal properties of yttria fully-stabilized zirconia. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 98, n. 2, p.343-346, 28 ago. 2009. Springer Nature America, Inc. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-009-0297-8>.

MORAES, M. C. C. S. B. **Microestrutura e propriedades mecânicas de Compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias.** 2004. 258 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

MORIGAKI, M. K. et al. Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. **Química Nova**, [S.l.], v. 33, n. 3, p.607-612, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000300023>.

MUELLER, J. R.; BOEHM, M. W.; DRUMMOND, C. Direction of CRT waste glass processing: Electronics recycling industry communication. **Waste Management**, [S.l.], v. 32, n. 8, p.1560-1565, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.004>.

MUNOZ, R. **Co-precipitation of Y₂O₃ powder.** 2011. 23 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Instituto Real de Tecnologia KTH, Estocolmo, 2011.

MUNTINI, M. S.; AHMADI, H. Performance of metakaolin geopolymer ceramic for fiber optic temperature sensor. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], v. 5, n. 7, p.15137-15142, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.071>.

NEPPOLIAN, B. et al. Synthesis and characterization of ZrO₂-TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 333, n. 2, p.264-271, dez. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.026>.

NETTLESHIP, I.; STEVENS, R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) - A review. **International Journal of High Technology Ceramics**, [S.l.], v. 3, n. 1, p.1-32, jan. 1987. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0267-3762\(87\)90060-9](http://dx.doi.org/10.1016/0267-3762(87)90060-9).

OLIVEIRA, R. M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO₂-TiO₂ para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos.** 2010. 176 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural.** São Paulo: Hemus, 2004. 190 p.

PAMPUCH, R.; PYDA, W.; HABERKO, K. The obtainment and properties of calcia-TZP. **Ceramics International**, [S.l.], v. 14, n. 4, p.245-249, jan. 1988. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842\(88\)90028-4](http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842(88)90028-4).

PAREDES, R. S. C. **Apostila Aspersão Térmica.** Curitiba: Material Didático, 2009. 102 p.

PAULA, L. F. et al. Guidelines for the construction of a ball mill for grinding solids in the laboratory. **Química Nova**, [S.l.], v. 37, n. 4, p.736-739, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140114>.

PELISSARI, P. I. B. G. B. et al. Nacre-like ceramic refractories for high temperature applications. **Journal of The European Ceramic Society**, [S.l.], v. 38, n. 4, p.2186-2193, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.042>.

PENA, R. F. A. **Produção de Petróleo no Brasil**. 2013. Disponível em: <<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/producao-petroleo-no-brasil.htm>>. Acesso em: 21 jun. 2018.

PETROBRÁS. **Entenda o caminho do petróleo**. 2015. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/entenda-o-caminho-do-petroleo.htm>>. Acesso em: 21 jun. 2018.

PETRUNIN, V. F.; KOROVIN, S. A. Preparation of nanocrystalline powders of ZrO₂, stabilized by Y₂O₃ dops for ceramics. **Physics Procedia**, [S.l.], v. 72, p.544-547, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2015.09.050>.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, [S.l.], v. 20, n. 1, p.1-25, jan. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612\(98\)00010-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612(98)00010-6).

PIDENKO, S. A. et al. Microstructured optical fiber-based luminescent biosensing: Is there any light at the end of the tunnel? - A review. **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], v. 1019, p.14-24, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2017.12.010>.

PIVA, R. H. et al. Azeotropic distillation, ethanol washing, and freeze drying on coprecipitated gels for production of high surface area 3Y-TZP and 8YSZ powders: A comparative study. **Ceramics International**, [S.l.], v. 41, n. 10, p.14148-14156, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.037>.

PONGWAN, P. et al. Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of Fe-doped TiO₂ nanoparticles. **Engineering Journal**, [S.l.], v. 16, n. 3, p.143-152, 1 jul. 2012. Faculty of Engineering, Chulalongkorn University. <http://dx.doi.org/10.4186/ej.2012.16.3.143>.

PORTO, M. G. C. **Obtenção e caracterização do suporte catalítico Al₂O₃-ZrO₂ através do método dos precursores poliméricos**. 2005. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2005.

PYDA, W. et al. A study on preparation of Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP) in the $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system. **Ceramics International**, [S.l.], v. 18, n. 5, p.321-326, jan. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842\(92\)90081-n](http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842(92)90081-n).

QIAO, Y. et al. Prepare SiTiOC ceramic coatings by laser pyrolysis of titanium organosilicon compound. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 7, p.7406-7415, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.241>.

QIN, H. et al. Application of urea precipitation method in preparation of advanced ceramic powders. **Ceramics International**, [S.l.], v. 41, n. 9, p.11598-11604, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.032>.

QU, X. et al. Synthesis and characterization of $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ coaxial core-shell composite nanotubes for photocatalytic applications. **Ceramics International**, [S.l.], v. 40, n. 8, p.12647-12653, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.111>.

RAGHAVAN, S. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides. **Acta Materialia**, [S.l.], v. 49, n. 1, p.169-179, jan. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6454\(00\)00295-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6454(00)00295-0).

RAMALHO, A.; ROSAS, R. **Petrobras: Produção de petróleo no Brasil deve crescer 38% até 2022**. 2017. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/5234669/petrobras-producao-de-petroleo-no-brasil-deve-crescer-38-ate-2022>>. Acesso em: 21 jun. 2018.

RANI, A.; KOLTE, J.; GOPALAN, P. Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of Co-doped BaTiO_3 multiferroic ceramics. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 14, p.16703-16711, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.098>.

REED, J. S.; LEJUS, A. M. Affect of grinding and polishing on near-surface phase transformations in zirconia. **Materials Research Bulletin**, [S.l.], v. 12, n. 10, p.949-954, out. 1977. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(77\)90017-4](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(77)90017-4).

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. A. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, [S.l.], v. 6, n. 2, p.7-11, abr. 2001.

RODRIGUES, C. H. M.; TONIATO, M.; PAES JUNIOR, H. R. Deposição de filmes de ZEI 8% em mol por sistema de spray pirólise modificado. **Matéria (rio de Janeiro)**, [S.l.], v. 13, n. 3, p.533-541, set. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762008000300012>.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico.** 2009. 210 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

SANTOS, H. E. S. et al. Aplicação: Caracterização da zircônia policristalina estabilizada por ítria por difração de raios-X. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 31, p.41-57, mar. 2014. Versão on-line: ISSN 2316-4522.

SANTOS, S. C.; MELLO-CASTANHO, S. R. H. Caracterização físico-química de pós de óxido de ítrio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. **Anais do 18º CBECiMat.** São Paulo: Metallum, 2008. p. 1243 - 1251.

SANTOS, T. W. G. **Desenvolvimento e estudo das propriedades mecânicas e características microestruturais do compósito cerâmico baseado em alumina zircônia aplicado em revestimento e proteções de tanques de petróleo cru.** 2011. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SASAKI, K. et al. Strain hardening in superplastic codoped yttria-stabilized tetragonal-zirconia polycrystals. **Journal of The American Ceramic Society**, [S.l.], v. 84, n. 12, p.2981-2986, dez. 2001. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01124.x>.

SCHAFFÖNER, S. et al. Refractory castables for titanium metallurgy based on calcium zirconate. **Materials & Design**, [S.l.], v. 148, p.78-86, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.049>.

SEEBER, A. **Estudo da sinterização de titânio puro em descarga elétrica luminescente em regime anormal.** 2008. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SHAHMIRI, R. et al. Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, [S.l.], v. 119, n. 1, p.36-46, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.prosdent.2017.07.009>.

SILVA FILHO, R. B. **Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Setor de Tecnologia.** 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVA, A. G. P.; A. JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, [S.l.], v. 44, n. 289, p.171-176, out. 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69131998000500004>.

SILVA, C. C. G. **Estudo de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio**. 2000. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SILVA, C. P. **Caracterização mecânica de cerâmicas à base de ZrO_2 (3% Y_2O_3) nano e microparticuladas**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

SIMBA, B. G. et al. Recovery of tetragonal phase from previously transformed Y-TZP. **Materials Research**, [S.l.], v. 19, n. 4, p.829-833, 16 jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2015-0426>.

SMITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. 3. ed. Rio de Janeiro: Mc Graw-hill, 1996. 892 p.

SOUSA, A. G. **Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em alumina-titânia reforçada com óxido de lantânio**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SOUSA, A. G.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Study of sintering behavior of ceramic composite Al_2O_3 - TiO_2 rare reinforcing with La_2O_3 possible application as ceramic cutting tools. **Materials Science Forum**, [S.l.], v. 820, p.399-404, jun. 2015. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.820.399>.

SOUZA, S. A. **Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos teóricos e práticos**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1982. 286 p.

SRINIVASAN, R. et al. Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source. **Journal of Materials Research**, [S.l.], v. 6, n. 06, p.1287-1292, jun. 1991. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.1991.1287>.

SU, C. H.; ZHANG, Z. M. Sensors made of carbon ceramic composite materials. **Materials Letters**, [S.l.], v. 197, p.90-93, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.147>.

SUCHARSKI, G. B. **Deposição de revestimentos tipo barreira térmica por aspersão térmica**. 2012. 160 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SUCHARSKI, G. B. **Estudo da erosão por cavitação sobre diferentes morfologias de revestimentos de FeMnCrSiB aplicados por aspersão térmica chama FS e HVOF com tratamento de shot peening**. 2016. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SULZER METCO. **An introduction to thermal spray**. 2013. 24 p. (Isseu 4).

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: Tecnologia e economia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 207 p.

TAKIMI, A.; POSSAMAI, L.; BERGMAN, C. P. **Revestimentos depositados por aspersão térmica hipersônica (HVOF) como alternativa ao cromo duro**. 2003. Disponível em: <<https://rdstation-static.s3.amazonaws.com/cms%2Ffiles%2F10803%2F1442435613revestimento-aspersao-termica-cromo-duro.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

THEIVANSANTHI, T.; ALAGAR, M. Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles - XRD Analyses – An Insight. **Chemical Physics**. Jul. 2013. ArXiv:1307.1091.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1993. 332 p.

TONELLO, K. P. S. **Compósitos à base de Al₂O₃, com adições de NbC e de MgO**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

TURON-VINAS, M. et al. Effect of calcia co-doping on ceria-stabilized zirconia. **Journal of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 38, n. 6, p.2621-2631, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.053>.

UHLMANN, E. et al. A pragmatic modeling approach in abrasive flow machining for complex-shaped automotive components. **Procedia Cirp**, [s.l.], v. 46, p.51-54, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.03.172>.

URZAINQUI, A. J. V. **Circona estabilizada con itria: obtención y caracterización**. 2015. 276 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Industrial, Departamento de Engenharia Civil, de Materiais e Fabricação, Universidade de Málaga, Málaga, 2015.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Edgard Blucher, 1970. 427 p.

WANG, X. et al. TiO₂ films with oriented anatase {001} facets and their photoelectrochemical behavior as CdS nanoparticle sensitized photoanodes. **Journal of Materials Chemistry**, [S.l.], v. 21, n. 3, p.869-873, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm02694h>.

WEI, C.; GREMILLARD, L. The influence of stresses on ageing kinetics of 3Y- and 4Y- stabilized zirconia. **Journal of The European Ceramic Society**, [S.l.], v. 38, n. 2, p.753-760, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.044>.

WEI, X. et al. Synthesis, characterization, and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase TiO₂ nanoparticles. **International Journal of Photoenergy**, [S.l.], v. 2013, p.1-6, 2013. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/726872>.

WOLFF, J. M. **A influência do substrato na aderência de filmes finos DLC**. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

WU, Z. G.; ZHAO, Y. X.; LIU, D. S. The synthesis and characterization of mesoporous silica–zirconia aerogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.], v. 68, n. 1-3, p.127-132, mar. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.018>.

XIAO, K. et al. Effect of sintering temperature on the microstructure and performance of a ceramic coating obtained by the slurry method. **Ceramics International**, [S.l.], v. 44, n. 10, p.11180-11186, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.147>.

XU, C. H. et al. Al₂O₃/(W,Ti)C/CaF₂ multi-component graded self-lubricating ceramic cutting tool material. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, [S.l.], v. 45, p.125-129, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.04.006>.

YIN, Z.; DASTJERDI, A.; BARTHELAT, F. Tough and deformable glasses with bioinspired cross-ply architectures. **Acta Biomaterialia**, [S.l.], v. 75, p.439-450, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2018.05.012>.

ZHOU, W. et al. Multi-modal mesoporous TiO₂–ZrO₂ composites with high photocatalytic activity and hydrophilicity. **Nanotechnology**, [S.l.], v. 19, n. 3, p.1-7, 13 dez. 2007. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/03/035610>.

ZHUIYKOV, S. **Electrochemistry of zirconia gas sensors**. USA: Taylor & Francis Group, 2007. 297 p.