

## **ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO CERÂMICO ALUMINA – ZIRCÔNIA – CÉRIA DESENVOLVIDO PARA REVESTIMENTOS E PROTEÇÃO DOS TANQUES DE PETRÓLEO CRU**

Santos, Timóteo Weiss Gomes, [timoteo.g santos@ufpe.br](mailto:timoteo.g santos@ufpe.br)<sup>1</sup>  
Rêgo, Sheila Alves Bezerra da Costa, [sheila.alves@ufpe.br](mailto:sheila.alves@ufpe.br)<sup>2</sup>  
Ferreira, Ricardo Arthur Sanguinett, [ras@ufpe.br](mailto:ras@ufpe.br)<sup>3</sup>  
Yadava, Yogendra Prasad, [yadava@ufpe.br](mailto:yadava@ufpe.br)<sup>4</sup>

Universidade Federal de Pernambuco, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n 50741-530, Recife-PE, Brasil

**Resumo:** A indústria de petróleo tem se desenvolvido bastante nos últimos anos, conseqüentemente novas pesquisas por tecnologias no desenvolvimento de materiais resistentes as intepéries encontradas. O petróleo bruto é uma substância altamente corrosiva, por isso, provoca rápida degradação das superfícies metálicas com as quais tem contato direto, como no caso de tanques de armazenamento e transporte desse material. Assim, os materiais cerâmicos são alternativa para tais aplicações, considerando que se apresentam estáveis ao ataque químico e a ambientes severos. Todavia, tais materiais são intrinsecamente suscetíveis a fraturas e quebras, ou seja, tendem a falharem subitamente pela pouca deformação plástica. Isto é de particular relevância quando o material é usado em aplicações estruturais. Para reduzir essa fragilidade, aumentar resistência mecânica e tenacidade, normalmente as cerâmicas são reforçadas pela incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos. Propriedades mecânicas de cerâmicas baseadas em alumina, melhoram consideravelmente com incorporação de  $TiO_2$ ,  $TiN$  e  $ZrO_2$ , como reforços aditivos. Estudos iniciais mostram que a adição de pequenas percentagem de óxidos de terras raras como  $Y_2O_3$  e  $CeO_2$  em compósitos cerâmicos de alumina reforçadas com zircônia ( $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ ) e 1% de Céria podem aumentar a tenacidade destas cerâmicas. O presente trabalho busca desenvolver um compósito cerâmico de alta resistência mecânica, formado por alumina-zircônia e dopado com óxido de cério, produzido através de processamento termo-mecânico e sinterização. A caracterização do material foi realizada por DRX, MEV e ensaios mecânicos como dureza Vickers e análise granulométrica, afim de avaliar a viabilidade e o uso desse material como revestimento cerâmico para tanques de armazenamento e transporte de petróleo bruto. Os resultados obtidos apontam que o material é adequado ao uso como revestimento e serão apresentados e discutidos neste trabalho.

**Palavras-chave:** alumina-zircônia, dureza Vickers, petróleo bruto, tanques de armazenamento.

### **1. INTRODUÇÃO**

Com o crescente desenvolvimento da área petrolífera em nosso país, e considerando o petróleo um produto altamente corrosivo é necessário desenvolver novos materiais que sejam inertes ao ataque químico por parte dessa substância. Os materiais cerâmicos apresentam características adequadas para essa aplicação. Tais materiais possuem propriedades muito desejáveis em aplicações estruturais como a dureza, alto ponto de fusão, estabilidade química e a resistência a abrasão. No presente trabalho, temos produzido  $Al_2O_3$ - $CeO_2$ - $ZrO_2$  por meio de processamento termo-mecânico e estudadas suas características microestruturais utilizando microscopia eletrônica de varredura e análise de EDS. Até o presente, cerâmicas baseadas em alumina são mais usadas onde tem demanda de alta resistência mecânica e alta tenacidade. Óxido de zircônio foi adicionado na  $Al_2O_3$  a fim de reduzir a fragilidade, aumentar a resistência mecânica e a tenacidade, normalmente reforçadas com incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos [1-8]. Propriedades mecânicas e tenacidade de cerâmicas baseadas em alumina melhoram consideravelmente com incorporação de  $ZrO_2$  como reforços aditivos [3-5]. Quando um material cerâmico é usado como revestimento para tanques de armazenamento e transporte, a alta tenacidade é um fator básico. Nucleação e propagação de trincas, fendas e fissuras por causa da corrosão e ataque químico de petróleo cru é um grande problema para estas aplicações. Estudos iniciais mostram que adição de pequenas porcentagens de óxidos de terra rara, como o  $Y_2O_3$  e  $CeO_2$  em cerâmicas alumina reforçadas com zircônia ( $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ ) podem aumentar consideravelmente a tenacidade destas cerâmicas [12]. 1% wt  $CeO_2$  foi adicionado em todas as composições. A mistura desse pó foi homogeneizada em moinho de bolas de

alta energia e posteriormente sinterizadas por reação em estado sólido na temperatura de 1250°C durante 24hrs. A eficiência da moagem, analisada através de granulometria a laser (ATP). Suas propriedades foram estudadas por DRX, microdureza Vickers (HDV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção das pastilhas do compósito cerâmico, foi utilizado pó de  $Al_2O_3$  produzido pela indústria cerâmica Elizabeth. O pó nanoparticulado de zircônia dopada com 1% de céria. Inicialmente houve a preparação do pó cerâmico, onde foi feita a mistura dos precursores ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  e  $CeO_2$ ), de acordo com a tabela 1.

**Tabela 1: composições experimentais do pó cerâmico**

Composição	Mistura 5%	Mistura 10%	Mistura 15%	Mistura 20%
$Al_2O_3$	94	89	84	79
$ZrO_2$	5	10	15	20
$CeO_2$	1	1	1	1

Foram produzidas amostras de alumina com proporções variando entre 5% e 20% em massa de zircônia estabilizada com 1% de céria. Os pós foram misturados em moinho de bolas, com tamanhos de bolas diferentes (pequenas, médias e grandes), em proporções de 25%, 25% e 50% respectivamente, durante 24 horas, com objetivo de homogeneizar e obter o melhor empacotamento possível das partículas de pó envolvido, Fig. (1).

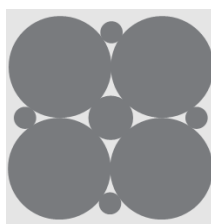


Figura 1. Empacotamento de bolas de diferentes tamanhos

A quantidade de bolas a ser calculada no moinho foi calculada através da Eq.(1).

$$Q = \frac{Vu \cdot \rho \cdot p \cdot F}{100} \quad (1)$$

Q = quantidade da carga de bolas (Kg); Vu = volume útil do moinho ( $m^3$ );  $\rho$  = densidade para o meio de moagem ( $Kg/m^3$ ); p = porcentagem de ocupação aparente do meio de moagem e F = fator de empacotamento.

Esses óxidos foram pesados e misturados em um moinho de bolas com jarro feito de aço inox, revestido de borracha e carga de bolas de alta alumina. O material foi moído até que apresentasse caráter homogêneo (cerca de 24h).

Após a moagem foi feita análise granulométrica do pó em um medidor de tamanho de partículas (GRANULÔMETRO A LASER) modelo MASTERSIZE 2000, da MALVERN INSTRUMENTS no laboratório de Tecnologia e Processamento Mineral (LTM) da UFPE, que se baseia no princípio de que o ângulo de difração é inversamente proporcional à dimensão da partícula e um laser He-Ne produz um feixe de luz monocromática com comprimento de onda  $\lambda = 0,63\mu m$  via úmida a fim de observar a eficácia do processo utilizado.

Em seguida, pesou-se em balança analítica aproximadamente 5g de cada amostra. O processo de compactação foi realizado em uma prensa uniaxial cuja matriz cilíndrica tem 3 cm de diâmetro. A mistura depositada na matriz foi submetida a uma pressão de 12 ton/cm<sup>2</sup> durante um período de 10 minutos, obtendo assim 1 pastilha nas proporções citadas anteriormente, conforme fig.(2), repetiu-se o processo para as demais amostras.



Figura 2: Pastilha de Alumina-Zircônia

As pastilhas formadas foram então levadas a um forno tipo mufla para etapa de sinterização que ocorreu a temperatura de 1250°C e o posterior resfriamento do material foi realizado espontaneamente até atingir temperatura ambiente. A sinterização é a etapa na qual ocorre a decomposição dos precursores e a formação do composto propriamente dito. Após o processo de sinterização, as pastilhas foram separadas para as análises de difração de raios-X, microdureza Vickers e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As pastilhas foram lixadas em uma lixadeira elétrica rotativa (politriz), com lixas de grana entre #600 e #1500, sucessivamente, e polidas com pasta de diamante de granulometria de 1 µm em feltro apropriado até que ficassem com aspecto de “brilho espelhado”, estando assim, prontas para microdureza Vickers (Hv).

As análises de microdureza, foram realizadas no Departamento de Engenharia Mecânica/CTG/UFPE, utilizou-se o microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2, com aplicação de carga 490,3mN por 30 segundos, em cinco pontos aleatórios da superfície da amostra afim de avaliar a dureza mecânica, e a conseqüente resistência da cerâmica sinterizada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>.

Este ensaio se baseia na resistência que o material oferece a penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulos entre faces de 136° e para isso usa-se um micro indentador Vickers. Esse microdurômetro produz uma indentação quadrada de base piramidal e então se mede suas diagonais. O valor da dureza Vickers (Hv) é calculado pelo quociente da carga aplicada pela área da impressão deixada no corpo ensaiado, que nos fornece a seguinte fórmula:

$$HV = 1854,4 P/d^2 \text{ Kg/mm}^2 \quad (2)$$

Onde: Hv= microdureza Vickers; P= carga aplicada; d= média das diagonais na indentação (n° de identações x 0,164).

A análise do tamanho e contorno dos grãos foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no laboratório de Microscopia Eletrônica do departamento de física da UFPE utilizando-se um (JEOL JSM-5900), utilizando elétrons secundários. Como estes compostos são eletricamente não-condutores, para observar a microestrutura, as amostras foram cobertas com fina camada de ouro com uma unidade puttering (Coater BAL-TEC SCD050).

Para identificação das características estruturais, foi utilizado a difratometria de raios-X, baseada na lei de Bragg, utilizando-se um difratômetro Siemens D5000 equipado com Cu - K $\alpha$  radiação ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), no laboratório de difração de raios - X do departamento de física da UFPE.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Granulometria a laser (ATP)

A análise de distribuição de partículas mostrada nas Figs. (3) e (2) indicam uma distribuição granulométrica de 0,3 a 47 µm, estando a frequência maior das partículas entre 1 e 11µm. Observando a granulometria dos pós de alumina pura (padrão) em comparação com a granulometria dos pós de alumina após moagem de 24h em moinho de bolas de alta energia, comprova-se a eficiência do método de moagem escolhido.

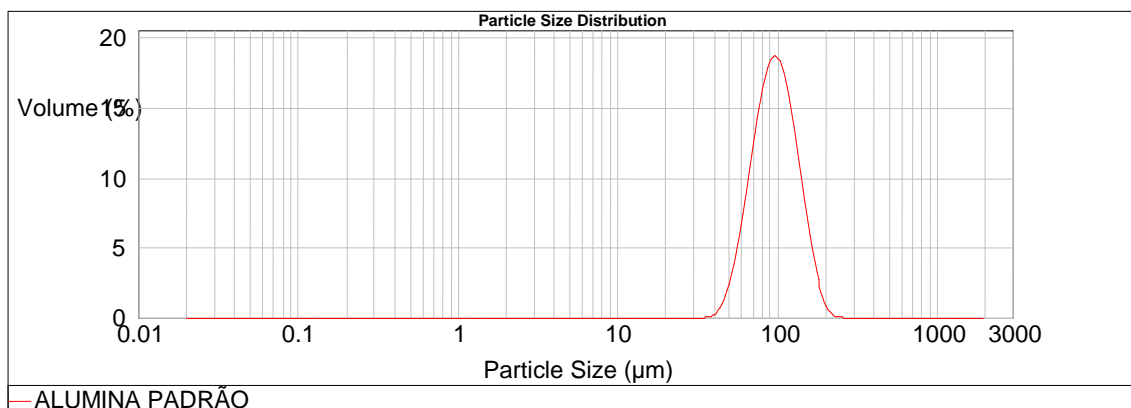


Figura 2. Curva de distribuição de tamanhos de partículas dos pós da Alumina padrão

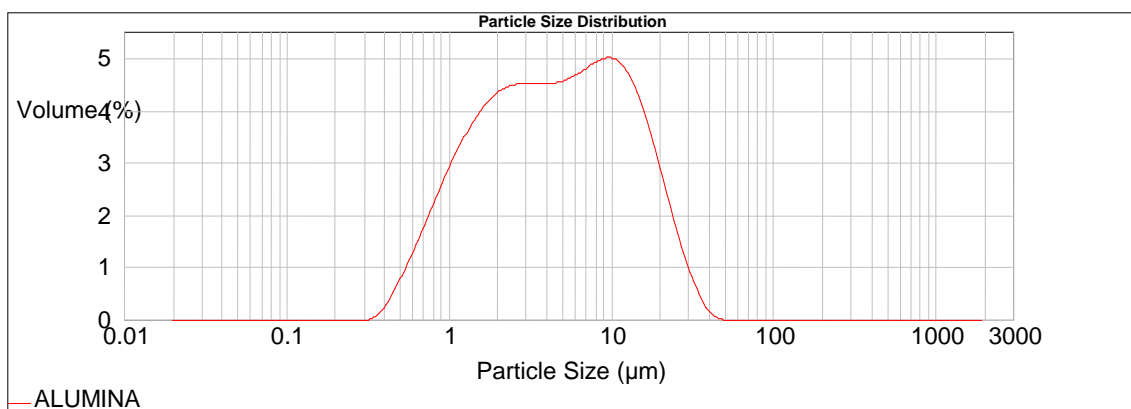


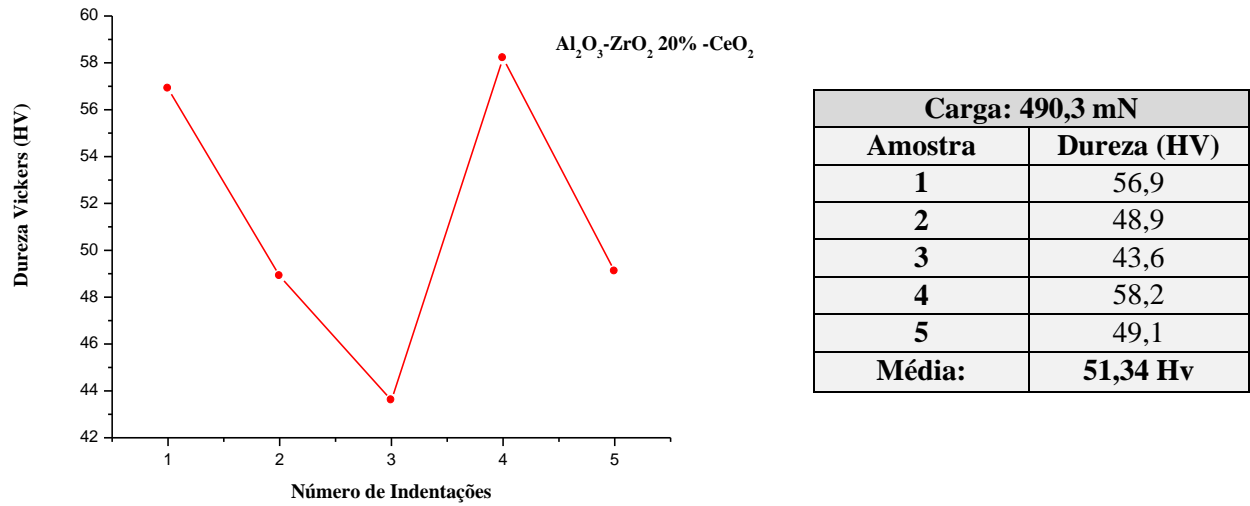
Figura 3. Curva de distribuição de tamanhos de partículas dos pós da Alumina padrão com 20% de mistura

De acordo com o exposto nas figuras (2) e (3) podemos observar que o método de moagem no moinho de bolas de alta energia foi bastante eficaz, tanto para a redução do tamanho da partícula quanto para mistura dos componentes cerâmicos (redução do pó de ~96 para menos de ~5).

### 3.2. Microdureza Vickers (HV)

As propriedades mecânicas do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  cerâmica com 1% em peso de aditivos de  $\text{CeO}_2$  foi estudado através das medidas de microdureza Vickers (MHV). Nesta análise, foram feitas cinco indentações em cada amostra postas em locais distintos da superfície polida para ter resultados mais seguros. Não foi possível obter a MHV dos compósitos com 5%, 10% e 15% de  $\text{ZrO}_2$  sendo impossível sua visualização no microdurômetro Vickers. No presente caso, parece que a presença de 1%wt de Aditivos  $\text{CeO}_2$  reforça a sinterabilidade por meio de processo de sinterização via fase líquida e sua contribuição tem sido mais eficaz quando há um maior teor de  $\text{ZrO}_2$ . O compósito com 20% de  $\text{ZrO}_2$  apresenta os seguintes resultados expostos na figura 4:

Figura 4. Indentações de dureza Vickers nas amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20%  $\text{ZrO}_2$



### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados observados através do MEV apontam que houve uma modificação microestrutural pelo incremento de diferentes teores de  $\text{ZrO}_2$ . Conforme o exposto na figura 5 verifica-se que há uma modificação considerável no tamanho de grão, bem como, na sua distribuição.

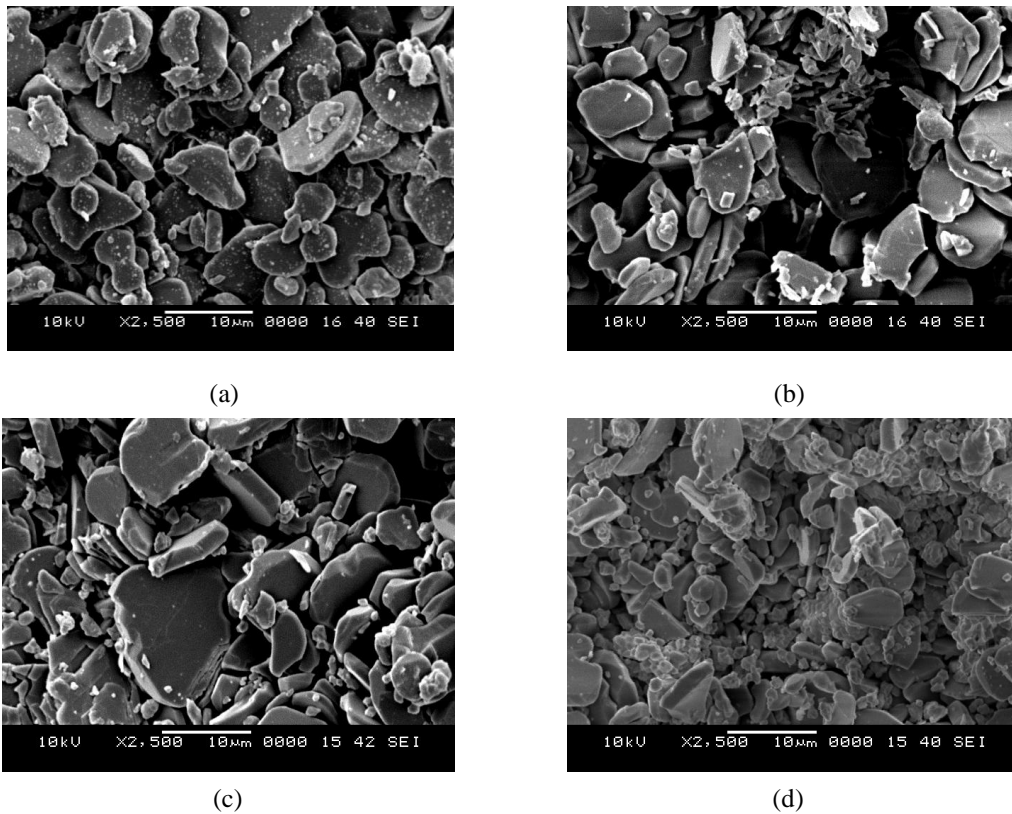


Figura 5: Resultados experimentais obtidos nos ensaios de MEV: (a) 5 wt%  $\text{ZrO}_2$ , (b) 10% em peso de  $\text{ZrO}_2$ , (c) 15% em peso de  $\text{ZrO}_2$  e (d) 20 wt%  $\text{ZrO}_2$ .

A partir das micrografias obtidas por MEV observa-se que a microestrutura dos compósitos foi gradualmente modificada com o aumento do teor de  $ZrO_2$ . Foi observado que com o incremento deste óxido houve uma modificação considerável em tamanhos e distribuição de grão. Nos compósitos com  $ZrO_2$  10wt% embora não tenha mudança considerável na distribuição de tamanho de grão, observa-se presença significativa de aglomerados, devido ao maior teor de  $ZrO_2$ . No compósito com 15wt% de  $ZrO_2$  pode-se observar uma redução dos limites de grão, mas em todos os outros três compósitos o efeito do aditivo  $CeO_2$  permanece praticamente intacto, ou seja, não apresentaram efeito observável no processo de sinterização. Diferentes formatos (cúbica, angular, lamelar e esférico) de partículas de dióxido de cério são fundamentalmente dependentes do método de síntese utilizado. Com o aumento do teor de zircônia e redução do tamanho de grão, parece que o  $CeO_2$  atua como um agente de refinamento do grão, através da sinterização em fase líquida, o que resulta em microestruturas altamente homogêneas com relação ao tamanho de grão e a distribuição.

### 3.4 Difração de Raio –X (DRX)

De acordo com a análise por difratometria de raios – X apresentados nas figuras abaixo se pode verificar os picos de alumina e zircônia mais intensos.

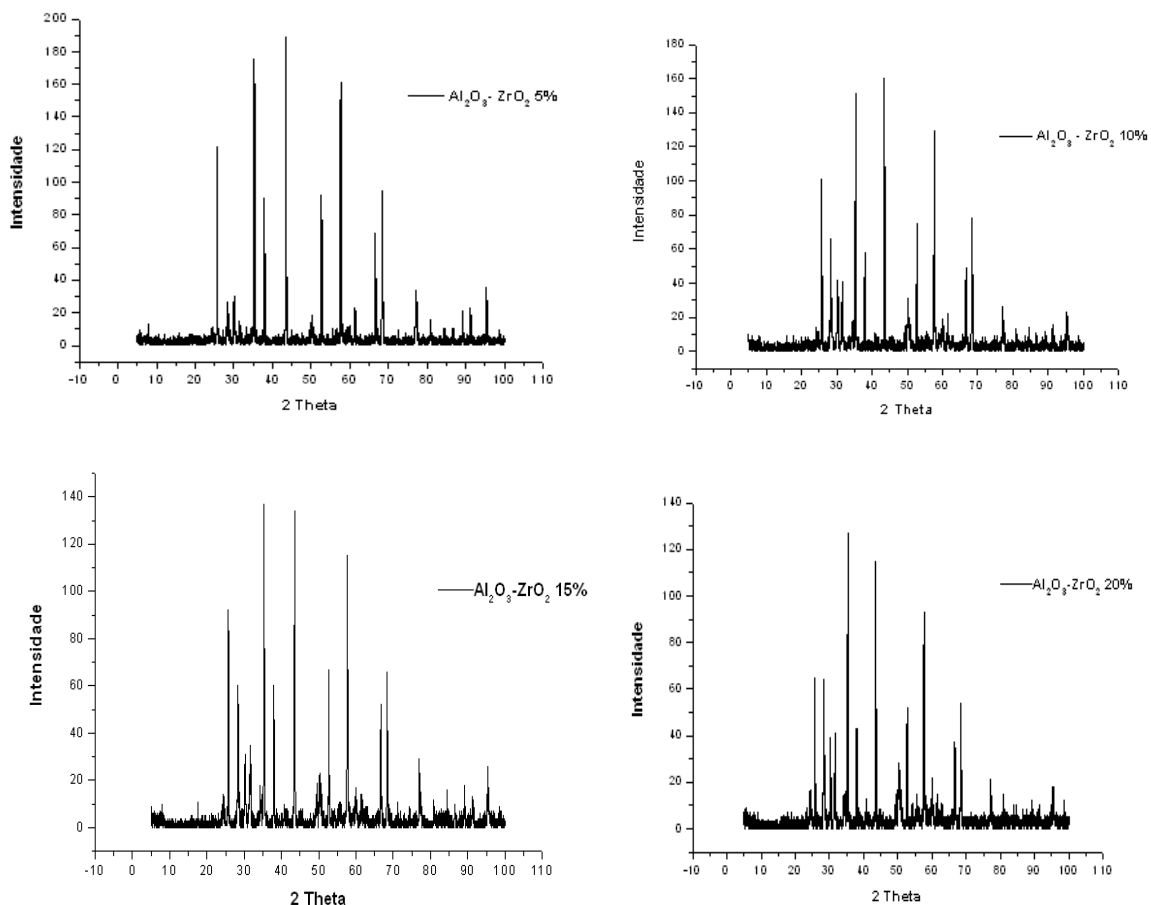


Figura 6: Difratogramas obtidos na análise de raios – X

Os difratogramas obtidos apontam os picos característicos em cada amostra e estes servem como identidade cristalográfica de cada material comprovando suas fases e estrutura cristalina.

#### 4. CONCLUSÃO

Os estudos realizados apresentam resultados preliminares do compósito cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  com 1% em peso de aditivos de  $\text{CeO}_2$  para utilização em revestimentos de tanques de armazenamento de petróleo cru. De acordo com os resultados apresentados, podemos concluir que com adições de óxido de zircônio na ordem de 20% obteve-se melhores resultados na sinterização, sendo possível a obtenção de sua dureza, diferente das outras porcentagens analisadas que provavelmente não concluíram o processo de sinterização, pois se apresentaram bastante quebradiças. Através do MEV verificou-se uma melhor uniformidade no tamanho de grão, onde o  $\text{CeO}_2$  atua como um agente de refino de grãos, através da sinterização de fase líquida, resultando numa microestrutura com tamanho de grãos altamente homogêneo e com pouca porosidade. O resultado obtido pela análise granulométrica a laser comprovou a eficiência no processo de moagem empregado, que pode ser verificado em razão da homogeneização e diminuição dos tamanhos de partículas. Os resultados apontam esse compósito como possivelmente adequado para utilização como revestimento cerâmico em tanques de armazenamento de petróleo cru, tendo em vista que ainda serão feitos ensaios de estabilidade química do cerâmico em presença de petróleo bruto de mar e de terra.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FACEPE pelo financiamento das pesquisas, ao LABEND, LTM e Lab. de microscopia do departamento da Física, todos da UFPE, pela colaboração nas análises realizadas.

#### 6. REFERÊNCIAS

- [1] A.G. Evans, Perspective on the development of high toughness ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (2) (1990) 187–192.
- [2] Becher, P.F., Microstructural design of toughened ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (2) (1991) 255–264.
- [3] C.-T. Fu, J.-M. Wu, A.-K. Li, Microstructure and mechanical properties of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  particulate reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix composites, *J. Mater. Sci.* 29 (12) (1994) 2671–2677.
- [4] Evans, A.G., Perspective on the development of high toughness ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (2) (1990) 187–192.
- [5] Fu, Y.W. Gu, H. Du, SiC whisker toughened  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ti W)C}$  ceramic matrix composites, *Scripta Mater.* 44 (1) (2001) 111–116.
- [6] MAHAN, Bruce M. e MYERS, Rollie J. Química: um curso universitário. 4a. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 582 p.
- [7] Muccillo, E. N. S., Porfírio, T. C., Tadokoro, S. K., Rey, J. F. Q., Rocha, R. A., Steil, M. C., Muccillo, R. Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. *Cerâmica* (51), 2005. 159-160.
- [8] P.F. Becher, Microstructural design of toughened ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (2) (1991) 255–264.
- [9] Orts, M. J. ; Campos, B. ; Picó, M.; Gozalbo, A. (1993) – Métodos de análisis granulométrico. Aplicación al control de la granulometría de materias primas (I). *Técnica Cerâmica*, nº 210, pp. 19-23, 1993.
- [10] Rawle A. (2002) – The importance of Particle Size Analysis in the Pharmaceutical Industry. Malvern. Spring Lane South, 2002. p.1-43.
- [11] Su, J.;Huang, C.; Wang, J. and Liu, H; Mechanical properties and microstructure of  $\text{ZrO}_2\text{-TiN-Al}_2\text{O}_3$  composite ceramics, *Mater. Sci. Engg. A* 416 (2006) 104-108
- [12] Xu, C.H, X. Ai, Applications of rare earth elements in nitride ceramic materials, *Mater. Rev.* 11 (5) (1997) 46–50.Y.

#### 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluídos no seu trabalho.

## SIZE AND MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF COMPOSITE CERAMIC $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ DEVELOPED FOR USE AS COATINGS AND PROTECTION OF TANKS FOR STORAGE AND TRANSPORT OF CRUDE PETROLEUM

Santos, Timóteo Weiss Gomes, [timoteo.gsantos@ufpe.br](mailto:timoteo.gsantos@ufpe.br)<sup>1</sup>

Rêgo, Sheila Alves Bezerra da Costa, [sheila.alves@ufpe.br](mailto:sheila.alves@ufpe.br)<sup>2</sup>

Ferreira, Ricardo Arthur Sanguinett, [ras@ufpe.br](mailto:ras@ufpe.br)<sup>3</sup>

Yadava, Yogendra Prasad, [yadava@ufpe.br](mailto:yadava@ufpe.br)<sup>4</sup>

Universidade Federal de Pernambuco, Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n 50741-530, Recife-PE, Brasil  
Centro de Tecnologia e Geociências – CTG, Departamento de Engenharia Mecânica – DEMEC

**Abstract** The research and the search for new technologies that promote the development of materials resistant to the direct use of oil are essential. Crude oil is a highly corrosive substance, therefore, causes rapid degradation of metal surfaces with which they have direct contact, such as storage tanks and transport the material. Thus, the ceramic materials are an alternative for such applications, considering that they have stable to chemical attack and harsh environments. However, such materials are inherently susceptible to fractures and breaks, that is, they tend to fail suddenly the little plastic deformation. This is particularly important when the material is used in structural applications. To reduce this fragility, increase strength and toughness of ceramics are usually reinforced by the addition of one or more ceramic additives. Mechanical properties of composite materials based on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  is much improved with the incorporation of reinforcements additives. Initial studies show that increased small percentage of rare earth oxides such as  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2$  in composite materials of the type ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) with variations from 5% to 20%  $\text{ZrO}_2$  and 1% ceria ( $\text{CeO}_2$ ) may increase the toughness these ceramics. In our work we seek to develop a ceramic composite high mechanical strength made up of alumina and zirconia-doped cerium oxide, produced by thermo-mechanical processing and sintering ( $1200^\circ$  to  $1400^\circ$  C). Characterizations structural, microstructural and XRD and SEM and mechanical tests such as Vickers hardness, particle size analysis (reduction of  $\sim 96\mu\text{m}$  powder to  $5\mu\text{m}$ ) were performed to evaluate the feasibility and use of this material and ceramic coating for storage tanks and transportation of crude oil. The results indicate that proportions of 20% zirconia make the material suitable for use as a coating and will be discussed in detail in this work and presented in CONEM 2010.

**Keywords:** alumina-zirconia, Vickers hardness, crude oil, storage tanks

The authors are solely responsible for the content of the printed material included in his work