

## **ESTUDO DE MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS CERÂMICOS ALUMINA-ZIRCÔNIA REFORÇADO COM ÍTRIA PARA REVESTIMENTO INERTE DE MATRIZES METÁLICAS USADAS NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA.**

J. O. Pontual, N. D. G. Silva, R. A. S. Ferreira, Y. P. Yadava

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco

50740-550, Recife-PE, Brasil

juliaopontual@hotmail.com, yadava@ufpe.br

**Resumo:** *O armazenamento e o transporte do petróleo cru é complicado, devido ao ambiente hostil proporcionado por este. Nessas condições, é imprescindível a busca por alternativas de solução, utilizando um revestimento inerte à corrosão provocada pelo petróleo cru. Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos Alumina-Zircônia com 5 – 20% de Zircônia e 1 – 2% de Ítria através de processo termomecânico. A caracterização estrutural e microestrutural do material sinterizado foi realizado pela Difração de Raio-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Propriedades mecânicas foram analisadas através de Ensaio de Dureza Vickers. Atualmente, as pastilhas estão submersas em petróleo cru, após 30-60 dias serão retiradas e submetidas a Ensaio de Estabilidade.*

*Palavras-chave: compósitos cerâmicos, alumina-zircônia, reforço com Ítria, revestimentos inertes, estabilidade em petróleo cru.*

### **INTRODUÇÃO**

O petróleo cru é um produto altamente corrosivo. Por isso, a degradação superficial de tanques para armazenamento e transporte de petróleo cru, feitos de materiais metálicos, é um problema sério na indústria petrolífera. Dessa forma, uma alternativa para solucionar esse problema é utilizar um tipo de revestimento inerte a essa corrosão. Materiais cerâmicos geralmente apresentam essa característica e podem ser uma opção de material para esse revestimento<sup>(1)</sup>. Na indústria de alta

tecnologia os materiais cerâmicos figuram como ferramentas de inúmeras aplicações, em especial para uso em alta temperatura e ambiente hostil.

Até presente, cerâmicas baseadas em alumina são mais usadas onde se tem demanda de alta resistência mecânica e alta tenacidade. A fragilidade intrínseca das cerâmicas é ainda um fator fatal para uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir fragilidade e aumentar resistência mecânica e tenacidade, normalmente as cerâmicas são reforçadas com incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos. Propriedades mecânicas e tenacidade de cerâmicas baseadas em alumina melhoram consideravelmente com incorporação de  $TiO_2$ ,  $TiN$ ,  $ZrO_2$  etc., como reforços aditivos<sup>(2)</sup>.

Neste trabalho, foram produzidos compósitos cerâmicos Alumina-Zircônia com 5 – 20% de Zircônia e 1 – 2% de Ítrea através de processo termomecânico. A mistura foi compactada em várias pastilhas em forma de disco de 15mm de diâmetro e 2-3mm de espessura e sinterizadas a temperatura de 1300 graus durante 24 horas. A caracterização estrutural e microestrutural do material sinterizado foi realizado pela Difração de Raio-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Propriedades mecânicas foram analisadas através de Ensaio de Dureza Vickers. Atualmente, as pastilhas estão submersas em petróleo cru, após 30-60 dias serão retiradas e submetidas a Ensaio de Estabilidade.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram utilizados os óxidos:  $Al_2O_3$ ,  $ZiO_2$ ,  $Y_2O_3$ , de alto grau de pureza para a preparação dos compósitos cerâmicos. A caracterização dos constituintes foi realizada pela Difração de raios-X, com um difratômetro Siemens D-5000 com radiação  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Os pós dos óxidos foram então pesados numa balança analítica e foram separados em 4 grupos de misturas cerâmicas (tabela 1).

Tabela 1 - Porcentagem de óxidos para composição das amostras cerâmicas.

Composição	Amostra (1)	Amostra (2)	Amostra (3)	Amostra (4)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	94%	89%	83%	78%
$\text{ZiO}_2$	5%	10%	15%	20%
$\text{Y}_2\text{O}_3$	1%	1%	2%	2%
<b>TOTAL EM %</b>	100 %	100 %	100 %	100 %

Foram então separadas porções de 5g do material que receberam a adição de 6 gotas de álcool polivinílico (4%) cada, para atuar como ligante aumentando a resistência da peça a verde. Esse composto foi colocado e macerado nos pós cerâmicos com o auxílio de um pistilo e um almofariz de ágata.

A compactação das porções de 5g se deu em uma prensa uniaxial (SCHIWIN SIWA, modelo ART6500089), utilizando-se uma carga de 12 toneladas durante um período de 5 minutos, resultando em uma pastilha circular de diâmetro 15mm. Para auxiliar o processo de desmolde foi utilizado etilenoglicol, pois este é de fácil evaporação e não influencia os resultados experimentais.

Por fim, as amostras passaram por um processo de sinterização em forno tipo mufla com patamares de queima de 1300°C e 1350°C durante 24h e deixados para resfriar lentamente ao forno. Depois, algumas amostras foram quebradas e seu pó submetido a ensaio de difração de raios-x.

As demais amostras foram lixadas em malhas #220, #320, #400, #600 e #1000 em lixadeira elétrica rotativa, polidas em pasta de diamante (1 $\mu$ m) até apresentarem aspecto espelhado e submetidas a ensaio de microdureza vickers, microscopia ótica e microscopia eletrônica de Varredura (para o último as amostras tiveram de ser metalizadas com carbono, pois não são condutoras).

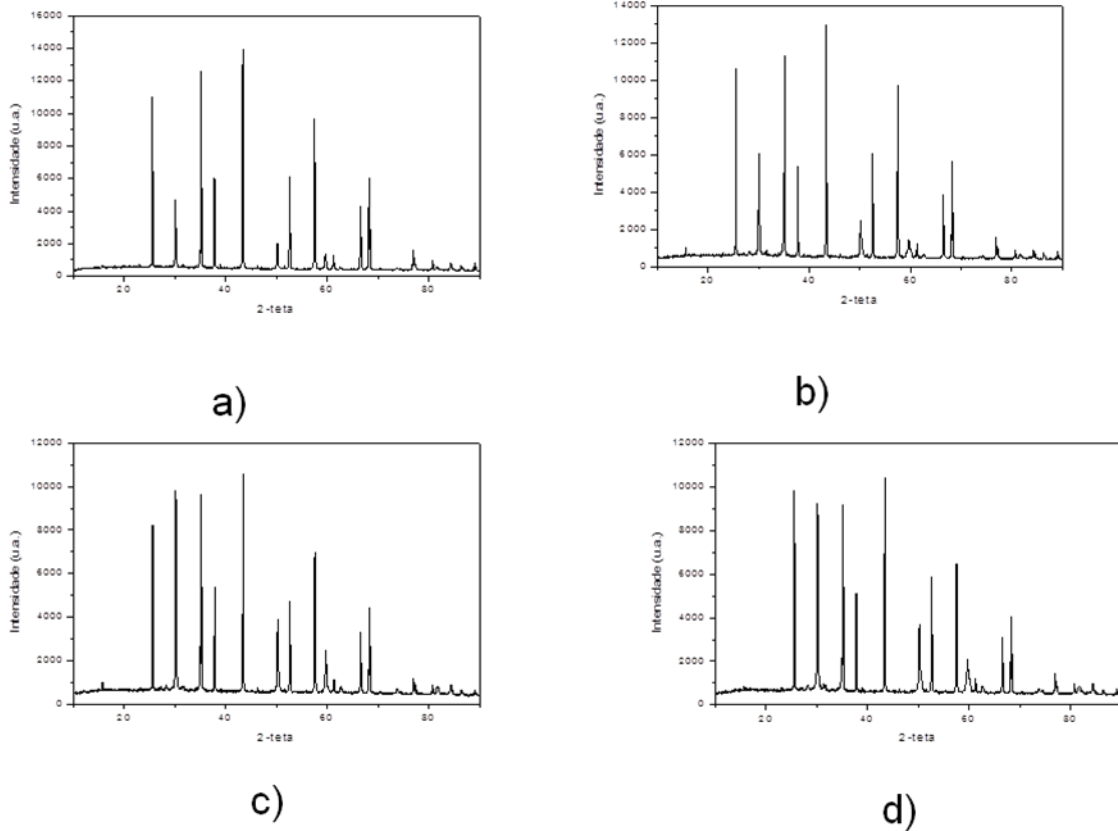
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização dos materiais:

- Análise de Tamanho de Partículas (ATP)

Através da análise granulométrica antes e após 24 horas de moagem, foi verificada uma redução de 95,25% do diâmetro médio das partículas.

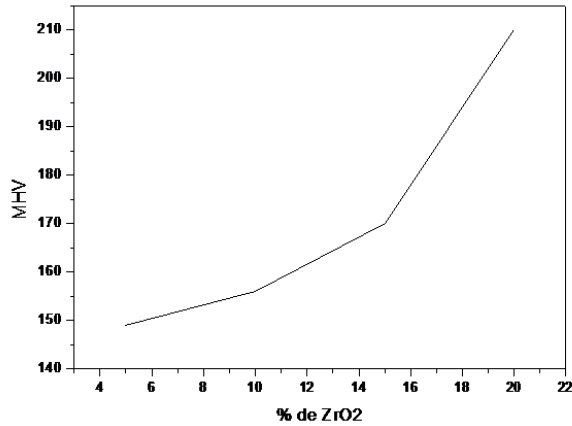
- Difração de DRX



**Fig. 2** Resultados de DRX das amostras sinterizadas a 1300°C por 24 horas. (a) Amostra 1 com 5% de ZrO<sub>2</sub> e 1% de Ítrea (b) Amostra 2 com 10% de ZrO<sub>2</sub> e 1% de Ítrea (c) Amostra 3 com 15% de ZrO<sub>2</sub> e 2% de Ítrea . (d) Amostra 4 com 20% de ZrO<sub>2</sub> e 2% de Ítrea.

No difratograma de Raio-X apresentado na figura 1, nota-se a formação de composto alumina-zircônia. Observa-se que não ocorre a formação de outra fase, ou seja, o composto preservou as fases características e individuais de cada um dos pós de partida, variando apenas as intensidades dos picos, pois estes estão relacionados com os teores de cada um dos óxidos envolvidos.

### - Microdureza Vickers

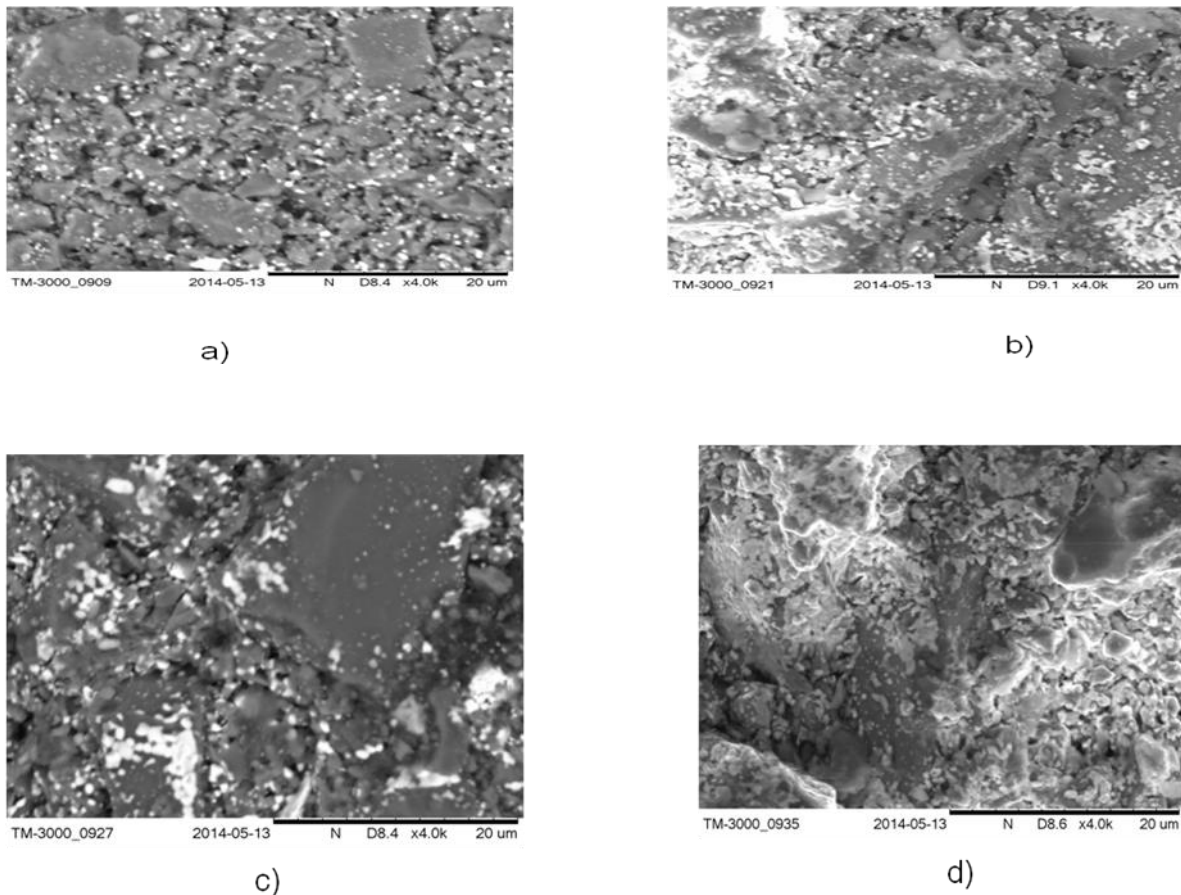


**Fig. 3** Variação de Dureza Vickers com porcentagem de Zircônia

Resultados de MEV e dureza Vickers mostram que compósito com 20% de zircônia e 2% de Ítrea apresentou melhor desempenho em termo de microestrutura e microdureza vickers.

### -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da microestrutura dos compósitos foi realizada através da MEV (e é possível observar que com o aumento do teor de  $ZrO_2$  ocorre uma melhor distribuição dos grãos e uma melhora na densificação do compósito. Como resultado temos compósitos com microestrutura homogênea em relação a distribuição e tamanho dos grãos.



**Fig. 4** Resultados obtidos do MEV com magnificação de 4000x. (a) Amostra 1 com 5% de ZrO<sub>2</sub> e 1% de Ítrea (b) Amostra 2 com 10% de ZrO<sub>2</sub> e 1% de Ítrea (c) Amostra 3 com 15% de ZrO<sub>2</sub> e 2% de Ítrea d) Amostra 4 com 20% de ZrO<sub>2</sub> e 2% de Ítrea.

## CONCLUSÕES

Observou-se através dos resultados da análise de difração de raios-x após a sinterização que nenhuma nova fase foi formada, além das características dos óxidos precursores, indicando a formação do compósito. Porém houve variação na concentração delas.

Os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura mostraram-se satisfatório no que diz respeito à boa distribuição e homogeneidade de tamanho de partículas dos compósitos sinterizados a 1300°C por 24 horas. A amostra com 20% de zircônia e 2% de Ítrea apresentou melhor desempenho em termo de microestrutura e microdureza vickers. Atualmente, estas pastilhas estão submersas em petróleo cru e após 30-60 dias serão retiradas e submetidas a Ensaio de Estabilidade.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro as pesquisas.

## **REFERÊNCIAS**

1. HOLLECK, H. **Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers**, Surf. Coat. Tech. 43-4, 1990, p. 245-258.
2. FU, C.T.; WU, J. M.; LI, A. K. **Microstructure and mechanical, properties of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> particulate reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix composites**, J. Mater. Sci. 29 (12), 1994, p. 2671–2677.

### **DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC COMPOSITES BASED ON ALUMINA-TITANIA REINFORCED WITH RARE EARTH OXIDE (HOLMIUM OXIDE) FOR THE PRODUCTION OF INERT COATINGS IN METAL TANKS OF PETROLEUM INDUSTRY.**

#### **ABSTRACT**

The storage and transportation of crude oil is complicated due to the hostile environment provided by this. Under these conditions, it is imperative to search for alternative solutions, using an inert coating to protect from corrosion caused by crude oil. In this work, alumina-zirconia ceramic composites with 5-20%w zirconia and 1 - 2%w **yttria** were produced through thermomechanical process. The structural and microstructural characterization of the sintered material was carried out by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Mechanical properties were analyzed by Vickers hardness tests. Currently, the pads are submerged in crude oil and after 30-60 days will be removed and sent for stability test.

Key-words: ceramics composites, Alumina-Titânia, reinforcement of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, inert coatings, stability in crude petroleum.