

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ENSAIO MECÂNICO DO COMPÓSITO CERÂMICO ALUMINA – ZIRCONIO – CÉRIO DESENVOLVIDO PARA REVESTIMENTOS E PROTEÇÃO DOS TANQUES DE PETRÓLEO CRU

Santos, T. W. G.; Rêgo, S. A. B. C.; Ferreira, R. A. S.; Yadava, Y. P.
Departamento de Engenharia Mecânica
Av. Acadêmico Hélio Ramos s/n – CEP 50741-530, Recife – PE
Universidade Federal de Pernambuco
Timoteo.gsantos@ufpe.br

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos baseados em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ com aditivos de CeO_2 a partir de processos termomecânicos. O processo de armazenamento e transporte do petróleo cru realizado através de materiais metálicos é altamente corrosivo à degradação na superfície e um problema sério na indústria petrolífera. Dessa forma, uma alternativa para solucionar esse problema é utilizar um tipo de revestimentos inerte a essa corrosão. O objetivo deste trabalho é estudar materiais intrinsecamente suscetíveis a fraturas devido a sua pouca deformação plástica e destina-se ao desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos alumina-zircônio-cério compatíveis ao problema em questão. As cerâmicas foram sinterizadas (1200°C à 1400°C) durante 24 horas, caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e análise de EDS e ensaios mecânicos de dureza Vickers para avaliação de sua viabilidade. Também, foram realizados estudos de estabilidade desses compósitos em ambiente de petróleo cru. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos neste trabalho.

Palavras-chaves: processo termomecânico, alumina-zircônia, petróleo cru e dureza Vickers.

INTRODUÇÃO

Devido ao crescente desenvolvimento na indústria petrolífera, movido pelo descobrimento de novas reservas, crescimento da indústria e interesses pela auto-suficiência nacional em fontes primárias de energia, o despertar por pesquisas e desenvolvimento em novos materiais aplicáveis em minimizar os custos e problemas na sua produção, bem como maximizar os lucros garantindo a qualidade do produto final é um interesse iminente nas organizações. Sendo a oxidação e a reação às intempéries da natureza em materiais metálicos e nos tanques de armazenamento do petróleo cru um problema sério, os materiais cerâmicos são apresentados com características interessantes, pois são inertes a esse ataque químico.

Apesar de serem frágeis e dúcteis possuem propriedades muito desejáveis para aplicações estruturais como a dureza, alto ponto de fusão e resistência a abrasão. No presente trabalho, temos produzido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por meio de processamento termomecânico e estudado suas características microestruturais utilizando microscopia eletrônica de varredura e análise de EDS. Cerâmicas ZrO_2 foram adicionados em Al_2O_3 em taxas de 5% a 20% em peso e 1WT CeO_2 foi adicionado em todas as composições. A mistura desse pó foi homogeneizada em moinho de bola de alta energia e posteriormente sinterizada por reação em estado sólido na temperatura de 1250°C durante 24hrs. A eficiência da moagem foi analisada através de granulometria a laser (ATP). Suas propriedades foram estudadas por DRX, microdureza Vickers e microscopia eletrônica de varredura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os compósitos foram preparados por processo termo-mecânico e sinterização por reação em estado sólido, conforme fluxograma da figura 1.

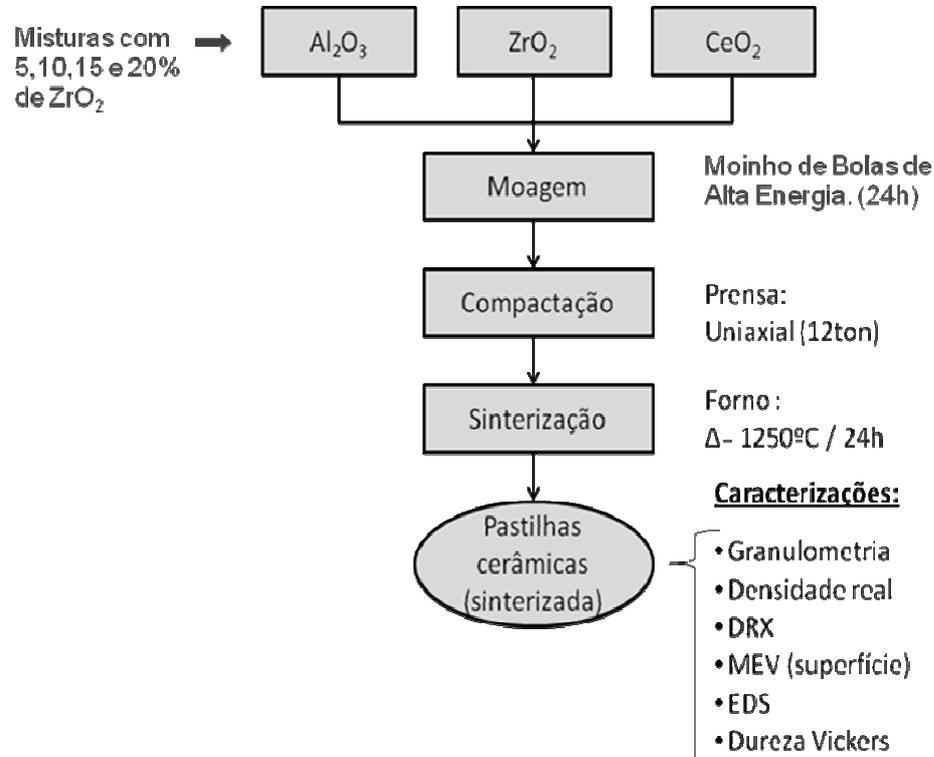


Figura 1 – Fluxograma do procedimento experimental

Para a produção das pastilhas do compósito cerâmico, foi utilizado pó de Al_2O_3 produzido pela indústria cerâmica Elizabeth com alta porcentagem de pureza. 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

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).

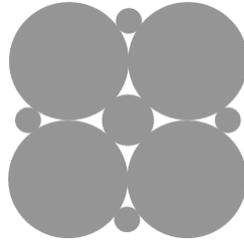


Figura 1. Empacotamento de bolas com diferentes tamanhos

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

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

Q = quantidade da carga de bolas (Kg); Vu = volume útil do moinho (m³); ρ = densidade para o meio de moagem (Kg/m³); 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 λ = 0,63μm 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/cm² durante um período de 10 minutos, obtendo assim 1 pastilha nas proporções citadas anteriormente.

Estas pastilhas foram sinterizadas em um forno tipo mufla a uma temperatura de 1250°C durante 24h. 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 #200 e #1500, sucessivamente, e polidas com pasta de diamante de granulometria de 1 µm e feltro apropriado até que ficassem com aspecto de “brilho espelhado”, estando assim, prontas para microdureza Vickers (Hv). O teste de dureza vickers avalia a dureza mecânica, e conseqüente resistência, da cerâmica sinterizada Al₂O₃-ZrO₂-CeO₂. Este ensaio foi realizado no microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-2 no Departamento de Engenharia Mecânica/CTG/UFPE e se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulos entre faces de 136° e para isso usa-se um micro indentador Vickers, Fig. (2).

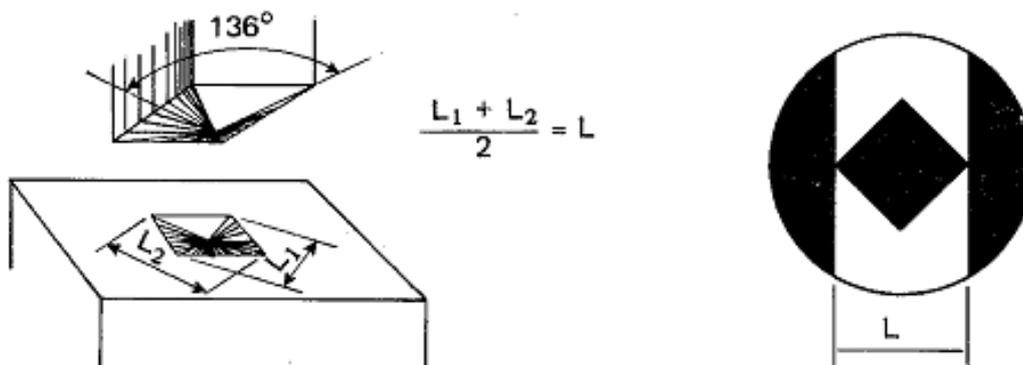


Figura 2. Penetrador e impressão Vickers

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 Eq.(B).

$$\frac{\text{carga}}{\text{área da superfície piramidal}} = 2Q \frac{\text{Sen } 136}{L^2} = 1,8544 \frac{Q}{L^2} \text{ Kgf/mm}^2 \text{ (B)}$$

Onde: Hv=microureza Vickers; Q=carga aplicada; L=média das diagonais da indentação (número de indentações x 0,164). A microdureza foi feita com uma carga de 245,2mN e 490,3mN, por um tempo de 30 segundos e utilizando um aumento de 40x.

As cerâmicas sinterizadas foram estudadas por difração de raios-X para determinação da estrutura cristalina e parâmetro de rede. Essa análise foi feita numa varredura de 15º – 100º com tempo de exposição de 1,0 seg em equipamento Siemens D-5000 com alvo de cobre (radiação Cu – K α , com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Por fim, foi feita a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta é uma das técnicas mais versáteis de investigação da microestrutura de materiais metálicos e cerâmicos, permitindo resolução de 100 Å ou 10 nm, podendo chegar a 3nm ou 30 Å. A MEV oferece possibilidades de formação de imagens de fácil interpretação e figuras claras das superfícies.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise granulométrica

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de granulometria a laser, verifica-se que o método de moagem foi bastante eficaz, reduzindo o tamanho das partículas, conforme pode ser observado através de comparação entre os gráficos (3) e (4) da alumina padrão (antes da moagem) e o da alumina com a mistura (após a moagem) 24hrs.

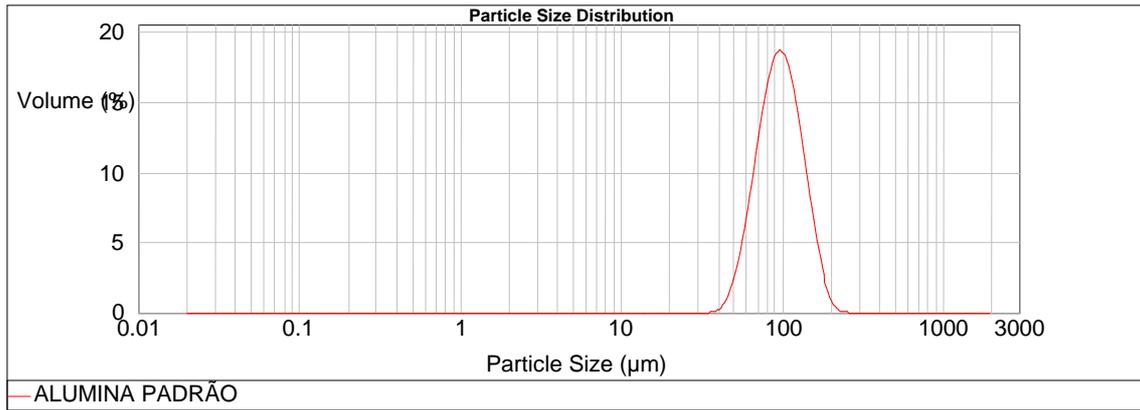


Figura 3. Distribuição granulométrica para alumina padrão antes da moagem

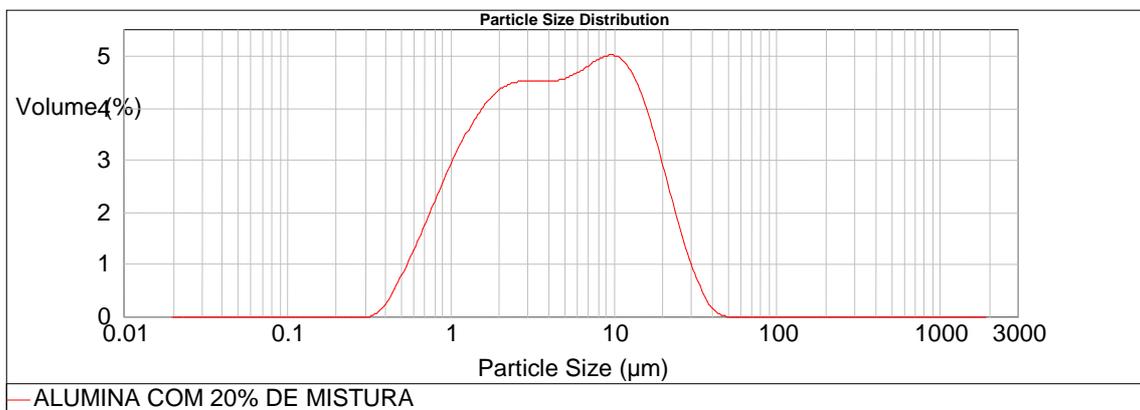


Figura 4. Distribuição granulométrica para alumina após a moagem

Microdureza Vickers

Os compósitos de 5 a 15% resultaram em cerâmicas porosas e frágeis, cujas superfícies não permitiram a identificação e conseqüentemente medição das marcas do penetrador Vickers. Sendo impossível a quantificação da dureza nestas porcentagens e análises comparativas.

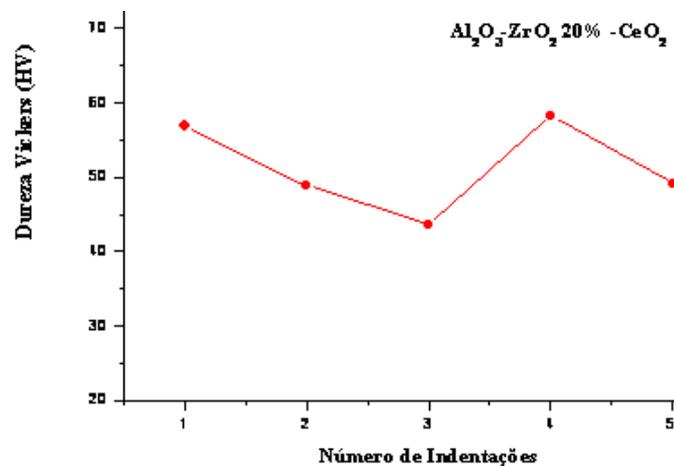


Figura 5. Resultados experimentais de microdureza Vickers ZrO_2 - 20%

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com as micrografia de MEV obtidas e demonstradas na fig. 6 é possível observar que proporcionalmente ao aumento da percentagem de ZrO_2 ocorre uma modificação considerável no tamanho e na distribuição de tamanho de grão. Nos compósitos com 10wt% ZrO_2 embora não haja nenhuma mudança considerável na distribuição de tamanho de grão, há contudo, presença significativa de aglomerados, devido ao maior teor de ZrO_2 . Em compósitos com 15wt% de ZrO_2 , podemos observar um maior crescimento de grão, mas em todos estes três compostos, o efeito do aditivo CeO_2 é praticamente intacto, ou seja, não apresentou efeito observável no processo de sinterização. Os diferentes formatos (cúbico, angular, lamelar e esferoidal) de partículas aglomerados de dióxido de cério são fundamentalmente dependentes do método de síntese utilizado (Muccillo, 2005). No caso do composto com 20wt% ZrO_2 , podemos observar uma situação diferente, parece que CeO_2 neste caso, atua como um agente de refinação do grão, através do processo de sinterização fase líquida, o que resulta em microestruturas altamente homogêneas em distribuição e tamanho de grão.

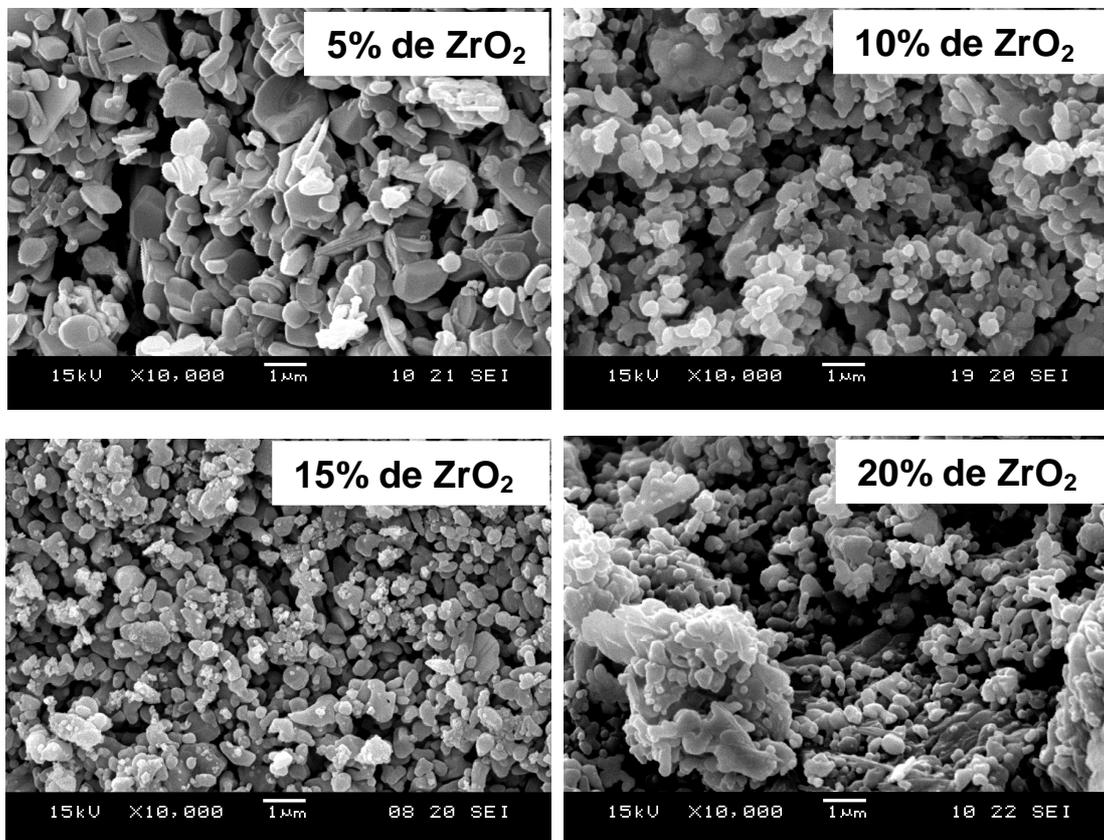


Figura 6. Microscopia Eletrônica de varredura do composto $Al_2O_3-ZrO_2$

Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (EDS)

O espectro de EDS indica presença de Alumínio, Zircônio, carbono e oxigênio. A presença de carbono se explica pela adição de carbono no processo de metalização durante o preparo da amostra, o oxigênio proveniente dos óxidos presentes e a presença de cério não é observada devido a sua adição desprezível na resolução do EDS. A eletroscopia dispersiva de raio-X (EDS) foi realizada no interior dos grãos do compósito de 5, 10, 15 e 20 % de ZrO_2 . Não foram observadas grandes diferenças entre os espectros no interior do grão nas diferentes porcentagens conforme fig.7.

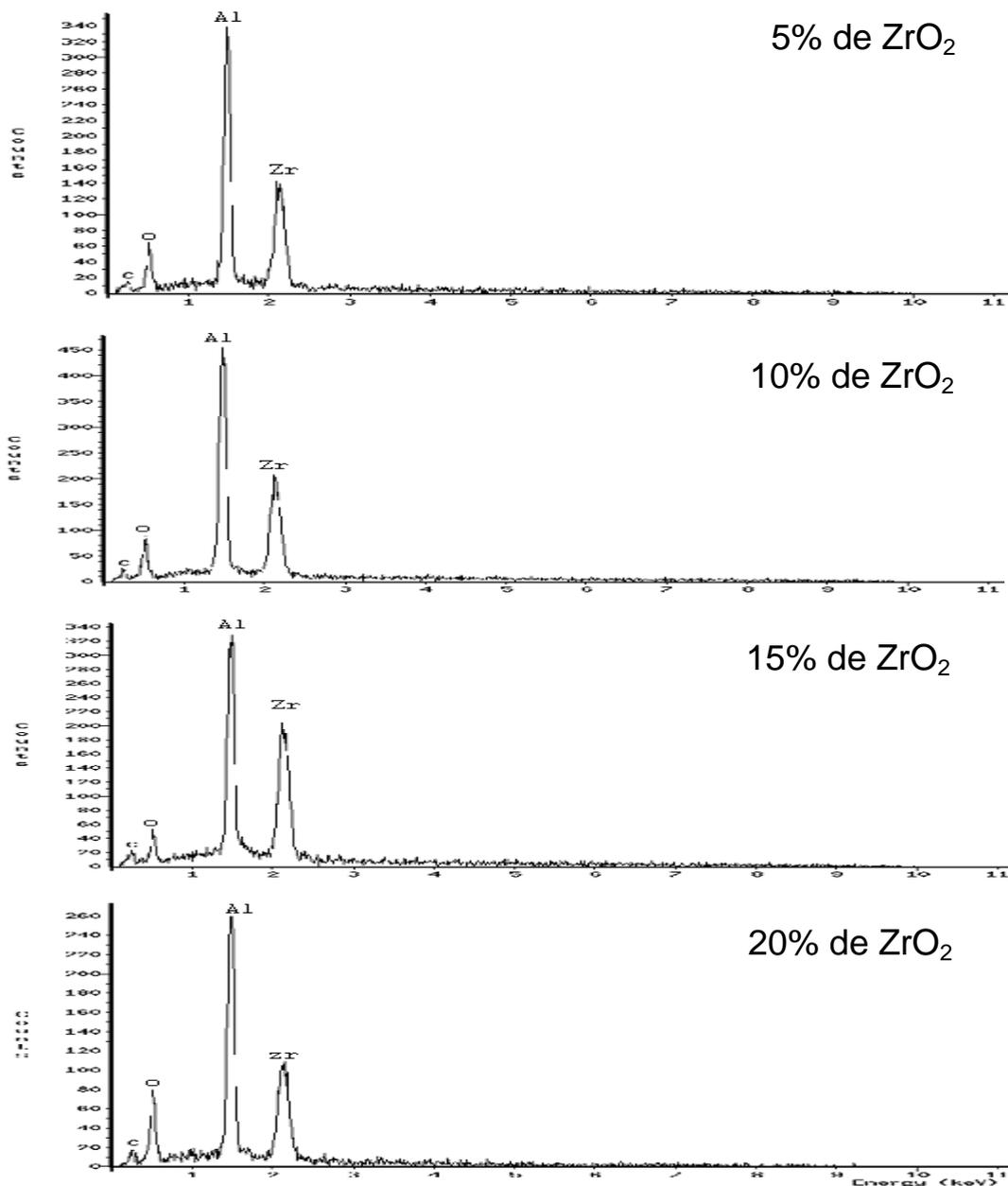
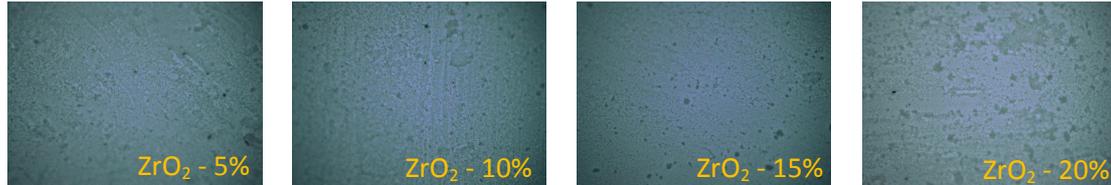


Figura 7. Espectro de EDS do compósito Al_2O_3 – (5 a 20% de ZrO_2)

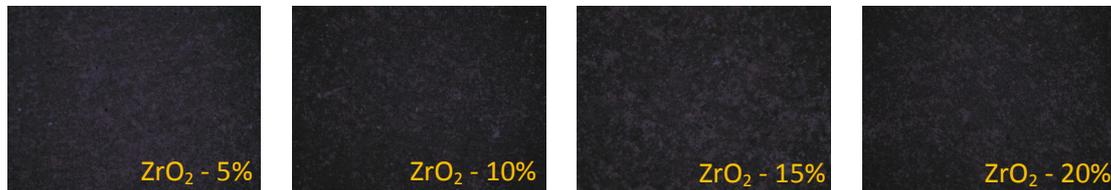
Microscopia Óptica

Segundo as imagens obtidas pela microscopia óptica (ampliação de 100 vezes) e expostas nas figuras 8, 9 e 10 abaixo, observamos que não houve alteração significativa na superfície dos compósitos em contato com petróleo de mar e terra, mostrando assim, boa estabilidade química.

Antes do ataque com Petróleo



Após 30 dias de ataque (petróleo mar)



Após 30 dias de ataque (petróleo terra)

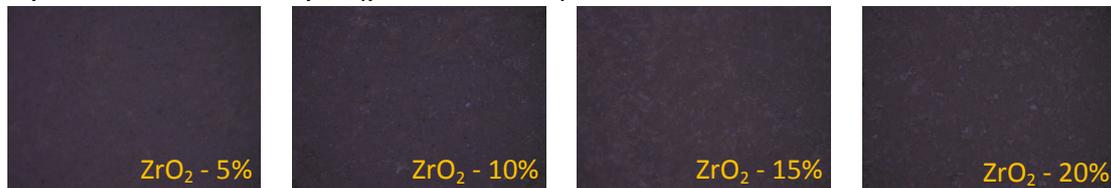


Figura 8. Microscopia Óptica do composto Al₂O₃-ZrO₂

CONCLUSÕES

Os compósitos cerâmicos Al₂O₃ - 20% ZrO₂ e 1% em peso de aditivo CeO₂, sinterizado a 1250°C apresentou melhores resultados em termos de microestrutura e dureza mecânica com microestruturas altamente homogêneas em distribuição e tamanho de grão. Apresentaram menos poros em relação às outras porcentagens analisadas e não reagiu ao ataque químico do petróleo de mar e terra durante o período estabelecido. Portanto, observamos que a amostra com 20% de zircônia apresenta melhores características relevantes ao problema em estudo e bons resultados para continuação das análises e pesquisas direcionadas.

REFERÊNCIAS

- Becher, P.F., Microstructural design of toughened ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 74 (2) (1991) 255–264.
- Evans, A.G., Perspective on the development of high toughness ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 73 (2)(1990) 187–192.
- Fu, Y.W. Gu, H. Du, SiC whisker toughened Al₂O₃–(Ti W)C ceramic matrix composites, Scripta Mater. 44 (1) (2001) 111–116.
- MAHAN, Bruce M. e MYERS, Rollie J. Química: um curso universitário. 4a. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. 582 p.
- 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.
- 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.
- Rawle A. (2002) – The importance of Particle Size Analysis in the Pharmaceutical Industry. Malvern. Spring Lane South, 2002. p.1-43.
- Souza, S.A. Ensaios mecânicos de materiais metálicos fundamentos teóricos e práticos. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, p.103-104, 1993.
- Su, J.;Huang, C.; Wang, J. and Liu, H; Mechanical properties and microstructure of ZrO₂-TiN-Al₂O₃ composite ceramics, Mater. Sci. Engg. A 416 (2006) 104-108
- Xu, C.H, X. Ai, Applications of rare earth elements in nitride ceramic materials, Mater. Rev. 11 (5) (1997) 46–50.Y.

ABSTRACT

This work was produced ceramic composites based on Al₂O₃-ZrO₂ with CeO₂ additives from thermomechanical processes. The process of storage and transportation of crude oil carried by metallic material is highly corrosive degradation on the surface and a serious problem in the oil industry. Thus, an alternative to solve this problem is to use a type of coating inert to this corrosion. The aim of this study is inherently susceptible to fracture materials due to their low plastic deformation and is intended for development and characterization of alumina-zirconia ceramic composite cerium-compatible to the problem in question. The ceramics were sintered (1200 °C to 1400 ° C) for

24 hours, characterized by SEM and EDX analysis and mechanical tests of Vickers hardness to evaluate its feasibility. Also, studies of stability of these composites in an environment of crude oil. The results will be presented and discussed in this work

KEY-WORDS: thermomechanical process, alumina-zirconia, crude petroleum and Vickers hardness.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FACEPE pelo apoio nas pesquisas.