

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DE COMPÓSITOS CERÂMICOS AL₂O₃ – ZrO₂ REFORÇADOS COM ÓXIDOS DE TERRAS RARAS DESENVOLVIDO PARA SISTEMA DE ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE PETRÓLEO CRU.

J.C.SILVA ¹, Y.P.YADAVA ¹, SANGUINETTI FERREIRA, R. A ¹.

1. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia,
Departamento de Engenharia Mecânica.

Rua Clemente Ramos Barbosa, nº 298, Prazeres Cep: 54310200, Jaboatão
dos Guararapes-PE. E-mail: juliana.carvalhosilva@ufpe.br

RESUMO

O avanço do setor petrolífero gerou a necessidade do uso de materiais resistentes a ambientes agressivos ao Petróleo. A cerâmica embora tenha alto ponto de fusão e elevada dureza são em contrapartida frágeis e menos tenazes o que pode causar danos a estrutura. As cerâmicas à base de Al₂O₃, reforçada com óxido de terras raras podem melhorar a tenacidade, fazendo o material cerâmico mais resistente. O presente trabalho objetiva a produção de compósitos Al₂O₃ – ZrO₂ estabilizada com Y₂O₃ por prensagem uniaxial, seguindo de sinterização (1200 – 1350 °C). Caracterizações estruturais e microestruturais como DRX e MEV e ensaios mecânicos como dureza Vickers, Absorção % e retração linear % foram realizados para avaliar a viabilidade do uso do material como revestimento cerâmico para tanques de armazenamento e transporte de petróleo. Os resultados obtidos indicam que proporções de 5%, 10% e 30% de ZrO₂ tornam o material adequado para revestimento.

Palavras Chaves: alumina – zircônia, óxido de Ítrio, congresso, tenacidade por estabilização do óxido de zircônio.

ABSTRACT

The advancement of the oil sector has generated the need for the use of materials resistant to aggressive environments to oil . The ceramic although high melting point and high hardness are in turn brittle and less tough which can damage the structure . The Al_2O_3 based ceramics reinforced with rare earth oxide can improve toughness , making it more resistant ceramic material. This aims at producing composite Al_2O_3 work - Y_2O_3 stabilized ZrO_2 by uniaxial pressing , following sintering (1200-1350 $^{\circ}\text{C}$) . Structural and microstructural characterizations as XRD and SEM and mechanical tests as Vickers hardness , absorption and % % linear shrinkage were conducted to evaluate the feasibility of using the material as ceramic coating for storage and transportation of oil tanks . The results indicate that the proportions of 5 % , 10% and 30% ZrO_2 make the material suitable for coating.

Key Words : alumina - zirconia , Yttrium oxide , Congress, tenacity for stabilization of zirconium oxide

1. INTRODUÇÃO

A degradação superficial de tanques usados no armazenamento e transporte de petróleo Cru é um dos problemas enfrentados pela Indústria Petrolífera, devido ao alto poder corrosivo do petróleo. Desta forma, uma alternativa para solucionar o problema é utilizar um tipo de revestimento inerte a corrosão. Até o presente momento, cerâmicas baseadas em alumina tem sido usadas onde há demanda de alta resistência mecânica e alta tenacidade.

A fragilidade das cerâmicas é ainda um fator limite para uso destes materiais em estruturas mecânicas e aplicações industriais. Para reduzir a fragilidade e aumentar a resistência mecânica e tenacidade, as cerâmicas são reforçadas com a incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos (1,2-7).

Quando um material cerâmico é usado como revestimento para tanques de armazenamento e transporte, a alta tenacidade é um fator importante, já que 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 a adição de pequenas percentagens de óxidos de terra rara em cerâmicas alumina reforçadas com zircônia ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$) podem aumentar consideravelmente a tenacidade destas cerâmicas.

Os metais deformam sob tensão, devido a natureza de sua ligação atômica metálica que apresenta elétrons não localizados, e isto favorece os átomos mudarem a vizinhança, sem romper totalmente a estrutura da ligação. O mesmo não ocorre nas cerâmicas, devido ao mecanismo combinado de ligações iônicas e covalentes, as partículas não podem deslizar facilmente. A cerâmica quebra quando muita força é aplicada e o trabalho gasto na quebra das ligações cria novas superfícies de quebra.

A fratura frágil ocorre pela formação e rápida propagação de trincas. Em sólidos cristalinos, as trincas crescem através dos grãos (transgranulares) e ao longo de planos de clivagem no cristal. Para fabricação de produtos cerâmicos é necessário partir de cerâmicas de alta qualidade com morfologia de partícula uniforme e homogênea. A microestrutura também é fortemente dependente do comportamento de sinterização destas cerâmicas.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um compósito cerâmico alumina-zircônia incorporada com óxido de terra rara Y_2O_3 que apresentem

características de alta resistência mecânica, alta tenacidade e resistência ao ambiente hostil de petróleo cru. Foram realizadas análises microestruturais como DRX e MEV das amostras, bem como ensaios mecânicos como dureza Vickers, Absorção (A.A%) e retração linear % para avaliar a viabilidade do uso do material como revestimento cerâmico para tanques de armazenamento e transporte de petróleo.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção dos pós cerâmicos

Na pesquisa Foram utilizou-se óxidos de alumina, Ítria e Zircônia de alto nível de pureza (pureza analítica, PA), os pós foram pesados em balança analítica para formar misturas cerâmicas obedecendo as proporções apresentadas na tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Composição dos pós cerâmicos de AlZrY

Composição	Mistura 5% ZrO ₂	Mistura 10% ZrO ₂	Mistura 30% ZrO ₂
Al ₂ O ₃	94	89	67
ZrO ₂	5	10	30
Y ₂ O ₃	1	1	3
Total em %	100	100	100

Após a pesagem dos pós cerâmicos e composição das misturas, os pós foram homogeneizados e triturados em moinho de bolas por 24h, em seguida os pós receberam aproximadamente 10% do ligante PVA (álcool polivinílico, solução 4%) com objetivo de conferir resistência em verde das pastilhas e minimizar defeitos no produto durante a etapa de sinterização. Os pós foram então desagregados em almofariz e beneficiados em peneira #100 mesh para uniformizar o tamanho dos grãos.

Após este tratamento, as misturas foram compactadas uniaxialmente em um molde metálico fabricado em aço resistente à abrasão tipo A2 AISI (HRC

58) para formar discos circulares com 30 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, usando carga de prensagem de 12 ton/cm² em uma prensa hidráulica (SCHIWING SIWA, modelo ART6500089) por um tempo de 5 minutos para estabilização das cargas.

Após a compactação, as pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização na faixa de temperatura de 1250⁰C, 1300⁰C e 1350⁰C durante 12 horas. A sinterização foi realizada com o uso de um forno tipo mufla de alta temperatura modelo Jung 0614, seguido de resfriamento gradual (5⁰C/min) do forno até a temperatura ambiente. Um fluxograma esquemático da experiência é apresentado na figura 2.1 abaixo.

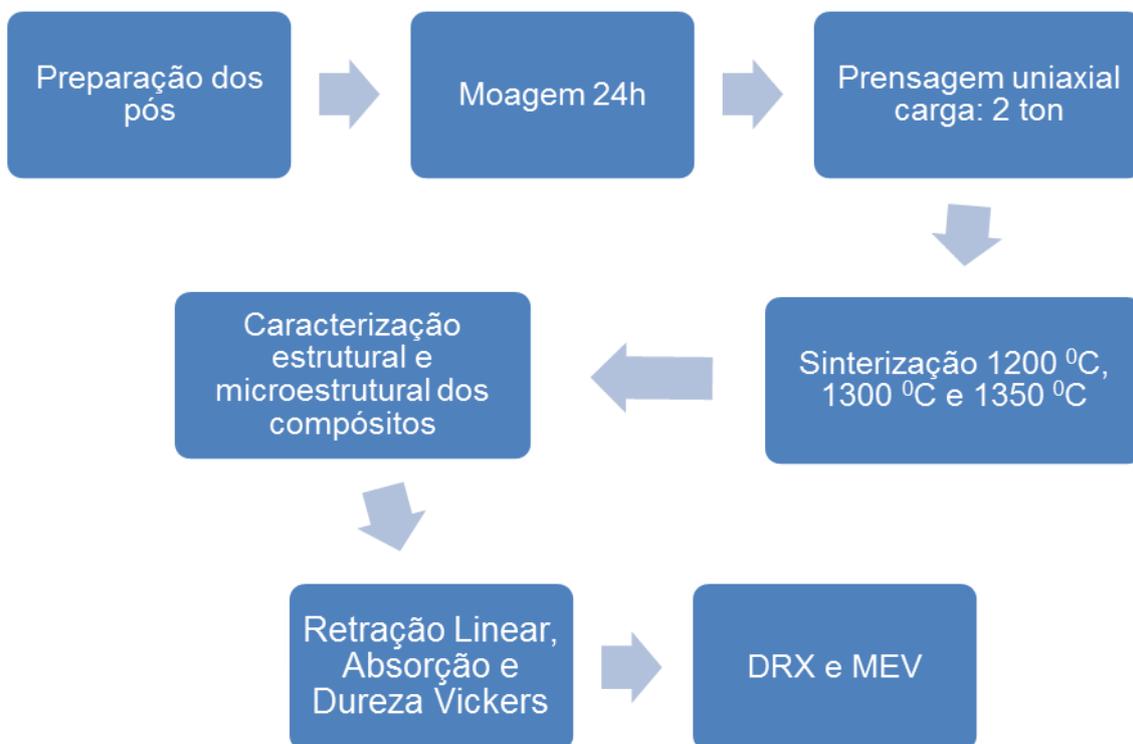


Figura 2.1 Fluxograma esquemático com as etapas das análises dos compósitos cerâmicos.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização estrutural do compósito

A caracterização estrutural e mecânica é imprescindível para avaliação da compatibilidade dos compósitos cerâmicos, bem como explicar a correlação entre a estrutura dos materiais e suas propriedades. Os resultados encontrados nos ensaios mecânicos de absorção%, retração linear % e dureza Vickres dos compósitos cerâmicos, estão apresentados nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 respectivamente, onde serão feitas observações posteriormente.

Tabela 3.1 Resultados do ensaio de absorção (A.A)%.

Amostras	1250 °C	1300 °C	1350 °C
1 ZrO ₂ 5%/ Y ₂ O ₃ 1%	21,90	21,57	18,99
2 ZrO ₂ 10%/ Y ₂ O ₃ 1%	22,26	21,21	18,95
3 ZrO ₂ 30% / Y ₂ O ₃ 3%	29,44	18,76	16,93

Onde podemos observar que ao aumentarmos o percentual de zircônia para 30% , de óxido de ítrio para 3% na amostra de número 3 bem como a temperatura de sinterização para 1300 °C, obtivemos uma menor densidade indicando que o corpo cerâmico se encontra mais densificado nesta condição, isto é, apresentou porosidade menor em relação as demais composições.

As amostras foram analisadas em termos de retração linear apenas na temperatura de sinterização maior 1350 °C, por acreditarmos que esta temperatura apresentaria resultados mais significativos em termos de retração linear. Para o ensaio as amostras foram mensuradas com um paquímetro antes e após a sinterização e os resultados estão representados na tabela 3.2 a seguir.

Tabela 3.2 - Resultados do ensaio de retração linear %.

Amostra	Retração Linear % 1350 °C
1 ZrO ₂ 5%/ Y ₂ O ₃ 1%	40,02
2 ZrO ₂ 10%/ Y ₂ O ₃ 1%	48,79
3 ZrO ₂ 30% / Y ₂ O ₃ 3%	49,88

As amostras cerâmicas apresentaram retração em torno de 50%, o que contribui para uma baixa densificação dos compósitos. Segundo alguns autores a densidade em composições de zircônia aumenta de forma rápida quando a temperatura de sinterização varia entre 1300 a 1400 °C, obtendo um corpo extremamente denso na temperatura de 1425°C (8). No caso dos experimentos em questão obtivemos densificação maior com o aumento da temperatura porém o tempo de sinterização 12h, foi insuficiente.

Os testes de microdureza Vickers apresentados na tabela 3.3 abaixo, apesar de não contemplar valores significativos, podemos observar um aumento na dureza nas amostras, principalmente da amostra 3 com sinterização a 1350 °C. Isto indica que o tempo de sinterização das amostras 12 horas, foi insuficiente para contemplar resultados melhores.

Tabela 3.3 - Resultados da Microdureza Vickers (MHV)

Amostra	Temperatura 1250 °C	Temperatura 1300 °C	Temperatura 1350 °C
1 ZrO ₂ 5%/ Y ₂ O ₃ 1%	8,89	13,54	27,51
2 ZrO ₂ 10%/ Y ₂ O ₃ 1%	9,18	9,65	26,27
3 ZrO ₂ 30% / Y ₂ O ₃ 3%	15,92	17,58	39,31

Ensaio microestruturais

Após a sinterização na temperatura de 1350 °C, as amostras foram submetidas aos ensaios de Difração de Raio X (figura 3.1) para determinação das fases cristalinas presentes em cada composição e MEV (microscopia

eletrônica de varredura) figura 3.2. Em relação aos difratogramas podemos observar os picos característicos das matérias-primas usadas nos compostos e devido as variações de percentuais entre eles, podemos notar a variação entre os picos conforme literatura padrão (9).

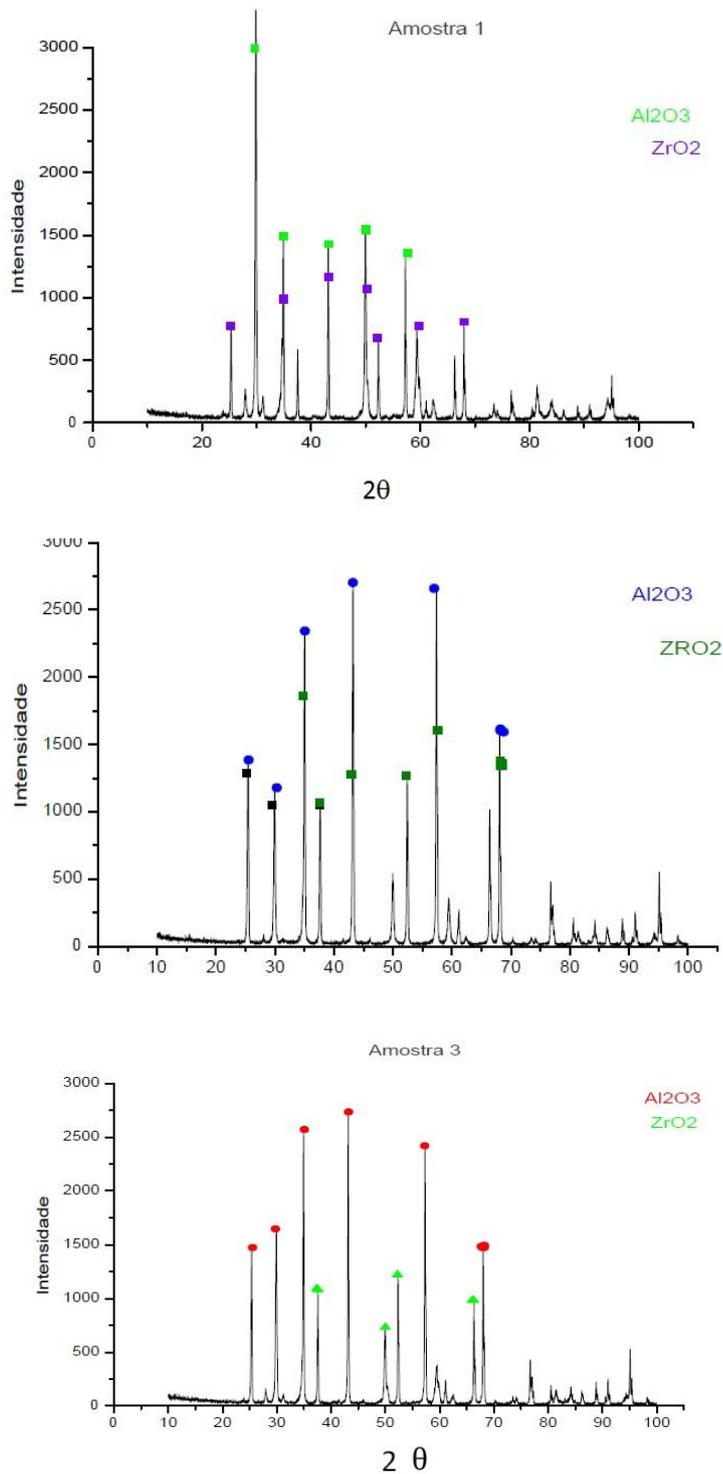


Figura 3.1 Difração de Raios-X dos compostos.

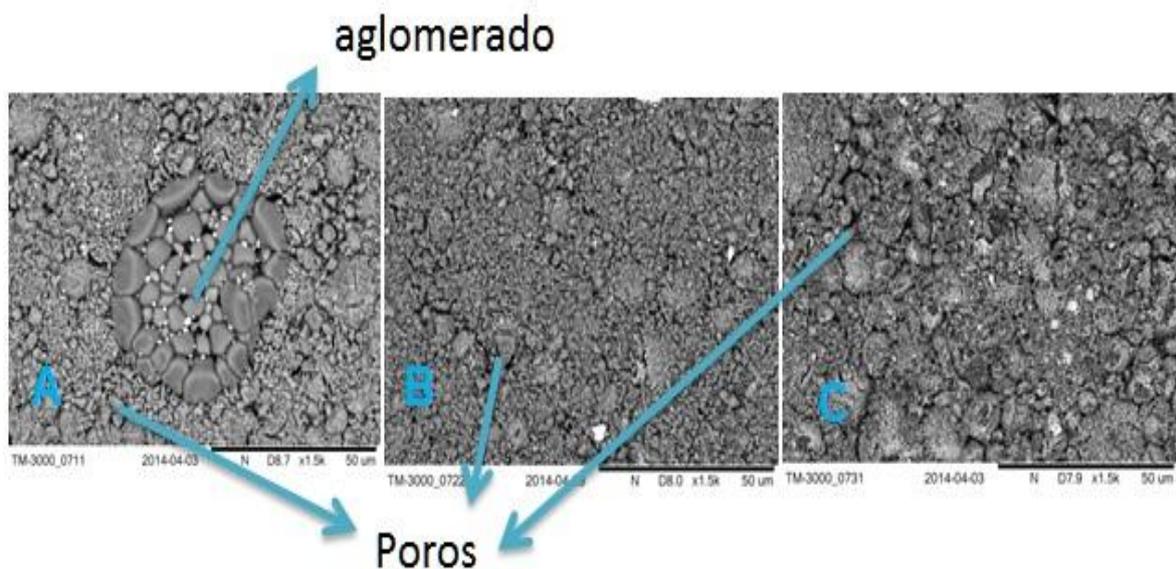


Figura 3.2 – MEV dos compósitos 1 , 2 e 3 representados pelas letras A,B e C respectivamente.

Observando as micrografias, podemos ver que a amostra 1 apresentou aglomerado, a presença do mesmo dificulta o empacotamento das partículas do pó durante a etapa de compactação e conseqüentemente na densificação através da sinterização. Além do aglomerado presente na amostra 1, todas as amostras apresentaram elevada porosidade, contribuindo para a menor densificação dos compósitos cerâmicos.

4. CONCLUSÕES

Podemos concluir sobre a caracterização estrutural e microestrutural dos compósitos cerâmicos foi que nos ensaios de absorção, retração linear e Microdureza Vickers feito nas amostras, o tempo de sinterização foi insuficiente para uma densificação adequada do corpo cerâmico, sugerindo a continuação dos experimentos, desta vez aumentando o tempo de sinterização para 24h.

Em relação ao ensaio de microscopia eletrônica de varredura podemos observar uma quantidade acentuada de poros o que colaborou para inibir a melhora das propriedades mecânicas dos compósitos.

A amostra 1 apresentou aglomerado e este fato dificulta o empacotamento das partículas do pó na fase de compactação, bem como na densificação através da sinterização.

O uso do ligante P.V.A (álcool polivinílico solução 4%), permitiu uma maior resistência do corpo cerâmico verde, garantindo a integridade da amostra até a sinterização e evitou rachaduras nas mesmas após a sinterização.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - F.B. Mainier; J.C. Ferreira; L. P. Nunes, Uma visão crítica da importância da proteção catódica nos projetos de tanques de armazenamento de combustíveis e produtos químicos com relação à proteção de aquíferos. Anais: 4º Seminário de Proteção Catódica e Controle de Interferência, Associação Brasileira de Corrosão, 8/10 junho, São Paulo, 1994, p.200.
- 2 - SÁ, M.C.C. de; MORAES, B. de; Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de alumina-zircônia para próteses dentárias. 2004. Tese – Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2004.
- 3- S. Foster, M. Vergara, R. Hirata, Poluição das águas subterrâneas. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 1993, 55p.
- 4 - TÄFENER, U.; CARLE, V.; SCHÄFER, U.; HOFFMANN, M. J. Preparation and microstructural analysis of high- performance ceramics. In: ASM Handbook v. 9: metallography and microstructures of ceramics, composite-metal forms, and specialpurpose alloys. USA: ASM International, 2004.
- 5.- Sampaio, C.H.; Tavares, L.M.M. Caracterização para o Beneficiamento Gravimétrico. _Cap 02 in. Beneficiamento Gravimétrico. Editora UFRGS.
- 6 - VAN VLACK, L.H. Princípios de ciência dos materiais. 3.d. São Paulo: Edgard Blücher, 1977.
- 7 - VASCONCELOS, M. Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras raras ítricas. 2006, 96 p.Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
- 8 - RAO, P. G., et al. Preparation and mechanical properties of Al₂O₃ – 15 wt.% ZrO₂ composites. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 4, p. 437-447, Feb. 2003.
- 9 - JCPDS – International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis.