



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO CERÂMICO Al_2O_3 - TiO_2 - CeO_2 DESENVOLVIDO PARA UTILIZAÇÃO COMO REVESTIMENTOS E PROTEÇÃO DE TANQUES DE ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DE PETRÓLEO CRU

Rêgo, Sheila Alves Bezerra da Costa¹, sheila.alves@ufpe.br
Santos, Timóteo Weiss Gomes², timoteoweiss@gmail.com
Ferreira, Ricardo Arthur Sanguinetti³, ras@ufpe.br
Yadava, Yogendra Prasad⁴, yadava@ufpe.br

Universidade Federal de Pernambuco, Av. acadêmico Hélio Ramos, s/n, cep: 50741-530 – Recife – PE, Brazil
Centro de Tecnologia e Geociências – CTG – Departamento de Engenharia Mecânica – DEMEC – 2º andar

Resumo: As pesquisas e a busca por novas tecnologias que favoreçam o desenvolvimento de materiais resistentes ao uso direto com o petróleo são fundamentais. O petróleo cru 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 uma 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 compósitos cerâmicos baseados em Al_2O_3 - TiO_2 melhoram consideravelmente com incorporação de reforços aditivos. Estudos iniciais mostram que o incremento de pequenas percentagem de óxidos de terras raras como Y_2O_3 e CeO_2 em compósitos cerâmicos do tipo (Al_2O_3 - TiO_2) com variações de 5% a 20% de TiO_2 e 1% de Céria (CeO_2) podem aumentar a tenacidade destas cerâmicas. Em nosso trabalho buscamos desenvolver um compósito cerâmico de alta resistência mecânica formado por alumina-titânia e dopado com óxido de cério, produzido através de processamento termo-mecânico e sinterização (1200° a $1400^\circ C$). Caracterizações estruturais, microestruturais como DRX e MEV e ensaios mecânicos como dureza Vickers, análise granulométrica (redução do pó ~ $96\mu m$ para $5\mu m$) foram realizados para avaliar a viabilidade e o uso desse material como revestimento cerâmico para tanques de armazenamento e transporte de petróleo cru. Os resultados obtidos apontam que proporções de 20% de titânia tornam o material adequado ao uso como revestimento e serão discutidos detalhadamente neste trabalho e apresentados no CONEM 2010.

Palavras-chave: alumina-titania; tenacidade; petróleo cru; tanques de armazenamento

1. INTRODUÇÃO

Novos materiais cerâmicos e técnicas de processamento têm sido introduzidos na indústria de revestimento nas últimas décadas. A tendência geral é o estudo de cerâmicas que possuam elevada resistência mecânica e tenacidade, possibilitando sua aplicação na produção de revestimentos para tanques de armazenamento e transporte de petróleo cru. O petróleo é uma substância de alto poder corrosivo e uma das principais vantagens das cerâmicas é seu potencial para aplicações estruturais, resistência a corrosão e ao ataque químico e sua principal desvantagem é a fragilidade e susceptibilidade à propagação de trincas em meio úmido e sob carregamento. A partir de estudos anteriores, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de cerâmicas do tipo $Al_2O_3-TiO_2$ e dopadas com CeO_2 , para uso como revestimento de tanques de armazenamento e transporte de petróleo cru. Para caracterização foram realizados ensaios de microdureza Vickers, granulometria a laser e microscopia eletrônica de varredura, difração de raios – X .

2. MATERIAIS E METODOS

A princípio houve a preparação do pó cerâmico, em que foi feita a mistura dos precursores (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2), em proporções de acordo com a Tab. (1).

Tabela 1: Composições das amostras cerâmicas

Composição	Mistura 5%	Mistura 10%	Mistura 15%	Mistura 20%
Al_2O_3	94	89	84	79
TiO_2	5	10	15	20
CeO_2	1	1	1	1

Esses óxidos foram pesados e misturados em um moinho de bolas com jarro feito de aço inox, revestido de borracha e com bolas de alumina. O material foi moído até que apresentasse caráter homogêneo (cerca de 24 horas). Uma parte do composto foi pesada numa balança analítica para obtenção de quatro pastilhas com aproximadamente 10g cada. O processo de compactação foi realizado em uma prensa uniaxial (SCHIWING SIWA, modelo ART6500089) cuja matriz cilíndrica tem 3 cm de diâmetro. Depois a mistura depositada foi submetida a uma pressão de 12 ton/cm² durante um período de 10 min, obtendo assim 4 pastilhas. Estas foram sinterizadas em um forno tipo mufla. A sinterização é a etapa na qual ocorre a decomposição dos precursores e a formação do composto propriamente dito. Este processo foi realizado a uma temperatura de 1250°C durante 24h. Após o processo de sinterização, as pastilhas foram separadas para as mais diversas análises (difratometria de raios–X, densidade, microdureza Vickers e microscopia eletrônica de varredura). As pastilhas foram lixadas em uma lixadeira elétrica rotativa (politriz), com lixas de grana entre #320 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 o ensaio de microdureza Vickers (Hv). Este foi feito visando avaliar a dureza mecânica, e conseqüente resistência, da cerâmica sinterizada $Al_2O_3-TiO_2-CeO_2$. A microdureza Vickers 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 indentador produz uma indentação quadrada 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, Eq. (1):

$$Hv = 1854,4P/d^2 \text{ Kg/mm}^2 \quad (1)$$

A análise granulométrica foi feita através de 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. Os resultados dessa análise são expressos em um gráfico e uma planilha obtida a partir da média de três medidas feitas automaticamente pelo equipamento.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi feita no laboratório de microscopia eletrônica do departamento de física da UFPE.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Granulometria a laser (ATP)

Através do ensaio de granulometria pelo método a laser pode-se comprovar a eficiência do método de moagem escolhido 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, foram obtidos os seguintes resultados, Fig. (1) e (2):

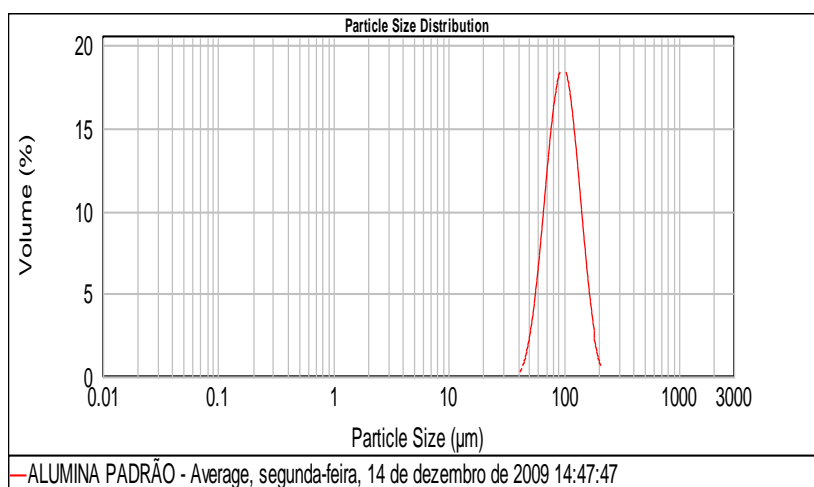


Figura 1: Resultados experimentais obtidos pela granulometria a laser para alumina padrão

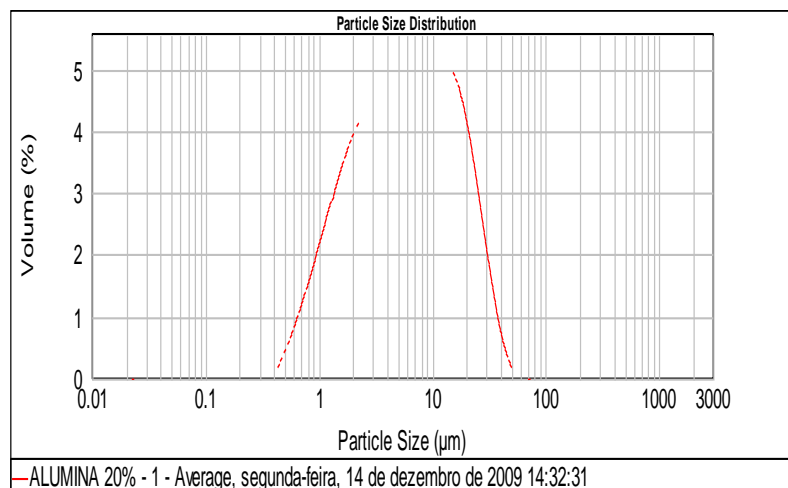


Figura 2: Resultados experimentais obtidos pela granulometria a laser para mistura de 20%

De acordo com o exposto nas figuras 1 e 2 podemos concluir que o método de moagem no moinho de bolas de alta energia foi bastante eficaz tanto para a redução do tamanho partícula quanto para mistura dos componentes cerâmicos, tendo em vista que reduziu o tamanho partícula do pó de $\sim 96\mu\text{m}$ para $5\mu\text{m}$.

3.2. Difração de Raios – X (DRX)

A caracterização estrutural e a composição das fases foram investigadas através de difração de raios – X e os difratogramas que expressam os resultados obtidos estão expostos na fig. (3).

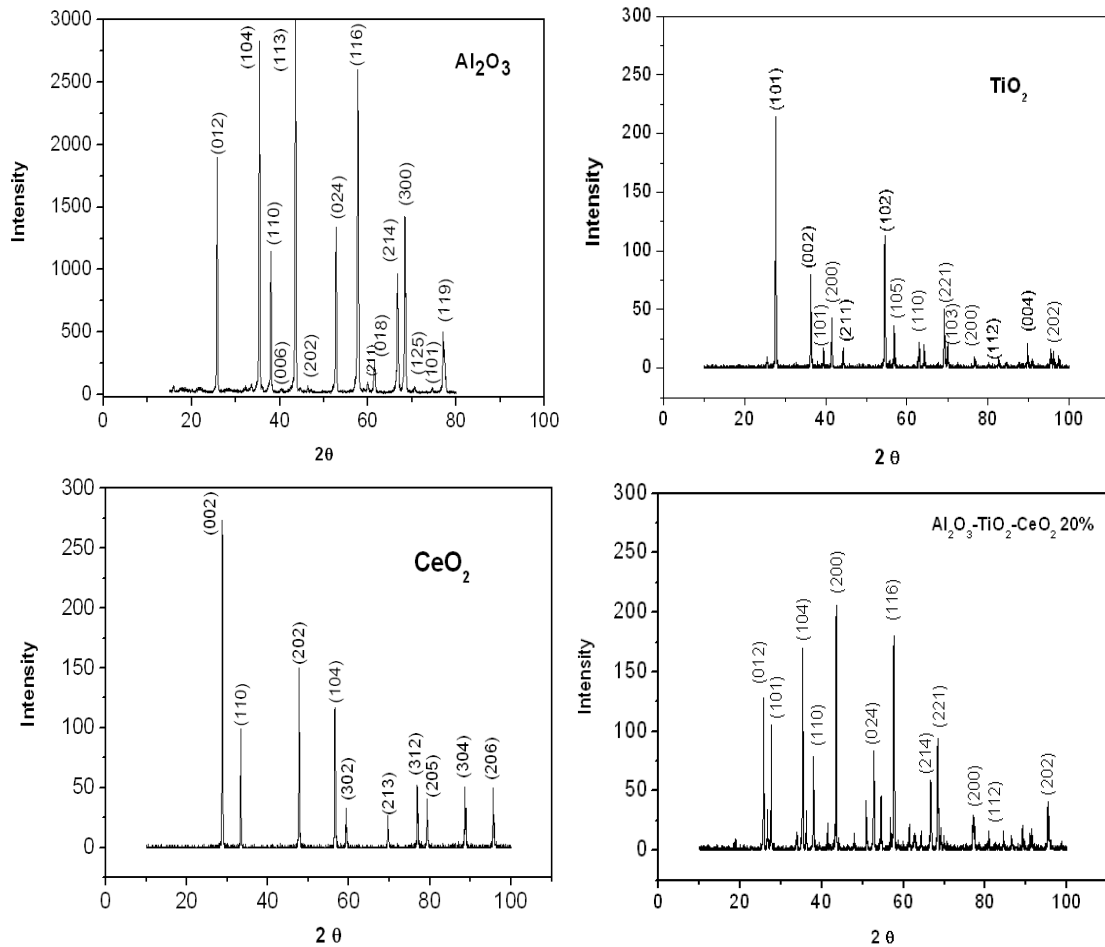


Figura 3: Difratograma do composto cerâmico Al₂O₃-TiO₂-CeO₂ e seus constituintes

De acordo com os difratogramas obtidos, verificam-se os picos característicos em cada amostra e estes servem como identidade cristalográfica para cada material comprovando suas fases e estrutura cristalina.

3.3. Microdureza Vickers (HV)

As propriedades mecânicas do composto Al₂O₃-TiO₂ cerâmica com 1% em peso de aditivos de CeO₂ foi estudado através das medidas de microdureza Vickers (MHV). Na microdureza Vickers foram feitas cinco indentações para cada amostra composta em locais distintos da superfície polida para ter resultados mais seguros. A variação da MHV dos compostos com TiO₂ é apresentado na Fig.(4). Os compostos apresentaram uma tendência crescente de MHV em todos os casos, contudo, observa-se que para o composto com teor de 15% a 20% de titânia a MHV torna-se praticamente constante. Esse aumento pode ser associado com as modificações na distribuição granulométrica e homogeneidade dos tamanhos de grãos que em geral, aumentam a dureza das cerâmicas sinterizadas. No presente caso, parece que a presença de 1WT% Aditivos CeO₂ reforça a sinterabilidade por meio de processo de sinterização fase líquida e sua contribuição tem sido mais eficaz quando há um menor teor de TiO₂.

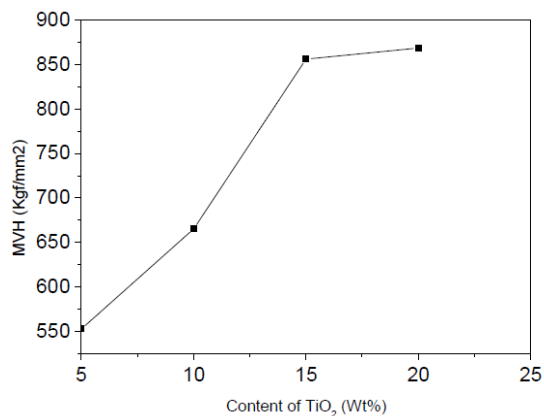


Figura 4: Resultados experimentais obtidos nos ensaios de microdureza Vickers

3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados observados através do MEV apontam que houve uma modificação microestrutural pelo incremento de diferentes teores de TiO₂. Conforme o exposto nas figuras (a), (b), (c) e (d) verifica-se que há uma modificação considerável no tamanho de grão, bem como, em sua distribuição.

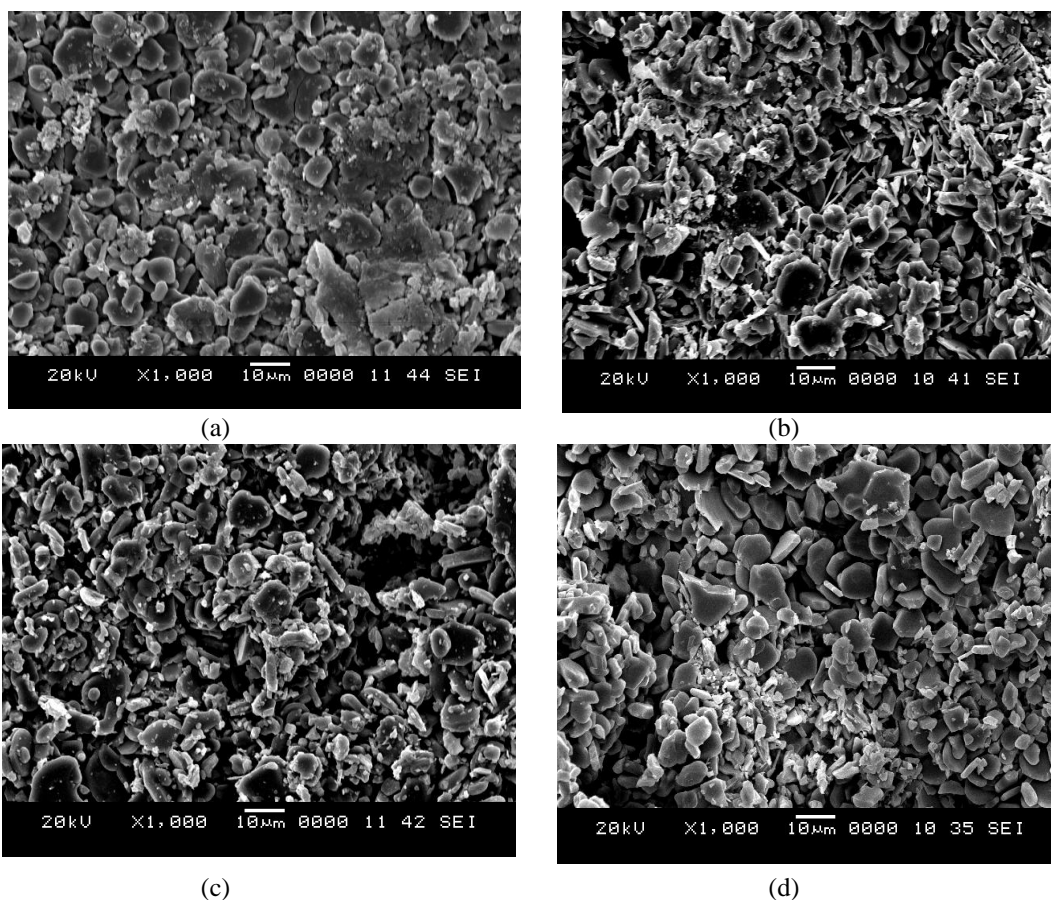


Figura 5: Resultados experimentais obtidos nos ensaios de MEV: Microscopia eletrônica de varredura de Al₂O₃-TiO₂ compósitos cerâmicos com 1% em peso de aditivos CeO₂, (a) 5 wt% TiO₂, (b) 10% em peso de TiO₂, (c) 15% em peso de TiO₂, (d) 20 wt% TiO₂.

Em compósitos com 10wt% TiO_2 embora não haja nenhuma mudança considerável na distribuição de tamanho de grão, no entanto há considerável presença de aglomerados, devido ao maior teor de TiO_2 . Em compósitos com 15wt% de TiO_2 , podemos observar um maior crescimento de grão, mas em todos estes três compostos, efeito de aditivos CeO_2 , ao que parece, permanece praticamente intacta, tendo em vista que não apresentou efeito visível no processo de sinterização. Os diferentes formatos (cubóide, aglomerados angular, lamelar e esférico) de partículas de dióxido de cério são fundamentalmente e dependem do método de síntese utilizado (Muccillo, 2005). Em caso de 20wt% TiO_2 compostos, podemos observar uma situação bem diferente. Parece que óxido de cério neste caso, atua como um agente de refinação do grão, através do processo de sinterização em fase líquida, o que resulta em microestruturas altamente homogêneas com homogeneidade na distribuição e tamanhos de grão.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, são apresentados resultados preliminares sobre a fabricação de compósitos cerâmicos de Al_2O_3 - TiO_2 com 1% em peso de aditivos de CeO_2 para a sua utilização como revestimentos em tanques de armazenamento de petróleo cru. A partir desses estudos, pode-se concluir que dentre os compósitos estudados o que possui em sua composição Al_2O_3 -20% TiO_2 com 1% em peso de Aditivo de CeO_2 apresentou melhores resultados em termos de microestrutura e dureza mecânica. Estando assim, razoavelmente adequado às aplicações acima mencionadas. Estamos em processo de estudo de resistência à fratura e outros relacionados com as demais propriedades mecânicas, juntamente com o estudo do comportamento de estabilidade química destes compostos no ambiente extremamente hostil de petróleo cru. Estes resultados serão apresentados em futuras oportunidades.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FACEPE pelo financiamento das pesquisas.

6. 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.
- 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.
- Su, J.;Huang, C.; Wang, J. and Liu, H; Mechanical properties and microstructure of ZrO_2 - TiN - Al_2O_3 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. Fu, Y.W. Gu, H. Du, SiC whisker toughened Al_2O_3 -(Ti W)C ceramic matrix composites, *Scripta Mater.* 44 (1) (2001) 111–116.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.

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

Rêgo, Sheila Alves Bezerra da Costa¹, sheila.alves@ufpe.br
Santos, Timóteo Weiss Gomes², timoteoweiss@gmail.com
Ferreira, Ricardo Arthur Sanguinetti³, ras@ufpe.br
Yadava, Yogendra Prasad⁴, yadava@ufpe.br

Universidade Federal de Pernambuco, Av. acadêmico Hélio Ramos, s/n, cep: 50741-530 – Recife – PE , Brazil
Centro de Tecnologia e Geociências – CTG – Departamento de Engenharia Mecânica – DEMEC – 2º andar

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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ is much improved with the incorporation of reinforcements additives. Initial studies show that increased small percentage of rare earth oxides such as Y_2O_3 and CeO_2 in composite materials of the type ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) with variations from 5% to 20% TiO_2 and 1% ceria (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 titania-doped cerium oxide, produced by thermo-mechanical processing and sintering (1200 ° to 1400 ° C). Characterizations structural, microstructural and XRD and SEM and mechanical tests such as Vickers hardness, particle size analysis (reduction of ~ 96 μm powder to 5 μm) 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% titania make the material suitable for use as a coating and will be discussed in detail in this work and presented in CONEM 2010.

Keywords: alumine-titane, tenacity, crude oil, storage tanks

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