

## DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS CERÂMICOS BASEADOS EM ALUMINA-TITÂNIA REFORÇADOS COM ÓXIDO DE LANTÂNIO PARA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS INERTES EM TANQUES METÁLICOS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

**Bandeira, J. M., Yadava, Y.P., Silva, N.D.G., Ferreira, R.A.S.**  
**Universidade Federal de Pernambuco – Centro de Tecnologia e Geociências**  
**Departamento de Engenharia Mecânica, 50741-530, Recife-PE, Brasil**  
**julianamb91@gmail.com, yadava@ufpe.br**

### RESUMO

*O petróleo cru é altamente corrosivo ocasionando degradação superficial de tanques metálicos para armazenamento e transporte deste material, criando um problema sério na indústria petrolífera. Uma alternativa para solucionar esse problema é utilizar um tipo de revestimento inerte a essa corrosão. Alumina e Titânia são materiais atraentes para várias aplicações de engenharia porque, em comparação com outros cerâmicos, têm propriedades mecânicas superiores, tais como: alta resistência mecânica, estabilidade química e tenacidade à fratura combinada com uma boa resistência ao desgaste e um coeficiente de dilatação térmica próximo ao do ferro, o que os tornam favoráveis para a utilização em processo de endurecimento cerâmicos e revestimento. Neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos de alumina-titânia com 5%, 10%, 15% e 20% de titânia ( $TiO_2$ ) e reforçados com 2% lantânio ( $La_2O_3$ ) por processo termomecânico e sinterizados a  $1350^\circ C$ . Nesses compósitos analisou-se a microestrutura e propriedades mecânicas por meio de DRX, MO, MEV e microdureza Vickers para avaliação de sua aplicabilidade. O DRX mostrou formação de compósitos sem presença de outras fases. A MO e a MEV apresentaram uma microestrutura homogênea em termos de tamanho e distribuição de partículas. A microdureza mostrou um decréscimo de dureza gradativo com a adição de titânia. O compósito com 5% de titânia e 2% de lantânio apresentou melhores resultados para aplicações estruturais. Este compósito foi submetido a estudo da estabilidade em ambiente de petróleo cru de mar e terra durante 30 dias. Através de análise de DRX, MO e microdureza Vickers antes e após imersão em petróleo cru observou-se que não há degradação estrutural ou microestrutural nem alteração nas propriedades mecânicas. Desta forma foi concluído que esse compósito tem grande potencial para revestimento inerte ao petróleo cru.*

*Palavras-chave: Revestimento Cerâmico, Petróleo Cru, Reforço, Óxido Terra Rara*

### INTRODUÇÃO

A descoberta da reserva de petróleo de pré-sal no Brasil colocou o país em evidência por ser uma das maiores reservas já encontradas no mundo. O petróleo

se configura como uma das matérias primas mais versáteis e rentáveis do planeta. Tendo isso em vista, essa descoberta impulsiona pesquisas que tenham por finalidade desenvolver materiais que não sofram degradação ou corrosão quando em contato com o petróleo, que é um fluido altamente corrosivo e quimicamente reativo. (1)

Na indústria petrolífera, o transporte e armazenamento do petróleo se dão por meio de tanques metálicos que são sujeitos a corrosão. Sendo esse um dos importantes problemas da indústria petrolífera. Uma possível solução para esse problema seria a utilização que um revestimento inerte à corrosão causada pelo petróleo. (3) Um dos materiais adequados para servir de revestimento são as cerâmicas visto que elas são materiais de alta estabilidade química. No entanto, elas são materiais frágeis sujeitas à formação e à propagação de trincas. Como forma de redução da fragilidade e aumento da resistência mecânica e tenacidade se faz uso de reforço por meio da incorporação de um ou mais aditivos cerâmicos. (5, 6)

O compósito cerâmico Alumina-titânia é utilizado em diversas aplicações indo desde aplicações biomédicas a aplicações eletrônicas e óticas. As cerâmicas a base de alumina são comumente utilizadas em aplicações onde são necessárias uma elevada resistência e dureza. E estudos sugerem que a adição de titânia na alumina ocasionou melhoras na tenacidade à fratura e resistência ao desgaste do compósito em questão. (4) Além disso, a adição de pequenas porcentagens de óxidos de terra rara na alumina também se mostraram eficientes no aumento da tenacidade dessas cerâmicas. (7)

Diante disso, neste trabalho foram produzidos compósitos cerâmicos de alumina-titânia com 5%, 10%, 15% e 20% de titânia ( $TiO_2$ ) e reforçados com 2% lantânio ( $La_2O_3$ ) por processo termomecânico e sinterização. Essas amostras foram submetidas ao ambiente de petróleo por meio da imersão das mesmas em dois tipos de petróleo, o derivado de poços offshore e o derivado de poços de terra. Para a avaliação da aplicabilidade desses compósitos para fabricação de revestimentos inertes analisou-se a microestrutura e propriedades mecânicas por meio de difração de raios X (DRX), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dureza Vickers. As análises foram realizadas antes e depois da imersão das amostras no petróleo para avaliar se o compósito produzido se manteve inerte durante 30 dias de imersão.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram produzidos compósito cerâmicos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  reforçados com  $\text{La}_2\text{O}_3$ , com variação em peso de 5% a 20% de titânia. Esse compósito foi reforçado com adição em peso de 2% de lantânio. Cada concentração foi preparada com um peso total de 100g. A tabela 1 mostra a composição em peso das amostras.

Tabela 1 – Composição em peso das amostras cerâmicas

<b>Amostra</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>A1</b>	93%	5%	2%
<b>A2</b>	88%	10%	2%
<b>A3</b>	83%	15%	2%
<b>A4</b>	78%	20%	2%

Cada grupo foi colocado separadamente em um moinho de bolas, que teve a finalidade de triturar e misturar cada uma das concentrações, e moído por um período de 24h. O moinho utilizado é feito de aço inoxidável e as esferas são de alumina. Foram utilizadas 31 esferas de alumina na moagem, o que garantiu a ocupação necessária para uma condição ótima de moagem (50-55% da capacidade líquida do moinho ocupada por bolas). (Noelle.)

A conformação pós-moagem das amostras de cada mistura foi feita por meio de prensagem uniaxial utilizando uma prensa hidráulica manual SCHWING SIWA, modelo ART6500089. O molde utilizado foi um molde metálico feito de aço AISI D6 (HRC 68). O molde foi alimentado com aproximadamente 7g de mistura de pó, quantidade necessária para formar discos de 30mm de diâmetro e 2mm de espessura. A pressão aplicada para a formação das amostras prensadas foi de 12ton/cm<sup>2</sup> por um período de 5 minutos para que a carga se estabilizasse.

Posteriormente, as pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização durante 24h a 1350°C. As pastilhas foram ao forno em cadinhos de alumina de alta pureza e foi utilizado um forno tipo mufla de alta temperatura modelo Jung 0614.

A identificação de fases e a caracterização estrutural foram feitas por meio do ensaio de difração de raios X utilizando um difratômetro XDR 7000 Shimadzu. Por meio desse ensaio foi possível confirmar a formação de um compósito cerâmico.

Posteriormente, as amostras foram lixadas em uma lixadeira elétrica rotativa (politriz) com lixas de malhas de #500, #600, #1000, #1200 e #1500 para prepara-las para a análise microestrutural e a medição da dureza Vickers. Não foi necessário o

polimento pois as amostras já apresentaram o aspecto espelhado apenas com o lixamento.

A partir daí, foram realizadas análises microestruturais por meio da MO e da MEV. A MO foi realizada com aumentos de 50x, 100x, 200x e 500x. No caso da MEV foi necessária a cobertura das amostras com uma camada de grafite visto que as amostras cerâmicas são eletricamente não-condutoras.

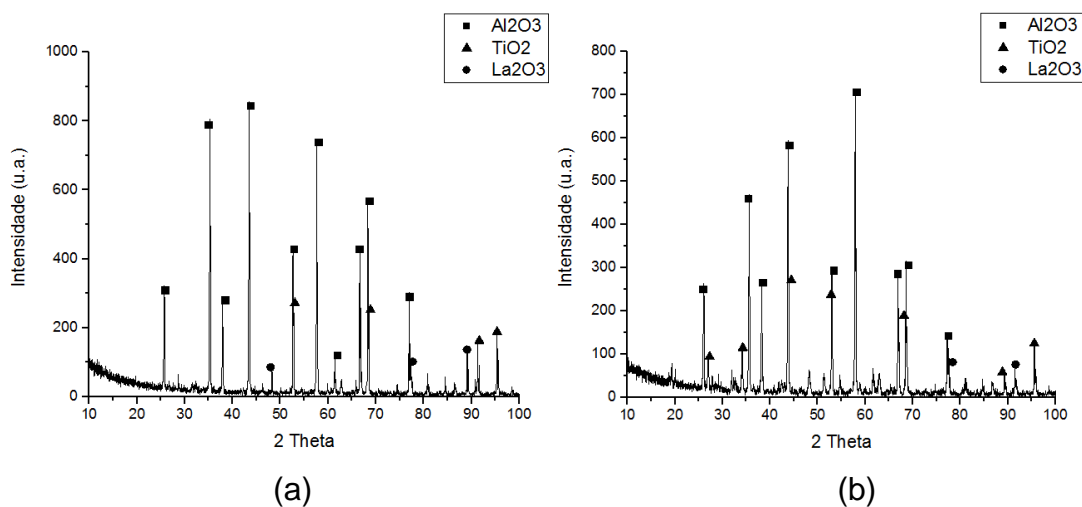
Com relação às propriedades mecânicas, foi medida a dureza Vickers das amostras com a finalidade de avaliar a aplicabilidade dessas cerâmicas para revestimento cerâmico de matrizes metálicas de indústria petrolífera. No teste de dureza Vickers foi utilizado um durômetro modelo HVS-5 N° 0021.

Para o estudo da estabilidade em ambiente de petróleo cru foram utilizados petróleos extraídos tanto de poços offshore quanto de poços em terra localizados na região Nordeste do Brasil e fornecidos pela empresa Petrobrás S/A. As amostras foram imersas nos dois tipos petróleo e analisadas depois de 15 e 30 dias com relação às suas propriedades microestruturais e mecânicas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de raios-X

As características estruturais e de composição de fase foram investigadas por meio do ensaio de difração de raios X. Conforme a figura 1, observa-se que não foram encontradas fases distintas das utilizadas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) o que indica a formação de um compósito. Além disso, é difícil observar a fase correspondente ao  $\text{La}_2\text{O}_3$  devido a sua baixa concentração no compósito.



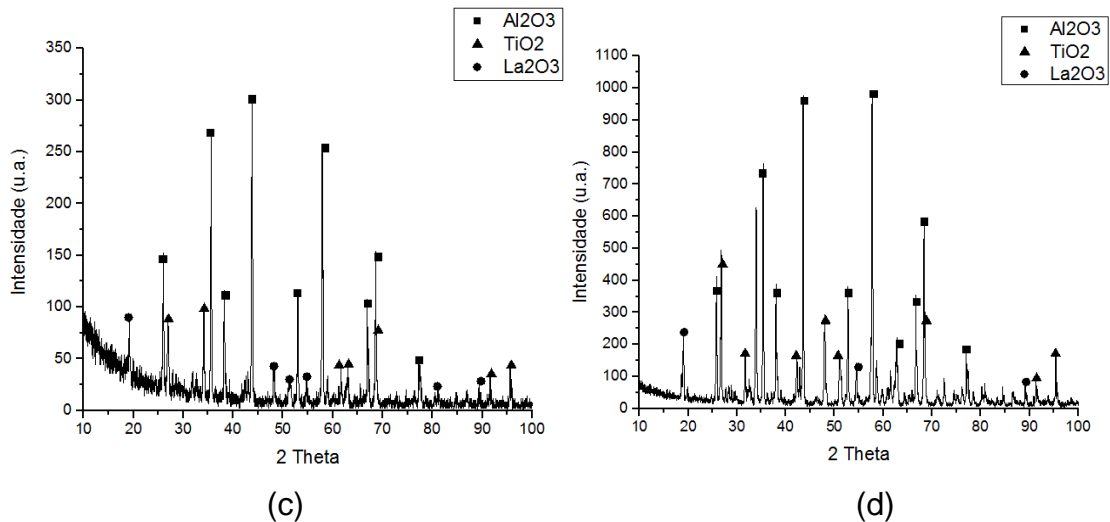


Figura 1. Difratoograma das amostras produzidas: (a) 5% de TiO<sub>2</sub>, (b) 10% de TiO<sub>2</sub>,  
(c) 15% de TiO<sub>2</sub>, (d) 20% de TiO<sub>2</sub>

### Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do compósito foram estudadas mediante ensaio de dureza Vickers para cada variante de concentração. A dureza foi medida antes da exposição da amostra ao petróleo e depois de 30 dias exposta a ele, tanto ao petróleo de mar, quanto ao de terra.

Em todos os casos, os valores da dureza diminuíram à medida que a concentração de TiO<sub>2</sub> aumentou. Isso se deve ao fato da influência que a titânia tem na alumina, fazendo que o material seja mais tenaz e menos duro. Característica que se torna importante para a aplicação visto que um material frágil e pouco tenaz não seria interessante para um revestimento. Esse comportamento fica evidenciado na figura 2.

Observa-se também que a influência do petróleo durante os 30 dias analisados não ocasionou em mudanças significativas nos valores das durezas.

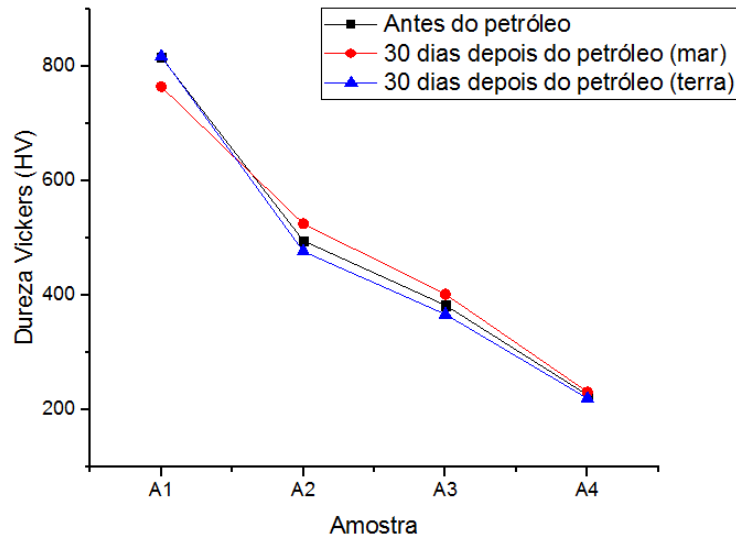
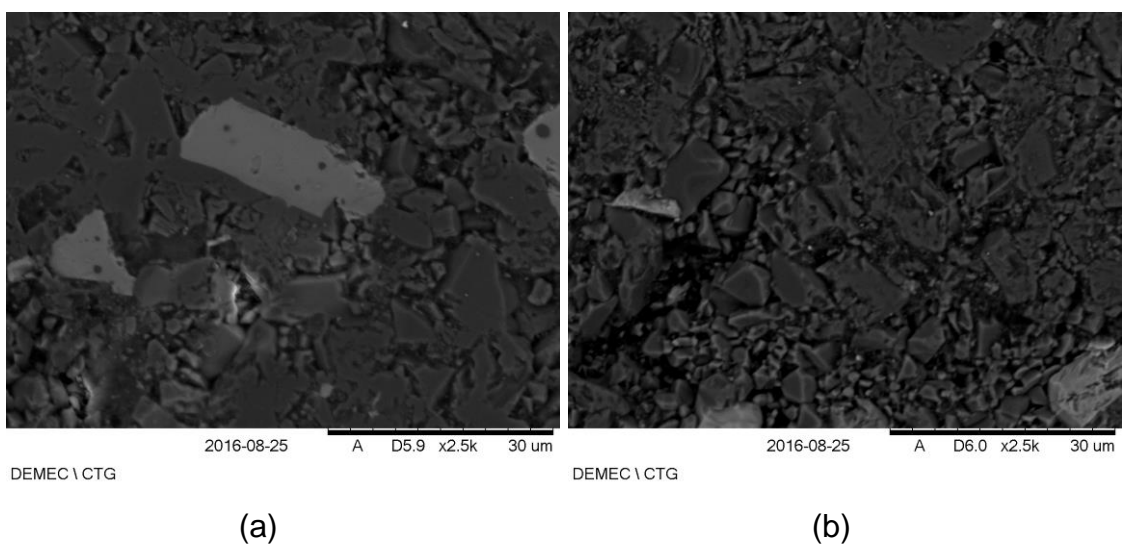


Figura 2 – Dureza Vickers das amostra antes e depois da imersão no petróleo

### Microscopia eletrônica de varredura

A MEV é utilizada para a avaliação da estrutura das amostras. As imagens permitem observar a morfologia de cada concentração diferente utilizada. A MEV mostra diferentes estruturas conforme se aumenta a concentração de  $TiO_2$  no compósito cerâmico. Observa-se na figura 3, com aumento de 2500x, que à medida que a concentração de titânio aumenta o tamanho do grão tende a diminuir, o que reflete na influência da titânio nas propriedades da alumina quando com ela combinada. Além disso, o compósito cerâmico se apresenta com uma estrutura homogênea em termos de tamanho e distribuição de partículas.



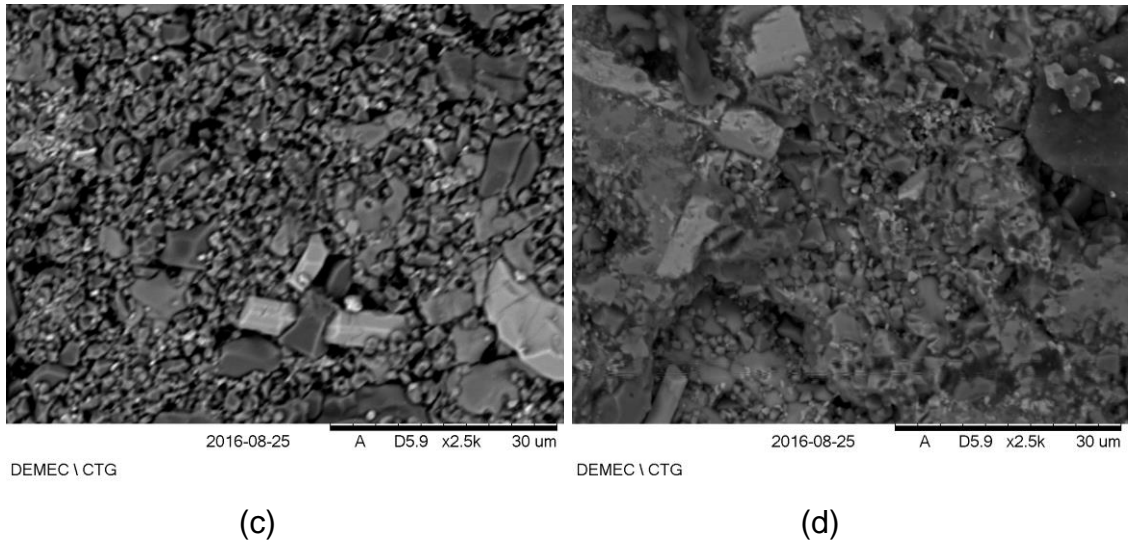
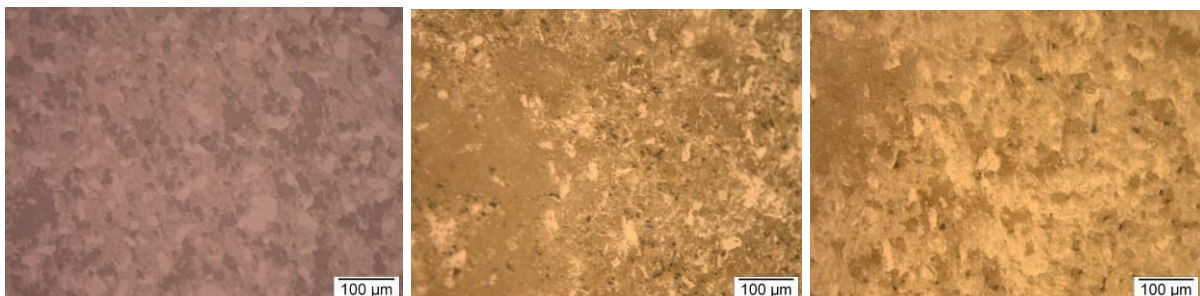


Figura 3 – MEV dos compósitos produzidos: (a) 5% de  $\text{TiO}_2$ , (b) 10% de  $\text{TiO}_2$ , (c) 15% de  $\text{TiO}_2$ , (d) 20% de  $\text{TiO}_2$

### Microscopia Eletrônica

A MO foi utilizada como forma de analisar superficialmente o compósito tanto antes quanto depois da imersão no petróleo. Inicialmente, realizou-se a MO das amostras antes do contato com o petróleo. Posteriormente, as amostras cerâmicas foram divididas ao meio para que cada parte ficasse imersa em um tipo de petróleo (mar ou terra). A MO atuou como um meio de comparar se houve influência do petróleo na superfície das amostras após contato direto com o mesmo durante 30 dias. A figura 4 evidencia que não houve alterações superficiais que demonstrem evidências de ataque químico por parte do petróleo nas amostras após o contato tanto com de mar quanto com o de terra, o que indica que o compósito produzido é inerte nesses ambientes.



(a)



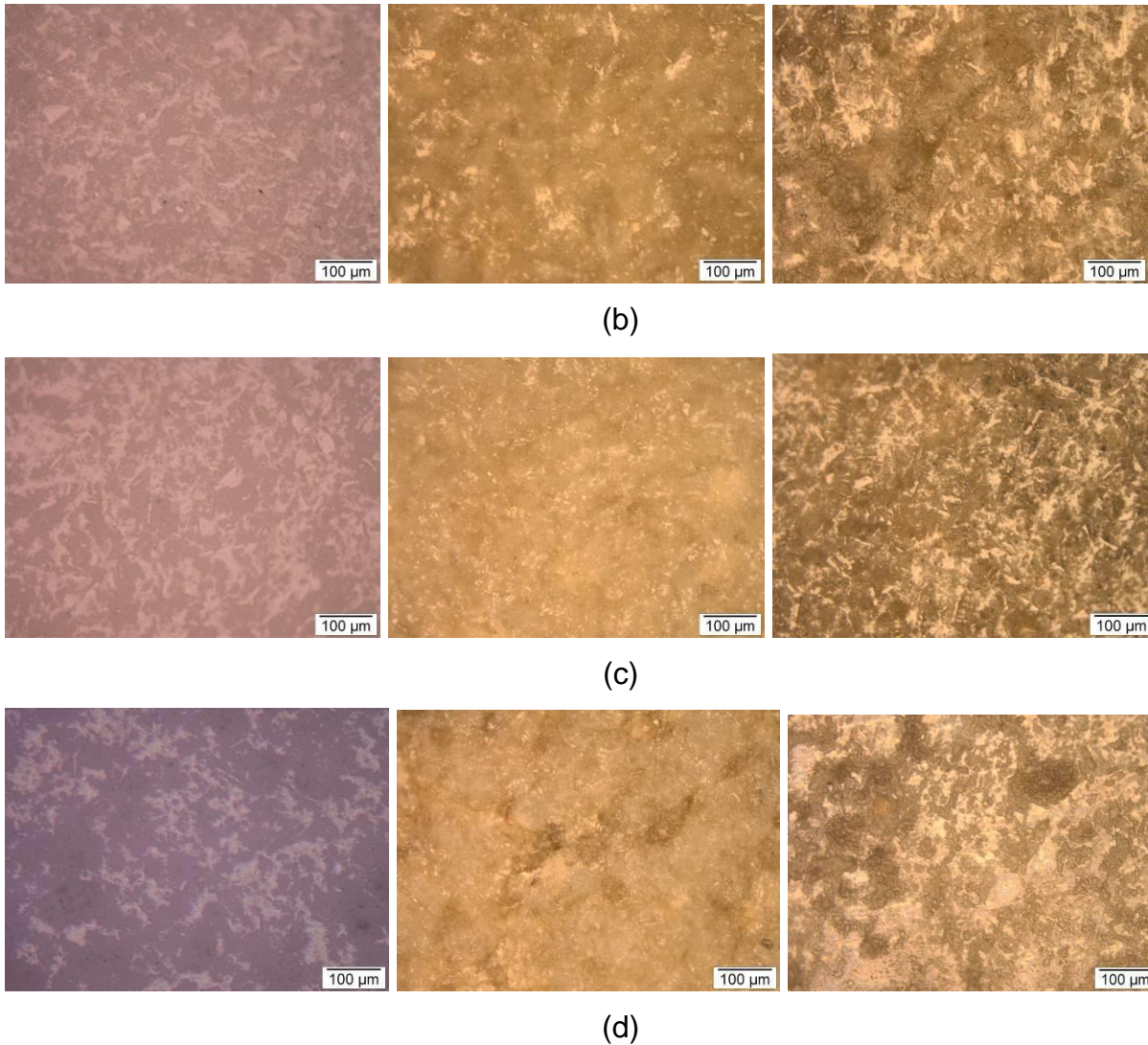


Figura 4 – Microscopia dos compósito produzidos antes do petróleo, depois do petróleo (mar), depois do petróleo (terra), respectivamente: (a) 5% de  $\text{TiO}_2$ , (b) 10% de  $\text{TiO}_2$ , (c) 15% de  $\text{TiO}_2$ , (d) 20% de  $\text{TiO}_2$

## CONCLUSÕES

A partir das análises feitas, pode-se concluir que o compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  produzido apresenta boa estabilidade em ambiente de petróleo cru. Não foram observadas mudanças relevantes na microestrutura ou na dureza do material depois da exposição de 30 dias ao ambiente de petróleo cru, seja ele de mar ou de terra. A adição de  $\text{TiO}_2$  acabou por diminuir a dureza da cerâmica, mas juntamente com  $\text{La}_2\text{O}_3$  conferem mais tenacidade ao compósito, o que também é uma característica importante. Levando em consideração uma aplicação estrutural, o mais indicado é o compósito com 5% de  $\text{TiO}_2$  visto que esse apresentou os maiores valores de dureza.



Diante dos resultados, conclui-se que o compósito cerâmico produzido apresenta boas propriedades para a aplicação como revestimento inerte de tanques metálicos para a indústria petrolífera.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FACEPE pelo auxílio financeiro para conduzir a pesquisa, à Petrobrás pelo fornecimento do petróleo e ao CompoLab-UFPE por fornecer seu equipamento de DRX para a realização do ensaio.

## REFERÊNCIAS

1. YADAVA, Y. P.; CONSTANTINO, B. S.; BARBOSA, M. B. L.; FERREIRA, R. A. S. Production and study of stability of  $Y_2O_3$  reinforced  $AL_2O_3$ - $ZrO_2$  ceramics in crude petroleum environment for inert coating applications. In: 22nd International Congresso f Mechanical Engineering, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 2013, Disponível em: <http://www.abcm.org.br/anais/cobem/2013/PDF/1455.pdf>
2. SILVA, N. D. S. Desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos baseados em alumina-titânia reforçados com óxido de hólmio para fabricação de revestimentos inertes em tanques metálicos da indústria petrolífera, 2014, Dissertação (Mestrado em Materiais e Fabricação) – Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Pernambuco.
3. CONSTANTINO, B. S.; RÊGO, S. A. B. C.; FERREIRA, R. A. S.; YADAVA, Y. P. Produção e análise microestrutural do compósito cerâmico alumina - zircônia - lantânia desenvolvido para revestimento e proteção de matriz metálica para a indústria petrolífera. In: VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, São Luís, MA, Brasil, 2012, Disponível em: <http://www.abcm.org.br/anais/conem/2012/PDF/CONEM2012-0464.PDF>
4. BIAN, H.; YANG, Y.; WANG, Y.; TIAN, W.; JIANG, H.; HU, Z.; YU, W. Alumina–titania ceramics prepared by microwave sintering and

conventional pressure-less sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v.525, p.63-67, 2012.

5. HOLLECK. H. Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers, *Surf. Coat. Tech.* 43-4, 1990, p. 245-258.
6. A.G. Evans, Perspective on the development of high toughness ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (2), 1990, p. 187–192.
7. Xu CH, Ai X, 1997, Applications of rare earth elements in nitride ceramic materials. *Mater Rev* Vol.11p.46–50.

## **DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC COMPOSITES ALUMINA-TITANIA BASED REINFORCED WITH LANTHANUM OXIDE FOR FABRICATION OF INERT COATINGS FOR METALLIC TANKS OF THE OIL INDUSTRY**

### **ABSTRACT**

Crude petroleum is highly corrosive causing superficial degradation in metallic tanks used for storage and transportation of this material, which causes a serious problem in the oil industry. An alternative to solve this problem is to use some kind of coating that is inert to this kind of corrosion. Alumina and titania are interesting materials for several engineering applications because, when compared with other ceramic materials, they present superior mechanical properties, e.g. high mechanical strength, good chemical stability and high fracture toughness combined with good wear resistance and a coefficient of thermal expansion close to the iron's, which makes them fit to use in ceramic hardening process and coating. In this paper, alumina-titania ceramic composites with 5%, 10%, 15% and 20% of titania ( $\text{TiO}_2$ ) and reinforced with 2% of lanthanum oxide of were produced by thermo-mechanical processing and sintering techniques at  $1350^\circ\text{C}$ . In these composites, microstructure and mechanical properties were analyzed using X-ray spectroscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy and Vickers hardness in order to evaluate their applicability. X-ray spectroscopy showed the formation of composite without the presence of other phases. Optical microscopy and scanning electron microscopy showed a homogeneous microstructure in terms of particle size and distribution. Vickers hardness test showed a gradual decrease in hardness with the addition of titania. The composite with 5% of titania and 2% of lanthanum oxide is the best choice for structural applications. The composites were submerged in crude petroleum for 30 days to study their stability in such environment. Through the analysis of X-ray spectroscopy, optical microscopy and Vickers hardness before and after the submersion in crude petroleum, it was not observed structural or microstructural degradation nether alterations in mechanical properties. This way, it was concluded that these composites have good potential to act as an inert coating.

Key words: Ceramic Coating, Crude Petroleum, Reinforcement, Rare Earth Oxide