

PRODUÇÃO DE UMA NOVA CERÂMICA $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ POR PROCESSO TERMOMECÂNICO E ESTUDO DE COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO

Sousa, A.G.; Sanguinetti Ferreira, R.A.; Yadava, Y.P.

Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n,
CEP: 50741-530, Cidade Universitária, Recife - PE , dea.a@hotmail.com

Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

Óxidos cerâmicos do tipo perovskita ou derivados desta estrutura são bastante usados para aplicações em alta tecnologia. Neste contexto, foi produzida uma nova cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ por processo termomecânico. Quantidades estequiométricas de constituintes químicos foram misturados em um moinho de bola, compactados e calcinados em uma temperatura de 1200°C por 24 horas. A estrutura do material calcinado, analisado por difração de raio-X mostrou uma estrutura cristalina perovskita cúbica complexa ordenada. O comportamento de sinterização foi estudado por sinterização do pó compactado entre temperaturas de 1200°C à 1400°C, a microestrutura das cerâmicas sinterizadas foi examinada por microscopia eletrônica de varredura. A morfologia e distribuição de tamanho de partícula da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ mostraram boa homogeneidade em termo de distribuição e tamanho de grão e a propriedade mecânica, analisada por ensaio de microdureza Vickers mostrou uma resistência mecânica suficiente para a aplicação da cerâmica no encapsulamento dos sensores de temperatura para poços de petróleo.

Palavras - chaves: cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$, produção, sinterização, aplicação, indústria petrolífera

INTRODUÇÃO

As cerâmicas formam uma vasta classe de materiais em que suas características principais são a elevada capacidade térmica, resistência à corrosão, a possibilidade de serem isolantes, condutoras ou supercondutoras, além de apresentarem propriedades magnéticas ou ausência de magnetismos. Devido ao seu caráter iônico e covalente das ligações presentes, elas são frágeis, mas duras e resistentes, tais características as tornam um material que pode ser aplicado para diversas finalidades. Diante destas várias propriedades, explica-se o motivo que as novas tecnologias usam componentes cerâmicos.

Os materiais cerâmicos são usados em muitas aplicações elétricas e eletrônicas, como os diversos tipos de sensores (temperatura, gás, etc). Em especial, os óxidos de metais de transição de estrutura perovskita - as cerâmicas de estrutura perovskita complexa apresentam as fórmulas $A_2B\text{B}'\text{O}_6$ ou $A_3B_2B'\text{O}_9$, resultante da alternância dos cátions B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita simples - que são conhecidos por sua grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e catalíticas.

Na atualidade, o petróleo é a principal fonte de energia, é um recurso natural abundante, e é a partir dele que se gera a gasolina que serve de combustível para grande parte dos automóveis, serve também como base para fabricação dos mais variados produtos, tais como: óleo diesel, polímeros plásticos, querosene, e até medicamentos. E por isso, é importante desenvolver tecnologias que melhorem a exploração de poços petrolíferos.

Em poços de prospecção de petróleo, vários tipos de sensores são necessários para se fazer o monitoramento de vazão, temperatura, pressão e outros parâmetros úteis. Sabendo-se que estes locais são hostis e esses dispositivos estão sujeitos à abrasão e corrosão, é de suma importância que estes tenham uma proteção inerte de cerâmica para que possam trabalhar em condições de trabalho estáveis.

A cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ pertence a família das cerâmicas perovskitas, entretanto, até então seu potencial para formação de componentes cerâmicos de sensores de temperatura de poços de petróleo está inexplorado nas indústrias de

alta tecnologia, pois pouquíssimo material é encontrado na literatura sobre o processamento e caracterização deste tipo de cerâmica.

Neste trabalho foi produzido a cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ via reação em estado sólido, através da mistura e compactação dos constituintes químicos de alta pureza.

Através de ensaios serão avaliados, o comportamento de sinterização, a microestrutura e as propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas.

O principal objetivo deste trabalho é obter cerâmicas $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ com uma alta densidade de sinterização, elevada dureza e microestrutura homogênea.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A princípio a cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ foi preparada pelo processo de reação em estado sólido. Em sequência foram realizados cálculos estequiométricos para se determinar a quantidade dos constituintes químicos de alta pureza, CaO , Al_2O_3 e WO_3 a serem utilizados para a conformação da pastilha, nas seguintes proporções mostrado na eq. (A):



Inicialmente foram feitos 5g de $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ usou-se 1,4794g CaO , 0,6724g Al_2O_3 e 3,0581g WO_3 . Finalizado os cálculos estequiométricos os óxidos foram pesados em uma balança analítica com 0,0001g de precisão. Então foram homogeneizados em um conjunto pistilo/almofariz de ágata por volta de 30 minutos até que apresentassem uma mistura de caráter homogêneo para isso utilizou-se 2 gotas de acetona pois não interfere na reação, mas ajuda na homogeneização e é vaporizada rapidamente.

Após isso, as misturas foram compactadas sob a pressão de 4 ton/cm² em uma prensa uniaxial (SCHIWING SIWA, modelo ART6500089) em uma matriz cilíndrica de 1 cm de diâmetro. Que em seguida foram levadas a um forno elétrico tipo mufla, para que fossem calcinadas, tal processo foi realizado a uma temperatura de 1200°C durante 24h. A calcinação é o processo onde se oxida as substâncias

presentes em uma amostra para a forma de óxidos, através do calor. Depois que se reduz a óxidos, é possível analisá-la com diversas técnicas.

Os corpos calcinados foram triturados com o auxílio do conjunto pistilo/almofariz de ágata para que fossem submetidos ao exame de difração de raio-X e pudesse ser identificado a formação da nova cerâmica.

Com o resultado positivo do raio-X, pudemos então fazer 100g da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ para isso usamos 29,5878g CaO; 13,4485 Al_2O_3 e 61,1620g WO_3 . Esta cerâmica calcinada foi pulverizada por 24h em um moinho de bolas de alta energia com 31 bolas de alumina, de modo a promover o contato entre as partículas e assegurar a homogeneidade da mistura.

Então o pó foi novamente compactado através do processo que foi descrito anteriormente, mas agora sob uma pressão de 10ton/cm² por um período de 5 min. Usando uma matriz cilíndrica de 3 cm de diâmetro com cerca de 5mm de espessura fizemos duas pastilhas. As pastilhas foram levadas novamente para o forno elétrico tipo mufla por 24h e a uma temperatura de 1300°C para que, agora, pudesse ocorrer a sinterização em fase sólida.

Sinterização é um processo no qual a temperatura de processamento é sempre menor que a sua temperatura de fusão, na qual pequenas partículas do material se ligam entre si por difusão no estado sólido, transformando o material compacto poroso num produto resistente e denso. À medida que as partículas se tornam maiores com o tempo de sinterização, a porosidade do compactados diminui com isso a atingindo-se um tamanho de grão de equilíbrio. Uma vantagem na sinterização em estado sólido é o aumento da resistência mecânica.

Após a sinterização as pastilhas foram lixadas em uma lixadeira elétrica rotativa (politriz) com lixas que variam de #220 a #1500 e em seguida submetidas ao ensaio de microscopia óptica. Feito este ensaio, as pastilhas foram polidas com pasta diamantada tipo S de granulometria 1µm em feltro apropriado para um melhor acabamento da superfície e posteriormente serem analisadas pelos Ensaio de Microdureza Vickers (Hv), e Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV).

RESULTADOS E DISCURSÃO

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, em particular na engenharia e ciências de materiais.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja $n \lambda = 2 d \sin \theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo, adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

O nosso pó que foi sinterizado a uma temperatura de 1300°C por 24h foi submetido a este ensaio, com uma varredura de 10-100° com tempo de exposição de 1,0s, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Na Figura (1) abaixo, se observa que pela relação das intensidades dos picos, suas posições angulares e por não apresentar outra fase de impureza, a cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ tem apenas uma fase única de uma perovskita cúbica complexa.

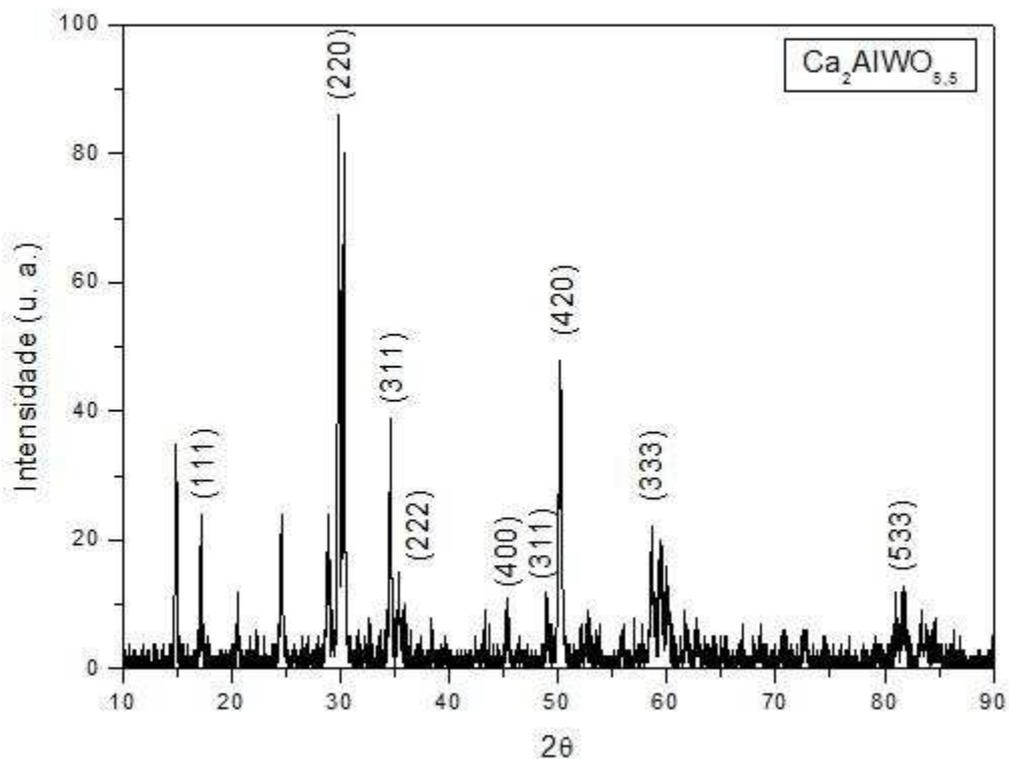


Fig. 1. Espectro de Raio-X da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ sinterizada a 1300°C .

Tabela 1. Dados do raio-X da cerâmica $\text{Ba}_2\text{AlWO}_{5,5}$

2θ	$d(\text{Å})$	Int	hkl
17,2000	5,1513	24,0000	(111)
29,8600	2,9898	86,0000	(220)
34,6000	2,5903	39,0000	(311)
35,4200	2,5322	15,0000	(222)
45,3800	1,9969	11,0000	(400)
48,9200	1,8604	12,0000	(311)
50,2000	1,8159	48,0000	(420)
58,6000	1,5740	22,0000	(333)
81,6800	1,1779	13,0000	(533)

Usando o valores de (hkl) e o $d(\text{Å})$ da Tab. (1), pode-se obter através Eq.(B) o parâmetro de rede experimental $a_{\text{exp}} = 8,1209 \text{ Å}$ que pode ser comparado com o

parâmetro de rede teórico que é $a_{te0} = 7,2092 \text{ \AA}$, que é calculado da seguinte forma (Shannon and Prewitt, 1969), Eq. (C), (D) e (E), observando-se uma diferença razoável entre os parâmetros que é similar a outros sistemas de perovskitas complexas.

$$(d/a=1/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}) \quad (B)$$

$$a_A = 2 (R_A + R_O) / 2^{1/2} \quad (C)$$

$$a_B = R_B + R_{B'} + 2R_O \quad (D)$$

$$a_{cal} = (a_A + a_B) / 2 \quad (E)$$

Onde R_A , R_B , $R_{B'}$ e R_O são os raios iônicos de cada cátion A, B, B' e Oxigênio. a_A e a_B são os parâmetros de rede calculados com base nos cátions A e B e a_{cal} é o parâmetro de rede médio calculado.

Houve após o processo de calcinação da amostra a sinterização da mesma, numa temperatura de 1300°C por 24h. O processo de sinterização consiste na utilização da energia térmica e diversos mecanismos de transporte os quais convertem as pastilhas cerâmicas em sólidos policristalinos densificados. Através da redução da energia total de superfície obtém-se a força motriz do processo de sinterização o que aumenta o contato e o crescimento entre grãos. Há uma transformação dos grãos menores em grãos maiores e conseqüentemente ocorre uma substituição dos poros por matéria sólida. A necessidade de se obter uniformidade na microestrutura é em função de se prevenir o surgimento de tensões que provoquem o surgimento ou crescimento de espaços vazios que, por sua vez, são concentradores de tensão, responsáveis pela propagação de trincas e microtrincas no corpo sinterizado.

A microestrutura define a qualidade do produto final de produtos cerâmicos e sua resistência mecânica. Para observação de microestrutura foi feito a Microscopia Eletrônica de Varredura. O MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. Devido a maneira com que as imagens são criadas,

imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

A análise de microestrutura (figura 2) mostra uma boa homogeneidade microestrutural da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ sinterizada na temperatura de 1300°C , evidenciando a formação da componente cerâmica. Estudo da sinterização consiste na relação entre o aspecto estrutural da peça sinterizada (porosidade residual, fases presentes, tamanho médio de grão e distribuição de tamanho de grão, homogeneidade estrutural, etc.) e as características dos pós utilizados, levando-se em conta as condições de sinterização (temperatura, tempo, atmosfera). A faixa de temperatura na qual ocorre a sinterização é de 0,5 a 0,8 vezes a temperatura de fusão do material.

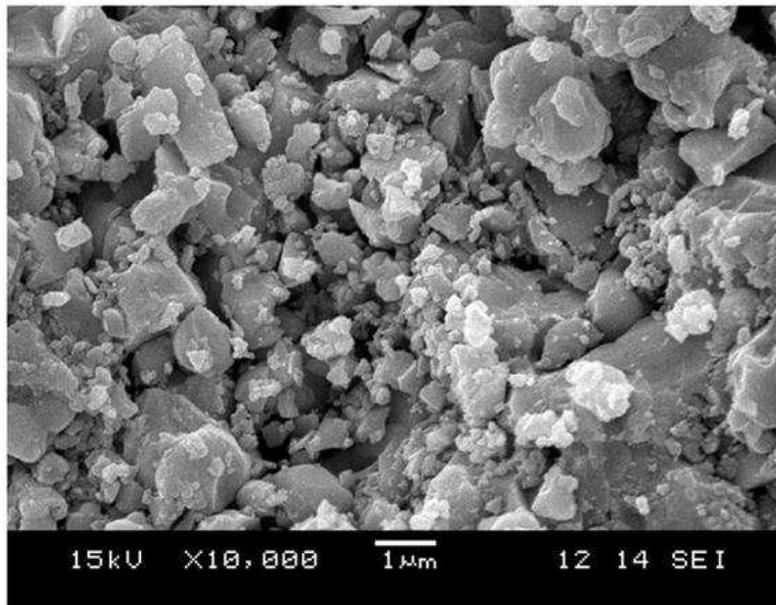


Fig.2. MEV da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ sinterizada a 1300°C

Após o processo de sinterização, as pastilhas foram lixadas e polidas com pasta diamantada com granulometria de $1\mu\text{m}$ até que ficassem com aspecto de “brilho espelhado”, estando assim, prontas para Microdureza Vickers (Hv).

O Ensaio de Dureza Vickers é um método de classificação da dureza dos materiais que é baseado em um ensaio laboratorial. Neste método, usa-se uma pirâmide de diamante com ângulo de diedro de 136° que é comprimida, com uma

força escolhida, contra a superfície do material. Calcula-se a área da superfície impressa pela medição das suas diagonais.

Este ensaio é baseado no princípio de que as impressões provocadas pelo penetrador possuem similaridade geométrica, independentemente da carga aplicada. Assim, cargas de diversas magnitudes são aplicadas na superfície plana da amostra, dependendo da dureza a ser medida. A Dureza Vickers é então calculada pela razão entre a carga e a área superficial da impressão. Uma das grandes vantagens deste método, quando comparados com os outros, é que os cálculos da dureza não dependem das dimensões do penetrador.

O mesmo penetrador pode ser usado nos ensaios de diversos materiais, independentemente da dureza. Além disso, esta é uma das escalas mais amplas entre as usadas para medição de dureza com uma grande precisão de medida.

As pastilhas foram submetidas ao Ensaio de Microdureza Vickers para analisar as propriedades mecânicas. Para a realização do ensaio foi usado uma carga de 200gf aplicada por uma indentador piramidal de diamante durante 10s Fig.(3) mostra o indentaçãõ e valores de HV são apresentado na tabela 2.



Fig. 3. Microscopia Óptica da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$, após o polimento, mostrando a indentaçãõ do Ensaio de Dureza Vicker's (magnificaçãõ 200x).

Tabela 2: Microdureza Vickers da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$

	1ª Identação	2ª Identação	3ª Identação	4ª Identação	5ª Identação	6ª Identação	7ª Identação
$D_1(\mu\text{m})$	33,69	35,56	31,31	32,19	28,88	35,75	29,13
$D_2(\mu\text{m})$	29,06	31,94	36,56	31,00	31,00	25,19	33,81
HV	376,76	325,60	322,06	371,53	413,74	399,47	374,49

$$\text{Dureza}_{\text{média}} = 369,09 \text{ HV}$$

Pode-se observar que o composto obteve um ótimo resultado quanto a dureza, comprovando que houve uma boa homogeneidade dos grãos e a sinterização da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$. A propriedade mecânica da cerâmica sinterizada foi analisada por ensaio de microdureza Vickers que mostrou uma resistência mecânica suficiente para a aplicação da cerâmica no encapsulamento dos sensores de temperatura para poços de petróleo.

CONCLUSÃO

No presente trabalho foi produzido e estudado o comportamento de sinterização de uma nova cerâmica, a $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$. As características estruturais foram estudadas por difração de raios-X, mostrando a presença de linhas superestruturais revelando que o composto tem uma estrutura perovskita cúbica complexa ordenada, com parâmetro de rede teórico $a_{\text{teo}} = 7,2092\text{Å}$ próximo do parâmetro de rede experimental $a_{\text{exp}} = 8,1209\text{Å}$. Após a sinterização da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ a sua microestrutura foi analisada por MEV mostrando uma boa homogeneidade microestrutural. A propriedade mecânica da cerâmica sinterizada foi analisada por ensaio de microdureza Vickers que mostrou uma resistência mecânica suficiente para a aplicação da cerâmica no encapsulamento dos sensores de temperatura para poços de petróleo.

REFERÊNCIAS

1. W. F. Smith, “**Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**”, McGraw-Hill de Portugal (1998).
2. SMITH, Willian F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**.
3. OHRING, M. **Engineering Materials Science, Academic Press**, Londres, 1992.
4. Lapa, C. 2004. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.
5. CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**, 5ª edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.

PRODUCTION OF A NEW CERAMIC $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ BY THERMOMECHANICAL PROCESSING AND STUDY OF SINTERING BEHAVIOR

ABSTRACT

Perovskite Ceramic oxides or derived from this structure are widely used in high technology applications. In this context, a new ceramic $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ has been produced by thermomechanical processing. Stoichiometric amounts of chemical constituents were mixed in a ball mill, compacted and calcined at a temperature of 1200°C for 24 hours. The structure of the calcined material was analyzed by X-ray diffraction, which showed a complex cubic ordered perovskite crystalline structure. The sintering behavior of the $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ ceramics was studied by sintering the compacted powder at temperatures between 1200°C to 1400°C, the microstructure of the sintered specimens was examined by scanning electron microscopy. The morphology and particle size distribution of ceramic $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ showed good homogeneity in terms of and grain size distribution and mechanical properties analyzed by Vickers microhardness tests showed sufficient mechanical resistance

for application of these ceramics in encapsulation of temperature sensors for the petroleum wells.

Key-words: $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ ceramics, production, sintering, application, petroleum industry