

SINTERIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DA CERÂMICA Sr_2NiWO_6

J. C. S. Oliveira¹, R. A. S. Ferreira¹, Y. P. Yadava¹

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco
Av. da Arquitetura, s/nº, Cidade Universitária, Recife-PE, Brasil, CEP 50.740-550,
josecarlosdasoliveiras@gmail.com.

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento da cerâmica Sr_2NiWO_6 por sinterização em estado sólido. Para isto, foram selecionados os pós de $SrCO_3$, Ni_2O_3 e WO_3 , todos com elevada pureza. Estes reagentes foram tomados em quantidades estequiométricas e sintetizados por rota convencional. A síntese foi caracterizada por distribuição de tamanho, superfície específica e análise termogravimétrica (ATG). Depois, a síntese foi fragmentada num moinho cilíndrico de bolas, por um tempo de 24 horas, e caracterizada por superfície específica. Um compactado verde com 3 cm de diâmetro foi preparado numa prensa hidráulica para ser calcinado na temperatura de 1200 °C. A pastilha resultante foi fragmentada e homogeneizada, depois foi analisada por difratometria de raios X, para se confirmar ou não a formação do composto Sr_2NiWO_6 com estrutura perovskita. Na sequência, três compactados verdes foram novamente preparados para serem sinterizados nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350 °C. Os corpos sinterizados foram avaliados pelo diâmetro das pastilhas e microdureza Vickers. Os resultados mostraram que a sinterização do composto cerâmico Sr_2NiWO_6 foi tênue.

Palavras-chave: Sr_2NiWO_6 , cerâmica perovskita, sinterização, petróleo.

INTRODUÇÃO

O petróleo é uma substância natural que consiste, essencialmente, de hidrocarbonetos, derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados. Em menor escala estão presentes sais, gás, sedimentos argilosos e arenosos.

A origem do petróleo é atribuída à decomposição de matérias orgânicas, as quais ficaram acumuladas sob os sedimentos nos fundos dos oceanos, mares e lagos, durante milhões de anos, num ambiente de pouco oxigênio e elevadas pressões. Em geral, as jazidas de petróleo são limitadas na parte superior por gás livre e na parte inferior por água, devido a sua densidade intermediária entre estes dois fluidos.

As jazidas de petróleo são de dois tipos: terrestre e marítima. A exploração das jazidas terrestres é feita com bombas mecânicas e injeção de gás ou água e as marítimas com o emprego de plataformas, as quais exigem altos investimentos, devido as maiores dificuldades técnicas e riscos de poluição ambiental.

A exploração do petróleo foi praticamente iniciada no século XIX e, desde então, esta matéria-prima passou a ter extrema importância para a economia. Os materiais metálicos e suas ligas são reativos ao petróleo, devido principalmente ao efeito corrosivo de suas impurezas. Em decorrência, acredita-se que a produção de materiais inertes ao petróleo é de interesse para este setor industrial.

As cerâmicas são caracterizadas pelas fortes ligações de seus constituintes atômicos, podendo ser de natureza iônica e/ou covalente. Este fato torna os materiais cerâmicos menos vulneráveis aos ambientes com alta temperatura e quimicamente agressivos, como é o caso dos poços de petróleo.

As propriedades dos materiais cerâmicos são muito variadas, podendo ser isolantes, condutoras, supercondutoras, magnéticas e não magnéticas. Estes materiais ainda apresentam elevada capacidade térmica, excelente resistência à corrosão e grande dureza, embora sejam frágeis e pouco dúcteis ^{1,2,3}.

Nos últimos anos, tem se observado que um dos materiais cerâmicos mais estáveis a ambientes hostis são aqueles que apresentam a estrutura perovskita. As mais simples são do tipo ABO_3 , onde A e B são cátions, sendo A de raio iônico maior que B. O cátion de maior tamanho ocupa os vértices e o de menor tamanho o centro das células unitárias. Os ânions de oxigênio (O) localizam-se nos centros das faces.

Nas cerâmicas com estrutura perovskitas complexas, tipo $A_2BB'O_6$, os átomos B são substituídos parcialmente por outros cátions B', formando estruturas octaédricas alternadas de BO_6 e $B'O_6$ ⁴. As propriedades destas perovskitas são governadas pelo raio iônico e as cargas dos cátions ^{5,6}.

De um modo geral, os tungstatos com estrutura perovskita são de grande interesse pela sua diversidade estrutural e importantes propriedades físicas. A maioria das cerâmicas perovskitas cristaliza-se numa rede de baixa simetria e transforma-se

em estruturas cúbicas nas altas temperaturas. Neste trabalho, sintetiza-se a cerâmica perovskita complexa tipo Sr_2NiWO_6 ^{7,8,9}.

MATERIAS E MÉTODOS

Os reagentes sólidos selecionados foram SrCO_3 , Ni_2O_3 e WO_3 . A composição química dos reagentes foi extraída dos rótulos das embalagens. Os resultados foram considerados válidos tendo em vista que as embalagens estavam lacradas e dentro do prazo de validade. Os reagentes utilizados SrCO_3 e Ni_2O_3 eram da Vetec Química Fina Ltda e o WO_3 da Dinâmica Química Ltda.

Os reagentes foram tomados em quantidades estequiométricas. A massa foi obtida com a balança analítica Marconi, modelo MA-2104N. A síntese dos pós foi realizada por rota convencional (mistura simultânea dos pós) com o auxílio de um pistilo e almofariz de ágata. A síntese dos pós foi caracterizada por distribuição de tamanho, análise termogravimétrica (ATG) e superfície específica. A primeira e a terceira análises foram realizadas no analisador granulométrico a laser da Mastersizer 2000, da Malvem. A segunda foi processada no sistema térmico da BP Engenharia, modelo RB-3000-20, para a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Uma massa de 7 g da síntese dos pós foi colocada no interior de uma matriz metálica, quando se aplicou a pressão de 55,5 MPa, durante 5 min, por meio de uma prensa hidráulica uniaxial de 15 ton da Ribeiro, modelo 01684. Um compactado verde com 3 cm de diâmetro foi preparado, para, em seguida, ser calcinado.

A calcinação foi realizada em 1200 °C, no forno mufla da Jung, modelo LF-0214, durante um período de 24 horas, com taxas médias de aquecimento e resfriamento de 19,5 e 48,8 °C/min, respectivamente, nas condições atmosféricas. A temperatura do ambiente era de 28 °C. A Equação (A) ilustra o composto desejado após a calcinação da síntese dos pós.



A pastilha obtida com a calcinação foi fragmentada e homogeneizada num conjunto pistilo/ágata, sendo avaliada por difratometria de raios X. Esta análise foi realizada num difratômetro da Siemens, modelo D-5000, com anodo de cobre, comprimento de onda de 1,5419 Å, na velocidade de 0,02 °/seg e ângulo de varredura 2θ variando entre 10 e 90°.

Uma vez confirmada a formação da estrutura perovskita do composto Sr_2NiWO_6 , uma nova síntese, agora com 30 g, foi preparada, aplicando-se as mesmas condições estabelecidas anteriormente. Em seguida, esta síntese (30 g) foi submetida à moagem a seco, durante 24 horas, num moinho cilíndrico de bolas, operando com 300 rpm, 31 bolas de alumina, com peso e diâmetro médio de 19,29 g e 2,25 cm, respectivamente, para reduzir o tamanho das partículas visando alcançar condições mais favoráveis a sinterização. O material moído foi caracterizado pela superfície específica, sendo esta análise realizada no mencionado analisador granulométrico a laser.

Novamente, um conjunto de três novos compactados verdes foi preparado com o material moído, com alíquota de 7g, utilizando a mesma matriz e prensa hidráulica. Entretanto, nesta conformação, uma pressão maior foi aplicada de 138,7 MPa, durante 5 min, para reduzir a porosidade dos compactados verdes, com a finalidade de se obter uma condição mais adequada a sinterização. Os novos compactados verdes foram sinterizados em estado sólido nas temperaturas de 1250, 1300 e 1350° C, utilizando o mesmo forno e ciclo térmico da calcinação.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Composição Química

A Tabela (1) apresenta a composição química dos reagentes. Os resultados mostram que WO_3 é o reagente de maior pureza, enquanto Sr_2CO_3 é o de maior conteúdo de impureza, seguido de Ni_2O_3 . Os reagentes usados são desprovidos de PI.

Tabela 1. Composição química dos reagentes.

Teor (%)	Reagente		
	Sr_2CO_3	Ni_2O_3	WO_3
Pureza (mín.)	97,0	98,0	99,5
PI (máx.)	0,0	0,0	0,0
Ca (máx.)	0,0	0,5	0,0
Ba (máx.)	1,0	0,0	0,0
Co (máx.)	0,0	1,5	0,0
Outros	0,1	0,1	0,5
Total	98,1	100,1	100,0

PI - Ponto de ignição

Distribuição do Tamanho

A Figura (1) mostra a distribuição do tamanho das partículas por volume da síntese dos reagentes SrCO_3 , Ni_2O_3 e WO_3 num gráfico monologarítmico.

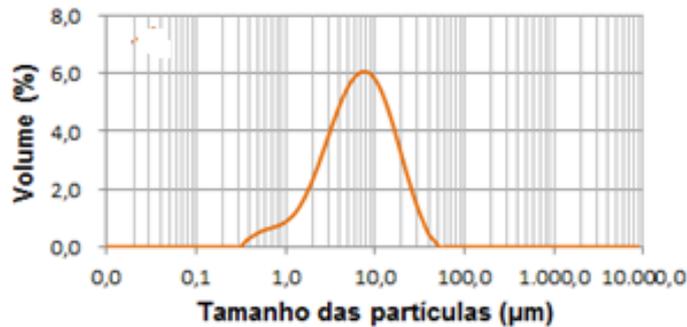


Figura 1. Distribuição do tamanho da síntese de SrCO_3 , Ni_2O_3 e WO_3 .

O resultado mostra que a síntese de pós tem uma distribuição tipo gaussiana, sendo que 80 % das partículas estão compreendidas entre $d_{10} = 1,940 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 20,268 \mu\text{m}$ e que o tamanho com maior frequência volumétrica é $d_{50} = 7,102 \mu\text{m}$.

Análise Termogravimétrica (ATG)

A Figura (2) apresenta a análise termogravimétrica (ATG) e a termogravimetria derivada (DTG) do material (síntese dos pós) utilizado para produzir a cerâmica Sr_2NiWO_6 , no intervalo de temperatura entre 23 e 1000 °C.

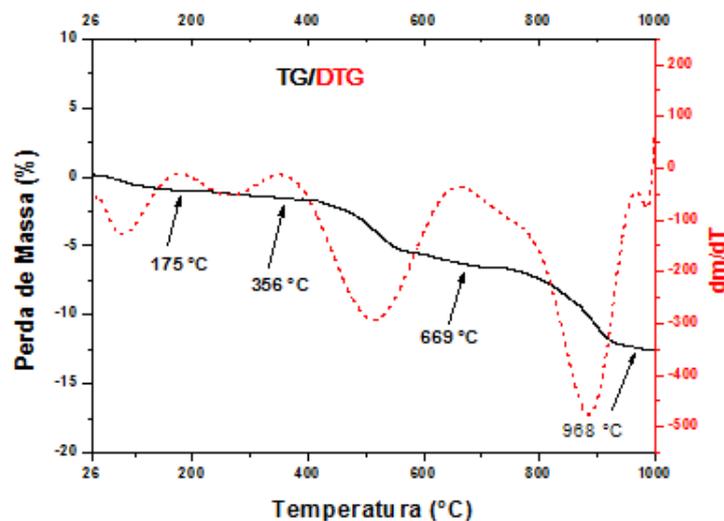


Figura 2. ATG e DTG da síntese de SrCO_3 , Ni_2O_3 e WO_3 .

O resultado mostra que esta síntese teve uma perda de massa total de 12,53 %, na faixa de temperatura considerada, as quais foram atribuídas as perdas de água, monóxido de carbono, oxigênio e dióxido de carbono.

Difração de Raios X (DRX)

A Figura (3) apresenta a difração de raios X do material calcinado em 1200 °C. O resultado mostra a formação da cerâmica Sr_2NiWO_6 . Os picos mais fortes são referentes aos planos de difração do composto Sr_2NiWO_6 , os quais correspondem a uma estrutura perovskita. Os picos de menor intensidade são relativos às fases secundárias.

As fases secundárias formaram-se em função das impurezas e da água adsorvida pelos reagentes, que promoveram o desbalanceamento das reações de síntese, impedindo, deste modo, a formação de um composto monofásico (Sr_2NiWO_6).

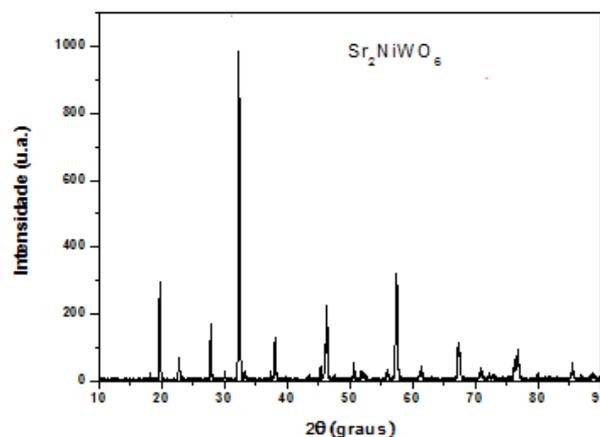


Figura 3. Difração de raios X do material calcinado.

Superfície Específica da Síntese

A superfície específica síntese antes da moagem era 1,48 g/cm². Depois da moagem passou para 1,38 g/cm². Os resultados mostram que a moagem foi praticamente inócua.

Diâmetro das Pastilhas Calcinaadas e Sinterizadas e Microdureza

A Figura (4) apresenta o diâmetro da pastilha cerâmica Sr_2NiWO_6 com a temperatura de calcinação (1200 °C) e a sinterização (1250, 1300, 1350 °C).

O resultado mostra que o diâmetro da pastilha cerâmica Sr_2NiWO_6 teve um pequeno decréscimo com a elevação da temperatura. Entre 25 e 1200 °C, a redução do diâmetro da pastilha calcinada foi atribuída às perdas de massa. Entre 1200 e 1350°C, a diminuição do diâmetro das pastilhas foi associada à tênue sinterização das partículas com estrutura perovskita de Sr_2NiWO_6 e reação entre os seus constituintes atômicos.

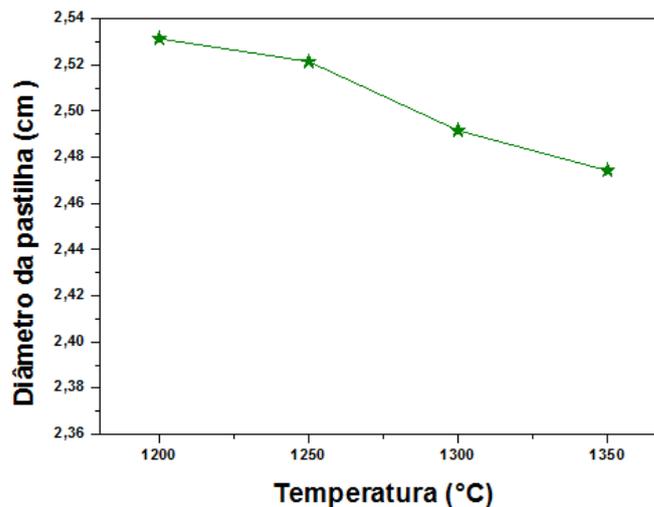


Figura 4. Diâmetro da pastilha de Sr_2NiWO_6 com a temperatura.

A tangente a curva fornece a velocidade de redução do diâmetro da pastilha cerâmica com a temperatura. Em geral, as melhores propriedades mecânicas do material são atingidas quando a sinterização é completada.

A microdureza Vickers não foi realizada, uma vez que a sinterização das partículas do composto Sr_2NiWO_6 foi tênue. É muito provável ter havido uma reação preferencial entre os seus constituintes atômicos.

CONCLUSÃO

Os resultados mostram que não foi possível fazer a sinterização das partículas com estrutura perovskita do composto cerâmico Sr_2NiWO_6 para as condições operacionais estabelecidas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido do CNPq, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica/UFPE e Departamento de Engenharia de Minas/UFPE.

REFERÊNCIAS

- (1) CHANDLER, H.M., 1968, *Ceramics in the Modern World: man's first technology comes of age*. Aldus science and technology series, Publisher: Aldus Books Inc., Menlo Park, Califórnia, p. 192.
- (2) REED, J.J. *Principles of Ceramic Processing*, John Wiley and Sons, New York, 1998.
- (3) RICHARDSON, D.W. *Modern Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1982.
- (4) GALASSO, F.S. *Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds*, Pergamon Press Inc., New York, 1969.
- (5) MAREZIO, M.; REMEIKA, J.P.; DERNIER, P.D. *Acta Crystallographica*, B 26, 1970.
- (6) FU, Z.M.; LI, W.X. *Sci. Chin., Ser. A* 38, 1995.
- (7) IWANAGA, D.; INAGUMA, Y.; ITOH, M. *Structure and Magnetic Properties of Sr₂NiAO₆ (A = W, Te)*. *Materials Research Bulletin* 35 (2000), p. 449–457.
- (8) GATESHKI, M.; IGARTUA, J.M.; HERNÁNDEZ-BOCANEGRA, E. *X-ray powder diffraction results for the phase transitions in Sr₂MWO₆ (M = Ni, Zn, Co, Cu) double perovskite oxides*. *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003), p. 6199–6217.
- (9) MANOUN, B.; IGARTUA, J.M.; LAZOR, P. *High temperature Raman spectroscopy studies of the phase transitions in Sr₂NiWO₆ and Sr₂MgWO₆ double perovskite oxides*. *Journal of Molecular Structure* 971 (2010), p. 18–22.

SINTERING SOLID STATE POTTERY Sr_2NiWO_6

ABSTRACT

The main objective of this work was the development of ceramics Sr_2NiWO_6 by sintering solid state. For this, we selected the post of SrCO_3 , Ni_2O_3 and WO_3 , all with high purity. These reagents were taken in stoichiometric amounts and synthesized by conventional route. The synthesis was characterized by size distribution, specific surface and thermogravimetric analysis (TGA). After the synthesis has been fragmented into a cylindrical ball mill for a time of 24 hours and characterized by specific surface. A green compacted 3 cm in diameter was prepared in a hydraulic press to be calcined at a temperature of 1200 °C. The resulting pellet was homogenized and fragmented, then was analyzed by X-ray diffraction to confirm whether or not the formation of the compound Sr_2NiWO_6 with perovskite structure. Following three compressed greens were again prepared to be sintered at temperatures of 1250, 1300 and 1350 °C. The sintered bodies were evaluated by the diameter of the pads and Vickers microhardness. The results showed that sintering of the ceramic composite Sr_2NiWO_6 was faint.

Keywords: Sr_2NiWO_6 , perovskite ceramics, sintering, oil.