

# **Desenvolvimento e caracterização de componentes cerâmicos do tipo $Ba_2HoWO_{5,5}$ para sensores de temperatura em poços de petróleo**

**Yogendra P. Yadava, Camila M. Lapa, Carlos A. O. Cangussu, Ricardo A. Sanguinetti Ferreira**  
Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50741-530, Recife  
– PE, Brasil (e-mail: [yadava@ufpe.br](mailto:yadava@ufpe.br))

**José A. Aguiar**

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, Brasil

**Edval J. P. Santos**

Departamento de Eletrônica e Sistemas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, Brasil

**Resumo.** Na produção de petróleo, diferentes tipos de sensores são requeridos em poços de petróleo para monitorar a temperatura, pressão e outros parâmetros. Estes sensores têm que trabalhar em ambientes muito hostis e devem exibir comportamento extremamente inerte e estável em diferentes condições ambientais. No caso de sensores de temperatura, normalmente, os elementos sensores são metais como Au, Pt, Nb, etc. que são muito sensíveis às condições ambientais e desta forma precisam ser associados a materiais altamente inertes a estas condições (substratos). Sensores de temperatura com substrato cerâmico, termistores, são adequados para estes propósitos. Comercialmente, tais sensores são disponíveis no mercado internacional, mas a preços exorbitantes. Atualmente estamos trabalhando no desenvolvimento e fabricação de tipos paralelos de termistores usando diferentes tipos de óxidos cerâmicos de estrutura perovskita complexa, que são altamente inertes em condições ambientais hostis. Neste contexto, no presente trabalho nós desenvolvemos e caracterizamos um óxido cerâmico de estrutura perovskita complexa baseado em Ho, o  $Ba_2HoWO_{5,5}$ . Essas cerâmicas foram produzidas pelo processo de reação em estado sólido e sinterizadas em diferentes condições de sinterização. As características da microestrutura de  $Ba_2HoWO_6$  sinterizada, estudadas por microscopia eletrônica de varredura mostram uma distribuição de partículas e morfologia superficial homogêneas, fator relevante à qualidade e resistência mecânica dos produtos cerâmicos. Um estudo inicial de constante dielétrica e fator de perda (perda tangencial) destas cerâmicas revela um comportamento bastante estável nas frequências de 1-2 GHz. Nestes termos, nós estamos em processo de fabricação de termistores de Pt usando cerâmicas do tipo  $Ba_2HoWO_{5,5}$ . Resultados posteriores e suas implicações serão apresentados na conferência do CONEM 2004.

**Palavras-chave:**  $Ba_2HoWO_{5,5}$ , óxido perovskita cúbico complexo, estrutura, sinterização, propriedades mecânicas.

## **1. INTRODUÇÃO**

Os materiais cerâmicos com estrutura do tipo perovskita têm sido estudados para uso em diversas aplicações do campo da alta tecnologia (Tejuca e Fierro 1993). As cerâmicas perovskita baseadas em Hólmio têm um grande potencial para a produção de componentes de microondas para sistemas de comunicação móvel e via satélite. Nesta área emergente e de rápido crescimento a pesquisa de novos e mais modernos mecanismos e novos materiais e técnicas de processamento será importante na aceleração do contínuo crescimento destas tecnologias. Tantalato de bário e magnésio e titanato de bário e magnésio já são cerâmicas de alta tecnologia comercializadas nesta. O óxido perovskita  $Ba_2HoWO_6$  pertence a esta promissora família de cerâmicas de alta tecnologia, mas até agora o seu potencial para estas aplicações está inexplorado. Além disso, pouquíssimo material é encontrado na literatura acerca de processamento e caracterização desta cerâmica. A qualidade do produto final está intimamente relacionada com a qualidade das matérias-primas e desenvolvimento de sua microestrutura, que por sua vez está vinculada ao processo de sinterização (Richerdson,

1982; Reed, 1988). No presente trabalho nós produzimos esta cerâmica via reação em estado sólido e estudamos suas características estruturais, sinterização, desenvolvimento de microestrutura e propriedades mecânicas.

## 2.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para preparar as amostras foram triturados e misturados, por 5 minutos, em proporções estequiométricas, os óxidos de alta pureza em almofariz de ágata, usando-se acetona com pureza analítica como auxiliar na particularização e homogeneização e, posteriormente, gotas de etilenoglicol como lubrificante e agente plastificante para se atingir maior homogeneidade. Este pó foi comprimido em molde metálico para conformação. Após uma carga de 5 - 7 ton/cm<sup>2</sup> num período de 3 minutos, numa prensa hidráulica, obtiveram-se pastilhas circulares de 10 e 15 mm de diâmetro.

As amostras foram calcinadas em atmosfera ambiente a 1200°C por 48h num forno de alta temperatura (modelo EDG 1700), com taxa de elevação de temperatura fixada.

Após a calcinação repetiu-se o procedimento e as novas amostras já calcinadas retornaram ao forno para sinterização a 1300°C por 48h e, da mesma maneira, a 1400°C por 48h.

Para caracterização do processo de reação e determinação da estrutura cristalina e parâmetro de rede foi realizada uma difratometria de raios - X das amostras em um Siemens Diffractometer 5000, radiação Cu - K alfa (comprimento de onda de radiação de 1,5406 Å) numa varredura de 10 - 100° com tempo de exposição de 1,0 seg.

A microestrutura das amostras sinterizadas foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30 TMP), usando elétrons secundários e retroespalhados em superfícies polidas e de fratura. Para a observação da superfície polida as amostras foram tratadas com lixas de #240, #320, #400, #600 e pasta de diamante de granulometria 6, 3 e 1 microns. As amostras foram tratadas termicamente a 1000°C por 6 minutos e metalizadas com fina camada de ouro.

O valor experimental da densidade é uma razão da massa total das partículas sólidas por seu volume total, sem levar em conta o volume de ar contido nos poros. Realizamos ensaios de densidade pelo método de Arquimedes num picnômetro de 50ml, em balança analítica (precisão de 0,001g), com água destilada e controle de temperatura ambiente (22°C). Por pesagens sequenciais, através das Eq. (1) e (2) obtêm-se o valor da densidade em g/cm<sup>3</sup>:

$$D = \frac{(b - a)}{b - a - c + d} \quad (1)$$

$$D_{\text{corrigida}} = \frac{(b - a)}{b - a - c + d} D' \quad (2)$$

Onde: D = densidade ou massa específica das partículas sólidas, a = massa do picnômetro seco e vazio, b = massa do picnômetro mais amostra seca, c = massa do picnômetro com a amostra mais água destilada, d = massa do picnômetro cheio de água, D' = massa específica da água na temperatura ambiente (para 22°C, D = 0,99782 g/cm<sup>3</sup>).

Neste trabalho, a dureza mecânica da cerâmica sinterizada Ba<sub>2</sub>HoWO<sub>5,5</sub> foi estudada por micro-dureza Vickers (Reichert Custia N° 319914), que se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulos entre faces de 136° usando, para isso, um micro indentador Vickers. Este produz uma indentação quadrada nas amostras e, pela medida de suas diagonais determina-se a área da impressão deixada no corpo de ensaio. O quociente da carga aplicada por este valor dá a micro-dureza Vickers (MHv) do material (Iost, 1996).

$$Hv = 1,8544P/d^2 \quad (3)$$

Onde P é a carga aplicada e d é a média das diagonais da indentação. Empregou-se uma carga de 0,08 Kg por 10 segundos, para cinco indentações.

### 3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

A técnica de difração de raios-X é capaz de revelar importantes informações acerca da estrutura de materiais cerâmicos. De acordo com o difratograma de raios-X da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5,5}$  mostrado na Fig. 1, constata-se a presença de fortes picos característicos da estrutura perovskita cúbica primitiva e ainda algumas poucas linhas de reflexão provenientes da superestrutura. Não se observaram evidências de distorção da simetria cúbica. As cerâmicas da “família” perovskita apresentam a composição básica  $\text{ABO}_3$  na qual A é um grande cátion metálico que se localiza nos sítios cúbicos-octaédricos e apresenta número de coordenação 12 e B é um cátion menor, localizado no sítio octaédrico de número de coordenação 6. As perovskitas complexas consistem de múltiplos desta fórmula unitária com espécies mistas no sítio B e possuem maior célula unitária:  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ,  $\text{A}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$ , etc. (Brandle e Fratello, 1990). Na cerâmica em estudo a posição A é ocupada pelo cátion  $\text{Ba}^{2+}$ , com raio iônico 1,43 Å, e as posições B e B' por  $\text{Ho}^{2+}$  e  $\text{W}^{4+}$ , respectivamente. O parâmetro de rede da célula unitária perovskita cúbica básica é duplicado devido ao ordenamento de B e B' no sítio octaédrico da célula unitária  $\text{ABO}_3$ . A Tab. 1 apresenta os dados do espectro de raio -x da cerâmica.

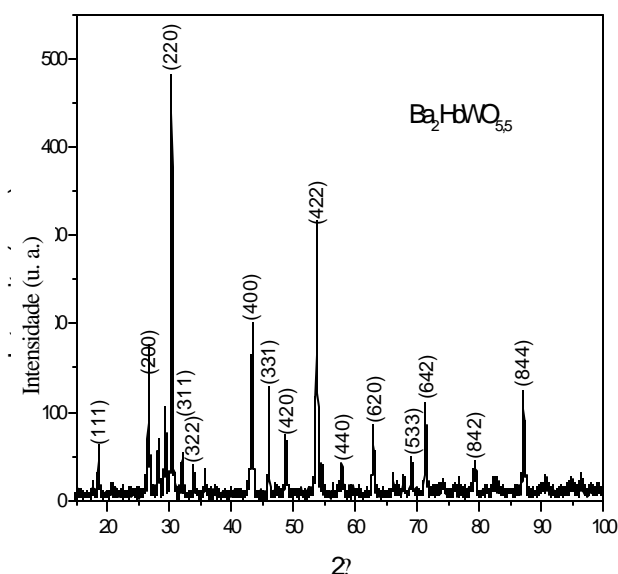


Fig. 1: Difratograma de raios - x da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5,5}$ , sinterizada a 1200°C por 48 h.

Tabela 1: Dados de difração de raios - x da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5,5}$

$2\theta$	d	h	k	l	I/I <sub>0</sub>
19.2374	4.6101	1	1	1	0.2668
26.7250	3.3330	2	0	0	0.3401
31.5583	2.8327	2	2	0	1.0000
37.1080	2.4208	3	1	1	0.1524
38.7257	2.3233	2	2	2	0.0621
45.0644	2.0102	4	0	0	0.2998
48.8940	1.8613	3	3	1	0.0587
53.8131	1.7022	4	2	0	0.0706
55.7940	1.6463	4	2	2	0.3602
59.5246	1.5518	3	3	3	0.0565
65.3681	1.4265	4	4	0	0.1660
74.2819	1.2758	6	2	0	0.1473
82.5685	1.1675	5	3	3	0.0604
85.8699	1.1309	4	4	4	0.0277
90.9211	1.0807	6	4	2	0.1637

O espectro de DRX da  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5,5}$  é semelhante, em critérios como espaçamentos d e proporções de intensidade, ao de outros óxidos  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  tipo perovskita cúbica complexa, como por exemplo,  $\text{Ba}_2\text{YNbO}_6$  e  $\text{Ba}_2\text{ErSbO}_6$  descritos no arquivo JCPDS. Nestes termos, o espectro de DRX da  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_6$  foi indexado como uma célula cúbica  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  com comprimento de aresta  $a = 2a_p$ , sendo  $a_p$  o parâmetro de rede da estrutura cristalina.

Em uma solução sólida substitucional BB', existe um arranjo randômico de B e B' em posições equivalentes na rede na estrutura cristalina. Uma vez submetida e tratamento térmico adequado, a solução sólida se rearranja em uma estrutura na qual B e B' ocupam o mesmo conjunto de posições - embora não equivalentes -, mas desta vez num arranjo regular, caracterizando a superestrutura, que no espectro de difração de raios - x aparecem como linhas de reflexão de superestrutura. As

linhas de linhas de reflexão de superestrutura (111) e (311) são o bastante para confirmar a existência de ordenamento na estrutura. A intensidade destas linhas é proporcional à diferença de potência de espalhamento de B e B', quando todos os átomos estão situados na posição ideal (Subramanian e Ganguli, 1991). Um arranjo distorcido de B e B' deveria resultar em intensidade zero. Porém, um ordenamento de  $\text{Ho}^{+2}$  e  $\text{W}^{+4}$  na  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_6$  nas posições B e B' é claramente distinto pela presença das linhas de reflexão (111) e (311) com intensidade significativa.

Para materiais com estrutura do tipo  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , usando o modelo de esferas rígidas, um parâmetro de rede médio pode ser calculado da seguinte forma (Brandle e Fratello, 1990):

$$a_A = 2 (R_A + R_O) / 2^{1/2} \quad (4)$$

$$a_B = R_B + R_{B'} + 2R_O \quad (5)$$

$$a_{\text{cal}} = (a_A + a_B) / 2 \quad (6)$$

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  $a_{\text{cal}}$  é o parâmetro de rede médio calculado. O parâmetro de rede calculado dos dados experimentais de DRX da  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$  é  $a_{\text{xp}} = 8.3945 \text{ \AA}$ .

Conforme anteriormente dito, o objetivo deste trabalho é obter a cerâmica com alta densificação e boas propriedades mecânicas de modo a garantir a qualidade final requerida a um produto cerâmico.

As características microestruturais definem a qualidade de produtos cerâmicos e sua resistência mecânica, que por sua vez é fortemente dependente do comportamento de sinterização da cerâmica. A caracterização microestrutural da cerâmica sinterizada, tanto em superfície polida como em superfície de fratura, foi estudada por microscopia eletrônica de varredura utilizando-se elétrons secundários e elétrons retroespalhados. As micrografias estão apresentadas nas Fig. (2)–(4).

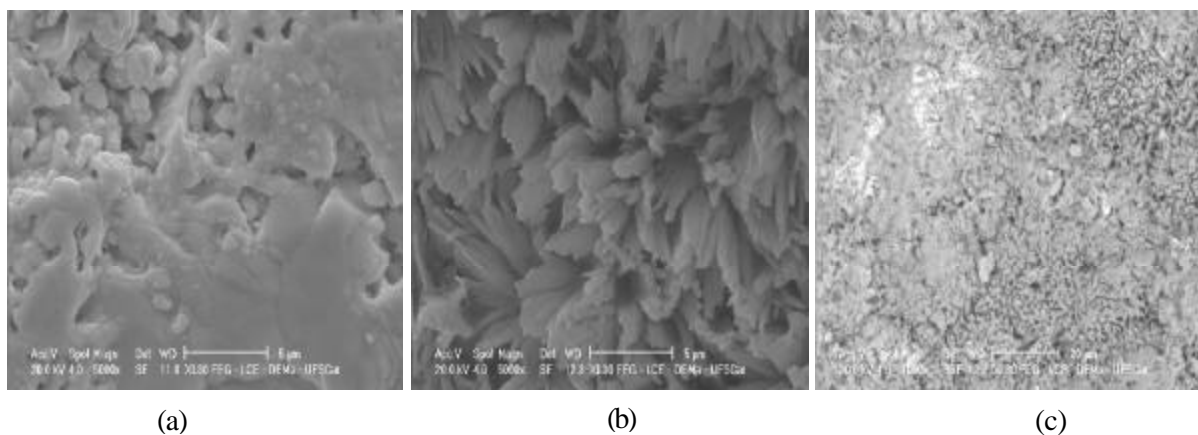


Figura 2: Microestrutura da cerâmica sinterizada a  $1200^\circ\text{C}$  por 48h (a) superfície polida, elétrons secundários, (b) superfície de fratura, elétrons secundários e (c) superfície de fratura, elétrons retroespalhados

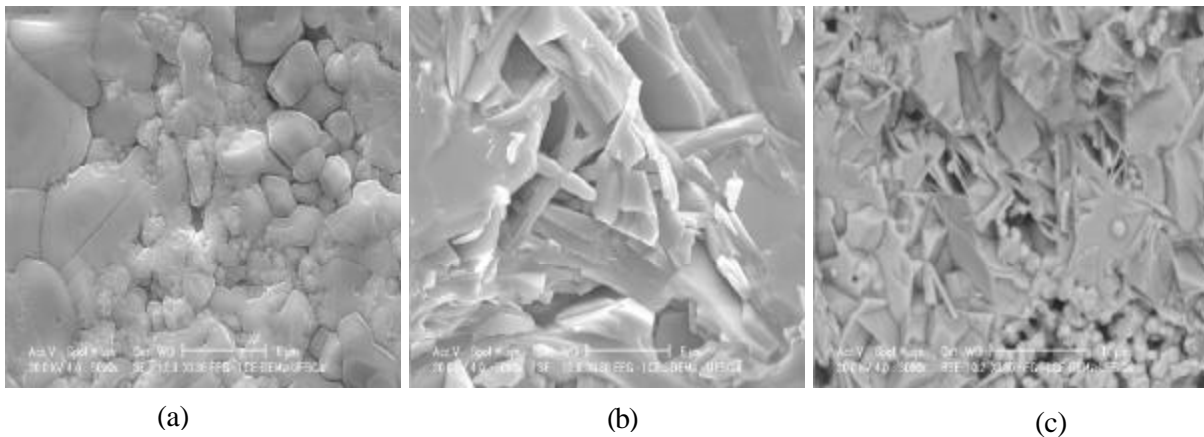


Figura 3: Microestrutura da cerâmica sinterizada a 1300°C por 48h (a) superfície polida, elétrons secundários, (b) superfície de fratura, elétrons secundários e (c) superfície de fratura, elétrons retroespalhados

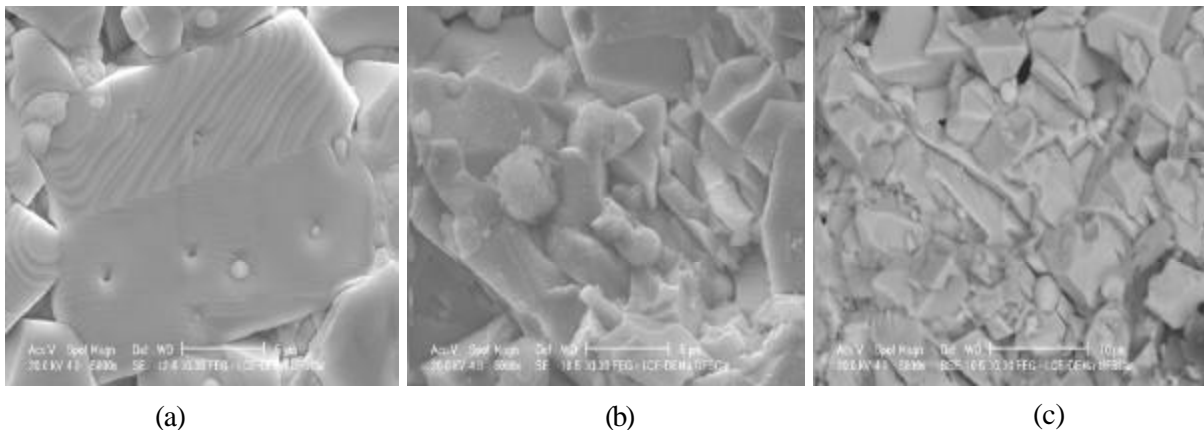


Figura 4: Microestrutura da cerâmica sinterizada a 1400°C por 48h (a) superfície polida, elétrons secundários, (b) superfície de fratura, elétrons secundários e (c) superfície de fratura, elétrons retroespalhados

As micrografias de MEV (Fig. (2) e (3)) revelam que a cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$  sinterizada a 1200°C e 1300°C possui praticamente as mesmas características microestruturais. As micrografias de superfície polida com emprego de elétrons secundários mostram que as amostras sinterizadas a 1200°C e 1300°C possuem o mesmo grau de homogeneidade e distribuição de tamanho de partículas. É importante ressaltar que a sinterização da cerâmica pura a 1200°C não foi possível em primeira instância. Para solucionar este problema foram adicionadas algumas gotas de etilenoglicol no pó cerâmico antes da compactação. As micrografias de elétrons retroespalhados das amostras sinterizadas a 1200°C e 1300°C, mostram que as amostras sinterizadas em menor temperatura apresentam melhor homogeneidade.

As micrografias de cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$  sinterizada a 1400°C mostram características microestruturais superiores. As micrografias de superfície de fratura (Fig. (4.b)) e por elétrons retroespalhados (Fig. (4.c)) revelam que a cerâmica sinterizada a esta temperatura possui uma morfologia de superfície, homogeneidade de grãos e distribuição de tamanho de partículas uniformes.

Algumas das micrografias de MEV de superfície polida, Fig. (4.a) tipicamente, mostram crescimento de grão descontínuo. Este é um fenômeno comum em sinterização de sistemas óxidos puros, que conduz a uma microestrutura não uniforme [7,8].

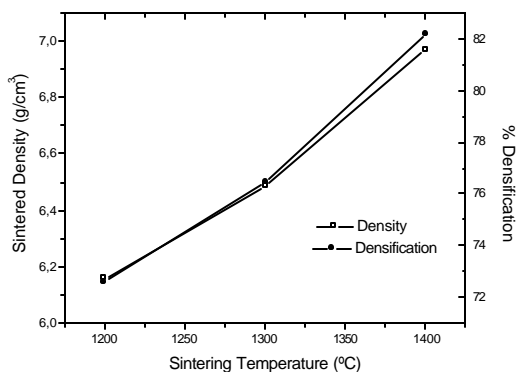


Figura 5: Variação da densificação com a temperatura de sinterização da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$ .

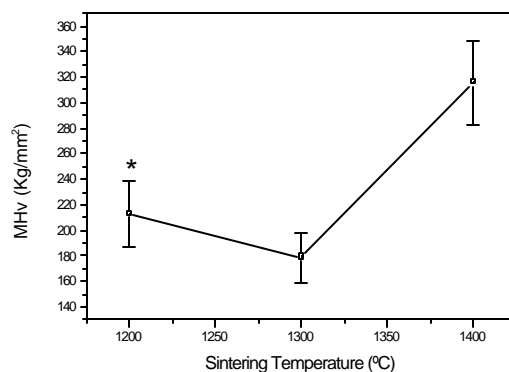


Figura 6: Variação da Microdureza Vickers com a temperatura de sinterização da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$ .

A Fig. (5) mostra que a densidade aumenta gradualmente com o aumento da temperatura de sinterização e, conseqüentemente, a densificação cresce da mesma maneira. A Fig. (6), no entanto, mostra um comportamento diferente no perfil de variação da microdureza Vickers da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$  com a temperatura de sinterização. As amostras sinterizadas a 1200°C possuem microdureza superior a das amostras sinterizadas a 1300°C, apesar de esta diferença estar ainda dentro das barras de erro. A cerâmica sinterizada a 1400°C apresenta valores bem superiores da microdureza Vickers. Conforme afirmado anteriormente, deve-se ressaltar que a sinterização a 1200°C só foi possível com a adição de algumas gotas de etilenoglicol, que atua como meio lubrificante, enquanto as amostras sinterizadas a 1300 e 1400°C o foram sem este aditivo.

O processo de sinterização utiliza o calor e diversos mecanismos de transporte de material para converter a mistura cerâmica em corpos policristalinos densos. A força motriz no processo de sinterização é obtida da redução da energia superficial total, que aumenta o contato e o crescimento entre os grãos. Grãos menores são transformados em grãos maiores e, conseqüentemente, os poros são substituídos por material sólido. A necessidade de se obter uniformidade na microestrutura é para prevenir a criação de tensões que fazem aparecer (ou aumentar) espaços vazios que funcionam como concentradores de tensão e propagadores de trincas e microtrincas no corpo sinterizado. Desta maneira, podemos inferir que o aumento gradual na densificação e microdureza mecânica aumentam com as condições de sinterização.

A dureza é uma propriedade mecânica amplamente empregada na especificação de materiais, nos estudos e pesquisas mecânicas e metalúrgicas e na comparação de diversos materiais [10]. A dureza Vickers baseia-se na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de base quadrada e ângulos entre as faces de 136° sob uma determinada carga. Este critério fornece uma escala de dureza de 5 a 1000  $\text{Kg/mm}^2$  e, além de continuidade, tem as vantagens de precisão de medida, deformação nula do penetrador, e aplicabilidade a um grande número de materiais [10]. Os valores encontrados pela Eq. (3) estão apresentados na Fig. (6).

#### 4.CONCLUSÕES

Neste trabalho produzimos e estudamos o comportamento de sinterização da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$ . suas características estruturais foram estudadas por difratometria de raios – X, que revelou uma estrutura perovskita cúbica complexa com parâmetro de rede  $a = 8,3945 \text{ \AA}$ . A cerâmica foi sinterizada em condições variadas. Suas características microestruturais foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura e seu comportamento mecânico foi estudado por microdureza Vickers. Nossos estudos mostram uma melhoria gradual nas características da cerâmica sinterizada. Esta homogeneidade de tamanho de grãos e distribuição de tamanho de partículas aumenta com a

temperatura de sinterização, o que resulta numa maior densificação e melhores propriedades mecânicas. Neste contexto, a cerâmica sinterizada a 1400°C Apresentou melhores resultados, tanto em características microestruturais quanto nas propriedades mecânicas.

## 5.AGRADECIMENTOS

Agradecemos o suporte financeiro à Capes e ao CNPq, FINEP/CTPETRO.

## 6.REFERÊNCIAS

- Brandle, C. D. and Fratello, V. J., 1990, J. Mater. Res. Vol. 5, p p. 2160..  
Iost, A. and Bigot, R., “Indentation size Effect: Reality or Artefact?” J. Mat., Vol. 31, pp. 3573.  
Reed, J., 1988, “Principles of Ceramic Processing” John Wiley and Sons, New York.  
Richerson, D. W., 1982, “Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker Inc. New York.  
Subramanian, M. A. and Ganguli, A. K., 1991, “Synthesis and Characterization of Perovskites-Type  $\text{BaTi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$  and  $\text{BaTi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5-x}\text{O}_{3-x}$ ” J. Solid State Chem. Vol. 95, pp. 447-451.  
Tejuca, L. G. and Fierro, J. L. G., 1993, “Properties and Applications of Perovskite Type Oxides” Marcel Dekker Inc. New York

## Development and characterization of $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$ ceramic components for temperature sensors in petroleum wells

**Yogendra P. Yadava, Camila M. Lapa, Carlos A. O. Cangussu, Ricardo A. Sanguinetti Ferreira**  
Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50741-530, Recife – PE, Brasil (e-mail: [yadava@ufpe.br](mailto:yadava@ufpe.br))

**José A. Aguiar**

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, Brasil

**Edval J. P. Santos**

Departamento de Eletrônica e Sistemas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, Brasil

**Abstract.** In petroleum production, different types of sensors are required in the petroleum wells to monitor temperature, pressure and other parameters. These sensors have to work in very hostile environment and, they should exhibit extremely inert and stable behavior in different environmental conditions. In case of temperature sensors normally, sensing elements are metals such as Au, Pt, Nb etc. which are very sensitive to environmental conditions and in this way they need to be embedded in materials highly inert to these environmental conditions. Ceramic embedded temperature sensors, thermistors, are quite suitable for these purposes. Commercially such sensors are available in the international market but at a exorbitant prices. Presently we are working on development and fabrication of parallel type of thermistors using different types of complex perovskite type oxide ceramics, which are highly inert in hostile environmental conditions. In above context, In the present work we have developed and characterized a Ho based complex perovskite oxide ceramic  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$ . These ceramics were produced by solid-state reaction process and sintered at different sintering conditions. Microstructural characteristics of sintered  $\text{Ba}_2\text{HoWO}_{5.5}$ , studied by scanning electron microscopy, show a homogenous surface morphology and particle size

*distribution, which of prime importance for quality and mechanical strength of ceramic products. Initial dielectric characterization of these ceramics reveal a quite stable behavior of dielectric constant and loss factor values at 1-2 GHz frequencies. In terms of above favorable characteristics, we are in process of fabrication of Pt based thermistors using  $Ba_2HoWO_{5.5}$  ceramics. Further results and their implications will be presented in CONEM 2004 conference.*

**Keywords:**  *$Ba_2HoWO_{5.5}$ , complex perovskite oxide, structure, sintering, mechanical properties.*