

DESENVOLVIMENTO E SINTERIZAÇÃO DO COMPONENTE CERÂMICO $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ PARA SENSORES DE TEMPERATURA PARA POÇOS DE PETRÓLEO

Andréa Gonçalves de Sousa, dea.a@hotmail.com
Ricardo Artur Sanguintti Ferreira, ras@ufpe.br
Yogendra Prasad Yadava, yadava@ufpe.br

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Academico Hélio Ramos s/n, CEP 50741-530, CDU, Recife-PE, Brasil.

Resumo: Óxidos cerâmicos do tipo perovskita ou derivados desta estrutura são bastante usados para aplicações em alta tecnologia, devido à sua enorme variação das propriedades físico-químicas com pequena mudança nas características estruturais. Neste trabalho propõe-se a criação de um sensor de temperatura encapsulado em cerâmica a partir do estudo de um novo material cerâmico, a perovskita cúbica complexa ordenada $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$.

A fabricação da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ foi obtida através de um processo de reação em estado sólido. Inicialmente os constituintes químicos de alta pureza CaO , Al_2O_3 , WO_3 foram misturados estequiometricamente e homogeneizados em almofariz de ágata. Em seguida as amostras foram conformadas por prensagem uniaxial em molde metálico em prensa hidráulica para formar pastilhas circulares de 10mm de diâmetro que foram compactadas a uma pressão de 4ton/cm^2 , as quais foram calcinadas durante 24h a uma temperatura de 1200°C . Através da difração de raios-X foi observado que a amostra $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ apresentou uma estrutura cúbica perovskita ordenada cúbica complexa.

Esta cerâmica calcinada foi pulverizada em um moinho de bolas com 31 bolas de alumina e então compactada sob a pressão de 10ton/cm^2 em prensa uniaxial em forma cilíndrica, que após isso foram então sinterizadas por 24h a uma temperatura de 1300°C . As amostras passaram por tratamento metalográfico para planificação, uniformização e polimento da superfície. A microestrutura, a morfologia da superfície e a distribuição de tamanho de grão da cerâmica sinterizada foram estudadas por microscopia óptica. As propriedades mecânicas da cerâmica foram estudadas por ensaio de microdureza Vickers.

Os resultados serão apresentados e discutidos em termos da potencialidade desta cerâmica para aplicações como componentes de sensores de temperatura.

Palavras-chave: $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$; Sensores de Temperatura; Poços de Petróleo

1. INTRODUÇÃO

O petróleo atualmente 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 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.

As cerâmicas formam uma grande classe de materiais em que suas principais características 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 (Richardson. 1982; Callister, 1999). 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. É por isso que as novas tecnologias usam componentes cerâmicos, por causa de suas várias propriedades.

Os materiais cerâmicos são usados em muitas aplicações elétricas e eletrônicas, como por exemplo, diversos tipos de sensores (temperatura, gás, etc). Em particular, os óxidos de metais de transição de estrutura perovskita - as cerâmicas de estrutura perovskita complexa apresentam as fórmulas $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ou $\text{A}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$, 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 (Tejuca and G. Fiero, 1993; Chandler, 1967; Brandle and Fratello, 1990; Fratello et al 1996; Hove and Riley, 1965, Wells, 1985).

A cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ pertence a esta 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.

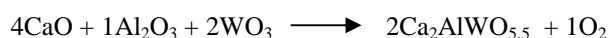
Neste trabalho foi produzido a cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ via reação em estado sólido, através da mistura e compactação dos constituintes químicos de alta pureza.

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.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ foi preparada pelo processo de reação em estado sólido. Inicialmente 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:



Para 5g de $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ usou-se 1,4794g CaO , 0,6724g Al_2O_3 e 3,0581g WO_3 . Após estes cálculos estequiométricos os óxidos foram pesados em uma balança analítica com 4 casas decimais de precisão. Então foram homogeneizados em um conjunto pistilo/almofariz de ágata por volta de 30 minutos até que se tivesse uma mistura de caráter homogêneo para isso utilizou-se 2 gotas de acetona já que não interfere na reação, é vaporizada rapidamente e ajuda na hora da homogeneização.

Depois desta etapa, as misturas foram compactadas sob a pressão de 4 ton/cm² em uma prensa uniaxial (SCHIWING SIWA, modelo ART6500089) em forma cilíndrica de 1 cm de diâmetro. Que após isso foram levadas a um forno tipo mufla, para que fossem calcinadas, tal processo foi realizado a uma temperatura de 1200°C durante 24h. Os corpos obtidos foram triturados com o auxílio do conjunto pistilo/almofariz de ágata para que fossem submetidos ao exame de raio-X e pudesse ser identificado ou não 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, então o pó foi novamente compactado através do processo que foi descrito anteriormente, mas agora sob uma pressão de 10ton/cm² e por um tempo de 5min. Usando uma forma de 3 cm de diâmetro com cerca de 5mm de espessura fizemos duas pastilhas de 5g cada. As pastilhas foram levadas novamente para o forno tipo mufla por 24h e a uma temperatura de 1300°C para que, agora, pudesse ocorrer a sinterização em fase sólida.

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 para um melhor acabamento da superfície e posteriormente serem analisadas pelos ensaios de microdureza Vickers (Hv) e microscopia óptica novamente.

3. RESULTADOS E DISCURSÃO

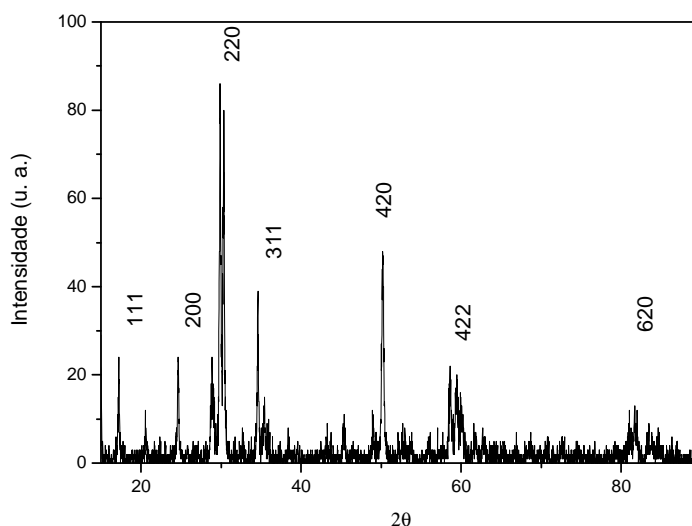
Há diversas técnicas para caracterizar um material. Neste trabalho escolhemos a Difração de Raios-X além de ser a técnica mais indicada na determinação das fases cristalinas que estão presentes em materiais cerâmicos, analisa também esta fase quantitativamente, obtendo com boa precisão os parâmetros de rede da célula unitária, desta forma determinando a estrutura cristalina.

A difração de raios-X é o resultado do espalhamento da radiação por um arranjo regular de centros de espalhamento cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda. Esta grade de difração causa um espalhamento da luz com alta intensidade em algumas poucas direções específicas. A direção precisa do espalhamento observado é uma função do espaçamento exato entre as ranhuras na grade de difração, relativo ao comprimento de onda da radiação incidente.

Quando do espalhamento de um feixe incidente de raios-X em um sólido cristalino, este ocorre em todas as direções. Se os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

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 $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$

2θ	$d(\text{\AA})$	Int	hkl
17,1760	5,1584	23,5340	(111)
24,5690	3,6204	23,5340	(200)
29,9450	2,9820	86,0130	(220)
34,6500	2,5889	39,0888	(311)
50,2840	1,8130	48,5200	(420)
58,5250	1,5759	21,7060	(422)
81,7270	1,1774	13,1740	(620)

Usando os valores de (hkl) e o $d(\text{\AA})$ da Tab. (1), pode-se obter através Eq.(1) o parâmetro de rede experimental $a_{\text{exp}} = 8,4344 \text{\AA}$ que pode ser comparado com o parâmetro de rede teórico que é $a_{\text{teo}} = 7,2092 \text{\AA}$, que é calculado da seguinte forma Eq. (2), (3) e (4), observando-se uma diferença razoável entre os parâmetros que é similar a outros sistemas de perovskitas complexas.

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

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

$$a_B = R_B + R_{B'} + 2R_O \quad (3)$$

$$a_{\text{cal}} = (a_A + a_B) / 2 \quad (4)$$

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 (Lapa 2004).

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. Microscopias ópticas da amostra sinterizada a 1300°C estão apresentadas nas Fig. (2) e (3).



Fig. 2. Microscopia Óptica da cerâmica Ca₂AlWO_{5,5} (magnificação 200x).



Fig. 3. Microscopia Óptica da cerâmica Ca₂AlWO_{5,5}, após o polimento, mostrando a indentação do Ensaio de Dureza Vicker's (magnificação 200x).

Após o processo de calcinação da amostra, fizemos 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.

Após o processo de sinterização, as pastilhas foram lixadas e polidas com pasta diamantada com granulometria de 1µm 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 200g aplicada por um indentador piramidal de diamante durante 10s Fig.(3).

Foram feitas a média dos resultados deste ensaio de dureza e tivemos a dureza média de 292,15HV.

4. 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, que revelou a formação de uma estrutura perovskita cúbica complexa com parâmetro de rede teórico $a_{\text{ter}} = 7,2092\text{Å}$ próximo do parâmetro de rede experimental $a_{\text{exp}} = 8,4344\text{Å}$. Após a sinterização da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlWO}_{5,5}$ a sua microestrutura foi analisada por microscopia óptica 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.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro as pesquisas.

6. REFERÊNCIAS

- Alonso, J. A., Cháscales, C., Garcia casado, P., Asines, I. J., 1997, "Solid State Chem". 128. 247.
- Arakawa, T., 1993, "Perovskite Oxides as Solid State Chemical Sensores in Properties and applications of Perovskite-Type Oxides", Eds. L.G. Tejuca and J. L. G. Fiero, Marcel Dekker Inc. New York, pp361-377.
- Brandle, C. D. and Fratello, V.J., Preparation of perovskite oxides for high T_c superconductor substrates *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2160-2164.
- Callister Jr, W. D., 1999, "Materials Science and Engineering: an Introduction", 5ª edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 871.
- Chandler, M., 1967 "Ceramics in the Modern World", Double Day & Co. Inc., Garden City, NY.
- Fratello, V. J., Berkstresser, C.W., Brandle, C.D. and Van Graitis, A.J., Nickel Containing Perovskites, *J. Crystl. Growth* 166 (1996) 878 882.
- Hove, J. E. and Riley, W. C., 1965, "Modern Ceramics", John Wiley and Sons, NY, 1965
- Lapa, C., 2004, Produção e desenvolvimento de cerâmicas tungstato perovskitas complexas para componentes cerâmicos de sensores de temperatura de poços de petróleo, Dissertação de Mestrado. Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.
- Richerson, D. W., 1982, "Modern Ceramic Engineering", Marcel Dekker, Inc., NY.
- Shannon, R.D. and Prewit, C.T., 1969, "Effective Ionic Radii in Oxides and fluorides", *Acta. Crystallographica B* Vol. 25 pp. 925.
- Wells, F., 1986, "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed. Clarendon Press Oxford, U.K. p.279.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.



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

DEVELOPMENT AND SINTERING OF CERAMIC COMPONENT Ca₂AlWO_{5,5} FOR TEMPERATURE SENSORS FOR OIL WELLS

Andréa Gonçalves de Sousa, dea.a@hotmail.com
Ricardo Artur Sanguintti Ferreira, ras@ufpe.br
Yogendra Prasad Yadava, yadava@ufpe.br

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Academico Hélio Ramos s/n, CEP 50741-530, CDU, Recife-PE, Brasil.

Abstract. Ceramic oxides of perovskite type of structure or derivatives are widely used for applications in high technology because of its enormous range of physicochemical properties with little change in structural characteristics. This paper proposes the creation of a temperature sensor is encapsulated in ceramics from the study of a new ceramic material, the ordered complex cubic perovskite Ca₂AlWO_{5,5}.

The manufacture of pottery Ca₂AlWO_{5,5} was obtained through a process of solid state reaction. Initially, the chemical constituents of high purity CaO, Al₂O₃, WO₃ were mixed stoichiometrically and homogenized in agate mortar. Then the samples were shaped by uniaxial pressing in metal mold in a hydraulic press to form circular pellets of 10mm diameter were compressed at a pressure of 4ton/cm², which were calcined for 24 hours at a temperature of 1200 ° C. Through the diffraction of X-rays was observed that the sample Ca₂AlWO_{5,5} showed a cubic perovskite structure ordered cubic complex.

This pottery was burned pulverized in a ball mill with 31 balls of alumina and then compacted under the pressure of 10ton/cm² in press uniaxial cylindrical in shape, after which it was then sintered for 24 hours at a temperature of 1300 ° C. The samples underwent treatment has metallographic for planning, standardization and polishing the surface. The microstructure, surface morphology and the distribution of particle size of the sintered ceramics were studied by light microscopy. The mechanical properties of ceramics were studied by Vickers microhardness test.

The results will be presented and discussed in terms of capability of ceramic components for applications such as temperature sensors.

Keywords: Ca₂AlWO_{5,5}, temperature sensors, oil wells.