



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

REBEKA OLIVEIRA DOMINGUES

**ESTUDO DE ESTABILIDADE DA CERÂMICA $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ EM PETRÓLEO CRU E
PRODUÇÃO DE SUBSTRATO PARA FABRICAÇÃO DE SENSORES DE
TEMPERATURA PARA POÇOS DE PETRÓLEO**

Recife

2015

REBEKA OLIVEIRA DOMINGUES

**ESTUDO DE ESTABILIDADE DA CERÂMICA $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ EM PETRÓLEO CRU E
PRODUÇÃO DE SUBSTRATO PARA FABRICAÇÃO DE SENSORES DE
TEMPERATURA PARA POÇOS DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada como exigência para
obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica da Universidade Federal de
Pernambuco.

Área de concentração:
Engenharia de materiais e fabricação

Orientador:

Pro. Dr. Yogendra Prasad Yadava

Recife

2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdícea Alves, CRB-4 / 1260.

- D671e Domingues, Rebeka Oliveira.
Estudo de estabilidade da cerâmica ca2alzro5,5 em petróleo cru e produção de substrato para fabricação de sensores de temperatura para poços de petróleo / Rebeka Oliveira Domingues - Recife: a Autora, 2015.
85 folhas, Il. e Tab.
- Orientador: Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2015.
Inclui Referências e apêndices.
1. Engenharia Mecânica. 2. Cerâmicas Ca2AlZrO5.5. 3. Produção.
4. Estabilidade em petróleo cru. 5. Encapsulamento inerte Sensores de temperatura.
I. Yadava, Yogendra Prasad (Orientador). II. Título.
- UFPE
- 621 CDD (22. ed.) BCTG/2015 – 153

27 de fevereiro de 2015

“ESTUDO DE ESTABILIDADE DA CERÂMICA $\text{Ca}_2\text{ALZRO}_{5,5}$ EM PETRÓLEO
CRU E PRODUÇÃO DE SUBSTRATO PARA FABRICAÇÃO DE SENSORES
DE TEMPERATURA PARA POÇOS DE PETRÓLEO”

REBEKA OLIVEIRA DOMINGUES

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E
FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA
ORIENTADOR/PRESIDENTE

Prof. Dr. JORGE RECARTE HENRÍQUEZ GUERRERO
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)

Prof. Dr. OSCAR OLÍMPIO DE ARAÚJO FILHO (UFPE)

Prof^a Dr^a CAMILA MARIA LAPA (IAE)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por me dar saúde, disposição e forças para eu concluir este trabalho.

À minha mãe, Cristina (*in memorian*), por seu amor, ensinamentos, incentivo, por sempre acreditar em mim, pelos sacrifícios que fez para minha formação pessoal e que esteve sempre presente nos momentos mais importantes da minha vida.

Ao meu pai, Marcos, por todo amor, apoio e incentivo. Aos meus irmãos Renata e Marquinhos por sempre estarem do meu lado, me apoiando e dando amor.

A toda minha família, meu tudo, por todo amor e carinho. Obrigada por acreditar em mim e estar presente em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava, pela oportunidade, paciência, orientação e conhecimentos passados para a realização deste trabalho. Registro aqui minha gratidão, principalmente, pela compreensão nos momentos mais difíceis.

Ao departamento e programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica pela oportunidade de estudos e utilização das instalações.

Aos técnicos Janaína e Ivaldo pela colaboração e boa vontade na realização dos experimentos.

Aos colegas de curso, em especial às meninas que trabalham no laboratório de cerâmicas especiais, pelo apoio e ajuda.

A todos os meus amigos, pelo incentivo e por acreditar no meu potencial.

Aos professores do curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica da UFPE pela participação em minha formação profissional.

À Capes, pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

*A toda minha família,
Em especial minha mãe.*

RESUMO

Na produção de petróleo, são utilizados vários tipos de sensores a fim de monitorar alguns parâmetros importantes tais como temperatura, pressão e vazão. Estes sensores estão sujeitos a condições hostis de funcionamento por isso eles devem apresentar um comportamento inerte e estável nestas condições de trabalho. Os sensores de temperatura que se mostram mais adequados à indústria de petróleo são os Detectores de Temperatura por Resistência (DTR), isso porque eles apresentam elevada acuidade e grande faixa de temperatura. Geralmente estes sensores são construídos com metais como elementos detectores de temperatura por resistência encapsulada em cerâmicas inertes e vendidos a preços elevados. O principal objetivo desse trabalho é produzir novos cerâmicos de estrutura perovskita cúbica complexa $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ para o encapsulamento de sensores de temperatura. A cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ foi produzida por processos termomecânicos. As quantidades estequiométricas dos produtos químicos constituintes (CaO , Al_2O_3 e ZrO_2) foram homogeneizadas e calcinadas à temperatura de 1150°C durante 24 horas. A estrutura cristalina do composto foi determinada por difração de raios-X que mostrou a formação da estrutura da perovskita cúbica complexa ordenada. O composto foi moído e homogeneizado em moinho de bolas e submetido a análise granulométrica. O pó foi compactado em forma de discos circulares e sinterizado em estado sólido a uma temperatura de 1300°C por 24 horas. A microestrutura e as propriedades mecânicas das pastilhas sinterizadas foram estudadas por MO, MEV e microdureza Vickers, respectivamente. Após esses ensaios as amostras são imersas no petróleo de mar e de terra durante 60 dias e então os ensaios de dureza Vickers, MO e DXR são realizados novamente a fim de verificar a estabilidade da cerâmica ao petróleo cru. Os resultados do DRX e MO mostraram que não houve alterações na estrutura e microestrutura das cerâmicas após imersão no petróleo cru. O ensaio de microdureza Vickers mostrou um aumento significativo da dureza média das amostras após a imersão no petróleo. Esses estudos revelam que a cerâmica fabricada mostrou-se estável em contato com o petróleo cru, podendo ser utilizada como encapsulamento de sensores de temperatura.

Palavras-Chave: Cerâmicas $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$. Produção. Estabilidade em petróleo cru. Encapsulamento inerte Sensores de temperatura.

ABSTRACT

In petroleum production, various types of sensors are used in order to monitor important parameters such as temperature, pressure and flow. These sensors are subject to hostile operating conditions so they must submit an inert and stable behavior in these working conditions. The temperature sensors, Resistance Temperature Detectors (RTD), are most suitable for the petroleum industry because they have high accuracy and wide temperature range. Generally these devices are built with metal detector elements as resistance temperature encapsulated in inert ceramics and sold at high prices. The goal of this work is to produce new ceramic $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5.5}$ with complex cubic perovskite structure for the encapsulation of temperature sensors. $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5.5}$ ceramic was produced by thermomechanical processes. Stoichiometric amounts of the chemical constituents (CaO , Al_2O_3 and ZrO_2) were mixed and calcined at a temperature of 1150°C for 24 hours. The crystal structure of the compound was determined by X-ray diffraction showed that the formation of the complex cubic perovskite ordered structure. The compound was ground and homogenized in ball mill and subjected to particle size analysis. The powder was compacted in the form of circular discs and sintered in the solid state at a temperature of 1300°C for 24 hours. The microstructure and mechanical properties of the sintered discs were studied by OM, SEM, and Vicker's microhardness test, respectively. After these tests the samples were immersed in ground offshore crude petroleum for 60 days and subjected to XRD, OM and Vickers hardness test again to verify the stability of the ceramics in crude petroleum environment. XRD and OM results showed that the structure and microstructure of the ceramics after immersion in crude petroleum remain unchanged. The Vickers hardness test showed a significant increase in average hardness of specimens after the immersion in the crude petroleum. These studies show that the manufactured ceramics are stable in contact with crude petroleum and could be used as encapsulation of temperature sensors.

Keywords: $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5.5}$ ceramics. Production. Stability in petroleum. Inert encapsulation. Temperature sensors

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1.	Justificativa	17
1.2.	Objetivo geral	18
1.3.	Objetivos específicos.....	18
	REFERÊNCIAS.....	19
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1.	Cerâmicas	20
2.1.1.	Cerâmicas tradicionais	21
2.1.2.	Cerâmicas Avançadas	21
2.2.	Estrutura atômica	22
2.2.1.	Mineral Perovskita	22
2.2.2.	Cerâmica Perovskita	23
2.2.2.1.	Perovskita Simples	23
2.2.2.2.	Perovskita Complexa	24
2.3.	Óxidos utilizados para formação da Perovskita Cúbica Complexa ...	25
2.3.1.	Dióxido de Zircônio (ZrO_2)	25
2.3.2.	Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	26
2.3.3.	Óxido de Cálcio (CaO)	27
2.4.	Processamento.....	28
2.4.1.	Moagem	29
2.4.2.	Compactação	29
2.4.3.	Sinterização	32
2.4.3.1.	Crescimento de grão	34
2.4.3.2.	Vantagens e desvantagens da sinterização	35
2.5.	Sinterização em fase sólida	36
2.6.	Densificação	41

2.7.	Microestrutura da cerâmicas	42
2.8.	Ambiente Agressivo do Peróleo Cru	43
	REFERÊNCIAS	45
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
3.1.	Preparação da amostra	52
3.2.	Calcinação	54
3.3.	Sinterização	55
3.4.	Técnicas de caracterização	56
3.4.1.	Difração de Raios-X	56
3.4.2.	Análise de tamanho de partícula	58
3.4.3.	Área de superfície específica	60
3.4.4.	Ceramografia	60
3.4.5.	Densidade	60
3.4.6.	Microscopia óptica	61
3.4.7.	Microscopia eletrônica de varredura	62
3.4.8.	Espectrometria de energia dissipada de raios-X (EDS)	63
3.4.9.	Microdureza Vickers	64
3.4.10.	Análise do Petróleo Cru	66
3.4.11.	Estabilidade no Petróleo	67
	REFERÊNCIAS	68
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1.	Caracterização dos pós	70
4.1.1.	Difração de raios-X	70
4.1.2.	Análise de tamanho de partícula e Área de superfície específica.....	72
4.2.	Caracterização das cerâmicas sinterizadas	74
4.2.1.	Densidade	74
4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura	74

4.2.3.	Espectrometria de energia dissipada de raios-X (EDS)	76
4.2.4.	Microdureza Vickers	76
4.3.	Estudo da Estabilidade do Composto no Ambiente de Petróleo Cru..	77
4.3.1.	Análise do Petróleo Cru	77
4.3.2.	Caracterização Estrutural	78
4.3.2.1.	Difração de Raios-X	78
4.3.3.	Caracterização Microestrutural	79
4.3.3.1.	Microscopia óptica	79
4.3.3.2.	Microdureza Vickers	81
	REFERÊNCIAS	82
5.	CONCLUSÕES	83
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
	APÊNDICE	85

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Mineral perovskita (CaTiO_3)	22
Figura 2.2: Estrutura Perovskita ABO_3	24
Figura 2.3: Diagrama da estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa ordenada $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$	25
Figura 2.4: Forma tridimensional do óxido de zircônio no estado sólido	26
Figura 2.5 : Arranjo da célula da alumina	27
Figura 2.6: Fluxograma de processo de fabricação e análise das pastilhas cerâmicas.	28
Figura 2.7 - Desenho esquemático do processo de prensagem: (a) uniaxial de simples ação, (b) uniaxial de dupla ação, (c) isostática a frio	30
Figura 2.8: Desenho esquemático do processo de prensagem uniaxial	30
Figura 2.9: Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas	33
Figura 2.10: Estrutura do contorno de grão	34
Figura 2.11: Crescimento de grão.	35
Figura 2.12: Sinterização em estado sólido (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes (b) Após a sinterização os grãos são delimitados por um contorno	36
Figura 2.13 - Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediários, (d) estágio final	37
Figura 2.14: Estágio inicial da sinterização por difusão	39
Figura 2.15: Tipos de mudança dos poros	40

Figura 2.16: Microscopia eletrônica de varredura mostrando a união entre os grãos na forma de “pescoços”, por onde ocorre difusão atômica	41
Figura 2.17: Características microestruturais de uma cerâmica policristalina	42
Figura 2.18 – Efeito da porosidade na condutividade elétrica	43
Figura 3.1: Balança analítica	53
Figura 3.2: Moinho de bolas	53
Figura 3.3: Prensa hidráulica utilizada para compactação	54
Figura 3.4: Forno utilizado para calcinação	55
Figura 3.5: Forno tipo mufla, Jung 0614, temperatura máxima de 1400°C	56
Figura 3.6 – Diagrama esquemático de difração de um cristal	58
Figura 3.7: Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000 MU	60
Figura 3.8: Microscópio óptico utilizado para analisar a superfície das amostras sinterizadas.	62
Figura 3.9: Microscópio eletrônico utilizado para obter as imagens das superfícies das pastilhas.	63
Figura 3.10: Medidas das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide	65
Figura 3.11: Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021	66
Figura 4.1: Difratograma de raios-X do pó de $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ calcinado.	70
Figura 4.2: Distribuição granulométrica do sistema $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ depois da moagem.....	73
Figura 4.3: Tamanhos d_{10} , d_{50} e d_{90} do composto $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$	73

Figura 4.4: Resultados obtidos do MEV com diferentes magnificações 1000 a 4000x.	75
Figura 4.5: EDS do composto $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$	76
Figura 4.6 Difratoograma dos compósitos após a imersão em petróleo cru. (a) Amostra $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ imersa em petróleo mar; (b) Amostra $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ imersa em petróleo terra.	78
Figura 4.7: Microscopia óptica da amostra sinterizada com aproximação de 100x (a), (b) antes da imersão no petróleo (c) depois de 60 dias imersas em petróleo de mar, (d) depois de 60 dias imersas em petróleo de terra.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estágios da sinterização do estado sólido	37
Tabela 2: Parâmetros de difratometria de raios-X da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$	71
Tabela 3: Análise do petróleo de terra bruto	77
Tabela 4: Resultados da Microdureza Vickers após 60 dias de imersão em petróleo cru	81

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um recurso natural abundante que pode ser encontrado na camada do pré-sal, no fundo mar, quando está preso entre grandes rochas, ou abaixo do solo, em jazidas de petróleo. Ele é a principal fonte de energia do mundo, por isso sua utilidade é indispensável no mundo contemporâneo. A partir do petróleo pode-se gerar combustíveis, como gasolina, óleo diesel, querosene. Além disso, ele também fornece matéria prima para vários produtos, tais como colas, tintas, plásticos, cosméticos, produtos de higiene, instrumentos cirúrgicos, entre outros.

Na produção de petróleo, vários tipos de sensores são utilizados com o objetivo de analisar alguns parâmetros como, por exemplo, vazão, pressão, temperatura, entre outros. No entanto, esses sensores estão sujeitos a condições hostis de funcionamento já que o petróleo é uma substância corrosiva quando em contato com os materiais metálicos e suas ligas. Isso acontece devido a certos hidrocarbonetos e as várias impurezas presentes no petróleo. Essas condições podem afetar a precisão dos resultados e também reduzir a vida útil destes aparelhos [1].

Um dos principais sensores utilizados atualmente é o detector de temperaturas por resistência (DTR), pois ele garante estabilidade por trabalhar numa grande faixa de temperatura. Além dele, existem também os termopares e termistores que são materiais semicondutores sensíveis às mudanças de temperatura e podem ter um coeficiente de resistência à temperatura negativa ou positiva. O primeiro é simples, robusto, tem baixo custo e curto tempo de resposta; o segundo além de possuir alta resistência e sensibilidade apresenta um tamanho pequeno [2].

Devido às condições adversas do ambiente da indústria petrolífera, é de grande importância que os materiais utilizados sejam confiáveis apresentando um comportamento estável e inerte nessas condições de trabalho. Os sensores de temperatura do tipo Detectores de Temperatura por Resistência (DTR) mostram-se adequados a indústria do petróleo. Geralmente, estes sensores são construídos com metais, como por exemplo ouro, platina, nióbio, entre outros, como elementos detectores de temperatura por resistência encapsulado em cerâmicas inertes. No

mercado internacional, esses sensores são comercializados a preços exorbitantes [2].

Os sensores são dispositivos eletrônicos que recebem e respondem a um estímulo ou um sinal. Eles participam do controle de processos industriais monitorando propriedades físicas e químicas de várias substâncias. Muitas vezes os sensores respondem ao estímulo com um sinal elétrico. Eles podem captar a energia associada à informação e operar como transdutores, convertendo numa forma de energia de fácil processamento como por exemplo energia elétrica, térmica, magnética, mecânica e a radiante [3, 4]

As cerâmicas avançadas aparecem como alternativa para muitas aplicações, principalmente para ambientes com elevadas temperaturas. Os exemplos típicos são os catalisadores, eletrodos para células de combustível de óxido sólido, entre outros. Os materiais cerâmicos tem muitas aplicações elétrica e eletrônicas, como por exemplo diversos tipos de sensores. Ultimamente estudos apontam as cerâmicas perovskitas como materiais apropriados para essa finalidade [5, 6]

Estudos realizados entre os anos de 1950 e 1960 identificaram um grande grupo de materiais que possuem estrutura tipo perovskita simples (ABO_3) ou com pequena distorção dela, que são chamadas de perovskitas complexas. As cerâmicas perovskitas complexas geralmente apresentam a fórmula $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$ e resultante do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita simples de fórmula ABO_3 . Os cátions A e B possuem tamanhos diferentes, sendo o íon A um cátion grande que ocupa o centro da célula cúbica e os íons B cátions menores que ocupam os sítios octaédricos e possuem como vizinho apenas o oxigênio. Os íons A podem ser alcalinos terrosos ou um terra rara, e o íon B podem ser cátions de metais de transição 3d, 4d ou 5d [7, 8].

Os óxidos de metais de transição de estrutura perovskita são conhecidos por sua variedade de propriedades eletrônicas a magnéticas, ópticas e catalíticas. Devido ao aumento da complexidade da célula unitária, nesses sistemas, é possível se produzir uma grande quantidade de materiais que apresentam uma progressão contínua do parâmetro de rede. A variedade de compostos cerâmicos de estrutura perovskita é muito grande devido a possibilidade de substituições. No caso de materiais cerâmicos, as informações em relação a caracterização

morfológica , estrutural e química são poucas. Por isso é de grande importância o estudo detalhado de investigação de comportamento desses materiais para o desenvolvimento de outros modelos. [9, 10].

Neste trabalho, produzimos a cerâmica perovskita complexa $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ e estudamos suas propriedades bem como comportamento da sinterização, microestrutura e as propriedades mecânicas dos produtos cerâmicos com o objetivo de usá-la para encapsulamento de sensores de temperatura na indústria do petróleo. O principal objetivo desse trabalho é obter uma cerâmica de alta resistência mecânica e características microestruturais homogêneas, além de estabilidade química no ambiente corrosivo de petróleo. A escolha desses cátions foi devido as propriedades de compostos dessa família já serem conhecidas e ao custo reduzido comparando com os sensores disponíveis no mercado.

As cerâmicas foram produzidas por reação em estado sólido e sinterizadas de maneira direta na temperatura de 1300°C. Suas propriedades foram estudadas por difratometria de raios-X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e dureza Vickers. Logo depois as amostras foram submersas em petróleo durante 60 dias para posteriores comparações no que diz respeito a estabilidade. Todos os ensaios, com exceção do MEV, foram feitos antes e depois da submersão no petróleo.

1.1. Justificativa

Metais como alumínio e nióbio e seus óxidos são abundantes no país e, portanto, este projeto se reveste de uma importância ainda maior por tornar possível o desenvolvimento de materiais econômicos e de boa qualidade que podem ser empregados neste trabalho. Ainda em se fazendo referência à abundância mineral de nosso país, este projeto busca o desenvolvimento e fabricação de cerâmicas baseadas em óxidos de cálcio, alumínio, zircônio, de modo a obter um substrato de excelentes propriedades e menor custo de fabricação em comparação aos produtos comerciais de preços exorbitantes.

1.2. Objetivos gerais

Este trabalho tem com principal objetivo a produção de materiais cerâmicos com estrutura perovskita complexa inerte ao petróleo cru para fabricação de substratos de sensores de temperatura para indústria petrolífera. A estrutura perovskita desejada é do tipo A_2MNO_6 , onde $A = Ca$; $M = Al$, $N = Zr$

1.3. Objetivos específicos

1. Produção de $Ca_2AlZrO_{5,5}$ por reação em estado sólido;
2. Caracterização estrutural e identificação de fases do material calcinado por difração de raios – X, moagem e caracterização granulométrica;
3. Compactação e sinterização da cerâmica $Ca_2AlZrO_{5,5}$ à temperatura de $1300^{\circ}C$ através do processo de sinterização na fase sólida;
4. Avaliar o comportamento após a sinterização, analisando a microestrutura, a densificação e as propriedades mecânicas do composto $Ca_2AlZrO_{5,5}$;
5. Estudar a estabilidade da cerâmica $Ca_2AlZrO_{5,5}$ em ambiente de petróleo cru oriundo de poços de mar e de terra da região Nordeste.

REFERÊNCIAS

- [1] ROPITAL, F. Corrosion and Degradation of Metallic Materials: Understanding of the Phenomena and Applications in Petroleum and Processes Industries, IFP Publications, Paris (2010), p.1-74.
- [2] KALSI, H. S. Electronic Instrumentation. Published by Tata MacGraw Hill Education Private Limited, Third Edition (2012), p. 456-471.
- [3] LANTTO, V.; SAUKKO, S.; TOAN, N. N.; REYES, L. F.; GRANQVIST, C. G. Gas Sensing with Perovskite-like Oxides Having ABO_3 and BO_3 Structures, Journal of Electroceramics 13 (2004), p. 721-726.
- [4] FONTANA, E; FILHO, J. F. M. Sistemas Sensores em Desenvolvimento, Grupo de Fotônica do DES-UFPE, Revista de Tecnologia da Informação e Comunicação Nº 1 (2011), p. 20-27.
- [5] LEPE, F. J.; FERNANDEZ-URBAN, J.; MESTRES, L.; MARTINEZ-SARRION, M. L. J. Chemistry of Materials, Journal of Power Sources 151 (2005), p. 74-78.
- [6] YADAVA, Y. P.; LIMA, M. M.; OLIVEIRA, J. C. S.; FERREIRA, R. A. S. Production of Ca_2AlNbO_6 Ceramics and Study of Their Stability in de Petroleum for the Conservation of Metallic Sensing Elements Used in Petroleum Extraction. Materials Sciences and Applications (2012), p .408-413.
- [7] GALASSO, F.; KATZ, L.; WARD, R. Journal of the American Ceramic Society 81 (1959), p. 820.
- [8] ROY, R. Multiple Ion Substitution in the Perovskite Lattice, Journal of the American Ceramic Society 37 (1954), p. 581-588.
- [9] GALASSO, F.; BORRANTE, J. R.; KATZ, L. Journal of the American Ceramic Society 83 (1961), p. 2830.
- [10] LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. Ceramic Microstructures, Chapman & Hall, London, UK (1994), p. 35.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Cerâmicas

Há cerca de 25000 anos o homem já iniciava a manufatura dos primeiros artigos cerâmicos. Estima-se que descoberta da cerâmica ocorreu logo após a descoberta do fogo, quando o homem criou os primeiros utensílios com argila queimada. Tempos depois os mais diversos produtos cerâmicos foram adaptados para finalidades específicas. No Brasil, os primeiros indícios de manufatura desses materiais aconteceram por volta de 2000 anos atrás. Algumas aldeias produziam diversos tipos de potes, baixelas e outros artefatos cerâmicos, provenientes do barro, que auxiliavam a caça, a pesca e o cultivo de plantas [1,2].

A palavra cerâmica vem do termo grego “*keramikos*”, que significa matéria queimada. Isto indica que os materiais cerâmicos são obtidos através de um tratamento térmico em elevadas temperaturas. A este tratamento damos o nome de queima. Numa visão ampla, a cerâmica pode ser definida como a arte e ciência da produção e utilização de artigos sólidos que têm como componentes essenciais materiais inorgânicos e não metálicos. Como exemplo de materiais cerâmicos podemos citar a porcelana, refratários, abrasivos, cimento, concreto, vidro, materiais magnéticos não metálicos e muitos outros. A característica comum entre esses materiais é que eles são constituídos por metais e não-metais [3-7].

Nos materiais cerâmicos, as ligações interatômicas são totalmente ou predominantemente iônicas mas apresentam algum caráter covalente. As ligações iônicas são encontradas nos compostos cuja composição envolve tanto elementos metálicos como elementos não-metálicos e é denominada não direcional, porque a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor de um íon. Por esse motivo, essas ligações proporcionam às cerâmicas uma estabilidade alta. Esses materiais também apresentam temperaturas de fusão altas, devido as energias de ligação, consideradas altas, que geralmente variam na faixa entre 600 e 1500 KJ/mol (3 e 8 eV/átomo). Como consequências das configurações eletrônicas e da natureza da ligação iônica, as cerâmicas são duras mas muito frágeis, além disso, podem ser isolantes térmicos e elétricos, possuem elevada dureza a elevadas

temperaturas, sendo muito utilizadas como materiais refratários como por exemplo revestimento interior de fornos [4,7,8,9].

Uma importante característica da indústria cerâmica é que ele é básica para muitas outras indústrias, como por exemplo, os refratários são um componente básico da indústria metalúrgica, abrasivos que são fundamentais para ferramentas, vidros são essenciais para indústria automobilística como também para indústria de arquitetura, elétrica e eletrônica, cimentos são essenciais para indústria de arquitetura e construção civil, e assim por diante [10].

Os materiais cerâmicos são subdivididos em duas classes: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. As principais diferenças entre essas duas classes são as matérias primas utilizadas, o processamento e as áreas de aplicação [10].

2.1.1. Cerâmicas Tradicionais

Nas Cerâmicas tradicionais as matérias – primas empregadas utilizadas quase sempre são naturais. Entre elas estão argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxita, grafita e zirconita. A partir desta matéria-prima obtêm-se porcelanas e materiais refratários. Os processos de transformação exigem pouco controle dos seus parâmetros operacionais [11,12].

A cerâmica vermelha (telhas, tijolos) e a cerâmica branca (azulejos, sanitários e porcelanas) são constituídas, principalmente, de silicatos hidratados de alumínio e o que confere a cor avermelhada dos produtos cerâmicos é o óxido de ferro [5,12].

2.1.2. Cerâmicas Avançadas

As cerâmicas avançadas, também conhecidas como cerâmicas novas, especiais, modernas, cerâmicas para engenharia, resultam de processos de transformação rigorosamente controlados de matérias – primas sintéticas de elevada pureza. Nesse processo obtêm-se produtos de propriedades controladas, com inúmeras funções, entre elas eletrônica, magnética, óptica, química, térmica, mecânica, biológica, nuclear. Geralmente são utilizados óxidos, nitretos, carbonatos e boratos na forma de pó como precursores para cerâmicas avançadas.

Estes óxidos são obtidos por via sintética, de modo a assegurar a pureza, a morfologia e o tamanho de partículas [4,13, 14, 15].

Estas cerâmicas são utilizadas, principalmente, em processos que exigem materiais com alto ponto de fusão, boa resistência mecânica em altas temperaturas e alta resistência a abrasão. Por isso, possuem inúmeras aplicações tecnológicas como, por exemplo, cadinhos de alta temperatura, encapsuladores de chips, isoladores térmicos de ônibus espaciais, capacitores, motores cerâmicos, pára-raios, umidificadores e materiais para laser [16].

Os materiais avançados são tipicamente materiais tradicionais cujas propriedades foram aprimoradas, ou então materiais sintéticos de alto desempenho recentemente desenvolvidos. Nos últimos 100 anos vem se desenvolvendo a tecnologia de produção dos materiais cerâmicos avançados. Esses produtos têm tamanhos pequenos e valores comerciais elevados [10,17].

2.2. Estrutura Atômica

2.2.1. Mineral Perovskita

Perovskita (Figura 2.1) é o nome dado ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), que foi descoberto em 1839, nos Montes Urais, na Rússia. O mineral recebeu esse nome devido a homenagem feita por seu descobridor, Gustav Rose, ao mineralogista Count Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856) [18].



Figura 2.1: Mineral perovskita (CaTiO_3) [54].

2.2.2. Cerâmica Perovskita

As perovskitas são materiais de bastante interesse principalmente para os geólogos. Elas agregam um grande valor histórico por ser um mineral utilizado há muito tempo e é abundante na terra. Além disso, elas também possuem um grande valor tecnológico por possuírem grande flexibilidade quanto aos parâmetros de rede permitindo várias aplicações tais como revestimento de sensores de temperatura, substrato para produção de filmes finos, materiais para tecnologia de laser, entre outros [19,20].

Cerâmica perovskita é o nome que se dá aos materiais cuja estrutura atômica é idêntica ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). Desta forma, quando o CaTiO_3 é desenvolvido pela natureza é chamado de mineral perovskita e quando é desenvolvido pelo homem é chamado de cerâmica perovskita [41].

As cerâmicas perovskitas cúbicas podem ser classificadas em simples ou complexas.

2.2.2.1. Perovskita Simples

Muitos compostos ternários de fórmula ABO_3 cristalizam na estrutura perovskita simples. Os íons A e B são cátions metálicos e possuem tamanhos consideravelmente diferentes, já o íon O é um ânion não-metálico [21].

O cátion A representa o maior íon e localiza-se no centro do cubo ocupando o sítio octaédrico com número de coordenação 12. Eles podem ser terras raras, alcalinos terrosos ou outro cátion grande, como Pb^{+2} ou Bi^{+3} . O cátion B localiza-se nos oito vértices do cubo e se situa no sítio octaédrico com número de coordenação 6 e possui apenas o oxigênio como vizinho. Eles podem ser cátions de metais transição 3d, 4d ou 5d, e ocupam a posição octaedral. Os ânions O localizam-se entre os vértices do cubo. Como exemplos de cerâmicas perovskitas simples existem BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrZrO_3 e SrSnO_3 , entre outras [22-25].

Geralmente, uma cerâmica perovskita é ilustrada por uma estrutura cúbica, embora a ela seja comumente tetragonal ou ortorrômbica. Isso acontece porque, inicialmente, acreditava-se que a célula unitária de CaTiO_3 podia ser representada por íons de cálcio nos vértices de um cubo com um íon de titânio

como corpo centrado e íons de oxigênio nos centros das faces, como mostra a figura 2.2 [26,27].

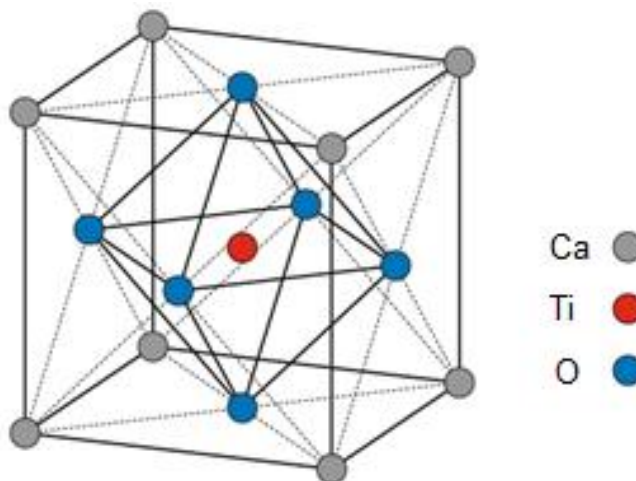


Figura 2.2: Estrutura Perovskita ABO_3 [54].

É importante ressaltar, que nem todos os compostos de tipo ABO_3 tem uma estrutura perovskita. Existem poucos óxidos de perovskita com estrutura cúbica simples na temperatura ambiente, porém muitas assumem esta forma quando submetidas a elevadas temperaturas [27].

2.2.2.2. Perovskita Complexa

Nos últimos anos, tem-se realizados muitos estudos sobre os materiais cerâmicos pertencentes à família perovskita. Pequenas distorções estruturais, vacâncias e modificações composicionais, produzem materiais com propriedades físicas e químicas bastante variadas [28].

Nas cerâmicas perovskitas simples é comum a substituição dos cátions A e B por outros A' e B', implicando na formação de novos compostos do tipo $A_2BB'O_6$, $AB_xB_y'O_3$, $A_3BB_2'X_9$, $AB_xB_y'O_{3-z}$, que são denominados perovskitas complexas. As perovskitas complexas apresentam mais comumente as fórmulas $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$, resultante da alternância dos cátions B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita simples. Quando estas cerâmicas são submetidas a um tratamento térmico adequado, geram superestruturas na forma de planos

ímpares e se caracterizam por um ordenamento dos cátions B e B' (Figura 2.3) [29,30].

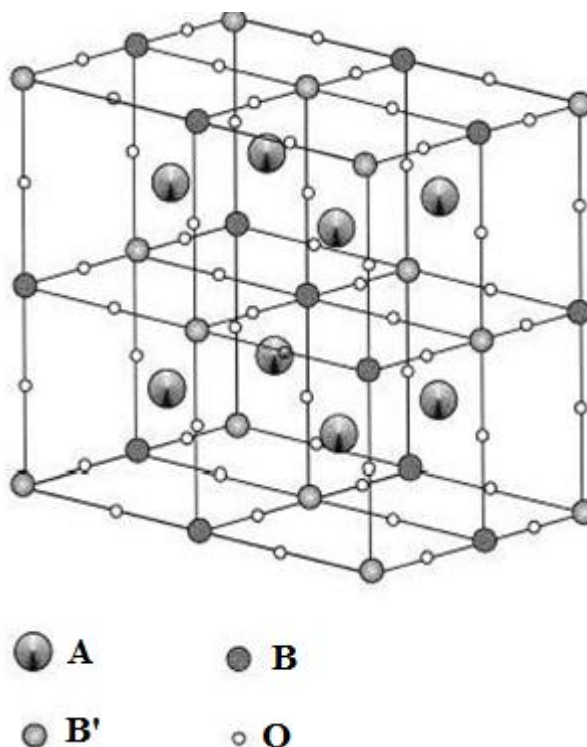


Figura 2.3: Diagrama da estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa ordenada $A_2BB'O_6$. [31] Adaptada

2.3. Óxidos Utilizados para Formação da Perovskita Cúbica Complexa

2.3.1. Dióxido de Zircônio (ZrO_2)

O dióxido de zircônio, conhecido também como zircônia, é obtido através de processos térmicos. É muito usado como um material refratário de alta temperatura e em lâminas de corte. Entre suas principais características tem-se faixa de pureza variando de 98,00% a 99,99%, ponto de fusão muito elevado, cerca de 2700°C, dureza de 8,2 Mohs, resistência ao desgaste e inércia química. O óxido de zircônio encontra largas aplicações nas indústrias cerâmica e química. É utilizado como cerâmica refratária, nas indústrias eletroquímicas e nos materiais resistentes à corrosão [31].

Em diferentes temperaturas, a zircônia pura se apresenta em três fases cristalinas. Apresenta estrutura cúbica em temperaturas muito altas ($> 2370^{\circ}\text{C}$), uma estrutura tetragonal nas temperaturas intermediárias (1170 a 2370°C) e a baixas temperaturas uma fase monoclinica que aparece a partir de uma transformação martensítica da fase tetragonal. A figura 2.4 representa a estrutura geométrica no estado sólido do óxido de zircônio [32].

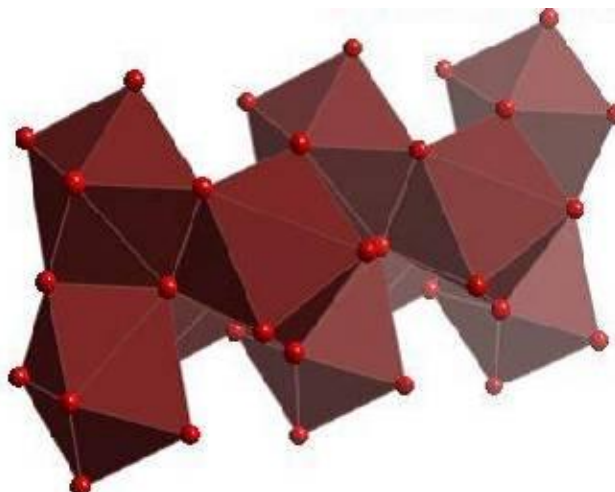


Figura 2.4: Forma tridimensional do óxido de zircônio no estado sólido [31].

2.3.2. Óxido de Alumínio (Al_2O_3)

Óxido de alumínio, também conhecido como alumina, ocorre de forma abundante na natureza, principalmente na forma de hidróxidos, principais constituintes das bauxitas e lateritas. Ele representa 25% do peso das rochas sólidas encontradas na superfície terrestre, perdendo apenas para a sílica que representa 50% em peso. A alumina é um dos materiais cerâmicos mais utilizados devido ao seu excelente comportamento mecânico, resistência ao ataque químico, resistência em altas e baixas temperaturas, refratariedade e a grande disponibilidade de jazidas. Dentre muitas aplicações deste material estão isolamentos térmicos e elétricos, abrasivos, ferramentas de corte, cimentos, refratários, vidros, entre outros [33-35].

Na escala de Mohs, a alumina possui dureza 9, densidade $3,96 \text{ g/cm}^3$, ponto de ebulição 2980°C e ponto de fusão 2054°C . É produzida sinteticamente a partir da bauxita, e pode alcançar teores de 99,5% ou mais de pureza [36].

A alumina pode se apresentar em diferentes fases, a mais estável é chamada α -alumina, e geralmente é obtida por volta de 1200°C . A alumina pode passar por diferentes fases durante o aquecimento até atingir a fase α . As fases intermediárias que antecedem à alumina alfa são chamadas aluminas de transição. A α -alumina é um mineral raro, descrito por uma célula unitária hexagonal (Figura 2.5) [35,37].

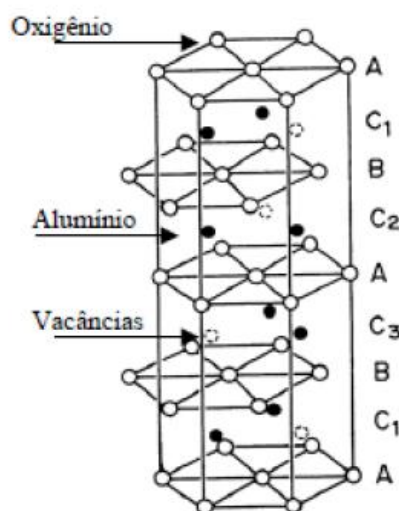


Figura 2.5 : Arranjo da célula da alumina, adaptada de [38].

Apesar das inúmeras possibilidades de utilização da alumina, este material apresenta algumas limitações por apresentar grande fragilidade, tenacidade à fratura baixa e susceptibilidade ao choque térmico e mecânico. Para que a tenacidade à fratura e na tensão de ruptura da alumina aumentem é preciso que a sua estrutura contenha grãos com tamanhos pequenos [5, 39].

2.3.3. Óxido de Cálcio (CaO)

O óxido de cálcio (CaO), também conhecido como cálcia, é obtido por decomposição térmica de calcário a 900°C . e é de grande importância para a indústria. A reação química que dá origem ao CaO é simples, mas requer recursos e conhecimentos complexos para sua realização. Entre sua principais

características ele apresenta dureza entre 2 a 4 MOHS, temperatura de fusão 2570°C, temperatura de ebulição 2.850 °C e densidade 3,35 g/cm³ [40].

2.4. Processamento

No estudo de materiais, uma grande preocupação está relacionada ao método de fabricação. Isso acontece porque a qualidade do produto final depende, principalmente, das matérias primas utilizadas e do seu processamento. No caso da cerâmicas, o processamento e os tratamentos posteriores influenciam na formação da microestrutura [2].

A figura 2.6 mostra o fluxo do processamento dos pós cerâmicos.

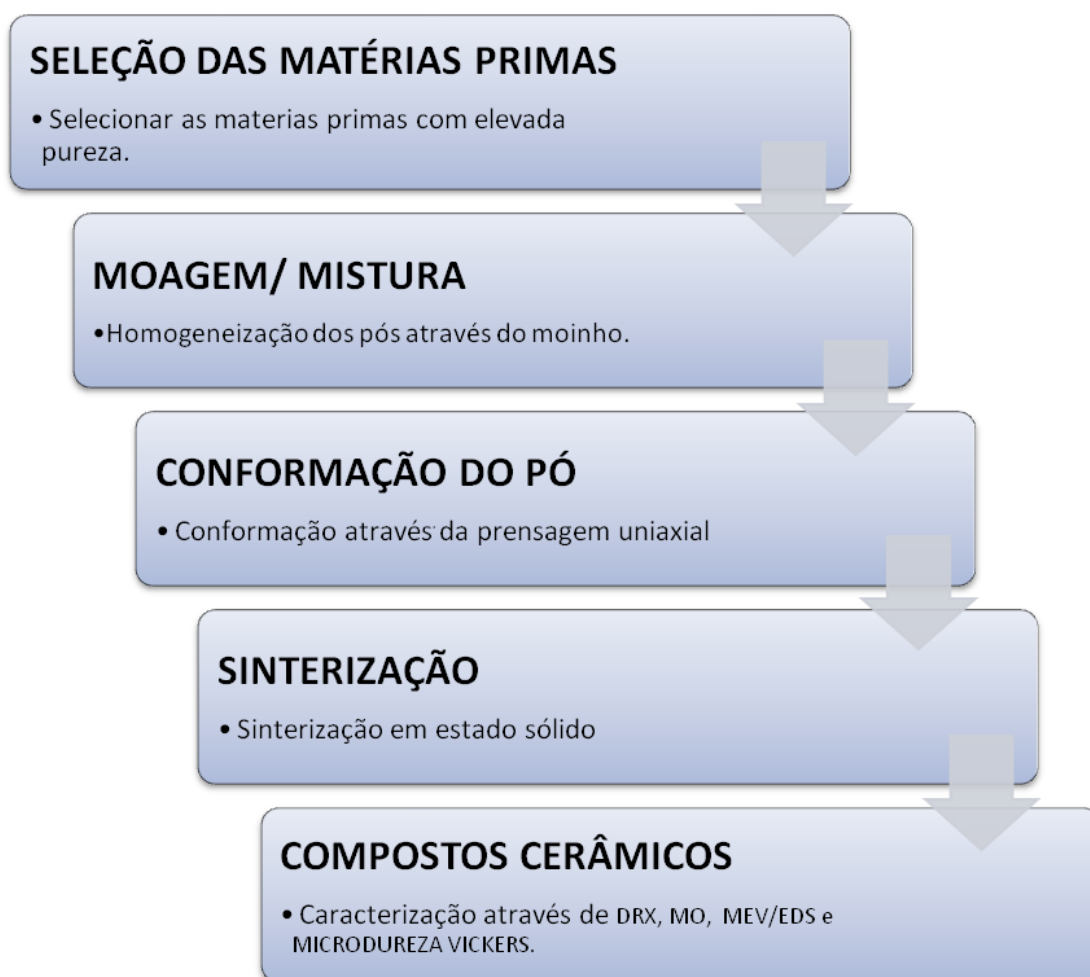


Figura 2.6: Fluxograma de processo de fabricação e análise das pastilhas cerâmicas.

2.4.1. Moagem

Uma das formas mais práticas de homogeneizar os particulados cerâmicos é a mistura mecânica. Além de misturados, os pós são também moídos, diminuindo o tamanho de partícula. Esse processo é realizado por moinho, que podem ser moinhos de martelo, moinhos de rolos, moinho de bolas, moinho de barras entre outros. Esses equipamentos atuam aplicando forças trativas, compressivas, cisalhantes e forças de impacto. Entre eles, o mais utilizado é o moinho de bolas, composto por esferas moedoras de alumina no interior, capazes de trabalhar por muito tempo sem provocar contaminação da mistura. A quantidade de bolas utilizadas nesse processo depende diretamente do volume ocupado pelo pó e do volume vazio no interior do moinho. Esse processo é de grande importância tendo em vista que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo processo de fabricação, tendo ligação direta com as características finais do produto [41,36].

Existem dois processos de moagem: a seco ou a úmido. Além apresentar maior eficiência, a moagem úmida possibilita uma melhor homogeneização das matérias primas e uma granulometria mais adequada para maior compactação [36].

2.4.2. Compactação

O processo de compactação é muito importante, pois é nessa etapa que o material adquire a forma desejada e características estruturais pretendidas. Esta etapa tem como objetivo aproximar as partículas ao máximo reduzindo a porosidade inicial. Este processo pode ser realizado de várias maneiras. A escolha depende de alguns fatores como por exemplo custo e forma do produto final. Os processos de conformação mais comuns são: por extrusão, por prensagem a seco e por colagem. A prensagem é um processo amplamente utilizado devido a alta produtividade, por ser automatizado e por obter peças de formatos variáveis. Existem três diferentes métodos para a prensagem de pós: prensagem uniaxial, prensagem isostática a frio (ou hidrostática) e prensagem a quente (Figura 2.7) [4].

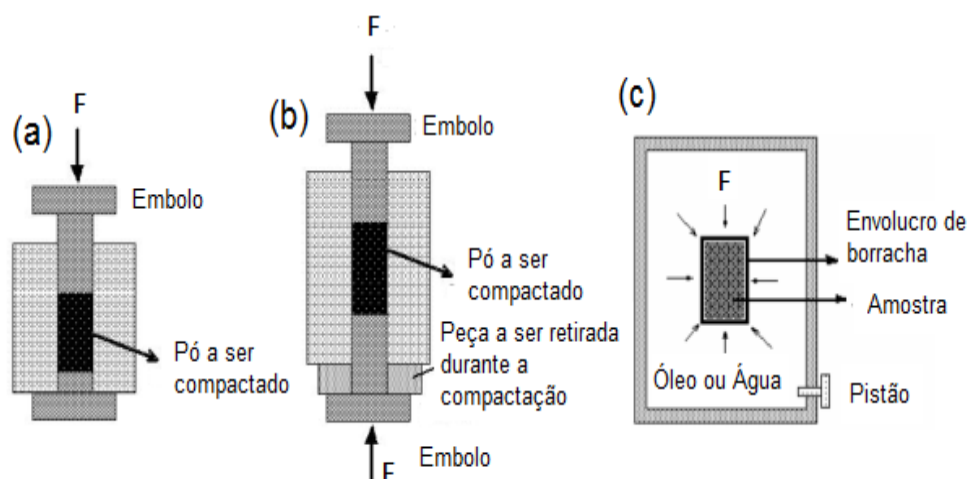


Figura 2.7 - Desenho esquemático do processo de prensagem: (a) uniaxial de simples ação, (b) uniaxial de dupla ação, (c) isostática a frio [42]

- Prensagem Uniaxial: Apesar de esse processo ser restrito a peças de geometria simples ele é o mais utilizado atualmente, pois é um método simples, de baixo custo e alta produtividade. Neste processo o pó é depositado numa matriz metálica e a pressão é aplicada em uma única direção através do punção superior, que é introduzido na cavidade que contém a amostra. Após a compactação, o punção superior é retirado e o deslocamento do punção inferior permite a retirada da peça do molde (Figura 2.8) [36, 42]

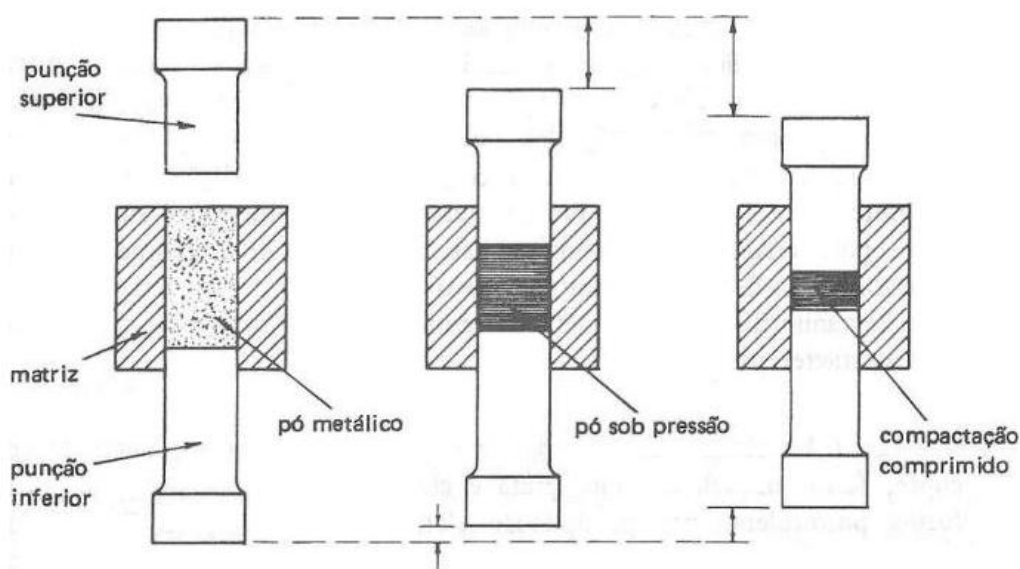


Figura 2.8: Desenho esquemático do processo de prensagem uniaxial [44]

- Prensagem isostática: É uma técnica cara e requer mais tempo. Neste processo o pó é confinado em um invólucro de borracha em torno de um núcleo cilíndrico sólido. Pressão é aplicada uniformemente por meio de um fluido em todas as direções dentro de uma câmara de alta pressão. [36, 42]
- Prensagem isostática a quente: Esta técnica permite peças com forma próxima da final, ou seja, o processo de acabamento muitas vezes pode ser descartado. É uma técnica cara, apresenta algumas limitações, além disso, requer mais tempo, já que tanto o molde quanto a matriz devem ser aquecidos e resfriados durante cada ciclo. Este processo combina compactação de pós e sinterização numa única operação e é utilizado para materiais que não formam uma fase líquida, exceto e temperaturas muito elevadas. [36, 42]

2.4.3. Sinterização

A sinterização tem como objetivo promover a densificação entre as partículas, resultando em um corpo rígido e denso através de um processo físico ativado termicamente, fazendo com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Nesta etapa, a formação de contornos de grão e o crescimento de pescoços de união entre as partículas ocorrem por mecanismos de transporte de massa, processo difusionais atômicos ativados termicamente, em temperaturas abaixo do ponto de fusão [4, 43].

Grande parte dos materiais apresenta temperatura de sinterização que varia de 50% a 80% da temperatura de fusão. Contudo, a temperatura necessária para iniciar esse processo e aumentar a densificação depende alguns fatores, como por exemplo a densidade a verde, tamanho e distribuição de partícula, composição química dos componentes, incluindo aditivos, pressão de processamento [44].

Os modelos de sinterização tentam descrever o processo através de relações matemáticas entre a variação de volume que ocorre no corpo sinterizado com as propriedades do material, ao tempo e à temperatura. A estrutura da teoria de sinterização por fase sólida é composta por duas diretrizes básicas:

I- A força motriz do processo é a diminuição da energia superficial livre via diminuição da superfície

II - Para que isto ocorra é necessário o deslocamento de matéria que sairá das partículas em direção à porosidade, preenchendo-a.

Além disso, ainda existem considerações que simplificam o modelo, como por exemplo: as partículas são perfeitamente esféricas, tem o mesmo tamanho e estão regularmente arranjadas no espaço. Observações experimentais demonstram que os pescoços são formados em lugares onde já existia contato. A formação e crescimento do pescoço reduz a energia superficial. As premissas diretrizes básicas já estão postas, basta relacionar a taxa de crescimento de pescoço à taxa de material transportado. Porém essa teoria só é válida para sistemas monofásicos, que sinterizam mais facilmente tendo em vista que os principais elementos complicadores, que são reações entre constituintes, estão descartados. No caso de sinterização de sistemas com mais de um elemento, as energias envolvidas na interação entre estes componentes devem ser consideradas tornando o modelo de sinterização bem mais complicado. Como existem diversos tipos de sistemas o ideal é elaborar um modelo de sinterização para cada sistema ao invés de investir em um único modelo de sinterização [45].

A sinterização pode acontecer de duas formas: Sinterização com fase líquida, ou sinterização com fase sólida.

- **Sinterização com fase líquida:**

Esse tipo de sinterização é comum para cerâmicas devido à rápida densificação. A sinterização por fase líquida acontece na presença de um líquido que é resultante da fusão de um dos componentes do sistema ou do resultado de uma reação entre pelo menos dois componentes desse sistema. Comparado com a sinterização por fase sólida, esse tipo de sinterização é mais rápido pois a presença de uma segunda fase pode acelerar o transporte de massa porque pode transportar muito mais material em muito menos tempo. O líquido molha a fase

sólida e penetra nos contatos entre as partículas rearranjando-as, contribuindo para a densificação do corpo que está sinterizando. Este tipo de sinterização é comum na cerâmica tradicional [45, 46].

- **Sinterização em fase sólida:**

Nesse tipo de sinterização não ocorre a formação de líquido pois a temperatura de sinterização é inferior à temperatura de fusão dos componentes do sistema. Toda a densificação é atingida por mecanismos de difusão. É mais utilizado em cerâmicas avançadas. A força motriz desse processo é a redução na energia de superfície pela eliminação da interface sólido/gás, que se manifesta localmente com as diferenças de curvatura [36].

A diferença de curvatura também causa variações na concentração de lacunas que é maior sobre uma superfície côncava que sobre uma superfície convexa, o que induz os átomos a migrarem das áreas convexas para áreas côncavas (figura 2.9). Portanto, no processo de sinterização em estado sólido a força motriz está associada às diferenças entre as curvaturas das partículas e do pescoço formado entre elas [46].

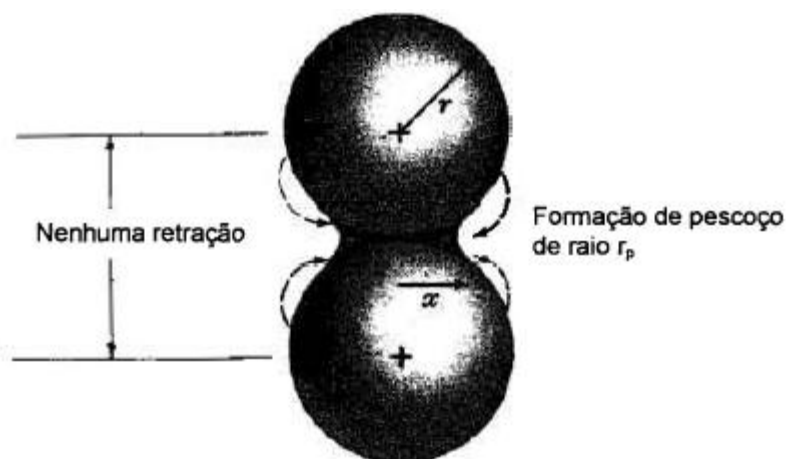


Figura 2.9: Representação esquemática da formação do pescoço entre as partículas [36].

A figura 2.9 mostra que o pescoço entre as partículas tem uma curvatura em forma de sela caracterizada por dois raios, x (diâmetro do pescoço) e r_p fornecendo

uma pressão de capilaridade que varia tipicamente de 0,1 a 1Mpa o que dá uma pressão de sinterização significativa. Logo, a pressão de capilaridade pode ser escrita como mostrada na equação 1 [36]:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_p} + \frac{1}{x} \right) \quad \text{Equação 1}$$

2.4.3.1. Crescimento de grão

O crescimento de grão ocorre durante a sinterização. Neste processo, o tamanho médio de grão livres cresce durante o tratamento térmico. A força motriz para esse processo é a diferença de energia entre os grãos mais refinados e os grãos maiores, reduzindo a área superficial total do grão. A medida que o tamanho do grão cresce o número total de grãos diminui, a área do contorno de grão diminui e, assim, a energia de superfície decresce (Figura 2.10) [4,53].

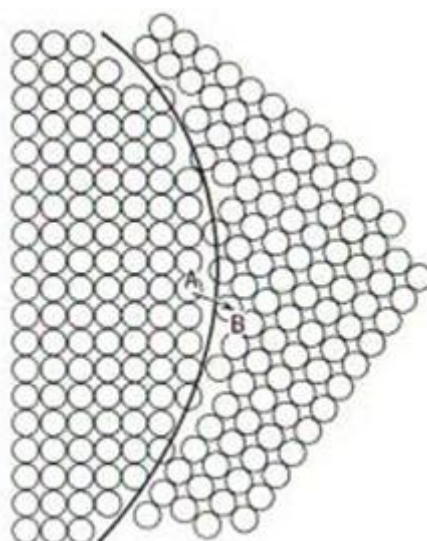


Figura 2.10: Estrutura do contorno de grão adaptada de [5].

Os contornos de grão movem-se na direção de seu centro de curvatura. Os grãos pequenos alimentam os maiores, pois eles têm superfícies de convexidade mais pronunciada que os maiores, diminuindo a área total de contornos e produzindo uma redução na energia total. Desta forma, como mostra a figura 2.11, grãos com menos de seis lados, que possuem contornos côncavos em relação a seu centro de curvatura, tendem a diminuir e desaparecer, enquanto grãos com

mais de seis lados possuem contornos convexos que migram na direção oposta e tendem a crescer mais [23].

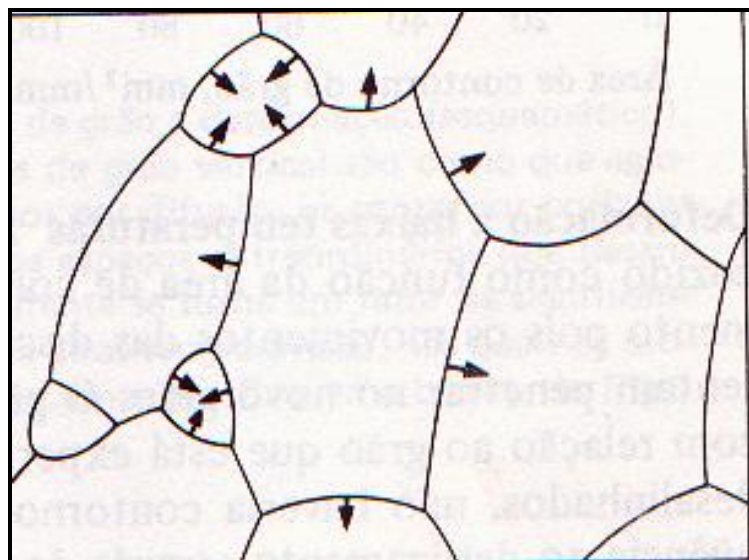


Figura 2.11: Crescimento de grão. Os contornos se movem na direção do centro de curvatura (setas) [47].

2.4.3.2. Vantagens e desvantagens da sinterização

As principais vantagens dos materiais produzidos por sinterização em estado sólido são: 1- as operações de usinagem são reduzidas/eliminadas, tendo em vista que as peças podem ser produzidas no tamanho final ou próximo dele; 2- o percentual de porosidade das peças pode adequar-se a sua aplicação; 3- viabilidade da automação para elevada produção; 4- possibilidade de produção de peças com formas geométricas mais complexas; 5- as peças apresentam um bom acabamento superficial; 6- facilidade do controle exato da composição química desejada e; 7- redução da perda de matéria-prima [48].

As principais desvantagens dos materiais produzidos por sinterização em estado sólido são: 1- as peças não podem ser de grande tamanho já que peças grandes exigem máquinas de elevada potência para sua compactação; 2- obrigação da execução de produção em grande escala, devido ao custo elevado

dos equipamentos; 3- os pós tem valor comercial elevado, já que possuem alta pureza [48].

2.5. Sinterização em Fase Sólida

Na sinterização por fase sólida o transporte de materiais acontece sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. A figura 2.12 ilustra o princípio da sinterização em fase sólida. Inicialmente existem duas superfícies entre duas partículas, essas duas superfícies são contornos de alta energia. Depois da sinterização, apenas um contorno de grão separa essas partículas, o contorno de grão possui menos energia.

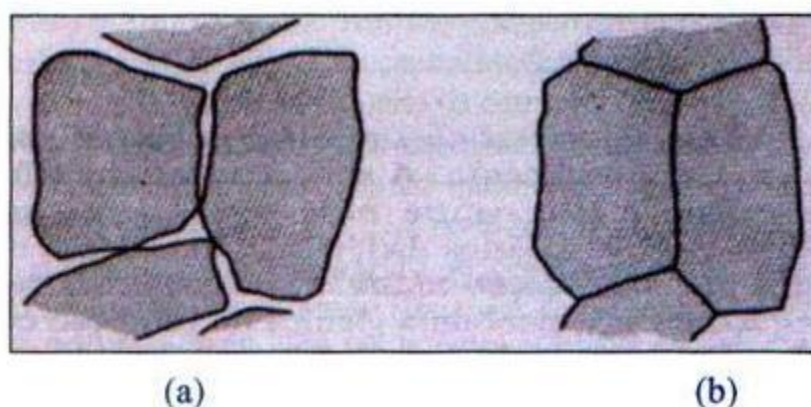


Figura 2.12: Sinterização em estado sólido (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes (b) Após a sinterização os grãos são delimitados por um contorno [21].

A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial e, portanto, da energia de superfície. Ao aumentar a temperatura, a energia cinética aumenta e consequentemente o número de colisões efetivas também, resultando em um aumento na velocidade da reação. O tempo é de fundamental importância para a dada reação assim como a temperatura. Quando os íons se difundem muito lentamente é necessário um tempo maior para que a reação se complete [47].

O processo de sinterização pode ser dividido em três estágios que representam a evolução geométrica envolvida na transformação de um pó

compacto em um sólido denso e resistente. Os estágios são: inicial, intermediário e final os quais estão ilustrados na figura 2.13 e resumidos na tabela 1 [49]:

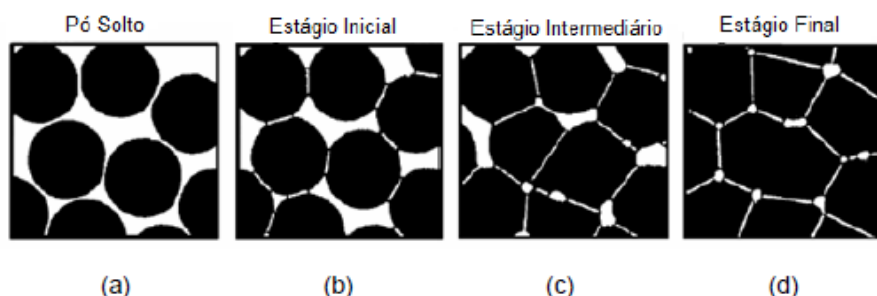


Figura 2.13 - Estágios de sinterização no estado sólido (a) Adesão, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediários, (d) estágio final [36].

Tabela 1: Estágios da sinterização do estado sólido [50]

Estágio	Microscopia	Densidade Relativa	Crescimento de grãos
Inicial	Crescimento do pescoço	Pequena (até 65%)	Mínimo
Intermediário	Densificação, formação de porosidade aberta e arredondamento de poros	Significante (65% a 90%)	Aumento no tamanho de grãos e poros
Final	Fechamento de poros e densificação final	Lenta e relativamente mínima (> 90%)	Crescimento extensivo de grãos e poros

O primeiro estágio, é caracterizado por um crescimento do pescoço que se forma durante o contato. Ele ocorre durante o aquecimento do material e as dimensões iniciais das partículas se mantêm. A redução da área de superfície é superior a 50% do valor original. Como a força motriz para o fluxo de átomos na direção do pescoço é a redução na energia do sistema, o aumento da temperatura e a presença de partículas pequenas, são fatores responsáveis pelo transporte mais rápido de matéria, acelerando a densificação [5].

O estágio intermediário é caracterizado pela densificação e crescimento de grãos do material. O crescimento do pescoço no estágio inicial perde a sua

identidade, e a estrutura dos poros ao redor dos pescoços passa a ser importante. Esse estágio é então caracterizado por uma rede de poros interconectados. Devido ao aumento da continuidade da matéria e consequentemente redução do volume de poros, a densidade relativa pode chegar a 90% da densidade teórica. A redução na curvatura e na área de superfície específica resultam em uma sinterização lenta, com o crescimento de grãos à partir do final deste estágio. O estágio termina quando os poros estão isolados [50].

O estágio final é representado pela presença de poros isolados, apresentando uma pequena densificação. Os poros são fechados e esféricos, perdendo a sua forma irregular, o crescimento de grão é evidente e a porosidade total é inferior a 10%. Quando comparada com os estágios inicial e intermediário, a sinterização no estágio final é um processo lento. Para uma fração volumétrica de poros equivalentes, compactos com menores tamanhos de poros terão uma maior curvatura e uma menor distância média para a difusão entre os poros e o contorno de grão, tendendo assim, a se densificar mais rápido. [51]

Existem quatro diferentes mecanismos de sinterização, são eles: escoamento viscoso ou deformação plástica das partículas; difusão; vaporização e condensação; e solução e precipitação. O mecanismo de difusão é o principal mecanismo de sinterização dos produtos cerâmicos, por isso iremos nos deter a ele [43, 52].

A difusão promove o movimento dos átomos dos vazios do reticulado em sentido contrário. A diferença de energia livre ou potencial químico entre a área do pescoço e a superfície da partícula representa uma força motriz que provoca a transferência de material da maneira mais rápida possível. Os estágios iniciais dos mecanismos de sinterização por difusão são ilustrados na figura 2.14.

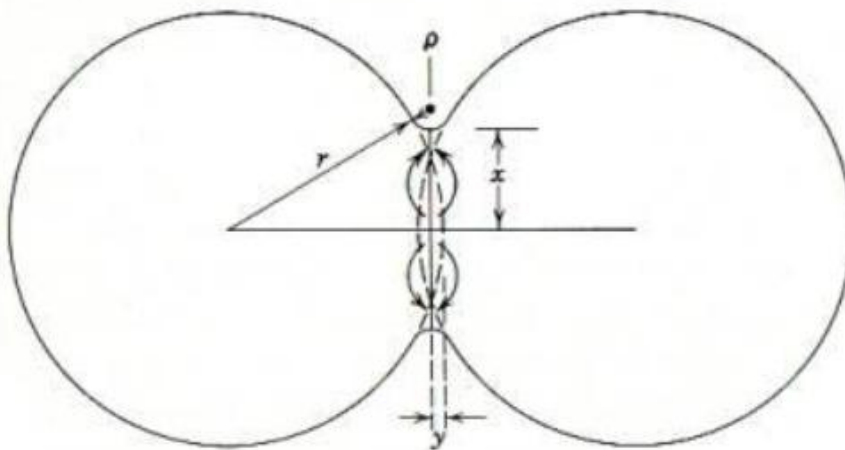


Figura 2.14: Estágio inicial da sinterização por difusão [21].

O material migra do limite entre duas partículas em direção à região do pescoço com um movimento equivalente ao dos centros das partículas, um em direção ao outro, provocando mudanças no tamanho e na forma dos poros com uma correspondente redução da porosidade.

Baseando-se na 1ª Lei de Fick (Equação 2) o fluxo atômico, J , dado em átomo/cm².s é proporcional ao gradiente de concentração da espécie dc/dx , e se relaciona a essa grandeza por meio do coeficiente de difusão D , dado em (cm²/s) [47]:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{Equação 2}$$

O coeficiente de difusão depende de três fatores:

- Da natureza dos átomos do soluto, pois quanto menor o raio do átomo no soluto maior será o coeficiente de difusão;
- Do tipo de estrutura, pois quanto menor o fator de empacotamento maior coeficiente de difusão;

- Da temperatura, pois o processo de difusão é termicamente ativado e pode ser considerado um caso típico de fenômeno de transporte. [47]

Como o processo de difusão é termicamente ativado e o coeficiente de difusão obedece à lei de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E_A}{kT} \right] \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

D_0 é o fator de frequência (cm^2/s),

E_A é a energia de ativação empírica (Joules/mol)

k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ Joules/mol.K.)

As mudanças que ocorrem durante o processo de queima são relacionadas a: mudanças no tamanho e na forma dos grãos; mudanças na forma dos poros; e mudanças no tamanho dos poros.

A figura 2.15 ilustra os tipos de mudanças que podem ocorrer, mostrando que os poros presentes inicialmente podem mudar de forma sem necessariamente mudar de tamanho. É mais comum esses fenômenos ocorrerem durante a queima, tornando os poros se menores e mais esféricos. [4,5]

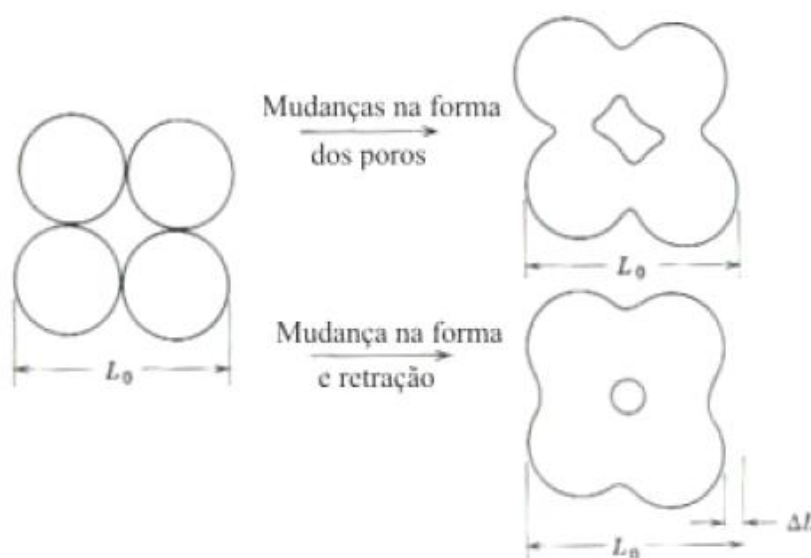


Figura 2.15: Tipos de mudança dos poros [53].

2.6. Densificação

A densificação do material durante a sinterização acontece através dos mecanismos de transporte de massa se, no processo, houver condições para a eliminação dos poros. Entre os tipos de mecanismos de transportes existentes, alguns causam densificação e outros não. A difusão de superfície e o transporte de vapor, por exemplo, são mecanismo de transporte de massa que promovem união das partículas e arredondamento dos poros porém não causam densificação. Já a difusão de contornos de grão e a difusão de rede são exemplos de mecanismos de transporte de massa que promovem a densificação. O mecanismo de difusão ao longo do contorno dos grãos produz o crescimento do pescoço entre as partículas (Figura 2.16) reduzindo o tamanho dos vazios e deslocando-os para regiões côncavas do granulado. O mecanismo de difusão de rede transporta os vazios para a superfície, com um concomitante escoamento de átomos em direção oposta. A combinação destes dois mecanismos de difusão vai provocar a contração dos interstícios, promovendo um empacotamento mais denso e uniforme do material cerâmico sinterizado. Além desses dois mecanismos, o fluxo por deformação plástica também pode promover a densificação, devido a uma redução do espaçamento interpartículas e decréscimo da quantidade de vazios, porém isso só acontece se uma fase líquida estiver presente e uma pressão for aplicada [31, 52].

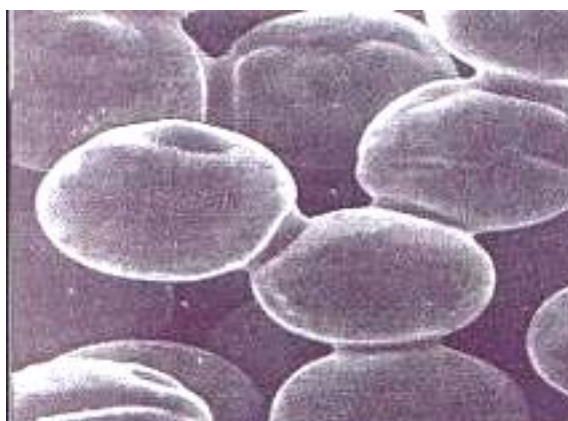


Figura 2.16: Microscopia eletrônica de varredura mostrando a união entre os grãos na forma de “pescoços”, por onde ocorre difusão atômica [13].

2.7. Microestrutura das Cerâmicas

Microestrutura é um arranjo de fases e defeitos, sendo função da técnica de produção, das características da matéria-prima, da cinética das mudanças de fases, do crescimento dos grãos, das condições de sinterização, dentre outros fatores. Ela possui grande influência nas propriedades das cerâmicas e pode ser observada com o auxílio de microscópios ópticos, microscópios eletrônicos de varredura ou microscópio eletrônico de transmissão. A escolha depende de alguns fatores como, por exemplo, a microestrutura. Em alguns casos emprega-se o ataque químico superficial para melhorar a visualização [5, 56].

Nas cerâmicas policristalinas, obtidas por sinterização em estado sólido, são formadas microestruturas composta por grãos, poros, contornos de grãos, microfraturas, partículas e fases secundárias. As características microestruturais de uma cerâmica policristalina estão ilustradas na figura 2.17.

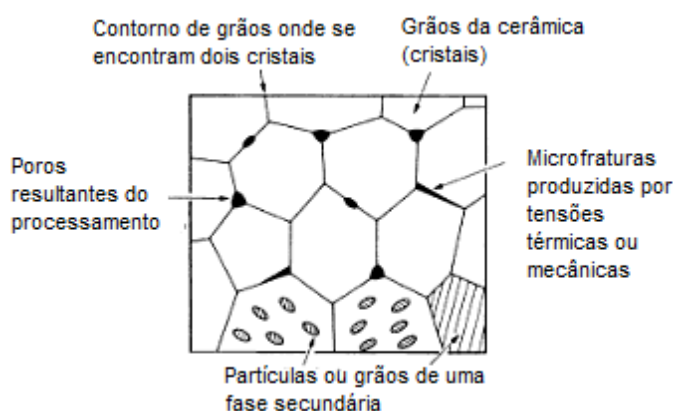


Figura 2.17: Características microestruturais de uma cerâmica policristalina [57].

Os poros enfraquecem o material, pois a concentração de tensões que eles induzem é pequena. No entanto as fraturas são mais prejudiciais do que os poros tendo em vista que prejudicam a resistência dos materiais. Apesar de quase sempre estarem presentes nas cerâmicas, elas são mais difíceis de serem vistas. Os processamentos cerâmicos desenvolvidos recentemente buscam reduzir a quantidade de poros e fraturas com o objetivo de obter peças com resistências à tração tão elevadas quanto a dos aços [57].

A porosidade é uma fase quase sempre presente nas cerâmicas policristalinas. A quantidade de poros pode variar de zero para mais que 90 % do volume total. Muitas propriedades, como por exemplo a condutividade elétrica, são fortemente dependentes do modo que estes poros estão distribuídos. A figura 2.18 ilustra como a condutividade elétrica afeta a porosidade entre largos limites [5].

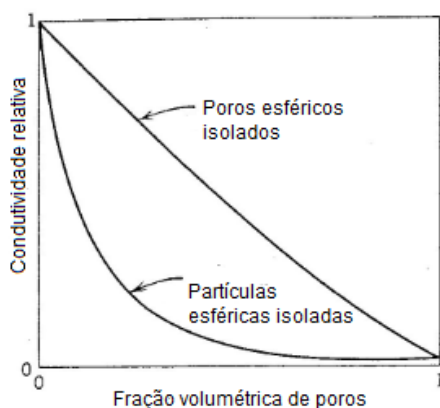


Figura 2.18 – Efeito da porosidade na condutividade elétrica [5].

2.8. Ambiente Agressivo do Petróleo Cru

O petróleo é uma mistura complexa de inúmeros compostos orgânicos, constituída predominantemente por hidrocarbonetos, tendo como principais impurezas os derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. [58]

O surgimento do petróleo é atribuído à decomposição de restos orgânicos de animais e vegetais depositados no fundo de lagos e mares que sofreram transformações químicas ao longo de milhares de anos num ambiente com bactérias, pouco oxigênio e elevadas pressões.

O primeiro poço de petróleo foi descoberto nos Estados Unidos, em 1859. No Brasil, o primeiro poço de petróleo foi descoberto em 1939. Desde então, esta matéria-prima passou a ter grande importância econômica mundial.

O petróleo pode ser encontrado no fundo do mar ou em terra firme. Contudo, a extração em terra é mais simples e é feita utilizando bombas mecânicas. A extração do petróleo em mar é feita através das plataformas petrolíferas, porém é mais difícil e exige elevados investimentos.

Uma das piores impurezas do petróleo é o enxofre, pois provoca corrosão, aumenta a acidez, contamina catalizadores e interfere na cor e cheiro dos produtos finais a base de hidrocarbonetos. Os compostos nitrogenados aumentam a capacidade de retenção de água, tornam os produtos do refino instáveis e contaminam os catalizadores, por isso são considerados substâncias indesejáveis ao petróleo. Os compostos oxigenados aumentam a corrosividade e o odor do petróleo [58].

O grau API (American Petroleum Institute), é uma forma de expressar a densidade do petróleo, através de um índice adimensional. Ele é expresso pela Equação 4, onde Δ é a densidade do petróleo em relação à água, ambos a 60°F.

$$API = 141,5/\Delta - 131,5 \quad \text{Equação 4}$$

Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será seu grau de API, ou mais pesado será o petróleo [58].

O petróleo pode ser classificado como leve, médio, pesado e extra-pesado. Ele é considerado leve quando possui um API superior a 31,1°; médio para os valores de API entre 22,3° e 31,1°; pesados para os valores de API entre 10,0° e 22,3°; e extra-pesados para os valores de API inferiores a 10° [58].

O petróleo que possui menor valor comercial é o pesado, pois os produtos são menos nobres, as cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos são maiores, possuem mais impurezas e são mais corrosivos [55].

Dióxido de carbono, gás sulfídrico, mercúrio, metais líquidos, presença de bactérias, cloretos, ácidos como por exemplo HCl, H₂SO₄ e HF e alcoóis são agentes corrosivos nos poços de petróleo. Portanto, a produção de materiais inertes ao petróleo é de grande interesse com o objetivo evitar a corrosão [59].

REFERÊNCIAS

- [1] RYSHKEWITCH, E. Oxide Ceramics – Physical Chemistry and Technology, Academic Press, New York, 1960. 472 p.
- [2] PADILHA, A.F. Materiais e Engenharia - Microestrutura e Propriedades, Editora Hemus, 1nd ed., São Paulo, 1997, pp. 16-18, 23, 259 e 260.
- [3] BASU, B.; BALANI, K. Advanced Structural Ceramics, Published by John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New Jersey-USA (2011), p. 04-05
- [4] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 6-7, 21, 303, 321, 334-338, 342, 349-350, 423, 425, 443.
- [5] KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960. 781 p.
- [6] NIESZ, D. E. Processamento de Pós. Cerâmica. v. 29, nº166, 1983, p. 297-304.
- [7] VAN VLACK, L.H. Princípios de ciências dos materiais. São Paulo: Edgard Blucher, 2000. p. 199-201.
- [8] HOSFORD, W. F. Mechanical Behavior of Materials. UK: Cambridge University Press, 2005. p. 324.
- [9] OHRING, M. Engineering Materials Science, Academic Press, Londres, 1992. 827 p.
- [10] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Ceramic Materials: Science and Engineering, Springer, New York, USA (2013), p. 3-5.

- [11] HABER, R. A.; SMITH, P. A. Overview of Traditional Ceramics, In: ASM International–The Materials Information Society, V. 4, Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses (1991), p. 03-15.
- [12] PADILHA, A.F. Materiais e Engenharia - Microestrutura e Propriedades, Editora Hemus, 1st ed., São Paulo, 1997, pp. 16-18, 23, 259 e 260.
- [13] OHRING, M., Engineering Materials Science, Editora Academic Press, 1st ed., London, San Diego, 1992, cap. 3, pp. 287-288.
- [14] ICHINOSE, N.; Komeya, k.; Ogino, n.; Tsuge, a.; yokomizo, y. Introduction to Fine Ceramics, Applications in Engineering, Editora Waseda University, ed., pp. 7, Japan, 1997.
- [15] WESSEL, J. K. Handbook of Advanced Materials - Enabling New Designs, Wiley-Interscience Publication, Hoboken, New Jersey, USA (2004), p. 65-74.
- [16] GERMAN, R. M. Powder Metallurgy Science. Editora Princeton, Ed. Metal Powder Industries Federation, 2nd ed., pp. 472, New Jersey-USA, 1994.
- [17] BOSCHI, A. O., Tecnologia de Cerâmicas Avançadas Aplicada a Revestimentos Cerâmicos. Cerâmica Industrial, Vol. 01 (02), pp. 7-9, 1996.
- [18] LIMA, C. L. S. Efeito da dopagem de sulfetos de metais 3d nas propriedades supercondutoras de Bi-2212. Recife, 2002. 96 p. (Mestrado – Departamento de Física/ Universidade Federal de Pernambuco)
- [19] BRANDLE, C.D. & FRATELLO, V.J. Preparation of Perovskite Oxides for High Tc Superconductor Substrates. J. Mater. Res., Vol. 5, pp. 2160-2164, 1990.
- [20] Fratello, V. J.; BERKSTRESSER, G. W.; BRANDLE, C.D.; VEM GRAITIS, A. J. Nickel Containing Perovskites. Journal of Crystal Growth, Vol. 166, pp. 878-882, 1996.

[21] LAPA, C. M. Produção e Desenvolvimento de Cerâmicas Tungstato Perovskitas Complexas para Componentes Cerâmicos de Sensores de Temperatura de Poços de Petróleo. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

[22] SHI, J.; GUO, L. ABO₃-Based Photocatalysts for Water Splitting, Progress in Natural Science: Materials International, V. 22 (2012), p. 592-615.

[23] CHIANG, Y.; BIRNIE D.; KINGERY, W. D. Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997), p. 522.

[24] BRANDLE, C. D.; FRATELLO, V. J. Preparation of perovskite oxides for high T_c superconductor substrates, Journal of Materials Research, 5 (10): 2160 – 4, 1990.

[25] TEJUCA, L. G., FIERO, J. L. G. Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides, Marcel Dekker INC., New York, 1993. 382 p.

[26] GRAEF, M.; MCHENRY, M. E. Structure of Materials - An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry, Second Edition, Cambridge University Press, New York (2012), p. 577-580.

[27] GALASSO, F. S. Structure, properties and preparation of perovskite – type compounds, Pergamon Press, Budapeste, 1969. 206 p.

[28] TORRES, L. F.; LANDÍNEZ-TÉLLEZ; ROA-ROJAS, J. Magnetic Feature and Structural Properties of CaDyMn₂O₆ complex Perovskite. Revista Colombiana de Física, V. 43, N° 2 (2011), p. 494-497.

[29] YADAVA, Y. P., MONTARROYOS, E., FERREIRA, J. M., AGUIAR, J. A. Synthesis and study of the structural characteristics of a new complex perovskite oxide Sr₂HoHfO_{5,5} for its use as a substrate for YBCO superconducting films, Physica C, 354: 444 – 8, 2001.

[30] ORTIZ-DIAZ, O.; RODRÍGUEZ, M. J. A.; FAJARDO, F.; LANDÍNEZ-TÉLEZ, D. A.; ROA-ROJAS, J. *Physica B* 398 (2007), p. 248.

[31] BARROS, J. V. Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica Ba₂HoZrO_{5,5} à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura. Recife, 2003. 71p. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

[32] MELLO, J.D.B.; COSTA, H.L.; BARRETO, R.G. Transformabilidade em Zircônia, *Anais do 39o Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Água de Lindóia-SP, 1995, pp. 652-657.

[33] RYSHKEWITCH, E. *Oxide ceramics: Physical chemistry and technology*. London: Academic Press, 1960.

[34] MELO, F. C. L. Conjugados cerâmicos obtidos a partir da sinterização reativa entre zirconita e alumina. 1989. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos.

[35] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. v.2. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1978. 84 v.

[36] SOUSA, A. G. Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em alumina-titânia reforçada com óxido de lantânio. [Dissertação], Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

[37] WYCKOFF, R.W.G. *Crystal structures*, v. 2, New York: Interscience, 1964.

[38] SALLES, M. C. F. Fabricação de Compósitos com matriz de alumina reforçada com whiskers de mulita. [Dissertação] Minas Gerais: Universidade Estadual de Minas Gerais, 2008.

[39] ASSIS, J. M. K. de; Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações

estruturais, São Paulo, 2008. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia.

[40] SOARES, D. B. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. [Dissertação] Minas Gerais: Universidade Federal de Uberlândia, 2007

[41] RIBEIRO, Manoel Joaquim P. M.; ABRANTES, João Carlos castro. Moagem em moinho de bolas: estudos de algumas variáveis e otimização energética do processo. *Cerâmica Industrial*, 6 (2), p. 7- 11, Março/Abril, 2001.

[42] SILVA, N.D.G. 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. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, 2014

[43] VAN VLACK, L.H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, Editora da Universidade de São Paulo, pp. 250, 249, São Paulo-SP, 1973.

[44] SILVA, C. C. G. Estudos de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio. [Dissertação] São Paulo: IPEN, 2000.

[45] SILVA, A.G.P., JÚNIOR, C.A. A Sinterização Rápida: sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização, Vol. 44 (290), pág. 225-235, 1998.

[46] SUZUKI, H. E; MATSUBARA, H. Modeling of Microstructures in Liquid-Phase Sintered Ceramics, *JFCC-Review part 2*, Vol. 11, 353-354pp, 1999.

[47] VAN VLACK, L.H. *Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais*. Editora Campus, pp. 153-156, 333, Rio de Janeiro - RJ, 1984.

[48] DEGARMO, E. P.; BLACK, J. T.; KOHSE, R. A. *Materials and Processes in Manufacturing*, John Wiley & Sons, Inc. (2011), p. 501-502.

[49] SEEBER, A. Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal. [Tese] Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

[50] MARCHI, J. Estudo de Sinterização de Cerâmicas à base de Nitreto de Silício Utilizando-se com Aditivos Óxidos de Cério e Alumínio. [Dissertação] São Paulo: IPEN, 1999.

[51] YOKOYAMA, M. Obtenção e Caracterização de Compósitos e Nanocompósitos de Alumina-Diamante, São Paulo, 2008. 63p. (dissertação de mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade São Francisco, Itatiba – SP.

[52] REED, J., Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Editora John Wiley & Sons, 1nd ed., New York- USA, 1988, cap. 26, pp. 440-473.

[53] RING, T. A. Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis. New York: Academic Press, 1996.

[54] PADILHA, A. F; JÚNIOR ,F. S., Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura, Editora Associação Brasileira e Materiais - ABM, 2nd ed., São Paulo, 1996, cap. 5, pp. 48-62.

[55] OLIVEIRA, J. C. S. Desenvolvimento e produção de cerâmicas perovskitas complexas baseadas em tungstato para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera [Tese] Universidade Federal de Pernambuco, 2013

[56] BARSOUM, M. W. Fundamentals of Ceramics. Taylor & Francis Group, Philadelphia, Drexel University (2003) p. 3-12.

[57] ASHBY, F. M.; JONES, D. R. H. Materiales para Ingeniería 2: introducción a la Microestructura, el procesamiento y el diseño. Editorial Reverté S. A (2009), p. 209-210.

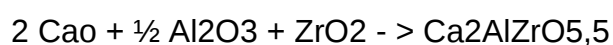
[58] SZKLO, A. S., ULLER, V. C., BONFÁ, M. H. P. Fundamentos do Refino do Petróleo – Tecnologia e Economia. Editora Interciência, Rio de Janeiro-RJ (2012), 3ª Edição, p. 1-17.

[59] ROPITAL, F. Corrosion and Degradation of Metallic Materials: Understanding of the Phenomena and Applications in Petroleum and Processes Industries, IFP Publications, Paris (2010), p.1-74.

3. PROCEDIMENTO EXPERIENTAL

3.1 Preparação da amostra

O pó cerâmico $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ foi produzido pela técnica de reação em estado sólido, usando óxidos CaO , Al_2O_3 e ZrO_2 de alto nível de pureza (pureza analítica). Foram feitos cálculos estequiométricos para se determinar a quantidade dos óxidos constituintes CaO , Al_2O_3 e ZrO_2 a serem utilizados. A estequiometria das reações foi determinada a partir da equação 5.



Equação 5

Os óxidos foram pesados em uma balança analítica (Figura 3.1) com precisão de 99,9999 % e misturados em um moinho de bolas (Figura 3.2) de baixa energia durante 24 horas a fim de assegurar a homogeneidade da mistura. Em seguida, o pó recebeu aproximadamente 10% de álcool polivinílico (solução 4%) com o objetivo de melhorar a resistência verde das pastilhas. Os pós foram então desagregados em almofariz de ágata e beneficiados em peneira #100 mesh para uniformizar o tamanho dos grânulos.



Figura 3.1: Balança analítica



Figura 3.2: Moinho de bolas

A mistura homogeneizada foi então depositada em uma matriz cilíndrica tipo AISI D6 (nome comercial VC131) resistente à abrasão com 30 mm de diâmetro. Em seguida o pó foi compactado uniaxialmente em uma prensa hidráulica (SCHIWINING SIWA, modelo ART6500089) (Figura 3.3), sob pressão de 5 ton/cm² durante 5 min, obtendo-se assim uma pastilha de aproximadamente 3 mm de espessura. Deste modo, obteve-se os compactados verdes destinados a calcinação. O etilenoglicol foi usado como desmoldante, a fim de evitar a quebra das pastilhas e adesão do pó às paredes do molde.



Figura 3.3: Prensa hidráulica utilizada para compactação

Vale ressaltar que, nesse instante, os materiais cerâmicos com estrutura perovskita complexa ainda não foram formados. A confirmação da cerâmica desejada será possível somente após a análise por difração de raios X dos pós dos corpos calcinados.

3.2 Calcinação

Após a compactação, as pastilhas foram levadas ao forno de altas temperaturas tipo mufla (EDG-1700) (Figura 3.4) em atmosfera ambiente, com taxa de elevação de temperatura constante (5 °C/min) e resfriamento ambiente para serem calcinadas. Esse processo foi realizado a uma temperatura de 1150 °C durante 24 horas com a finalidade de se produzir, por reação em estado sólido, os materiais cerâmicos com estrutura perovskita complexa.



Figura 3.4: Forno utilizado para calcinação

Em seguida, as pastilhas calcinadas foram novamente levadas ao moinho de bolas de baixa energia a fim de obter novamente o pó e realizar a análise de raios X para identificar a fase cerâmica. Nessa análise por difração de Raios X, será confirmada, ou não, a formação dos compostos cerâmicos com estrutura perovskitas complexas do tipo $A_2BB'O_6$.

3.3 Sinterização

Uma vez confirmada a formação dos compostos com estrutura atômica perovskita, o pó cerâmico foi novamente compactado por prensagem uniaxial, mas agora sob uma pressão de 10 ton/cm^2 durante o mesmo tempo de 5 minutos. Então as pastilhas foram novamente levadas ao forno de altas temperaturas forno tipo mufla modelo Jung 0614 (Figura 3.5). Esse processo foi executado a uma temperatura de 1300°C durante 24 horas para que pudesse ocorrer a sinterização em fase sólida. O tipo de sinterização utilizado foi a sinterização direta, onde a amostra é sinterizada diretamente na temperatura desejada após a calcinação.



Figura 3.5: Forno tipo mufla, Jung 0614, temperatura máxima de 1400°C.

3.4 Técnicas de caracterização

A caracterização da microestrutura dos materiais exige a utilização de diversas técnicas complementares de análise microestrutural. As amostras foram caracterizadas por vários processos que serão descritos a seguir:

3.4.1 Difração de raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento tais como engenharia de materiais, química, metalúrgica, além de medicina, geociências, entre outros. É uma técnica muito utilizada porque na grande parte dos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A técnica de análise estrutural e microestrutural por raios X se

baseia na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico [1].

Ao atingirem um material, os raios x podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. Após a colisão com o elétron, o fóton de raios x muda sua trajetória, porém ele mantém a mesma fase e energia do fóton incidente. Pode-se dizer que cada elétron atua como centro de emissão de raios x porque a onda eletromagnética é absorvida pelo elétron e reemitida.

Quando os átomos que geram este espalhamento estiverem arranados sistematicamente, apresentando entre eles distâncias próximas ao de comprimento de onda da radiação incidente, verifica-se que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que os efeitos de difração dos raios x podem ser observados em vários ângulos. Pode-se dizer que ocorre interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) através da equação 6:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Equação 6

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação incidente

n = número inteiro (ordem de difração)

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina

θ = ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

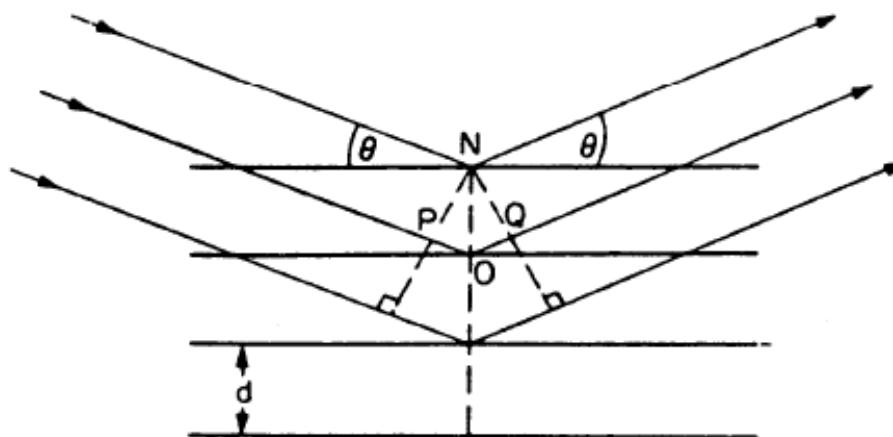


Figura 3.6 – Diagrama esquemático de difração de um cristal [3].

Para que a difração ocorra numa rede cristalina simples, os feixes de raios X espalhados por planos cristalinos adjacentes devem estar em fase. Caso isso não aconteça, nenhuma intensidade de espalhamento é detectada devido às interferências destrutivas de onda. Além disso, a reflexão só ocorrerá se a distância percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de comprimento de onda λ .

Os planos de difração, suas respectivas distâncias interplanares, e as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico gerado por ela [4].

A amostra calcinada em forma de pó foi submetida à análise de difração de raios X em um difratômetro Siemens D-5000 com anodo de cobre, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ passo de $1^\circ/s$ e ângulo de varredura 2θ entre 10 e 90° . A identificação das fases foi feita por comparação com as fichas cristalográficas dos bancos ICDD.

3.4.2 Análise de tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partícula a laser é um das técnicas mais utilizadas para caracterização de distribuição de partículas para materiais que vão desde centenas de nanômetros a vários milímetros de tamanho. Isso acontece

devido a diversos motivos, entre eles a rapidez de análise (resultados gerados em menos de um minuto), facilidade de operação e ampla faixa dinâmica (de submícrons a milímetros de tamanho) [9].

A difração a laser mede as distribuições de tamanho das partículas através da medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas.

Esta técnica foi realizada afim de avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho de partículas através da análise granulométrica das amostras antes e após 24 horas de moagem.

As curvas de distribuição granulométrica foram obtidas utilizando um granulômetro a laser, modelo MASTERSIZE 2000, da MALVERN INSTRUMENTS do Laboratório de Tecnologia e Processamento Mineral (LTM) da UFPE (figura 3.7). Foi utilizada amostra com massa de aproximadamente 1 g. As medidas foram feitas utilizando o acessório via úmida, modelo Hidro 2000 MU, com índice de obscuridade igual a 10%. A partir das curvas de distribuição granulométrica foi obtido o parâmetro D50 que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio de partícula (D_m).



Figura 3.7: Analisador de tamanho de partícula a laser, Malvern Mastersizer 2000
UM

3.4.3 Área de Superfície Específica

A síntese dos reagentes foram caracterizadas pelas áreas das superfícies específicas, que foram obtidas com o mesmo aparelho utilizado para fazer as análises por distribuição de tamanhos (Figura 3.7).

3.4.4 Ceramografia

Após a sinterização, as pastilhas foram lixadas com lixas de sucessivas malhas, #220, #400, #600 e #1000 a fim de adquirir as condições necessárias para serem observadas na microscopia óptica.

3.4.5 Densidade

A densidade da amostra sinterizada foi obtida através do método de imersão de Arquimedes em água destilada. Este método baseia-se na razão entre a massa das partículas sólidas contidas em uma amostra e o respectivo volume total, excluindo-se o volume ocupado pelo ar que preenche os poros dos agregados de partículas. Para a realização dessa análise foi utilizado um picnômetro de 50 ml e uma balança com precisão de quatro casas decimais. A temperatura ambiente foi controlada em 22 °C [5,6]

A densidade realtiva é determinada a partir dos seguinte processo: Primeiramente o picnômetro foi pesado vazio com sua rolha (a). Logo depois a amostra é introduzida no frasco e é feita uma segunda pesagem (b). Enche-se o picnômetro com água destilada com a amostra dentro no pesa-se novamente (c). A última pesagem é feita depois de esvaziar o frasco e a enchê-lo novamente somente com água destilada(d). [7,8]

A partir desses dados, determina-se a densidade das partículas sólidas (D) através das equações:

$$D = \frac{(b - a)}{b - a - c + d}$$
Equação 7

$$D_{\text{corrigida}} = \frac{(b - a)}{b - a - c + d} D$$
Equação 8

3.4.6 Microscopia óptica

O microscópio óptico é um instrumento de ampliação que permite a observação de imagens com aproximação que pode variar de dezenas de vezes até o máximo de 2000 vezes. Ele é composto basicamente de um conjunto de duas lentes, a ocular e a objetiva. A lente ocular fica próxima ao olho do observador e a objetiva fica perto do objeto que será examinado. O que une essas duas lentes é um tubo óptico com comprimento padronizado de 160 mm [10].

Cada sistemas de lentes possui determinado um aumento. O aumento total do microscópio é obtido multiplicando o aumento da objetiva pelo da ocular. A maioria dos microscópios tem várias lentes objetivas que ficam num porta-objetivas tipo revolver, o que permite a troca rápida da lente.

A microscopia óptica foi utilizada para analisar a superfície das amostras sinterizadas antes e após serem submersas em petróleo bruto. A Figura 3.8 mostra o microscópio óptico que foi utilizado nesta etapa, onde foram obtidas imagens com aumento de 200 vezes. O aparelho óptico é da Olympus, modelo BX51M.



Figura 3.8: Microscópio óptico utilizado para analisar a superfície das amostras sinterizadas.

3.4.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é o método mais utilizado para estudar as características microestruturais e a morfologia da superfície dos materiais. O principal motivo disso é a alta resolução que pode ser obtida na observação das amostra. Os instrumentos comerciais alcançam uma resolução da ordem de 2 a 5 nanômetros, enquanto que os instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm [11, 12,13].

O MEV é um dos instrumentos mais versáteis utilizados para analisar características microestruturais em materiais sólidos. Apesar do mecanismo para obtenção da imagem ser complexo, a imagem resultante é de fácil interpretação. Uma importante característica desse equipamento é a aparência tridimensional da imagem das amostras que é possível devido a elevada profundidade de foco, o que é de grande importância já que a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica. Um outro fator que contribui para o vasto uso dessa técnica é a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise

química. Desde que seja boa condutora elétrica e estável em vácuo, qualquer tipo de superfície pode ser analisada por esse equipamento. Nas cerâmicas não condutoras é necessário a aplicação de um revestimento metálico fino na superfície das amostras [2,12,14].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para estudar as microestruturas das cerâmicas sinterizadas utilizando elétrons secundários em superfícies lixadas. Para a observação da superfície as amostras foram lixadas com lixas de #200, #400, #600, #1000 e metalizadas com fina camada de carbono.

A Figura 3.9 mostra o microscópio eletrônico utilizado para obter as imagens das superfícies das pastilhas.



Figura 3.9: Microscópio eletrônico utilizado para obter as imagens das superfícies das pastilhas.

3.4.8 Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

A microanálise é um importante instrumento para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através dela é possível determinar a

composição de regiões através da identificação dos raios X emitidos pela amostra. É uma técnica não destrutiva e pode determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra. A detecção dos raios X emitidos pela amostra pode ser realizada pela medida de sua energia (EDS) ou pelo seu comprimento de onda (WDS) [2, 13].

Esse ensaio foi feito com o objetivo de obter a composição química das fases de interesse. Esta análise foi realizada com o mesmo microscópio eletrônico de varredura utilizado para estudar as microestruturas das cerâmicas sinterizadas.

3.4.9 Microdureza Vickers

A resistência dos materiais a penetração de sua superfície foi determinada através do ensaio de microdureza Vickers.

Esse ensaio analisa a resistência que o material oferece a um penetrador padrão, com uma determinada carga aplicada. O penetrador consiste de uma pirâmide de diamante, com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces. Ao aplicarmos a carga, medimos as duas diagonais das impressões (d1 e d2) através do microscópio, com precisão de cerca de 1 micron que existe acoplado no equipamento. A carga é aplicada levemente na superfície plana da amostra, por meio de um pistão movido por uma alavanca e é mantida durante 10 segundos, depois é retirada e o microscópio é movido manualmente até que focalize a impressão. O valor da dureza Vickers é o quociente da Carga aplicada pela área da pirâmide [15, 16, 17].

Com as medidas das diagonais conhecidas, é possível calcular a área das pirâmides de base quadrada, através da relação:

$$HV = \frac{\text{carga}}{\text{area da superfície piramidal}} = \frac{2P \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2}$$

Equação 9

$$H_v = \frac{185,44P}{d^2}$$

Onde P é a carga aplicada, em Newtons (N), e d é a média das diagonais da indentação, em milímetros.

A figura 3.10 representa o procedimento de medida das diagonais de indentação utilizado neste ensaio:

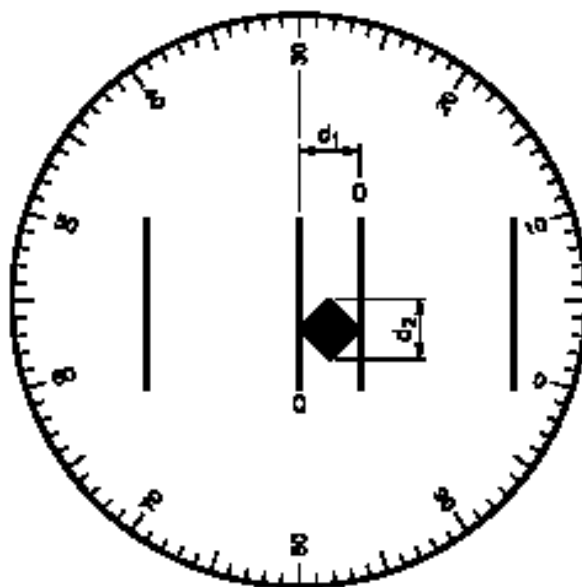


Figura 3.10: Medidas das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide [8].

Os ensaios foram realizados nas amostras sinterizadas e devidamente lixadas. A microdureza foi medida através de um microdurômetro modelo HVS-5 nº 0021 (Figura 3.11). Os ensaios foram realizados com carga de 500 g por 10 segundos. Foram feitas oito leituras e as duas mais discrepantes foram eliminadas. A microdureza foi obtida pela média das 6 leituras restantes.



Figura 3.11: Microdurômetro acoplado a um microscópio metalográfico Zeiss, modelo Jenavert com penetrador modelo HVS-5 nº 0021

Através do microdurômetro de bancada digital Vickers Shimadzu, modelo HMV-2 , representado na figura 3.11 determinou-se a resistência das amostras a penetração de sua superfície. Os ensaios foram realizados nas amostras sinterizadas devidamente lixadas.

3.4.10 Análise do Petróleo Cru

A análise do petróleo foi feita através do estudo da massa específica e ponto de fluidez realizados no Departamento de Engenharia Química da UFPE.

3.4.11 Estabilidade no Petróleo

A estabilidade dos materiais cerâmicos foi avaliada por imersão em petróleo bruto. As pastilhas foram imersas em petróleo sergipano de mar e de terra para posteriores análises e comparações. Foram feitas microscopia óptica antes e após a imersão no petróleo.

As amostras ficaram imersas em petróleo bruto, sob pressão de 1 atm, , na temperatura ambiente média de 25 °C, durante 60 dias. A cada 15 dias as amostras eram retiradas e submetidas ao ensaio de microscopia óptica.

Após 60 dias as amostras foram retiradas do petróleo e além de serem avaliadas por microscopia óptica também foram submetidas novamente aos ensaios de difração de raios X e de Dureza Vickers. O excesso de petróleo nas amostras foi eliminado com auxílio de papel toalha.

REFERÊNCIAS

- [1] PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. Técnicas de Análise Microestrutural. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1985.
- [2] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 6-8, 21, 303, 321, 334-338, 342, 349-350, 352, 423, 425, 443.
- [3] PADILHA, A.F. Materiais e Engenharia - Microestrutura e Propriedades, Editora Hemus, 1nd ed., São Paulo, 1997, pp. 16-18, 23, 259 e 260.
- [4] KHAN, H. Apostila Difração de raios X. PMI-2201.
- [5] GOMES, C.F. Argilas - O Que São e Para Que Servem, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1nd ed., pp.407-408, Lisboa, Aveiro, 1986.
- [6] DANA, J.D. Manual de mineralogia; revisto por Cornelius S. Hurlbut, Jr., tradução de Rui Ribeiro Franco, Editora Livros Técnicos e Científicos, pp. 168-169, Rio de Janeiro, 1978.
- [7] BARROS, J. V. Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura. Recife, 2003. 71p. (Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica/ Universidade Federal de Pernambuco)
- [8] LAPA, C.M. Produção e desenvolvimento de cerâmicas tungstato perovskitas complexas para componentes cerâmicos de sensores de temperatura de poços de petróleo, 2004. 72p Dissertação de Mestrado. UFPE, Departamento de Engenharia Mecânica.

[9] SOUSA, A. G. Estudo da viabilidade de fabricação de ferramenta de corte em cerâmica baseada em alumina-titânia reforçada com óxido de lantânio. [Dissertação], Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

[10] KHAN, H. Apostila Microscopia Ótica. PMI-2201

[11] OHRING, M. Engineering Materials Science, 1nd ed., capítulo 6, Editora Acedemic Press, ed., London, San Diego, 1992, cap.6, 857.

[12] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

[13] KHAN, H. Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura. PMI-2201

[14] SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. 6^o Edição. São Paulo: Bookman Companhia Ed, 2009. 1056 p.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do pó

4.1.1 Difração de raios X

A figura 4.1 ilustra o difratograma de raios-X da amostra $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ calcinada. Pode-se observar, de acordo com a literatura e banco de dados de JCPDS de materiais com a estrutura perovskita cúbica complexa [1, 2], pela relação das intensidades dos picos e posições angulares deles, que o composto apresenta uma característica monofásica de uma estrutura perovskita cúbica complexa $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$.

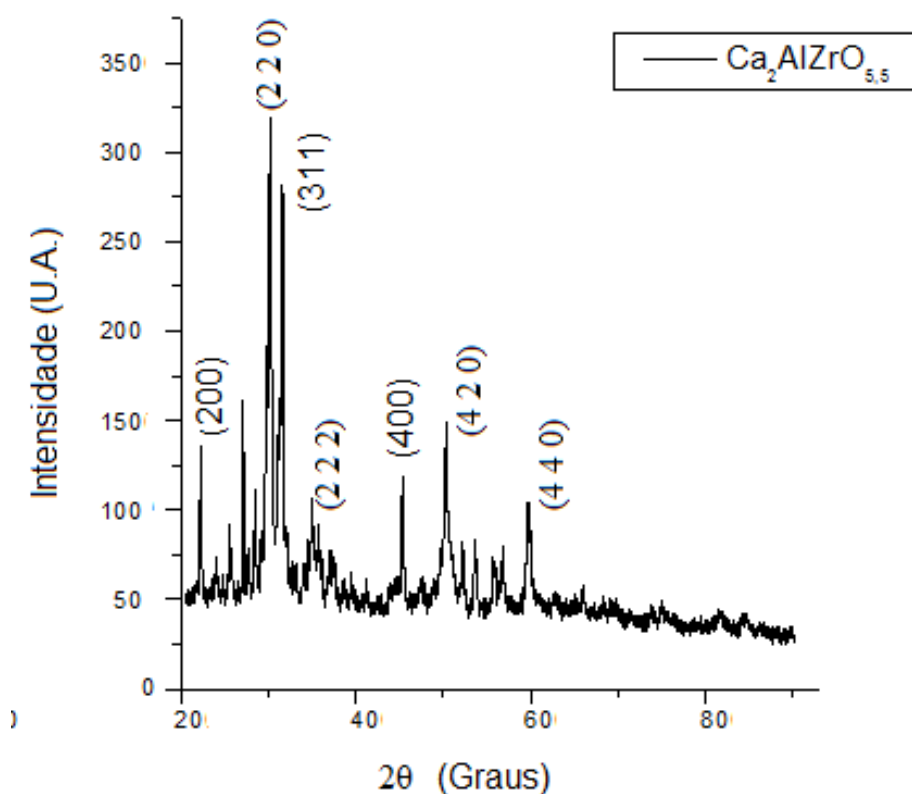


Figura 4.1: Difratograma de raios X do pó de $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ calcinado.

A tabela 2 apresenta os parâmetros de difratometria de raios-X dos sistemas $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$. A partir destes dados foi determinado o parâmetro de rede

experimental utilizando os picos de maior intensidade (2 0 0) (3 1 1) (4 0 0) (4 2 0) (4 4 0).

Tabela 2: Parâmetros de difratometria de raios-X da cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$.

2 θ	d (Å)	(h k l)	Intensidade (I) (u.a)	I/I ₀
19,9795	4,4405	1 1 1	98	0,2988
22,1616	4,0079	2 0 0	143	0,4360
30,1424	2,9625	2 2 0	328	1,0000
51,5163	2,8364	3 1 1	289	0,8811
34,8904	2,5694	2 2 2	115	0,3506
45,2553	2,0021	4 0 0	126	0,3841
50,2256	1,8150	4 2 0	157	0,4787
59,6409	1,5491	4 4 0	112	0,3415

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 teórico pode ser calculado com as equações a seguir: [3]

$$a_A = \frac{2(R_A + R_O)}{\sqrt{2}} \quad \text{Equação 9}$$

$$a_B = R_B + R_{B'} + 2R_O \quad \text{Equação 10}$$

$$a_{\text{cal}} = \frac{(a_A + a_B)}{2} \quad \text{Equação 11}$$

Onde,

R_a , R_b e R_O = Raios iônicos de cada cátion respectivo e oxigênio;

a_A e a_B = parâmetros de rede calculados com base no cátions A e B;

a_{cal} = parâmetro de rede médio calculado.

Utilizando-se os valores de (hkl) e o $d(\text{\AA})$ da tabela 3 é possível calcular o parâmetro de rede experimental através da equação 12 [4]:

$$a = d (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad \text{Equação 12}$$

Para o sistema estudado, o parâmetro de rede teórico é de 7,5150 Å e o experimental foi de 8,3792 Å. A diferença do valor experimental em relação ao teórico é de 11,50 %. Essa diferença ocorre pois nesse modelo os átomos são representados como esferas rígidas, mas na verdade eles não são, pois possuem vibrações nas posições atômicas.

Tem sido observadas diferenças similares a esta em valores de parâmetros de rede teóricos e experimentais de alguns outros tipos de óxidos perovskitas $A_2BB'O_6$ como o YBa_2NbO_6 , $ErBa_2SbO_6$, $DyBa_2SbO_6$ etc [5].

O composto $Ca_2AlZrO_{5,5}$ tem estrutura $A_2BB'O_6$, pois leva-se em conta a valência da Zr que é 4+, possuindo então uma estequiometria de 5,5 oxigênio. A fórmula química deste composto é $Ca_2AlZrO_{5,5}$ de acordo com a reação química da equação 5 [6].

4.1.2 Análise de tamanho de partícula e área de superfície específica

A análise de tamanho de partícula foi feita após 24 horas de moagem do pó no moinho de bolas. Esse estudo foi realizado para avaliar o efeito da moagem sobre o tamanho das partículas. As curvas de distribuição granulométrica obtidas estão ilustradas na Figura 4.2. A partir dessas curvas foi obtido o parâmetro D_{50} que está relacionado à mediana da distribuição que corresponde ao diâmetro médio das partículas (D_m).

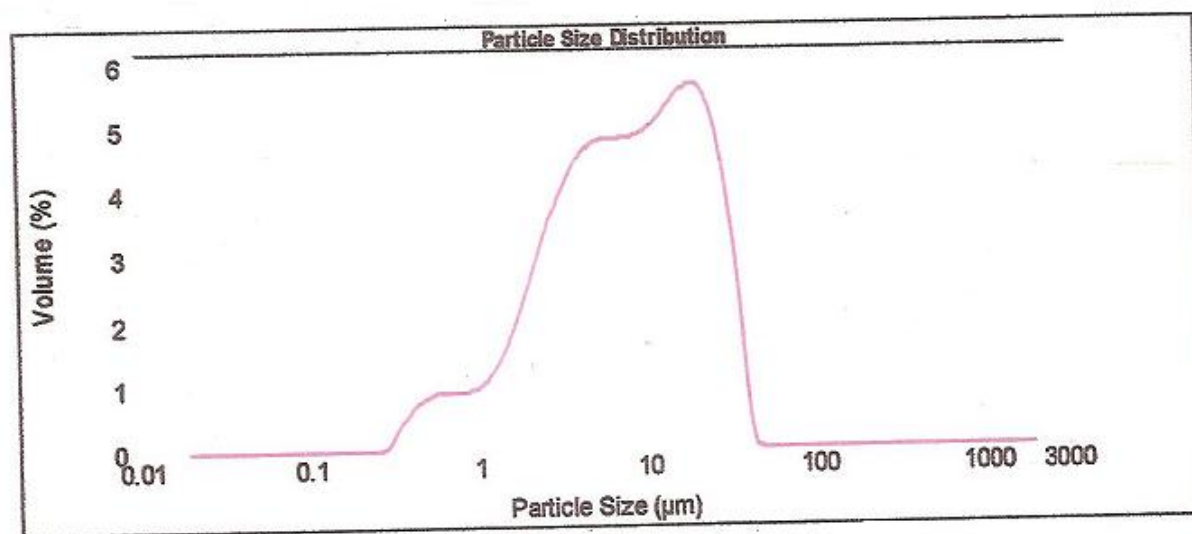


Figura 4.2: Distribuição granulométrica do sistema $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ depois da moagem

A Figura 4.3 apresenta os tamanhos d_{10} , d_{50} e d_{90} do sistema $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$. Estes tamanhos correspondem às aberturas que retêm 10, 50 e 90 % em volume das partículas, respectivamente.

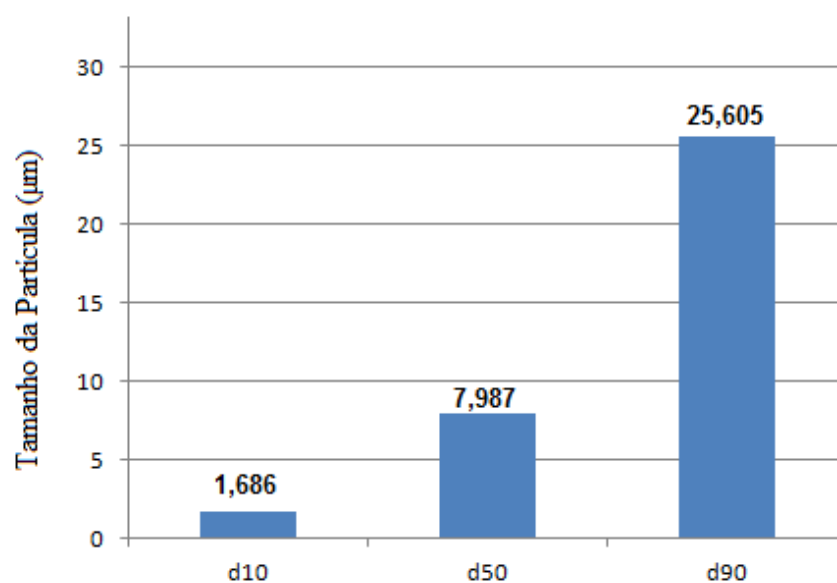


Figura 4.3: Tamanhos d_{10} , d_{50} e d_{90} do composto $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$.

O tamanho médio das partículas depois da moagem foi de aproximadamente 8 micrometros e a área e superfície específica do composto estudado tem valor igual a 1,61 m²/g.

4.2 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

4.2.1 Densidade

Materiais cerâmicos geralmente atingem elevada densificação, maior que 95% do valor da densidade teórica, em temperaturas de sinterização entre 50 e 80% da temperatura de fusão. Isso também foi verificado nas perovskitas Ca₂AlZrO_{5,5} cuja densidade teórica é 3,22 g/cm³ e a densidade encontrada experimentalmente foi de 3,081 g/cm³. Desta forma, verificou-se que a cerâmica fabricada possui densificação de 95,68 %.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para analisar as microestruturas das perovskitas cúbicas complexas Ca₂AlZrO_{5,5} foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura usando elétrons secundários. Como essas cerâmicas são isolantes, antes do MEV as elas foram metalizadas com carbono.

As figuras abaixo mostram os resultados típicos de análise microestrutural por MEV de cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1300 °C por 24 horas.

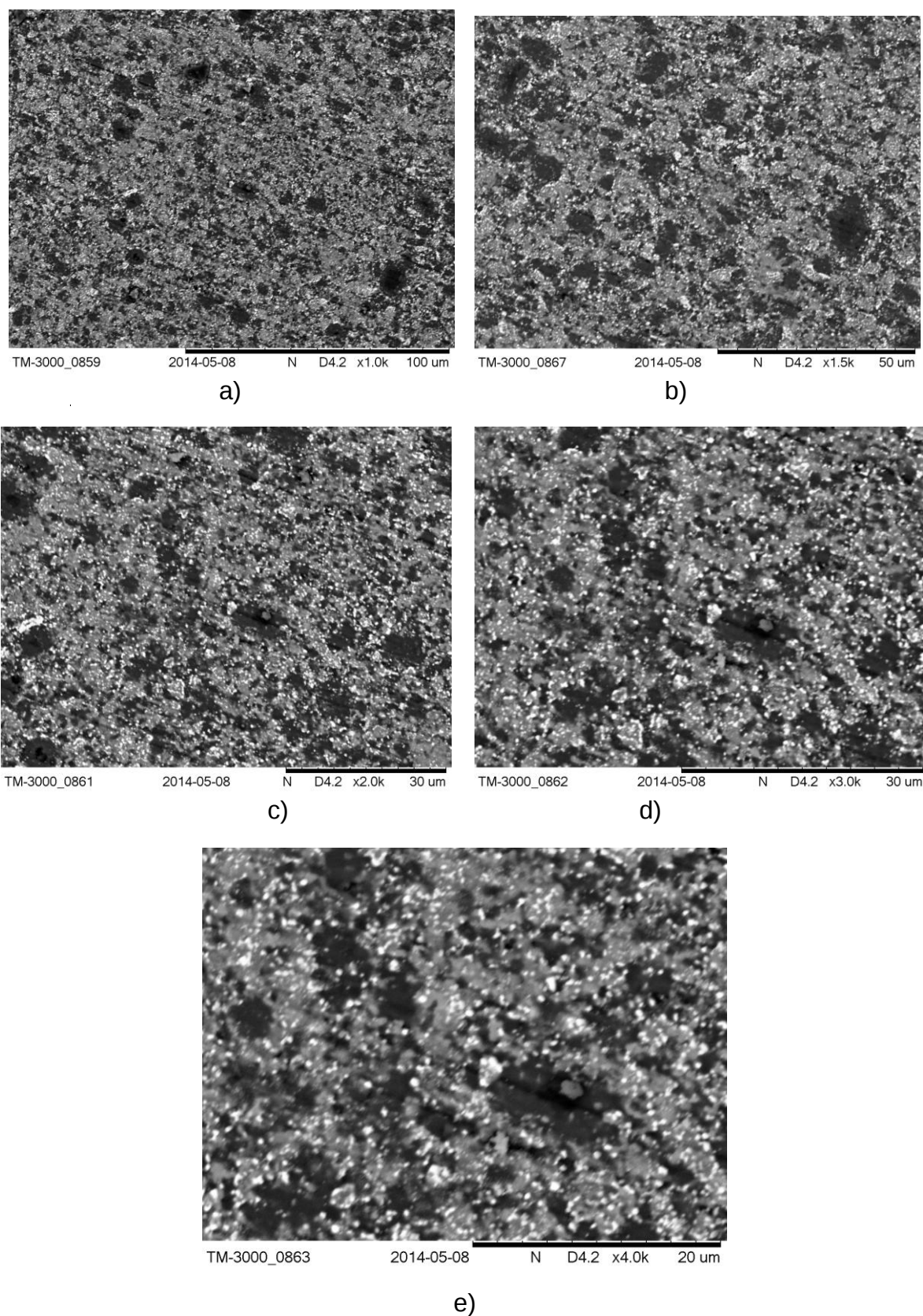


Figura 4.4: Resultados obtidos do MEV com diferentes magnificações 1000 a 4000 x

A análise desses resultados mostra que houve uma boa homogeneidade no tamanho e distribuição de partículas. Todas cerâmicas sinterizadas nessa temperatura mostraram a mesma morfologia superficial. O aumento da magnificação de 1000 a 4000 vezes mostra a evolução gradual da microestrutura.

4.2.3 Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

A análise química dos compostos cerâmicos foi realizada por EDS junto com a microscopia eletrônica de varredura, representado na figura 4.5.

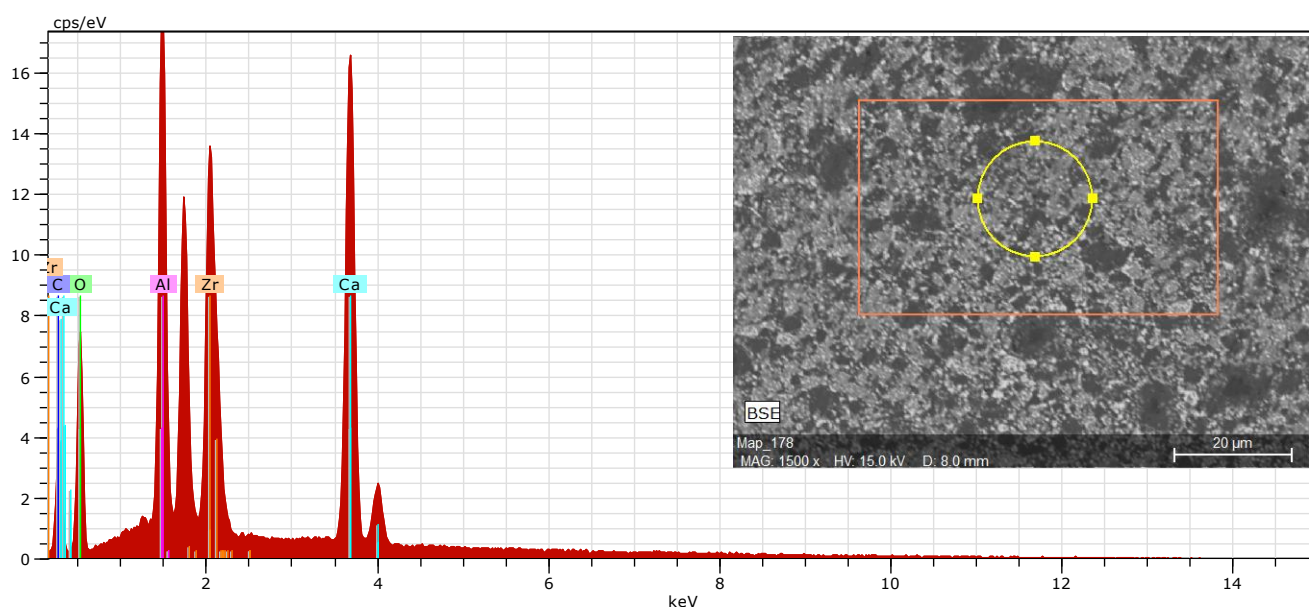


Figura 4.5: EDS do composto $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$

Através da análise do EDS verificamos que os únicos elementos que aparecem na amostra são constituintes químicos utilizados para a produção desta cerâmica. Ou seja, a amostra não sofreu contaminação durante a produção da cerâmica.

4.2.4 Microdureza Vickers

Para executar o ensaio de microdureza Vickers as pastilhas foram lixadas de modo que sua superfície estivesse suficientemente reflexiva. As amostras foram submetidas ao teste de microdureza através de um durômetro que aplicou uma

carga de 500 gramas por um indentador em forma de pirâmide de diamante durante 10 segundos. Foram feitas 10 indentações na superfície lixada e duas foram descartadas, a menor e a maior. Dos 8 resultados restantes foi feito uma média aritmética afim de obter a média da dureza das pastilhas.

Com os ensaios de microdureza Vickers no composto $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ sinterizado foi possível determinar um valor médio da dureza de 160 Kgf/mm^2 . Esse valor é considerado razoável em relação a outras cerâmicas de propriedades semelhantes já pesquisadas [2].

4.3 Estudo da Estabilidade do Composto no Ambiente de Petróleo Cru

Afim de avaliar a estabilidade dos compostos desenvolvidos nesta pesquisa no ambiente de petróleo, as amostras foram analisadas por difração de raios X, microdureza Vickers e microscopia óptica após a imersão no petróleo de mar e de terra por 60 dias. Através desta análise pôde-se fazer a comparação nas situações antes e depois da imersão das amostras no petróleo.

4.3.1 Análise do Petróleo Cru

A massa específica e o ponto de fluidez do petróleo de terra utilizado também foram estudadas. Os resultados obtidos e os métodos utilizados estão expressos na tabela abaixo.

Tabela 3: Análise do petróleo de terra bruto

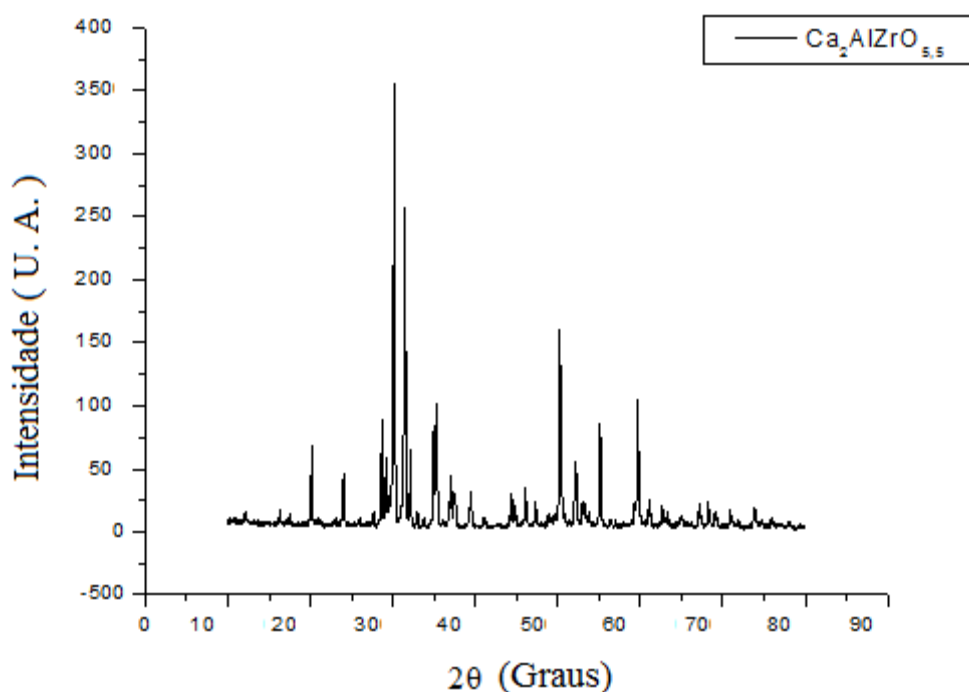
Produto Analisado	Resultado	Método
Massa específica	985 kg/m^3	NBR 7148 ASTM D 1298
Ponto de fluidez	$27 \text{ }^\circ\text{C}$	NBR 11349 ASTM D 97

Não foi possível obter os resultados de massa específica e do ponto de fluidez do petróleo de mar, pois a amostra continha muita água.

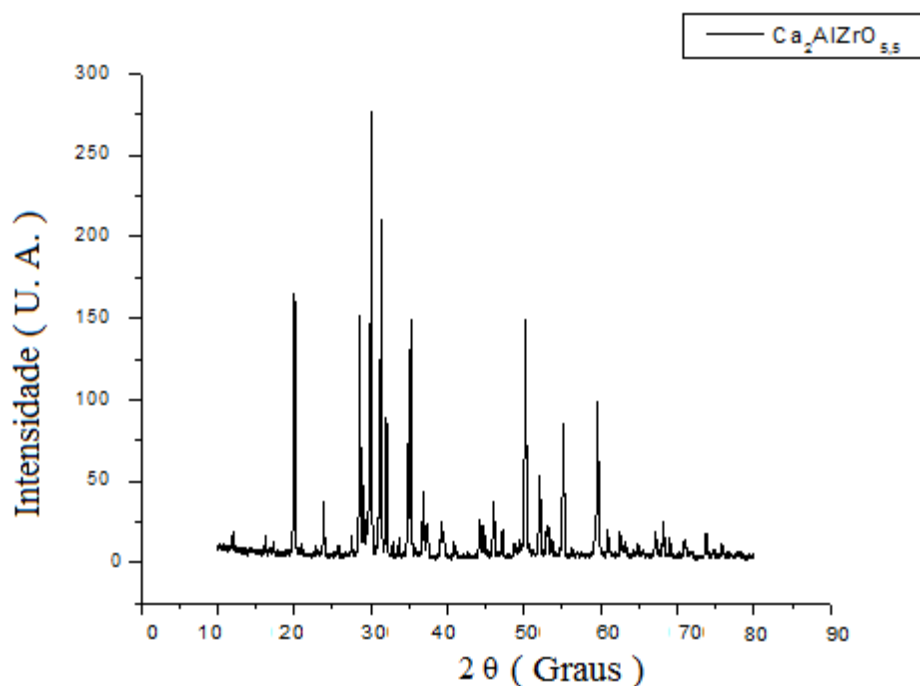
4.3.2 Caracterização Estrutural

4.3.2.1 Difração de raios x

A caracterização estrutural dos compostos após imersão em petróleo cru foi analisada pelo ensaio de difração de raios X. Através dos difratogramas ilustrados na Figuras 4.6 a), b), verifica-se que mesmo após o contato direto com o petróleo cru de mar e de terra, a estrutura cristalina dos compostos não sofreu alteração, mostrando que não houve mudança em relação às estruturas dos compostos antes do contato com o petróleo.



a)



b)

Figura 4.6 Difratoograma dos compósitos após a imersão em petróleo cru. (a) Amostra $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ imersa em petróleo mar; (b) Amostra $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ imersa em petróleo terra.

Estudos similares [2] de outras cerâmicas de estrutura perovskita cúbica complexa sugerem que estas cerâmicas são estruturalmente estáveis no ambiente de petróleo cru de outras regiões do nordeste Brasil.

A diferença da intensidade dos picos por exemplo (2 0 0), 2θ aproximadamente 20 graus, de cerâmicas imersas em petróleo cru de terra e de mar pode ser atribuído por orientações desses planos na estrutura cristalina do material.

4.3.3 Caracterização Microestrutural

4.3.3.1 Microscopia óptica

A microscopia óptica foi realizada com o objetivo de analisar a superfície das amostras e verificar se ela sofreu ou não ataque químico devido ao contato com

petróleo. Após o lixamento das pastilhas foi possível ter uma visualização da superfície da amostra através do microscópio óptico. As figuras mostram a superfície das amostras antes e depois de ficarem submersos em petróleo.

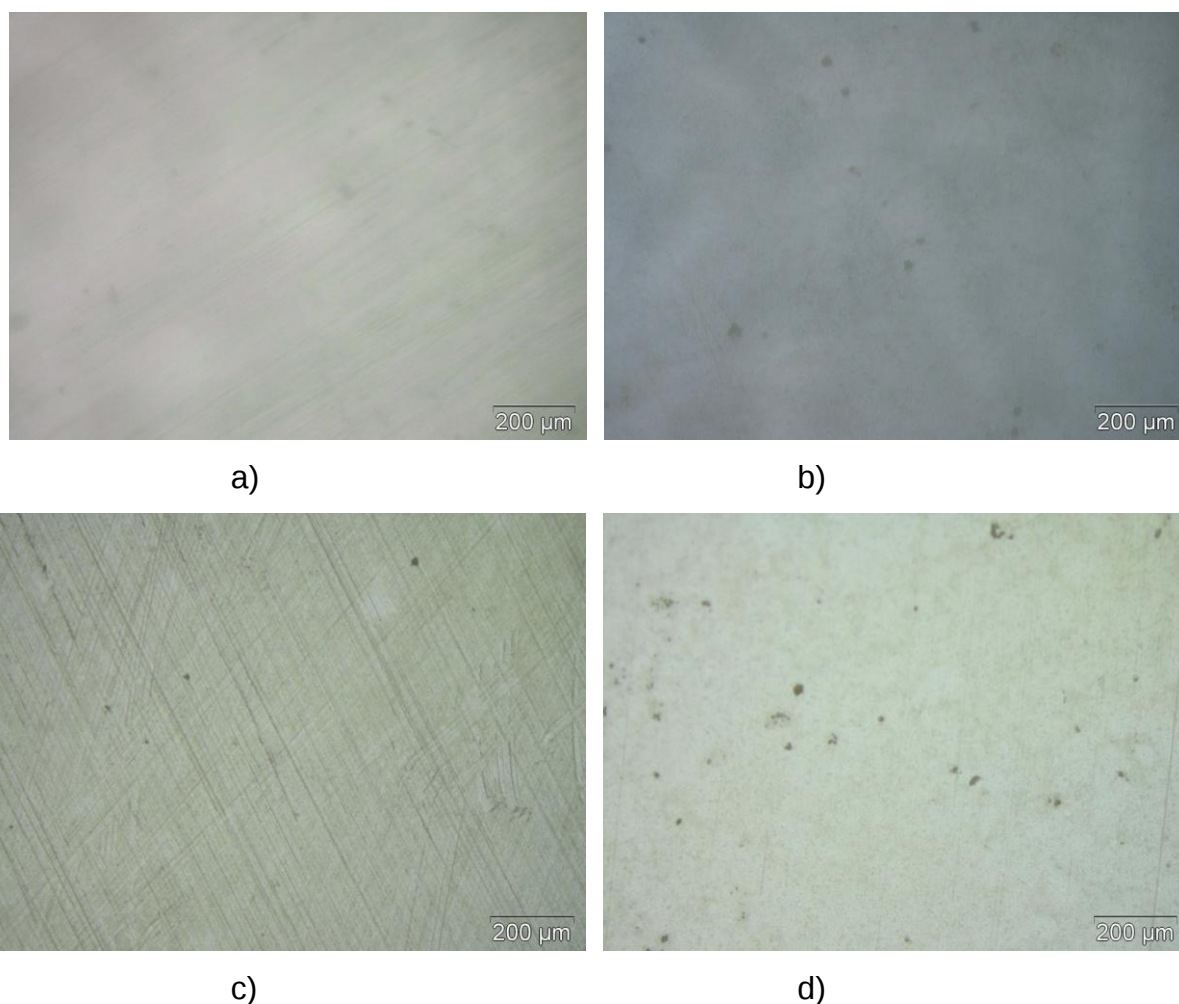


Figura 4.7: Microscopia óptica da amostra sinterizada com aproximação de 100x (a), (b) antes da imersão no petróleo (c) depois de 60 dias imersas em petróleo de mar, (d) depois de 60 dias imersas em petróleo de terra.

Quando comparadas com a microscopia ótica após 60 dias de imersão no petróleo, verificou-se que as amostras não apresentam elementos visuais que sugiram alterações em sua superfície. Esses resultados mostram que os compostos estudados não sofreram ataque químico por parte do petróleo, o que indica que eles apresentam uma boa estabilidade química quando submetidos ao petróleo no período analisado.

4.3.3.2 Microdureza Vickers

Após 60 dias de imersão no petróleo as amostras foram novamente submetidas ao ensaio de microdureza Vickers.

Os resultados dos valores obtidos pelo ensaio de microdureza Vickers estão representados na tabela 3.

Tabela 4: Resultados da Microdureza Vickers após 60 dias de imersão em petróleo cru

Amostra	Valor da dureza média antes da imersão em petróleo	Depois de 60 dias imersa em petróleo mar	Depois de 60 dias imersa em petróleo terra
1	160 Kgf/ mm ²	320 Kgf/ mm ²	-
2	160 Kgf/ mm ²	-	350 Kgf/ mm ²

Os resultados obtidos com este ensaio mostra que a dureza média das amostras sinterizadas aumentou consideravelmente após 60 dias de imersão no petróleo. As pastilhas imersas em petróleo de mar tiveram um acréscimo de 100% do valor da dureza média obtido antes da imersão no petróleo. Na pastilha imersa em petróleo de terra o aumento foi ainda maior, em torno de 120%. A variação encontrada pode ser devido à impregnação do petróleo. Nessas amostras a impregnação agiu de forma positiva aumentando a dureza superficial. Este aumento só pode ser explicado com uma investigação mais detalhada, usando microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados.

REFERÊNCIAS

- [1] LAPA, C. M. Produção e Desenvolvimento de Cerâmicas Tungstato Perovskitas Complexas para Componentes Cerâmicos de Sensores de Temperatura de Poços de Petróleo. [Dissertação] Universidade Federal de Pernambuco, 2004.
- [2] OLIVEIRA, J. C. S. Desenvolvimento e produção de cerâmicas perovskitas complexas baseadas em tungstatos para encapsulamento de sensores de temperatura para indústria petrolífera [Tese] Universidade Federal de Pernambuco, 2013
- [3] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7ed. São Paulo: LTC, 2002. p. 6-7, 21, 303, 321, 334-338, 342, 349-350, 423, 425, 443.
- [4] BRANDLE, C.D. & FRATELLO, V.J. Preparation of Perovskite Oxides for High Tc Superconductor Substrates. J. Mater. Res., Vol. 5, pp. 2160-2164, 1990.
- [5] YADAVA, Y. P., MONTARROYOS, E., FERREIRA, J. M., AGUIAR, J. A. Synthesis and study of the structural characteristics of a new complex perovskite oxide $\text{Sr}_2\text{HoHfO}_{5,5}$ for its use as a substrate for YBCO superconducting films, Physica C, 354: 444 – 8, 2001.
- [6] BARROS, J. V. Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura. Recife, 2003. 71p. (Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica/ Universidade Federal de Pernambuco)

5. CONCLUSÕES

- Neste trabalho foi produzido cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ por processo termomecânico. Após a calcinação, a estrutura cristalina do composto foi determinada por difração de raios X que mostrou a formação da estrutura perovskita cúbica complexa ordenada com parâmetro de rede 8,3792 Å.
- O valor experimental do parâmetro de rede é 11,50 % maior do que o valor do parâmetro de rede teórico (7,515 Å). Essa diferença ocorre pois nesse modelo os átomos são representados como esferas rígidas, o que não corresponde à realidade, pois possuem vibrações nas posições atômicas.
- A microscopia eletrônica de varredura mostrou uma boa distribuição e homogeneidade de tamanho de partícula do composto sinterizados.
- O EDS mostrou presença apenas dos elementos Ca, Al, Zr e O e não tem presença de elementos de impureza.
- Ensaio de densidade experimental feito pelo método de Arquimedes ($3,081 \text{ g/cm}^3$) mostrou uma densificação muito boa (95,68 %) em relação ao valor da densidade teórica ($3,22 \text{ g/cm}^3$).
- A dureza média das amostras aumentou consideravelmente após a imersão no petróleo no período analisado, sendo o maior aumento na amostra imersa em petróleo de terra.
- Estudo de estabilidade em petróleo cru mostrou que não houve modificação na estrutura e microestrutura (microscopia óptica) das cerâmicas após imersão em petróleo cru no período de 60 dias. Portanto a cerâmica $\text{Ca}_2\text{AlZrO}_{5,5}$ tem potencial para ser empregada como encapsulamento de sensores de temperatura em poços de petróleo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar novos ensaios de estabilidade da cerâmica com petróleo cru por um período maior de imersão sob diferentes condições temperatura e pressão.
- Estudar o motivo do aumento da dureza média das amostras após imersão no petróleo.
- Estudar o efeito da impregnação do petróleo nas propriedades mecânicas dos compostos cerâmicos.

APÊNDICE

Artigos completos publicados em periódicos

DOMINGUES, R. O.; Yadava, Y. P; FERREIRA, R. A. S. The usage of ceramics in the manufacture of the lining of temperature sensors for the oil industry. Materials Science Forum, 2014. (Aceito)

a. Trabalhos Completos Publicados em Anais de Eventos

DOMINGUES, R. O.; Yadava, Y. P; FERREIRA, R. A. S. Utilização de cerâmica para encapsulamento de sensores de temperatura na indústria petrolífera. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECiMat , 2014. Cuiabá (MS). (Aceito)

b. Trabalhos Resumidos Publicados em Anais de Eventos

DOMINGUES, R. O.; Yadava, Y. P. Utilização de cerâmicas na fabricação de revestimento de sensores de temperatura para indústria de petróleo. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2014. Bento Gonçalves (RS). (Aceito)

DOMINGUES, R. O.; Yadava, Y. P; FERREIRA, R. A. S. Utilização de cerâmica para encapsulamento de sensores de temperatura na indústria petrolífera. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECiMat , 2014. Cuiabá (MS). (Aceito)