



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

**PRODUÇÃO E ESTUDO DA MICROESTRUTURA E PROPRIEDADE
MECÂNICA DA CERÂMICA $Ba_2HoZrO_{5,5}$ A BASE DE ZIRCÔNIA
PARA FABRICAÇÃO DE CADINHOS DE ALTA TEMPERATURA.**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

JANAINA VIANA BARROS

Recife, fevereiro de 2003

DEDICATÓRIA

Aos meus pais por sempre me incentivar naquilo que acredito ser um ideal de vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Aos meus pais Severina e Manoel Viana de Barros e aos meus irmãos, Assis, Karla, Jaque e cunhado Cristiano.

Ao meu namorado Eduardo Xavier (Dudu), pela motivação, paciência e compreensão nestes anos que antecederam esta dissertação.

Ao meu orientador Yogendra Prasad Yadava, pelos ensinamentos e apoio ao longo deste trabalho.

Ao professor Ricardo Sanguinetti e Pedro Guzzo pela colaboração.

A todos os professores e funcionários do DEMEC/UFPE pela participação em minha formação profissional e pessoal.

A Professora da UFPB que me orientou na Graduação, Maria Cláudia da Silva que não está mais entre nós, pelos ensinamentos que possibilitou a minha caminhada científica.

Aos meus amigos de curso Carla pela força na reta final, Renata e Emanuel.

A João do Departamento de Física pelas análises de Raios-X.

A Paulo César do ITEP pelo apoio na execução das análises de microdureza.

A Ivison da oficina do DEMEC pela realização dos moldes metálicos.

A Charles L. da Silva do DEMA- UFSCar pelas análises de MEV e EDS.

A Gustavo aluno de Iniciação Científica pela ajuda na execução deste trabalho.

Ao Professor J. Albino Aguiar do Departamento de física por ceder o laboratório de química para execução de análises.

Aos órgãos financiadores deste trabalho e pela bolsa de mestrado fornecida pela CAPES.

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

RESUMO

Tendo em vista a necessidade do emprego de cadinhos para sinterização e crescimento de monocristais de materiais cerâmicos avançados em fornos de alta temperatura, foi realizado um estudo de um novo material cerâmico, a perovskita cúbica complexa ordenada $Ba_2HoZrO_{5,5}$, baseada em zircônia no sistema Ba-Ho-Zr-O.

As perovskitas complexas possuem geralmente uma composição do tipo $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$ e resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédrico da célula unitária da perovskita primitiva. Devido o aumento da complexidade da célula unitária destes compostos possibilitou-se uma vasta quantidade de materiais que apresentam uma progressão contínua do parâmetro de rede. De todas estas formulações estequiométricas, enfatizaremos o composto $Ba_2HoZrO_{5,5}$ tipo $2(A(B_{5,5}B'_{5,5})O_3)$ ou $A_2BB'O_6$ que representa uma perovskita cúbica complexa ordenada, onde o cátion A será o bário (Ba), os cátions B e B' o hólmio (Ho) e zircônia (Zr) e o ânion O o Oxigênio (O).

A perovskita cúbica complexa ordenada do tipo $A_2BB'O_6$ proporciona uma grande flexibilidade quanto aos seus parâmetros de rede, pois podemos manipular os cátions B e B' ao longo da estrutura, devido a seus raios serem bastante próximos e se alternarem ao longo dos vértices do cubo da estrutura cristalina, formando assim, a perovskita cúbica complexa ordenada.

As perovskitas, de uma maneira geral, possuem uma larga variedade de aplicações em áreas fundamentais de ciências e engenharia dos materiais, dentre elas destaca-se: cadinhos inertes que suportam elevadas temperaturas para aplicações metalúrgicas, cadinhos para crescimentos de monocristais de supercondutores cerâmicos de alta temperatura e substratos para produção de filmes finos. Dentre as várias aplicações da perovskita, nos deteremos à confecção de cadinhos inertes mediante a escassez deste produto no mercado.

As cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ foram produzidas através do processo da reação em estado sólido. E depois submetidas ao processo de sinterização em estado sólido e sinterização em fase líquida. Para sinterização das amostras utilizamos dois tipos de processos, o direto e o indireto. No processo direto compactamos os pós cerâmicos e sinterizamos diretamente nas temperaturas de 1250, 1400 e 1600°C respectivamente. No processo indireto os pós cerâmicos foram compactados e sinterizados na temperatura de 1250°C. Após esta sinterização, as amostras foram trituradas, compactadas e novamente sinterizadas na temperatura de 1400°C. Depois da temperatura de sinterização de 1400°C as amostras foram outra vez trituradas, compactadas e sinterizadas a temperatura de 1600°C.

Para sinterização via fase líquida das cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ adicionou-se uma percentagem de 0, 1 e 2% de óxido de cobre (CuO) para estudar a sua influencia na sinterização, microestrutura e propriedade mecânica. Estas amostras cerâmicas depois de confeccionadas foram analisadas por difração de raios-X, para determinação das fases presentes, microdureza Vickers, para o levantamento das propriedades mecânicas, microscopia eletrônica de varredura aliada com a técnica de dispersão de energia de raios-X (EDS) a fim de se estudar a microestrutura, a morfologia dos grãos e o percentual de elementos químicos presente nas amostras.

Nossos estudos mostraram que a sinterização via fase líquida utilizando o óxido de cobre na cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ é importante, pois facilita o processo de sinterização e melhora as propriedades mecânicas, sem alterar as características estruturais da matriz.

ABSTRACT

In view of the need of use of crucibles for sintering and crystal growth of advanced ceramics in high temperature furnaces, a study has been realized on a new complex cubic perovskite oxide ceramic $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ based on zirconium in the Ba-H-Zr-O system.

Complex perovskites, which have generally $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ or $\text{A}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$ type composition, result by ordering of B and B' on the octahedral site of the primitive cubic perovskite unit cell. Due to increase in complexity of the unit cell these materials exhibit, a large variety of properties are possible in these materials and hence a more continuous progression of lattice parameter could be produced. Of all these stoichiometric formulations, we produced $2(\text{A}(\text{B}_{0,5}\text{B}'_{0,5})\text{O}_3)$ or $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ type $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ composition which represent a ordered complex cubic perovskite, where cation A is Barium (Ba), cations B and B' are Holmium (Ho) and Zirconium (Zr) and anion O is Oxygen (O).

$\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ type complex cubic perovskites exhibit great flexibility in their lattice parameter. We can manipulate the cations B and B' on alternate lattice positions in the crystal structure, when their ionic radius are very similar, thus forming an ordered complex cubic perovskite.

In a general manner perovskites have a large variety of applications in fundamental areas of science and engineering of materials, such as inert crucibles, which support high temperatures for metallurgical applications, crucibles for crystal growth of high temperature superconductors and substrates for production of thin films. Of all these variety of applications, we concentrated on fabrication of inert crucibles due to scarcity of these products in the market.

$\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ ceramics were produced by solid state reaction process and sintered by solid state sintering and liquid phase sintering processes. For sintering, we used two types of processes: direct and indirect sintering. In the direct process, we compacted the ceramic powder and sintered directly at temperatures 1250, 1400 and 1500°C respectively. In the indirect process, ceramic powders were compacted and sintered at 1250°C. After this sinterization samples were powdered, compacted and sintered at 1400°C. After sintering at 1400°C, samples were again powdered, compacted and sintered at 1600°C.

For the liquid phase sintering process, $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ ceramics were added with 0, 1 e 2wt% copper oxide (CuO) and we studied its influence on sintering, microstructure and mechanical properties. $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ ceramics were subjected to: x-ray diffraction for the study of phases and crystal structure; Vickers hardness tests for mechanical strength evaluation; scanning electron microscopy along with EDS for the study of microstructural characteristics and elemental analysis.

These studies showed that liquid phase sintering using CuO as sintering aid is important for $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_5$ ceramics, as CuO additives facilitate the sintering process and improve the mechanical properties without structural characteristics of the matrix.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 Materiais Cerâmicos	3
2.1.1 Cerâmica Tradicional	3
2.1.2 Cerâmicas Avançadas	3
2.1.3 Processamento de Materiais Cerâmicos	5
2.2 Estrutura Cristalina das Perovskitas	6
2.2.1 Perovskita Simples	6
2.2.2 Perovskitas Complexas	6
2.3 Óxidos Utilizados para Formação da Perovskita Cúbica Complexa Ordenada	7
2.3.1 Dióxido de Zircônio (ZrO_2)	7
2.3.2 Óxido de Hólmio (Ho_2O_3)	8
2.3.3 Óxido de Bário (BaO)	9
2.3.4 Óxido de Cobre (CuO)	9
2.4 Reações no Estado Sólido	10
2.5 Fabricação por Prensagem Uniaxial	10
2.6 Sinterização	11
2.6.1 Mecanismos de Movimentos Atômicos	12
2.6.2 Mecanismos de Sinterização	12
2.6.2.1 Sinterização por Difusão Atômica	12
2.6.3 Cinética de Sinterização	13
2.6.4 Sinterização por Fase Sólida	14
2.6.5 Sinterização por Fase Líquida	15
2.7 Densificação	16
2.8 Crescimento de Grão	17
3. METODOLOGIA	20
3.1 Preparação de Amostras	20
3.1.1 Composição Química	20
3.1.2 Prensagem	20
3.1.3 Calcinação	22
3.1.4 Sinterização pelo Processo Direto	22
3.1.5 Sinterização pelo Processo Indireto	22
3.2 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes	25
3.3 Caracterização Estrutural do Composto	26
3.3.1 Difração de Raios-X	26
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3.3.3 Análise da Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)	31
3.3.4 Microdureza Vickers	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 Caracterização por Difração de Raios-X	34
4.2 Densidade	39
4.3 Microestrutura	42

ÍNDICE

4.4 Análise da Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)	54
4.5 Microdureza Vickers	56
5. CONCLUSÕES	61
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
8. APÊNDICE	69

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1 Cadinhos cerâmicos de alumina usados em temperaturas elevadas.	4
2.2 Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos.	5
2.3 Diagramas da estrutura cristalina da perovskita simples ABO_3 .	6
2.4 Diagrama da estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa ordenada $A_2BB'O_6$.	7
2.5 Forma tridimensional do óxido de zircônio no estado sólido.	8
2.6 Forma tridimensional do óxido de hólmio no estado sólido.	8
2.7 Forma tridimensional do óxido de bário no estado sólido.	9
2.8 Forma tridimensional do óxido de cobre no estado sólido.	10
2.9 Prensagem uniaxial de pós cerâmicos.	11
2.10 Interação entre as partículas de um sistema.	12
2.11 Sinterização sólida. (a) Partículas antes da sinterização, com duas superfícies adjacentes. (b) Grãos após a sinterização têm um contorno. A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial (e, portanto, da energia de superfície).	15
2.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a união entre os grãos na forma de “pescoços”, por onde se transportam as partículas de um grão a outro.	17
2.13 Movimento do contorno de grão. Os átomos se movem para o grão de superfície côncava, onde são mais estáveis. Como resultado, o contorno se move em direção ao centro de curvatura.	19
2.14 Crescimento de grão. Os contornos se movem na direção do centro de curvatura (setas). Como resultado, os grãos pequenos eventualmente desaparecem.	19
3.1 Molde Metálico.	21
3.2 Moldes metálicos utilizados para obter pastilhas cerâmicas.	22
3.3 Ciclo térmico para calcinação das pastilhas cerâmicas $B_2HoZrO_{5,5}$.	23
3.4 Ciclo térmico de sinterização pelo processo direto nas temperaturas de (A) 1250°C, (B) 1400°C, (C) 1600°C durante 48 horas.	24
3.5 Ciclo térmico para sinterização pelo processo indireto.	25
3.6 Diagrama esquemático de um tubo para geração de raios-X.	27
3.7 Raios-X incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento d.	28

ÍNDICE DE FIGURAS

3.8 Princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura.	30
3.9 Pastilhas cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ compactadas e sinterizadas. (a) $Ba_2HoZrO_{5,5}$ 1% e 2%CuO (da esquerda para direita) a uma temperatura de 1250°C durante 48h, (b) $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com 0-2% CuO (da esquerda para direita) compactadas e sinterizadas a uma temperatura de 1600°C durante 48h através do processo direto.	32
3.10 Dispositivo empregado para fixação das amostras em estudo para realização da MHv.	32
3.11 Medidas das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide.	33
4.1 Espectro de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ sinterizados a (a) 1000°C por 48 horas e (b) 1250°C por 48h.	34
4.2 Espectro de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 1% de óxido de cobre sinterizados a (a) 1000°C por 48h e (b) 1250°C por 48h.	35
4.3 Espectro de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 2% de óxido de cobre sinterizados a (a) 1000°C por 48h e (b) 1250°C por 48h.	35
4.4 Espectro de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ sinterizados a 1250°C por 48h.	36
4.5 Espectro de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 1% de óxido de cobre sinterizados a 1250°C por 48h.	37
4.6 Espectro de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 2% de óxido de cobre sinterizados a 1250°C por 48h.	38
4.7 Variação de densidade com temperatura de sinterização nas amostras $Ba_2HoZrO_{5,5}$ pura, $Ba_2HoZrO_{5,5}$ mais 1% CuO, $Ba_2HoZrO_{5,5}$ mais 2% CuO através do processo direto.	41
4.8 Variação de densidade com temperatura de sinterização nas amostras $Ba_2HoZrO_{5,5}$ pura, $Ba_2HoZrO_{5,5}$ mais 1% CuO, $Ba_2HoZrO_{5,5}$ mais 2% CuO através do processo indireto.	41
4.9 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1250°C por 48h. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	43
4.10 Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1250°C por 48h. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	43

ÍNDICE DE FIGURAS

4.11 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO sinterizadas a 1250°C por 48h. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	44
4.12 Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO sinterizadas a 1250°C por 48h. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	44
4.13 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 1% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo direto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	46
4.14 Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 1% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo direto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	46
4.15 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo direto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	47
4.16 Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo direto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	47
4.17 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} puras sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	49
4.18 Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} puras sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	49
4.19 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 1% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	50
4.20 Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 1% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	50
4.21 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	51
4.22 Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.	51

ÍNDICE DE FIGURAS

4.23 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} puras sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo direto. (a) e (b) elétrons secundários.	52
4.24 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 1% de CuO sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo direto. (a) e (b) elétrons secundários.	52
4.25 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo direto. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.	53
4.26 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} puras sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo indireto. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.	53
4.27 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 1% de CuO sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo indireto. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.	53
4.28 Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo indireto. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.	54
4.29 Análise de EDS das amostras cerâmicas Ba ₂ HoZrO _{5,5} a uma temperatura de 1400°C por 48h através do processo de fabricação indireto.	54
4.30 Análise de EDS das amostras cerâmicas Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 1% de CuO a uma temperatura de 1400°C por 48h através do processo de fabricação indireto.	55
4.31 Análise de EDS das amostras cerâmicas Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO a uma temperatura de 1400°C por 48h através do processo de fabricação indireto.	56
4.32 Microdureza referente aos compostos Ba ₂ HoZrO _{5,5} com diferentes percentagens de CuO e tratados em diferentes temperaturas de sinterização através do processo direto.	59
4.33 Microdureza referente aos compostos Ba ₂ HoZrO _{5,5} com diferentes percentagens de CuO e tratados em diferentes temperaturas de sinterização através do processo indireto.	59
4.34 Microscopia óptica referente aos compostos Ba ₂ HoZrO _{5,5} . Com uma aumento de 300 vezes.	60

ÍNDICE DE TABELAS

4.1 Parâmetros estruturais mediante difração de raios- X para o sistema $Ba_2HoZrO_{5,5}$.	36
4.2 Densidade das Perovskitas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ obtidas através do processo direto.	39
4.3 Densidade das Perovskitas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ obtidas através do processo indireto.	39
4.4 Microdureza referente aos compostos nas respectivas temperaturas de sinterização através do processo direto.	58
4.5 Microdureza referente aos compostos nas respectivas temperaturas de sinterização através do processo indireto.	58

1. INTRODUÇÃO

As perovskitas são uma grande família de cerâmicas cristalinas que têm seu nome derivado de um mineral específico chamado perovskita. Este material foi primeiro descoberto em 1830 pelo geólogo Gustav Rose (Lima, 2002), que para homenagear o mineralogista Count Lev Aleksevich Von Perovski o denominou de perovskita.

Apesar da descoberta deste material ter sido em 1830, somente nas décadas de 1950 e 60 é que começaram a divulgar a maior parte dos compostos com fórmula geral ABO_3 por identificarem um vasto grupo de materiais que possuem estrutura cúbica, típica da perovskita ou pequena distorção dessa estrutura (Brandle et al., 1990). O primeiro arranjo atômico de estrutura cúbica simples ABO_3 foi estabelecido por uma perovskita mineral chamada de titanato de cálcio ($CaTiO_3$).

Através de uma intensa pesquisa foi possível descobrir que a perovskita ABO_3 possui uma estrutura cúbica simples somente a altas temperaturas, porém em baixas a estrutura preponderante é ortorrômbica com uma pequena percentagem da estrutura cúbica simples (Megaw, 1946), (Galasso, 1969).

A perovskita primitiva representada por ABO_3 apresenta uma estrutura cristalina cúbica. Os íons que fazem parte desta composição são os cátions metálicos (A, B) e o ânion não-metálico (O). O maior íon é representado pelo cátion A e localiza-se na parte central do cubo ocupando assim o sítio octaédrico com número de coordenação 12. O cátion B localiza-se nos oito vértices do cubo e se situa no sítio octaédrico com número de coordenação 6. Os ânions (O) localizam-se entre os vértices do cubo (Fratello et al., 1996).

Além das perovskitas simples existem as perovskitas complexas que geralmente têm uma composição do tipo $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$ e resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédrico da célula unitária da perovskita primitiva. Devido à complexidade da célula unitária destes compostos possibilitou-se uma vasta quantidade de materiais que apresentam uma progressão contínua do parâmetro de rede (Yadava et al., 2001).

Os grupos das perovskitas complexas são representados pelas fórmulas estequiométricas $(A(B_{0,67}B'_{0,33})O_3)$, $(A(B_{0,33}B'_{0,67})O_3)$, $(A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3)$, $(A(B_{0,25}B'_{0,75})O_3)$ e possuem uma estrutura cristalina cúbica (Galasso, 1969). De todas estas formulações estequiométricas, estudaremos o composto $Ba_2HoZrO_{5,5}$ tipo $2(A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3)$ ou $A_2BB'O_6$ que representa uma perovskita cúbica complexa ordenada, onde o cátion A será o bário (Ba), os cátions B e B' o hólmio (Ho) e zircônia (Zr) e o ânion O o Oxigênio (O). A perovskita cúbica complexa ordenada do tipo $A_2BB'O_6$ proporciona uma grande flexibilidade por causa dos seus parâmetros de rede, pois se pode manipular os cátions B e B' ao longo da sua estrutura, devido a seus raios serem bastante próximos e se alternarem ao longo dos vértices do cubo da estrutura cristalina, formando assim, a perovskita cúbica complexa ordenada. De acordo com a sua estrutura o cátion bário e o ânion oxigênio localizam-se uns no centro do cubo e os outros entre os vértices, já que os cátions hólmio e zircônio se alternam ao longo dos vértices do cubo.

As perovskitas, de uma maneira geral, possuem uma larga variedade de aplicações em áreas fundamentais de ciências e engenharia dos materiais (Aguiar et al., 1998), dentre elas destaca-se: cadinhos inertes que suportam elevadas temperaturas para aplicações metalúrgicas, cadinhos para crescimentos de monocristais de supercondutores cerâmicos de alta temperatura e substratos para produção de filmes finos. Dentre as várias aplicações da perovskita, nos deteremos posteriormente à confecção de cadinhos inertes mediante a escassez deste produto no mercado.

Existem alguns estudos presentes na literatura (Erb et al., 1995) que resultam em cadinhos de $BaZrO_3$ (perovskita simples) que foram utilizados com êxito para o crescimento de monocristais em solução de $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE= Y, Er, Dy, Pr), por não ter ocorrido reação com os monocristais em crescimento e nem ter alterado a sua composição química. Comprovou-se que é possível obter cadinhos inertes do tipo perovskita cúbica simples ou

perovskita cúbica complexa sem que reagissem quimicamente com supercondutores quando submetidos a tratamento térmico a altas temperaturas (Aguilar et al., 1998), (Yadava et al., 2001).

Os cadinhos comercializados atualmente cujas formulações são: Al_2O_3 , SnO_2 , MgO , Au , Pt , Y_2O_3 , ThO_2 e também os cadinhos de ZrO_2 que são estabilizados com CaO ou Y_2O_3 , reagem com a substância que lhe é adicionada quando submetida a elevadas temperaturas, devido a presença de elementos estranhos que são adicionados ao cadinho (tipicamente Al , Ti , Si) (Erb et al., 1994), (Erb et al., 1995), (Erb et al., 1996). Estes elementos facilitam o processo de sinterização, mas por outro lado estimulam a corrosão e o surgimento de impurezas nos monocristais crescidos quando submetidos a elevadas temperaturas de sinterização (Erb et al., 1995). Uma das alternativas para inibir as impurezas destes cadinhos é encontrar um composto com uma composição química adequada que possibilite o crescimento de monocristais nas diversas temperaturas de processamento, sem que haja a contaminação ou corrosão do mesmo.

Para facilitar a densificação dos óxidos cerâmicos, geralmente utiliza-se óxido pertencente aos elementos de transição, em forma de aditivos (dispositivo automático de entrada) durante o processo de sinterização da fase líquida (Ghosh et al., 2001). Durante esse processo, os grãos se unem em um contato mais íntimo melhorando as propriedades microestruturais e mecânicas e reduzindo a porosidade e os contornos do grão.

O aditivo escolhido para ser adicionado à perovskita cúbica complexa ordenada $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ foi o óxido de cobre, em virtude do seu poder de reação com o óxido de bário formando uma fase líquida da forma BaCuO_2 a uma temperatura aproximada de 1000°C (Ghosh, et al.2001), (Ueltzen et al., 1993), (Kruger et al., 1991), (Yang, 1998). A presença desta fase líquida durante a sinterização promove o rearranjo das partículas e acelera os mecanismos de difusão, proporcionando uma maior capacidade de sinterização. Assim sendo, a adição de óxido de cobre proporciona uma redução nos contornos de grão e nos poros sem que ocorra qualquer modificação na estrutura da perovskita em estudo.

Diante da escassez de cadinhos inertes, este estudo objetiva o aprofundamento no conhecimento da produção das cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ a base de zircônia para posterior confecção de cadinhos inertes. Dentre as técnicas convencionais de caracterização, serão utilizadas difração de raios-X, densidade, microdureza Vickers e microestrutura eletrônica de varredura (MEV) aliada à análise da dispersão de energia de raios-X (EDS).

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiais Cerâmicos

Há cerca de 2000 anos, isto é, bem antes da descoberta do Brasil pelos portugueses, já existiam em nosso país populações que fabricavam cerâmicas. Eram aldeias instaladas próximas a rios e ribeirões, vivendo da caça e pesca, cultivando determinadas plantas e capazes de manipular convenientemente o barro, produzindo uma gama variada de potes, baixelas e outros artefatos cerâmicos (Padilha, 1997).

A palavra cerâmica vem do grego “Keramikos” que significa “material queimado”, indicando a necessidade de tratamento térmico para adequar suas propriedades à suas utilizações.

Os materiais cerâmicos são polifásicos, contendo elementos metálicos e não metálicos (C, O, N, P, S), que formam ligações químicas covalentes e iônicas. A existência de várias fases cerâmicas possibilita as combinações de átomos metálicos e não metálicos, formando muitos arranjos estruturais. Isso torna possível a obtenção de materiais cerâmicos para uma larga aplicação industrial.

Em função do arranjo atômico e das ligações químicas presentes, os materiais cerâmicos apresentam elevadas rigidez e dureza mecânica, alta fragilidade, alta temperatura de fusão, alta resiliência à abrasão, grande resistência ao calor (Padilha, 1997).

Dois das características que diferem os materiais cerâmicos, de um modo geral, das outras classes de materiais são sua alta temperatura de fusão (com exceção da maioria dos vidros) e sua elevada dureza. Essas características são uma consequência direta da natureza das ligações químicas primárias de caráter iônico-covalente estabelecidas entre os átomos que constituem os materiais cerâmicos. Por serem bastante fortes e direcionais, essas ligações químicas requerem temperaturas elevadas para serem rompidas e dificultam o deslocamento relativo entre átomos vizinhos, reduzindo drasticamente sua capacidade de deformação plástica (Ohring, 1996). São, portanto, materiais frágeis.

2.1.1 Cerâmica Tradicional

Cerâmicas Tradicionais envolvem processos de transformação que exigem pouco controle dos seus parâmetros operacionais, utilizando-se, quase sempre, matéria-prima natural.

A argila foi o primeiro material estrutural inorgânico a adquirir propriedades completamente novas devido à ação da sinterização (Padilha, 1997).

As matérias-primas utilizadas nas cerâmicas tradicionais são: argilas caulínicas (uso para cerâmica branca – revestimento de piso); quartzo, usado para cerâmica branca; feldspato, para controlar a temperatura de sinterização; filito cerâmico, usado para substituir o quartzo e feldspato; talco, usado em porcelanas elétricas; dolomita, usada para fabricação de cal e de refratário e calcita (CaO) usado para fabricação de esmalte em revestimento cerâmicos. A partir desta matéria-prima obtêm-se porcelanas e materiais refratários (revestimento de forno).

2.1.2 Cerâmicas Avançadas

Popper (Devezas, 1983) considera o ano de 1959 como sendo o ano do nascimento dos materiais cerâmicos especiais, pois no verão desse ano realizou-se o “First Special Ceramics Symposium”, que vinha a coroar quase meia década de esforços da British Ceramics Research Association no desenvolvimento de dois projetos contratados pelo governo britânico, que se intitulavam “New Electrical Ceramics” e “New High - Temperature Materials”.

Os materiais cerâmicos avançados resultam de processos de transformação altamente controlados de matérias-primas sintéticas. Tais materiais são empregados em indústrias com alta tecnologia, como a nuclear, a aeroespacial e a eletrônica (Callister, 2002).

A matéria-prima (óxidos, nitretos, carbonetos e boretos) utilizada na cerâmica avançada nas áreas de alta tecnologia apresenta-se na forma de pós cerâmicos que são obtidos sinteticamente visando o controle da pureza do material, da morfologia e do tamanho das partículas. Estes controles são obtidos através de tratamentos específicos, conferindo-lhe um alto desempenho, que encarecem o produto final (Ohring, 1996).

As cerâmicas avançadas também são conhecidas por outros termos: cerâmicas novas, especiais, modernas, cerâmicas para engenharia, entre outros (Ichinose et al., 1997). Estas cerâmicas são insubstituíveis em uma série de aplicações, principalmente naquelas que exigem materiais com alto ponto de fusão, boa resistência mecânica em altas temperaturas e alta resistência a abrasão e à lixiviação, além de apresentar interessantes propriedades elétricas e magnéticas (German, 1994). Portanto, possuem inúmeras aplicações tecnológicas tais como cadinhos de alta temperatura (figura 2.1), encapsuladores de chips, isoladores térmicos de ônibus espaciais, substratos de circuitos integrados, capacitores, motores cerâmicos, pára-raios, varistores, umidificadores e materiais para laser. Das inúmeras aplicações das cerâmicas avançadas citadas, estudaremos o comportamento da cerâmica avançada $Ba_2HoZrO_{5,5}$ para confecção de cadinhos de alta temperatura.



Figura 2.1 - Cadinhos cerâmicos de alumina usados em temperaturas elevadas.

O estudo das cerâmicas avançadas torna possível o desenvolvimento de novas tecnologias, que seriam inacessíveis com os materiais convencionais e também na substituição de materiais escassos. O seu custo de produção torna-se mais viável do que muitos metais e ligas metálicas por serem materiais leves e suportarem temperaturas elevadas (Devezas, 1983).

A diferença entre as cerâmicas tradicionais e avançadas é basicamente a maior exigência para as segundas no que diz respeito à conformidade do produto (especificação) e confiabilidade em relação à probabilidade de ele falhar num determinado período de tempo.

Os materiais avançados são tipicamente materiais tradicionais cujas propriedades foram aprimoradas, ou então materiais sintéticos de alto desempenho recentemente desenvolvidos (Boschi, 1996).

2.1.3 Processamento de Materiais Cerâmicos

As propriedades das cerâmicas, bem como dos demais materiais, são fundamentalmente influenciadas pela qualidade das matérias-primas a partir das quais as mesmas são fabricadas e pela microestrutura final. Assim sendo, qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento das propriedades básicas dos materiais, bem como pelo processo de fabricação durante o qual a microestrutura se desenvolve.

O processamento de materiais cerâmicos segue uma série de etapas. De início, conforma-se uma peça cerâmica a partir de sistemas particulados (ou pós). Diversas técnicas podem ser empregadas para conformar os pós-cerâmicos. Com o produto conformado faz-se a secagem, depois a queima e obtêm-se os produtos cerâmicos como mostrado na Figura 2.2.

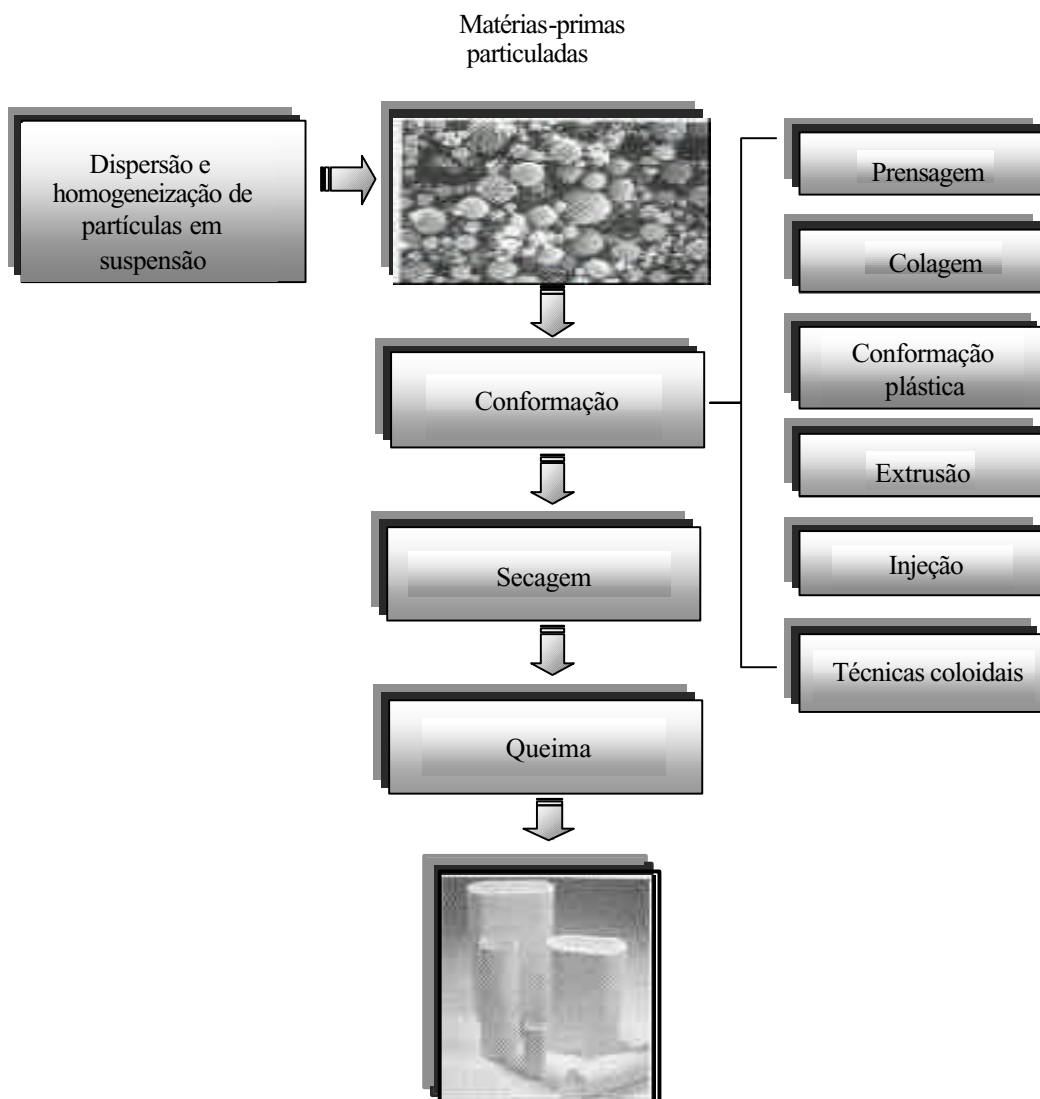


Figura 2.2 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos (Pandolfelli, 2000).

2.2 Estrutura Cristalina das Perovskitas

As perovskitas são materiais de alto valor histórico e tecnológico. Histórico por ser um mineral abundante na terra e utilizado há muito tempo. Elas são tema de interesse entre os geólogos. A importância tecnológica é pelo fato das perovskitas possuírem grande flexibilidade quanto aos parâmetros de rede permitindo várias aplicações como cadinhos para crescimento de monocristais de supercondutores cerâmicos de alta temperatura, substrato para produção de filmes finos, materiais para tecnologia de laser, aplicações espaciais, na área de energia nuclear, materiais supercondutores, etc (Fratello et al, 1996), (Brandle & Fratello, 1990). As perovskitas cúbicas podem ser simples ou complexas.

2.2.1 Perovskita Cúbica Simples

A estrutura das perovskitas simples, mostrada na figura 2.3, envolve três íons com a forma geral ABO_3 em uma célula unitária cúbica. Os íons A e B são cátions metálicos e o íon O é um ânion não-metálico. O cátion A representa o maior íon e localiza-se no centro do cubo ocupando o sítio octaédrico com número de coordenação 12. O cátion B localiza-se nos oito vértices do cubo e se situa no sítio octaédrico com número de coordenação 6. Os ânions O localizam-se entre os vértices do cubo (Fratello et al, 1996).

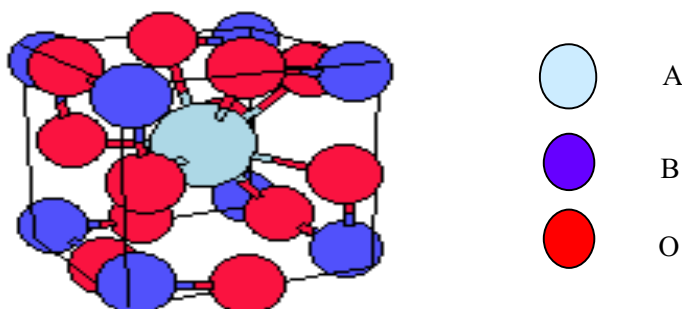


Figura 2.3 - Diagramas da estrutura cristalina da perovskita simples ABO_3 .

2.2.2 Perovskitas Cúbicas Complexas

Os trabalhos mais antigos realizados nas décadas de 1950 e 60 (Galasso et al., 1959), (Galasso et al., 1961) identificaram um grande grupo de materiais que possuem estrutura básica da perovskita ABO_3 , ou pequena distorção desta estrutura. As perovskitas complexas possuem como fórmulas mais comuns $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$ e resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédrico da célula unitária da perovskita primitiva. Devido ao aumento da complexidade da célula unitária, nesses sistemas, é possível produzir uma vasta quantidade de materiais que apresentam uma progressão contínua do parâmetro de rede (Yadava et al., 2001).

Ao longo deste trabalho será enfatizado a perovskita complexa cúbica ordenada $A_2BB'O_6$ que está representada na figura 2.4. As perovskitas $A_2BB'O_6$ quando submetidas a tratamentos térmicos geram superestruturas na forma de planos ímpares como (111), (333). Esta é uma característica marcante de uma perovskita complexa cúbica ordenada. Os parâmetros de rede dessa superestrutura têm o dobro do comprimento dos parâmetros de rede da célula primitiva simples ABO_3 .

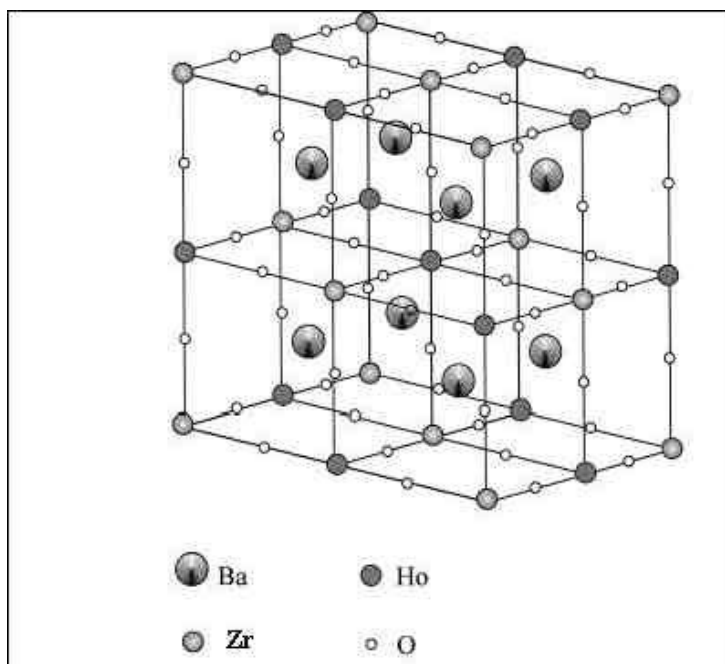


Figura 2.4 - Diagrama da estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa ordenada $A_2BB'O_6$.

2.3 Óxidos Utilizados para Formação da Perovskita Cúbica Complexa Ordenada

2.3.1 Dióxido de Zircônio (ZrO_2)

O óxido de zircônio é obtido através de processos térmicos e possui a fórmula química (ZrO_2), e dependendo do processo utilizado a faixa de pureza química varia de 98,00% a 99,99%. Seu peso molecular é de 123,22 g/mol e é usado como um material refratário de alta temperatura e em lâminas de corte. O ponto de fusão é muito elevado (cerca de 2700°C). O óxido do zircônio é extremamente resistente ao desgaste e quimicamente inerte. Tem uma dureza de 8,2 Mohs.

O óxido de zircônio encontra largas aplicações nas indústrias cerâmica e química. É utilizado como cerâmicas refratárias, nas indústrias eletroquímicas e nos materiais resistentes à corrosão.

Existem três fases cristalinas da zircônia pura a diferentes temperaturas. Em temperaturas muito altas ($> 2370^\circ\text{C}$) a zircônia tem uma estrutura cúbica. Nas temperaturas intermediárias (1170 a 2370°C) tem uma estrutura tetragonal e a baixas temperaturas uma fase monoclinica que aparece a partir de uma transformação martensítica da fase tetragonal. A transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica é rápida e é acompanhada de 3% a 5% do aumento do volume que provoca trincamento ao produzir corpos com zircônia pura. Por esta razão, óxidos estabilizantes são adicionados a zircônia, com o objetivo de reter a fase tetragonal a temperatura ambiente (Mello et al., 1995). A figura 2.5 representa a estrutura geométrica no estado sólido do óxido de zircônio.

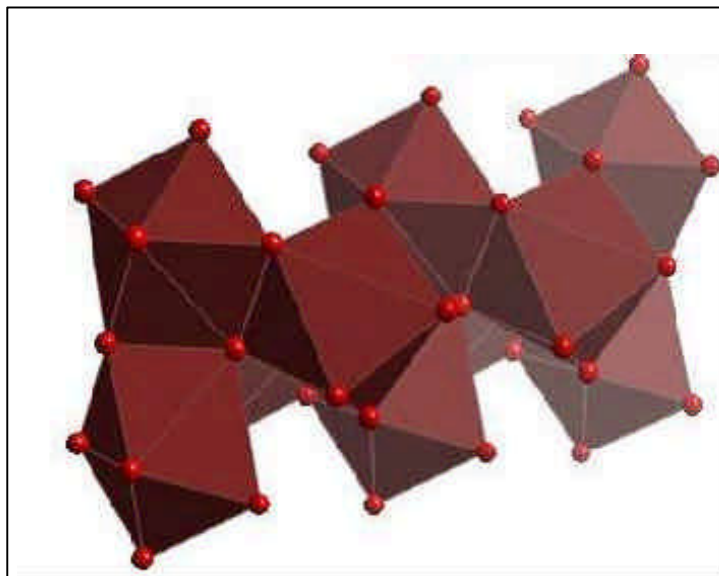


Figura 2.5 - Forma tridimensional do óxido de zircônio no estado sólido.

2.3.2 Óxido de Hólmio (Ho_2O_3)

O óxido de hólmio consiste em um pó amarelo claro, insolúvel na água e solúvel no ácido. Possui um peso molecular de 377,85 g/mol, ponto de fusão de 2415°C, densidade de 8410 kgm^{-3} e pertence à família das terras raras. A figura 2.6 representa a estrutura tridimensional no estado sólido do óxido de hólmio.

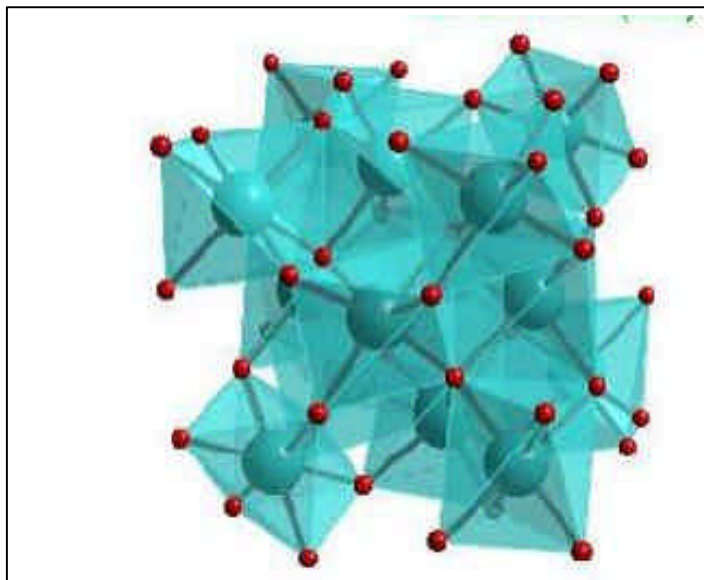


Figura 2.6 - Forma tridimensional do óxido de hólmio no estado sólido.

2.3.3 Óxido de Bário (BaO)

O óxido de bário possui um peso molecular de 153,326 g/mol. Seu ponto de fusão é aproximadamente 1900°C e densidade de 5720 kg m⁻³. A figura 2.7 representa a estrutura tridimensional no estado sólido do óxido de bário.

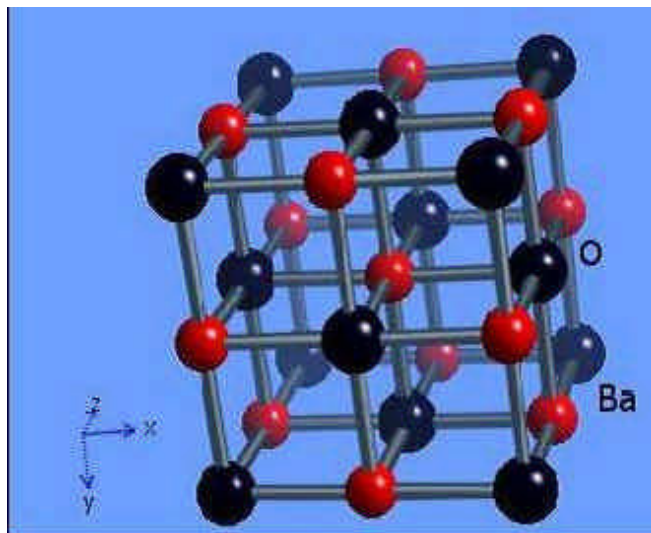


Figura 2.7- Forma tridimensional do óxido de bário no estado sólido.

2.3.4 Óxido de Cobre (CuO)

Devido a alta temperatura de sinterização que acarreta um aumento considerável dos custos industriais, aliada à dificuldade de obtenção de uma microestrutura favorável, é recomendável a utilização de aditivos que possibilitem uma redução da temperatura de sinterização e a formação de uma microestrutura adequada (Santos, 2001).

É comum na preparação das cerâmicas perovskitas cúbicas complexas adicionar-se óxidos pertencentes a elementos de transição para reduzir a temperatura de sinterização e aprimorar a microestrutura.

A fórmula química do óxido de cobre é CuO, peso molecular de 79,54 g/mol e sua estrutura cristalina é triclinica. A figura 2.8 representa a estrutura tridimensional no estado sólido do óxido de cobre.

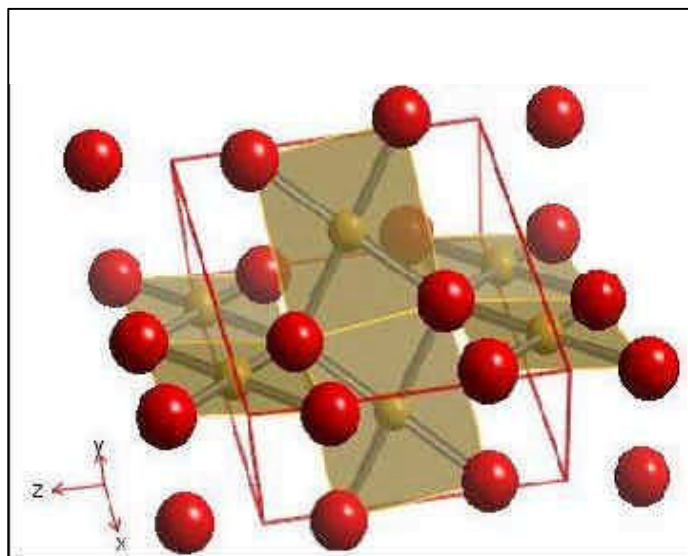


Figura 2.8 - Forma tridimensional do óxido de cobre no estado sólido.

2.4 Reação no Estado Sólido

Para formar uma solução sólida, os cristais devem ter geometria semelhante e possuírem raios iônicos próximos (a diferença não deve ser maior que 15%). Quanto mais próximos forem os raios iônicos, mais completa será a faixa de solução sólida. A solução sólida pode ocorrer mais rapidamente a temperaturas elevadas onde a estrutura do cristal torna-se menos compacta devido a vibração térmica (Reed, 1988).

2.5 Fabricação por Prensagem Uniaxial

A prensagem uniaxial “a seco” é um importante método de conformação de produtos cerâmicos. Nesta concepção a pressão é aplicada através do punção superior, que é introduzido na cavidade que contém a amostra, formada pela matriz e pelo punção inferior, os quais permanecem imóveis nesta etapa. Uma vez compactada a amostra, o punção superior é retirado e o deslocamento do punção inferior permite a extração da peça do molde, conforme figura 2.9 (Albaro, 2001). A amostra conformada assume a configuração do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada e obtêm dois efeitos característicos: empacotamento das partículas e agregação das partículas. O empacotamento é uma justaposição das partículas (compactado), sem obter-se coerência. A agregação das partículas é necessária para mantê-las na forma de uma massa coerente (agregado) (Callister, 2002). Esse método está restrito a formas relativamente simples; contudo, as taxas de produção são altas e o processo é barato.

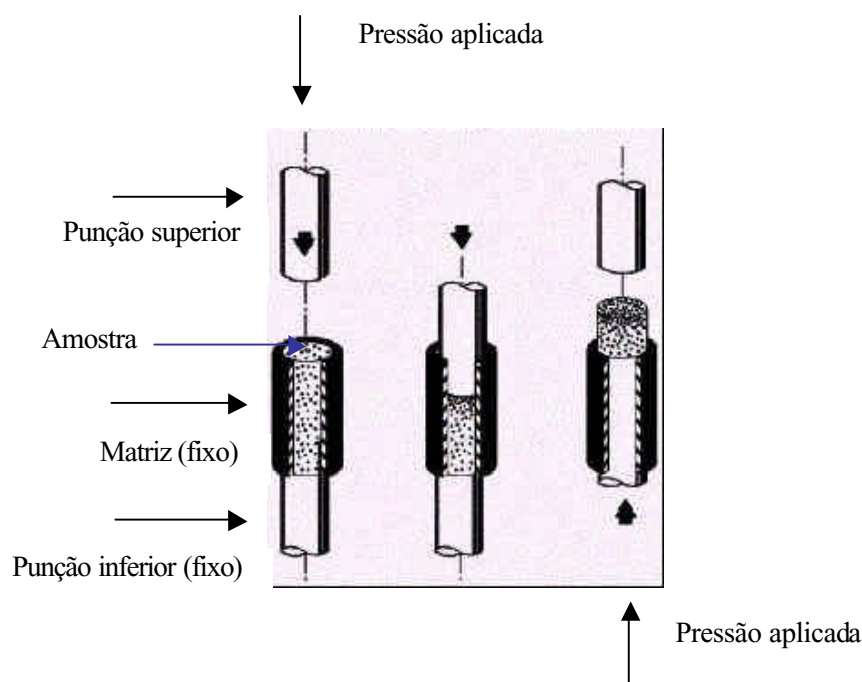


Figura 2.9 - Prensagem uniaxial de pós cerâmicos (Albaro, 2001).

2.6 Sinterização

A sinterização busca a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido, completa ou parcialmente denso, através de um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Sua força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema (Silva & Júnior, 1998), (Van Vlack, 1973).

Uma outra definição que pode aplicar a sinterização é como sendo um processo termodinâmico que resulta na ligação íntima interpartículas, em temperaturas elevadas. Ela pode ocorrer abaixo do ponto de fusão de um dos componentes, tendo assim a sinterização fase sólida, mas muitas vezes envolve a formação de uma fase líquida proveniente de um aditivo de menor ponto de fusão, neste caso, tem-se a chamada sinterização via fase líquida. Em ambos os casos o transporte de massa é realizada por vários mecanismos de difusão (German, 1994), (Kingery et al., 1976). O estudo da sinterização consiste em relacionar o aspecto estrutural da peça sinterizada (porosidade residual, fases presentes, tamanho médio de grão e distribuição de tamanho de grão, homogeneidade estrutural, etc.) às características dos pós-usados (tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas) considerando também as condições de sinterização, tais como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização. As reações de sinterização ocorrem, quando a temperatura aplicada ao sistema alcança a faixa entre 0,5 a 0,8 da temperatura de fusão do material (Ohring, 1996). Esta energia é suficiente para causar difusão atômica, no estado sólido, e escoamento viscoso, quando uma fase líquida está presente (Reed, 1988).

2.6.1 Mecanismos de Movimentos Atômicos

Os átomos de um material tornam-se mais estáticos a 0K— zero absoluto. Sob tal condição, os átomos se acomodam segundo suas posições de mais baixa energia entre seus vizinhos. Com a elevação da temperatura os átomos aumentam suas vibrações, iniciando assim o processo de difusão. Será enfatizado logo após, os fatores que propiciam os movimentos atômicos de difusão durante a sinterização (Van Vlack, 1984).

Os átomos em materiais sólidos estão em constante movimentação, sob condições termodinâmicas favoráveis. Esta movimentação se deve a dois fatores: o primeiro é a existência de um sítio adjacente vazio e o segundo é que o átomo deve possuir uma energia vibracional suficiente para quebrar as ligações atômicas que o une aos seus vizinhos e então causar alguma distorção na rede cristalina durante o deslocamento. O movimento por difusão se deve a uma pequena fração de números total de átomos vibrando quando submetidos a uma temperatura específica. Esta fração aumenta em função do aumento da temperatura (Callister, 2002).

2.6.2 Mecanismos de Sinterização

Como já citamos anteriormente, durante a sinterização as partículas se unem em um contato íntimo, o que reduz a porosidade. A força motriz para este contato é conseguida pela diminuição da energia superficial total, devido ao contato e crescimento entre os grãos. Estas superfícies estão distribuídas nos seguintes grupos: superfícies cristal/vapor, superfícies das interfaces (contornos sólido/líquido) e contornos de grão. Os átomos em qualquer dessas interfaces (superfícies) possuem energia maior do que os átomos situados no interior (Van Vlack, 1973). Os átomos que se encontram na superfície ou na interface com outro sistema estão numa situação diferente das que se encontram em seu interior. Enquanto os átomos localizadas no interior do sistema estão sujeitas a forças em todas as direções, dando como resultante uma força nula, as que se encontram na superfície sofrem a ação de forças dando como resultante a força R , conforme se pode observar na figura 2.10. A resultante R é uma força no sentido do interior do sistema, como se estivesse “puxando” a partícula para o seu interior. Devido a essa resultante, a superfície possui um excesso de energia, chamada energia superficial, E_S (Souza, 2002).

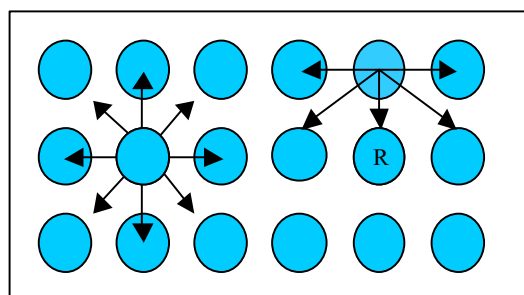


Figura 2.10 - Interação entre as partículas de um sistema.

2.6.2.1 Sinterização por Difusão Atômica

Existem quatro mecanismos de sinterização distintos, que podem ser simultâneos quais sejam: 1) escoamento viscoso ou deformação plástica das partículas, 2) difusão, 3) vaporização e condensação e 4) solução e precipitação (Reed, 1988), (Van Vlack, 1973).

Iremos nos deter somente ao mecanismo de difusão, pois aparentemente é o principal mecanismo de sinterização dos produtos cerâmicos (Van Vlack, 1973).

A difusão envolve o movimento dos átomos e o movimento, em sentido contrário, dos vazios do reticulado (Van Vlack, 1973).

O mecanismo de difusão de rede transporta os vazios para a superfície, com um concomitante escoamento de átomos em direção oposta. Este mecanismo de difusão vai provocar a contração dos interstícios, promovendo um empacotamento mais denso e uniforme do material cerâmico sinterizado. Os mecanismos de escoamento viscoso e deformação plástica são efetivos somente quando uma fase líquida estiver presente e uma pressão for aplicada. Estes últimos mecanismos também causam contração, devido a uma redução do espaçamento interpartículas e decréscimo da quantidade de vazios (Reed, 1988).

Para que um átomo se mova é necessário que se supere uma barreira de energia. Essa energia é chamada de energia de ativação.

Com base na 1ª Lei de Fick (Eq. 2.4), obtemos o coeficiente de difusão, onde o fluxo de átomos por unidade de área na unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração dc/dx .

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.4)$$

Na (Eq. 2.4), J é o fluxo de átomos por unidade de área e tempo ($\text{átomo}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), D é o coeficiente de difusão (cm^2/s) e o sinal negativo indica que o fluxo de átomos ocorre de forma a diminuir o gradiente de concentração (Van Vlack, 1984).

O coeficiente de Difusão, D , depende de três fatores: 1) da natureza dos átomos do soluto (quanto menor o raio do átomo no soluto maior será o coeficiente de difusão); 2) do tipo de estrutura (quanto menor o fator de empacotamento maior D) 3) e da temperatura pois temperaturas mais elevadas, conduz um maior coeficiente de difusão, porque os átomos têm maior energia térmica e, conseqüentemente, maiores probabilidades de serem ativados no sentido de vencer a barreira de energia entre os átomos (Van Vlack, 1984).

Relacionando a difusão com a temperatura obtemos as (Eq. 2.5) e (Eq. 2.6):

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.5)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (2.6)$$

Nas Eq. acima R é a constante universal dos gases, igual a $1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{k}$, D é o coeficiente de difusão (cm^2/s) e Q é a energia de ativação para difusão (cal/mol)

2.6.3 Cinética de Sinterização

Durante a sinterização, a porosidade da estrutura é diminuída. Para isto, o material deve ser deslocado para preencher os espaços vazios. É justamente o modo como este material é deslocado que indica o tipo de sinterização. Deste ponto de vista, a cinética de sinterização difere grandemente quando existe ou não um líquido presente na estrutura. Por isso, divide-se o processo de sinterização em dois tipos básicos: a sinterização por fase líquida e a sinterização por fase sólida. Todas as variações de cinética de sinterização encontradas ao se sinterizar materiais específicos podem ser enquadradas dentro destas duas classes básicas.

Uma enormidade de equações que expressem a cinética de sinterização pode ser obtida uma vez que ela (a cinética) depende do tamanho, forma, grau de compactação das partículas e dos constituintes (formadores de fase líquida) e temperatura.

A uniformidade é um fator que permite que a sinterização ocorra a uma temperatura mais baixa e de maneira uniforme através do compacto. Esta uniformidade depende, inicialmente, das qualidades originais do pó cerâmico utilizado, tais como partículas finas, distribuição homogênea dos tamanhos das partículas e composição química pura. As mudanças que ocorrem na microestrutura, quando é realizada a sinterização, são novas características de empacotamento das partículas. Estas mudanças podem ser divididas em três etapas distintas (James, 1888):

Etapa Inicial

- Alisamento das superfícies das partículas.
- Crescimento dos pescoços entre as partículas.
- Formação dos contornos dos grãos.
- Interceptação dos vazios pelos contornos de grão.
- Decréscimo da porosidade.

Etapa Intermediária

- Arredondamento dos vazios.
- Redução significativa da porosidade.
- Lento crescimento dos grãos.

Etapa Final

- Contração dos vazios.
- Contornos dos grãos interceptam vazios isolados.
- Vazios desaparecem ou contraem para um tamanho limitado.
- Vazios maiores do que os grãos contraem mais lentamente.
- Grãos muito grandes crescem rapidamente.
- Vazios localizados entre grandes grãos contraem mais lentamente.

Os compactos cerâmicos heterogêneos apresentam partículas, aglomerados e poros, de diferentes tamanhos, formas e afinidades químicas. As transições entre essas etapas de sinterização ocorreram em taxas variadas, e em diferentes regiões microscópicas do granulado. A redução da área de superfície específica dos grãos é resultado das mudanças ocorridas na sinterização, como alisamento das partículas e diminuição dos poros. Em sínteses convencionais, a redução da energia livre do sistema ocorre devido ao decréscimo da área de superfície específica dos grãos.

2.6.4 Sinterização por Fase Sólida

Na sinterização por fase sólida o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). Em todos estes casos o material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas. Outras formas de transporte, até mais eficientes do que estas citadas devem ser consideradas porque envolvem deslocamento de partículas inteiras, como deslizamento e rotação de

partículas inteiras, e não deslocamento de átomos individuais. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria.

Na figura 2.11 ilustramos o princípio da sinterização sólida. Na parte (a), há duas superfícies entre duas partículas quaisquer. Depois da sinterização, apenas um único contorno de grão separa essas partículas. As duas superfícies são contornos de alta energia; o contorno de grão possui menos energia. Assim sendo, esta reação ocorre naturalmente se a temperatura for alta o bastante para que um número significativo de átomos se mova.

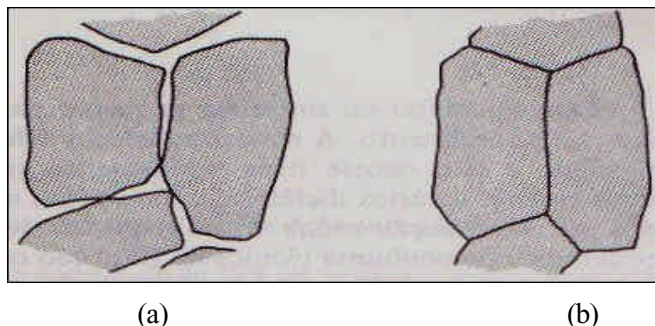


Figura 2.11 - Sinterização sólida. (a) Partículas antes da sinterização, com duas superfícies adjacentes. (b) Grãos após a sinterização têm um contorno. A força motriz para a sinterização é a redução da área superficial (e, portanto, da energia de superfície) (Van Vlack, 1984).

Ao aumentar a temperatura ocorre um aumento de energia cinética (agitação das moléculas) e conseqüentemente o número de colisões efetivas, resultando em um aumento na velocidade da reação. Quando se necessita de um longo tempo para que a reação se complete é porque os íons se difundem muito lentamente. Sendo assim, o tempo é de fundamental importância para a dada reação assim como a temperatura (difusão dos íons).

2.6.5 Sinterização por Fase Líquida

A sinterização na fase líquida é um processo de fabricação comum para cerâmicas devido à sua rápida densificação (Suzuki, 1999).

A sinterização por fase líquida acontece na presença de uma fase líquida. Este líquido pode resultar da fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre pelo menos dois componentes do sistema (Silva, 1998).

A ocorrência deste líquido é a maior diferença entre os dois tipos básicos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. Em termos gerais, pode-se dizer que, em comparação à sinterização por fase sólida, este tipo de sinterização é mais rápido o que possibilita facilmente uma redução na porosidade da estrutura. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de materiais compósitos.

A eficiência da sinterização via fase líquida depende do tipo de líquido formado, de sua viscosidade, bem como das condições de tempo e temperatura de sinterização. Os fatores que mais influenciam nesta sinterização são: ângulo de contato (molhabilidade), capilaridade e solubilidade do sólido no líquido. A sinterização via fase líquida possui três estágios:

rearranjo, solução-reprecipitação e coalescência, sendo que, em termos de densificação final, o estágio mais importante é a solução-reprecipitação.

O mecanismo de densificação atuante aqui tem sido amplamente estudado desde o trabalho de Kingery, inclusive para rearranjo de partículas e solução-reprecipitação (Suzuki, 1999), (Kingery, 1959). Estes mecanismos são bastante dependentes da quantidade de líquido presente na estrutura e da interação deste líquido com a fase sólida (molhabilidade, dissolução entre sólido e líquido, reação para formação de outras fases com absorção ou liberação de energia, etc.). Em todo caso, existe sempre uma importante contribuição da ação das forças de capilaridade. Se a molhabilidade do sólido pelo líquido for favorável esta força de capilaridade promove um forte e rápido rearranjo de partículas que leva à densificação. Se a molhabilidade é desfavorável, as forças de capilaridade atuam em sentido oposto, impedindo a densificação e promovendo até o rompimento da estrutura (German, 1985).

O termo molhabilidade é usado para designar a tendência que tem um líquido para formar uma interface com um sólido. Quanto maior for a área da interface sólido-líquido formada tanto maior será a molhabilidade, que pode ser expressa pelo ângulo de contato entre a fase líquida e o substrato sólido. O ângulo de contato pode ser relacionado às energias interfaciais de modo bastante simplificado (Boruvka & Neumann, 1977) através da Eq. de Young (2.7)

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos(\gamma) = 0 \quad (2.7)$$

onde γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} são as tensões superficiais das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor e γ o ângulo de molhamento. Adicionalmente, a tendência de formação de contato sólido-líquido pode ser expressa em termos do coeficiente de espalhamento (Ross, 1992), descrito em termos das tensões superficiais mencionadas na (Eq. 2.8) de Young.

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (2.8)$$

Estas são as condições termodinâmicas para o molhamento de um sólido por um líquido.

O conceito de molhamento bem como as condições termodinâmicas podem ser estendidas a duas fases sólidas em contato, uma vez que ocorrem interações entre estas duas fases, assim como ocorre quando existe o líquido. A principal diferença entre o molhamento líquido-sólido e sólido-sólido está na cinética, pois o deslocamento de matéria para o molhamento na fase sólida tem características bem distintas daquelas do deslocamento em fase líquida. O tempo de molhamento é uma das conseqüências desta diferenças.

A taxa de sinterização por fase líquida é também fortemente afetada pela temperatura, para a maioria dos compostos. Um pequeno aumento da temperatura resulta em um substancial aumento na qualidade de fase líquida presente. Em alguns casos isto pode ser benéfico com o aumento da taxa de densificação. Em outros casos isto pode causar um excessivo crescimento de grão (o qual reduz a resistência mecânica). (Callister, 2002).

2.7 Densificação

A densificação do produto cerâmico durante a sinterização ocorre através dos mecanismos de transporte de massa. Entre os mecanismos de transporte existentes alguns não causam densificação diretamente. É o caso da difusão de superfície, que é um mecanismo de transporte que promove o alisamento da superfície dos grãos, união das partículas e arredondamento dos poros, mas não produz contração de volume. Outro mecanismo que também não causa densificação é o transporte de vapor do interior para a superfície do

produto, onde apresenta menor pressão de vapor. Os principais mecanismos de difusão, que causam contração, são difusão de contornos de grão e difusão de rede. O mecanismo de difusão ao longo do contorno dos grãos produz o crescimento do pescoço entre as partículas, conforme Figura 2.12. Este crescimento do pescoço reduz o tamanho dos vazios e desloca-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. O efeito combinado destes dois mecanismos de difusão vai provocar a contração dos interstícios, promovendo um empacotamento mais denso e uniforme do material cerâmico sinterizado. Os mecanismos de escoamento viscoso e deformação plástica são efetivos somente quando uma fase líquida estiver presente e uma pressão for aplicada. Estes últimos mecanismos também causam contração, devido a uma redução do espaçamento interpartículas e decréscimo da quantidade de vazios (Reed, 1988).

O compacto obtido a partir de suspensões não adequadamente dispersa pode apresentar poros relativamente grandes, os quais reduzem a taxa de densificação no estágio final de sinterização (Hirata et al., 1992).

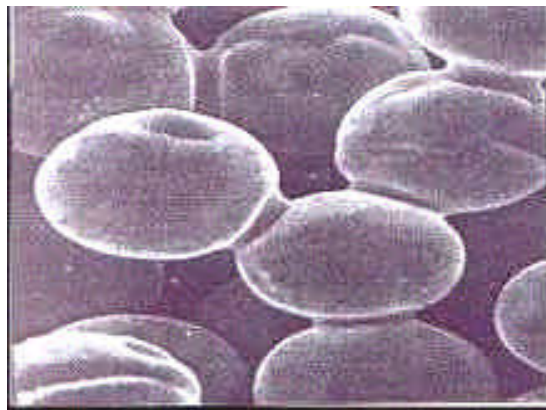


Figura 2.12 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a união entre os grãos na forma de “pescoços”, por onde ocorre difusão atômica (Ohring, 1996).

2.8 Crescimento de Grão

O fenômeno crescimento normal de grão ou o próprio crescimento de grão ocorre quando os grãos crescem uniformemente, ou seja, a grande maioria tem em todos os instantes “diâmetro” próximo a um diâmetro médio (Padilha & Siciliano, 1996).

A força motriz para crescimento de grão é a energia liberada quando um átomo atravessa o contorno de um grão de superfície convexa, para um grão de superfície côncava, onde é mais estável, conforme Figura 2.13, ou seja, é a difusão dos átomos em pequena escala de um lado do contorno de grão para outro (Callister, 2002).

Os contornos de grão se movem na direção de seu centro de curvatura através de um fluxo de átomos no sentido oposto. Como os grãos pequenos tendem a ter superfícies de convexidade mais pronunciada que os maiores, eles desaparecem, alimentando os grãos maiores e desta forma diminui a área total de contornos, produzindo uma conseqüente redução na energia total. A figura 2.14 mostra desta forma, o tamanho médio de grão aumenta com o tempo.

Durante a recristalização, os contornos de grão migram no sentido oposto ao centro de curvatura enquanto no crescimento de grão, a migração se dá no sentido do centro do contorno.

Vamos considerar que a área de contornos de grão por unidade de volume (S_v) é dada pela (Eq. 2.9):

$$S_v = 2P_L \quad (2.9)$$

onde P_L é o número de intersecções dos contornos com a linha teste e que o diâmetro médio dos grãos D pode ser determinado com o auxílio da relação (Eq. 2.10) ;

$$D = \frac{1}{P_L} \quad (2.10)$$

pode-se concluir que (Eq. 2.11);

$$S_v = \frac{2}{D} \quad (2.11)$$

Portanto, a energia devido aos contornos de grão de um material por unidade de volume pode ser obtida pelo produto $S_v \cdot \gamma$ (γ é a energia média de contornos de grão de um dado material de área), ou seja, o potencia termodinâmico para o crescimento de grão (F_{cg}) é dado pela Eq.(2.12):

$$F_{cg} = \frac{2 \cdot \gamma}{D} \quad (2.12)$$

Aplicando-se a relação acima para dois grãos vizinhos de tamanhos diferentes ($D_2 < D_1$), a diferença de energia entre seus contornos representa o potencial termodinâmico local para crescimento de grão (ou recristalização secundária) Eq. (2.13), ou seja:

$$F_{cg} = 2 \cdot \gamma \cdot \frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} = 2 \cdot \gamma \cdot \frac{\Delta D}{D_1 \cdot D_2} \quad (2.13)$$

De acordo com a (Eq. 2.13) conclui-se que localmente, o potencial termodinâmico cresce com a diferença de tamanhos entre grãos vizinhos (Padilha & Siciliano, 1996).

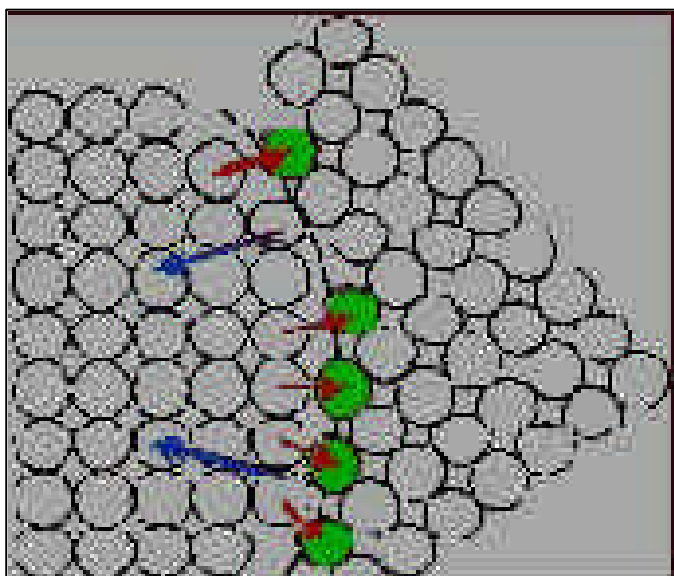


Figura 2.13 - Movimento do contorno de grão. Os átomos se movem para o grão de superfície côncava, onde são mais estáveis. Como resultado, o contorno se move em direção ao centro de curvatura.

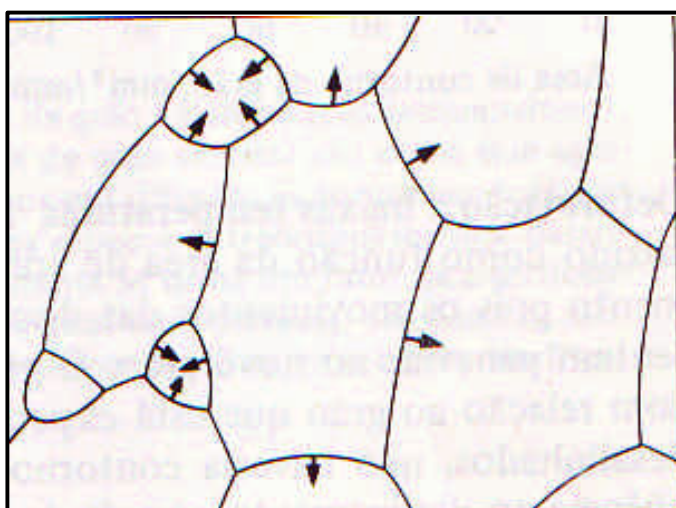
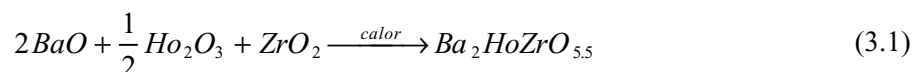


Figura 2.14 - Crescimento de grão. Os contornos se movem na direção do centro de curvatura (setas). Como resultado, os grãos pequenos eventualmente desaparecem (Van Vlack, 1984).

3. METODOLOGIA

3.1 Preparação de Amostras

A perovskita cúbica complexa ordenada $Ba_2HoZrO_{5,5}$ foi obtida utilizando-se o método de reação em estado-sólido como mostra a reação química discriminada na (Eq. 3.1).



3.1.1 Composição Química

Quantidades calculadas estequiometricamente de óxido de bário (BaO), óxido de hólmio (Ho_2O_3) e óxido de zircônia (ZrO_2) foram pesadas em uma balança analítica com uma precisão de quatro casas decimais a fim de obter a estequiometria desejada. Depois de pesados, os reagentes foram misturados e moídos com a ajuda de um almofariz de ágata e de um pistilo, durante vários minutos, para assegurar a homogeneidade do pó resultante. Para aumentar ainda mais o contato entre os reagentes, e facilitar a difusão de íons entre os grãos, adicionou-se um pouco de acetona P.A. no pó ainda presente no almofariz. Então despejamos a mistura no molde e conformamos amostras de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura em uma prensa de marca SCHWING SIWA sob uma pressão de 38 MPa durante cinco minutos a fim de obter pastilhas no formato desejado. Após a compactação, as pastilhas foram acondicionadas em cadinhos de alumina (Al_2O_3) e submetidas a tratamentos térmicos.

O tratamento térmico utilizado nas amostras foi dividido em duas etapas: a calcinação e a sinterização.

3.1.2 Prensagem

Para realização da prensagem uniaxial foi feito um esboço de um molde metálico com as dimensões discriminadas na figura 3.1. O molde metálico foi confeccionado a partir do aço-C ABNT 1020 como pode ser visto na figura 3.2. Ao aplicarmos uma pressão de 38 MPa o molde não o suportou e percebemos que ocorreu uma visível deformação neste molde. Então, foi confeccionado um outro molde metálico a partir do aço-C ABNT 1045 a fim de substituí-lo. Este novo molde foi temperado em óleo a partir de 700°C. Tornando, assim, apto à realização da prensagem.

Na prensagem uniaxial como mostrada na Figura 2.9 o pó é compactado em um molde metálico através de uma pressão que é aplicada ao longo de uma única direção. A peça conformada assume a configuração do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada.

A operação compreende três estágios (Albero, 2000):

- 1) preenchimento da cavidade do molde;
- 2) compactação da cerâmica;
- 3) extração da peça.

Uma tensão transmitida à massa cerâmica provoca deformação do granulado por deslizamento e rearranjo das partículas. Essas deformações reduzem a porosidade e aumentam o número de contatos intergranulares. O ar comprimido nos poros migra para a superfície do compactado, sendo eliminado. A compactação ocorre pela fratura e deformação dos grânulos, o que reduz o volume dos interstícios e elimina os poros no meio do deformado, promovendo uma maior condensação das partículas cerâmicas (Reed, 1988).

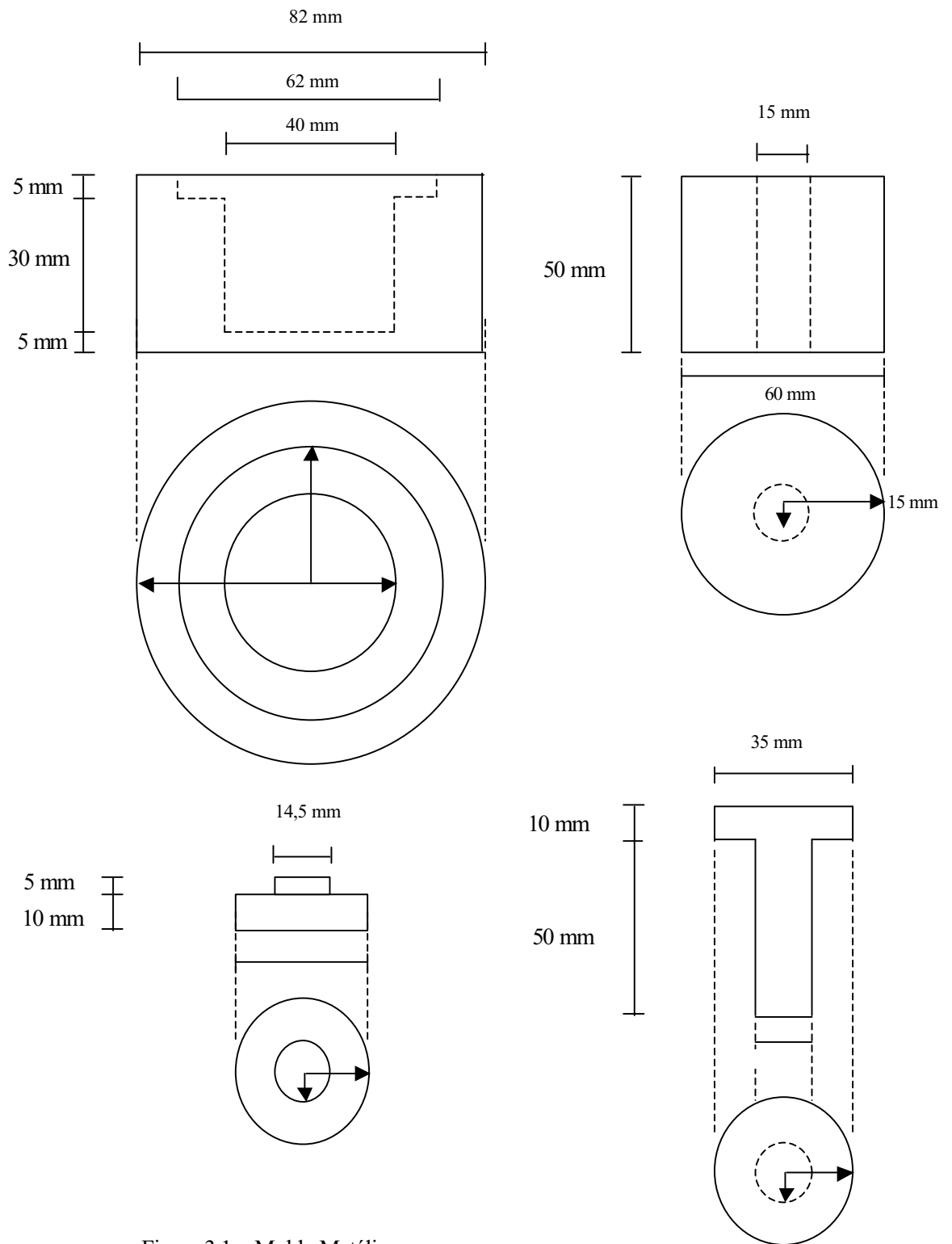


Figura 3.1 - Molde Metálico.



Figura 3.2- Moldes metálicos utilizados para obter pastilhas cerâmicas.

3.1.3 Calcinação

Uma vez conformadas as pastilhas colocamos em cadinhos de alumina para ser submetidas a um tratamento térmico na temperatura de 1000°C por 48h sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min e de resfriamento de 1°C/min. Retiramos as pastilhas do forno depois que atingiu a temperatura ambiente e obtivemos então o composto $Ba_2HoZrO_{5,5}$. Este processo foi realizado em ar atmosférico. A Figura 3.3 mostra o ciclo térmico para calcinação das pastilhas cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ realizado em um forno tipo mufla QUIMIS.

3.1.4 Sinterização pelo Processo Direto

Depois da obtenção do composto, as pastilhas foram trituradas com a ajuda de um pistilo e almofariz e divididas em três porções iguais. Sendo que, na primeira porção não adicionamos o CuO permanecendo-a pura, na outra pastilha adicionamos 1% de CuO do valor total do composto e na última porção 2% de CuO sob o valor total do composto em peso. O aditivo CuO foi adicionado a matriz $Ba_2HoZrO_{5,5}$ para sinterização fase líquida. Então compactamos as pastilhas no mesmo formato do composto descrito no item 3.1.1, 10 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura, sob uma pressão de 64 Mpa durante cinco minutos. Este tempo de espera adicionado as pastilhas tem como intuito aumentar a área de contato entre os grãos. Uma vez compactadas as pastilhas foram acondicionadas em cadinhos de alumina a uma temperatura de 1250°C por 48h num forno programável tipo mufla EDG a uma taxa de aquecimento de 5°C/min e de resfriamento de 1°C/min, em atmosfera ambiente. Este procedimento foi realizado para uma série de amostras nas temperaturas de 1400°C e 1600°C por 48h. A Figura 3.4, mostra o ciclo térmico de sinterização pelo processo direto nas temperaturas de 1250, 1400 e 1600°C das pastilhas $Ba_2HoZrO_{5,5}$.

3.1.5 Sinterização pelo Processo Indireto

Com o composto obtido, as pastilhas foram moídas e divididas em três porções iguais. Sendo que a primeira porção não se adicionou o CuO, permanecendo pura, e nas outras porções adicionou-se 1 e 2% de CuO sob o valor total do composto em peso. Uma vez

compactadas as pastilhas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ pura e $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com adição de 1% e 2% de CuO sob uma pressão de 64 Mpa durante cinco minutos, obteve-se pastilhas com o mesmo formato descrito no processo direto. Prosseguimos sinterizando todas as pastilhas em cadinhos de alumina a uma temperatura de 1250°C por 48h num forno programável tipo mufla EDG a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e de resfriamento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera ambiente. Retiramos as pastilhas do forno após atingir a temperatura ambiente e submetemos-as novamente ao processo de moagem, compactação obedecendo ao procedimento anterior e então voltamos a inserir as pastilhas no forno a uma temperatura de sinterização de 1400°C por 48h sob as mesmas condições citadas anteriormente. Este processo foi repetido para uma temperatura de sinterização de 1600°C por 48h. A Figura 3.5, mostra o ciclo térmico para sinterização pelo processo indireto.

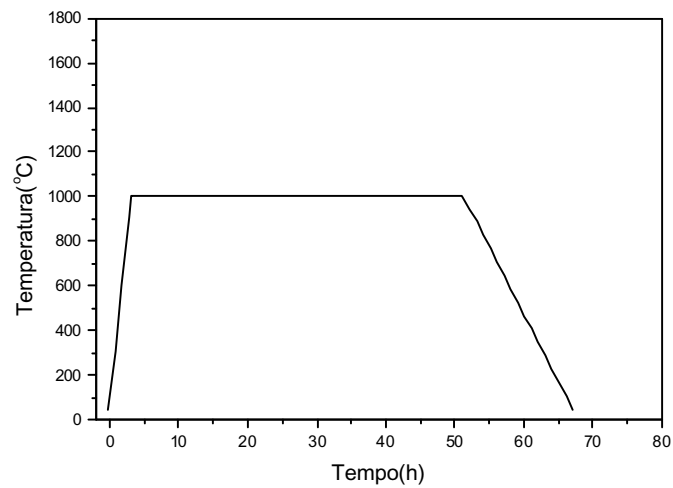
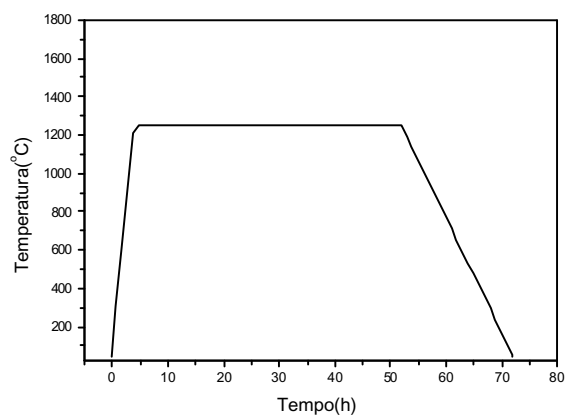
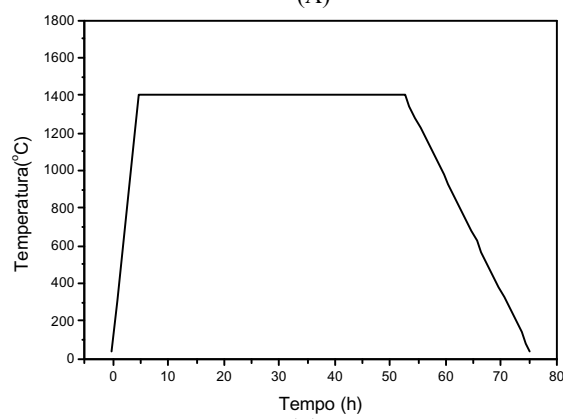


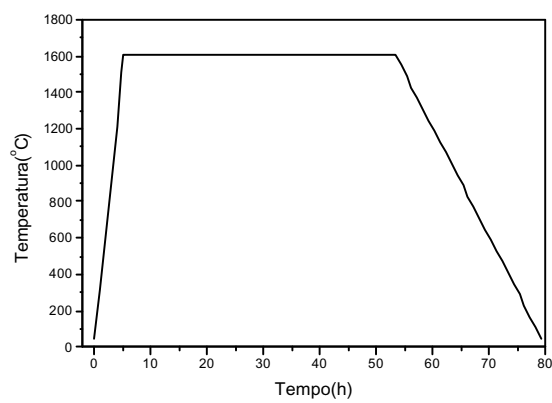
Figura 3.3 - Ciclo térmico para calcinação das pastilhas cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$.



(A)



(B)



(C)

Figura 3.4 - Ciclo térmico de sinterização pelo processo direto nas temperaturas de (A) 1250°C, (B) 1400°C, (C) 1600°C durante 48 horas.

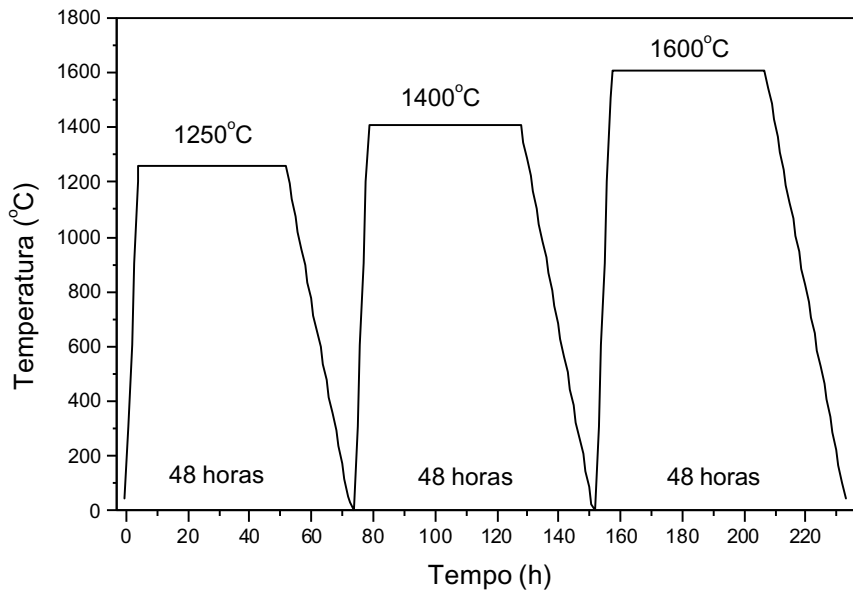


Figura 3.5 - Ciclo térmico para sinterização pelo processo indireto.

3.2 Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes

As densidades das amostras aos quais foram sinterizadas a 1250, 1400 e 1600°C através dos processos de fabricação direto e indireto durante 48 horas foram obtidas utilizando o método do picnômetro (Gomes, 1986), (Dana, 1978). Este método é determinado pela 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. A densidade exprime-se em g/cm^3 . O material necessário para a realização desta análise é um picnômetro e uma balança com precisão de quatro casas decimais. O picnômetro é um pequeno frasco adaptado com uma rolha de vidro, através da qual foi perfurada uma abertura capilar.

Ao fazer-se uma determinação da densidade relativa, pesa-se primeiramente o frasco vazio com sua rolha (a). Introduce-se então no frasco a amostra e faz-se uma segunda pesagem (b). Com a amostra introduzida no picnômetro, enche-se com água destilada e pesa-se (c), tomando-se cuidado para que a água suba até a parte superior da abertura capilar, mas que nenhum excesso de água esteja presente. Faz-se a última pesagem (d) depois de esvaziar o frasco e tornar a enchê-lo somente com água destilada. Pode assim ser determinada a densidade relativa (Gomes, 1986), (Dana, 1978).

Com todos esses dados, obtidos determina-se a densidade ou massa específica das partículas sólidas (D) através da (Eq. 3.2).

$$D = \frac{(b - a)}{b - a - c + d} \quad (3.2)$$

3.3 Caracterização Estrutural do Composto

3.3.1 Difração de Raios-X

Realizaram-se análises de difração de raios-X em amostras calcinadas a 1000°C por um período de 48 horas para caracterização estrutural do composto. Utilizou-se um difratômetro de raios-X SIEMENS, modelo D5000 e radiação de Cu-K α ($L=1,5406\text{\AA}$). Os espectros foram obtidos usando-se uma variação de ângulo de espalhamento Θ , entre 20 a 100° com intervalos de 0,02° e tempos de exposição de 1 segundo.

Confrontando-se os dados contidos no JPDS (versão 2000) com o composto Ba₂HoZrO_{5,5} analisado determinou-se o parâmetro de rede. Para as amostras Ba₂HoZrO_{5,5} com 0, 1 e 2% de CuO sinterizadas a 1250°C por 48 horas utilizou-se o mesmo procedimento experimental que será discriminado logo após.

Após a descoberta dos raios-X quase que acidental por Wilhelm Köentgen em 1895 despertou imediatamente o interesse de outros cientistas por esta radiação.

Os raios-X são utilizados na área médica, em radiografias de ossos e outros órgãos, devido ao seu alto poder penetrante. São utilizados também em tratamentos de câncer, por radioterapia. São usados na detecção de falhas estruturais em materiais como aço, concreto, entre outros. No meio científico, os raios-X são utilizados em diversas áreas com várias finalidades, entre elas na cristalografia, onde se estuda a estrutura interna dos materiais através da difração dos raios-X.

Os raios-X é uma radiação eletromagnética de comprimento de onda entre $\sim 10^{-1}$ m e $\sim 10^{-7}$ m. É uma radiação muito penetrante, pouco ionizante e pode atravessar, sem absorção apreciável, meios materiais com espessura bastante grande.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, assim como analisar esta fase quantitativamente, obter precisamente os parâmetros de rede da cela unitária e, conseqüentemente, determinar a estrutura cristalina, medir o tamanho das partículas, determinar a existência de defeitos ou desordem na estrutura, bem como encontrar ordem de pequeno alcance em sólidos não cristalinos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (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.

As perovskitas cúbicas complexas são policristalina, isto é, materiais com mais de um grão; logo, com contornos de grão.

A obtenção de raios-X para difração envolve a aplicação de tensões da ordem de 35 kV entre um catodo (filamento de tungstênio) e um anodo (alvo metálico), dentro de um sistema com alto vácuo. A figura 3.6 mostra um diagrama esquemático de um tubo de raios-X.

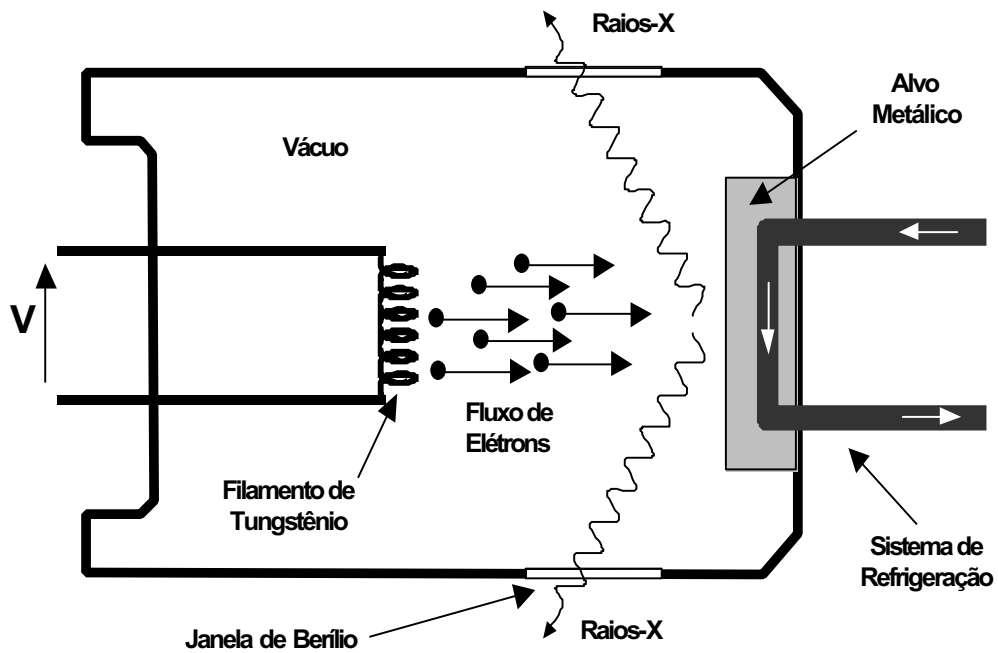


Figura 3.6- Diagrama esquemático de um tubo para geração de raios-X.

Ao ser aquecido, o filamento de tungstênio (catodo) emite elétrons. Devido a elevada diferença de potencial (35 kV), os elétrons liberados são acelerados, ganham energia cinética e movimentam-se em direção ao alvo metálico (anodo) geralmente o cobre. Ao colidirem com o anodo, tais elétrons provocam a emissão de raio-X. Em torno de 98% da energia cinética dos elétrons é transformada em calor, o que torna necessário o emprego de um sistema de refrigeração do anodo.

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg, (Eq. 3.3), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.3)$$

onde n é um número inteiro; λ , comprimento de onda dos raios-X incidentes; d , a distância interplanar e θ , o ângulo de difração. A figura 3.7 mostra os raios-X incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento d .

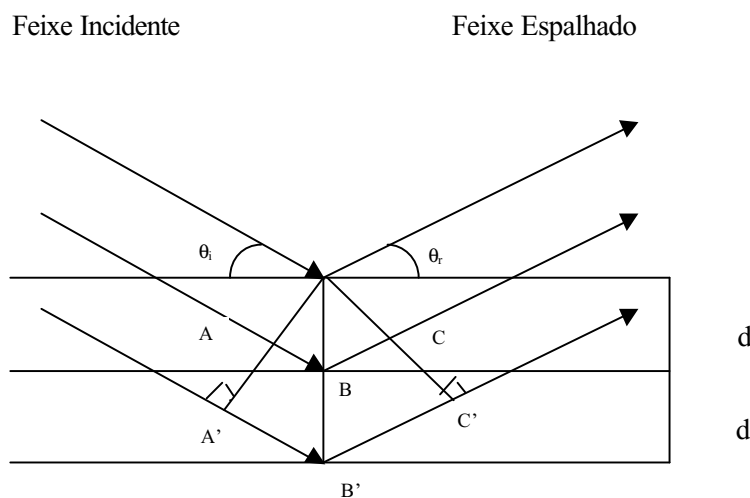


Figura 3.7 - Raios-X incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento d .

Em ângulos de incidência diferentes do ângulo de Bragg os feixes refletidos estão fora de fase e interferem destrutivamente. Como estamos lidando com amostras policristalinas temos um grande número de cristais pequenos (grãos). Estes pequenos cristais são aleatoriamente distribuídos de forma que as reflexões de Bragg de todos os planos das estruturas cobrem uma grande variedade angular. Assim, para que todas as reflexões sejam gravadas varia-se o ângulo entre o canhão de raios-X e o detector (2θ), por toda a extensão da amostra. O detector converte a intensidade dos raios-X difratados em pulsos elétricos. O número de pulsos elétricos por unidade de tempo é diretamente proporcional à intensidade de radiação, e é avaliado por um contador eletrônico. O resultado obtido vem na forma de um difratograma de raios-X, isto é, um gráfico de intensidade versus 2θ onde cada pico de intensidade no espectro corresponde a uma família de plano da estrutura que obedeceu a lei de Bragg e permitiu a interferência construtiva dos raios-X espalhados. Assim, cada fase cristalina possui seu próprio modelo de difração, e este consegue ser usado como uma assinatura para propósitos de identificação.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios-X, para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina).

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Philips XL30 TMP foram preparadas as amostras ($\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com adição de 0, 1 e 2% CuO sinterizadas à 1250, 1400 e 1600°C por 48 horas através dos processos direto e indireto) para a observação da superfície de fratura e da superfície polida. As pastilhas sofreram um pequeno corte no sentido diametral, e com auxílio de um instrumento pontiagudo foram fraturadas. As amostras para análise da superfície de fratura foram limpas em ultra-som e seguiram o procedimento normal de recobrimento com ouro.

As amostras preparadas para a caracterização da superfície polida foram desbastadas utilizando-se lixas com grana 240, 320, 400 e 600. Em seguida foram polidas em uma politriz, em um feltro com pasta de diamante, com granulometrias de 6, 3 e 1 μm . Para a observação

da microestrutura, as amostras sofreram ataque térmico a 100°C abaixo da temperatura de sinterização por 6 minutos. As amostras foram então coladas em suportes de alumínio e recobertas com fina camada de ouro para aterramento elétrico.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é o método mais utilizado para estudar as características microestruturais, bem como a morfologia da superfície das amostras através da resolução delas em poucas vezes ou até 150.000 vezes o tamanho original (Ohring, 1992).

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos utilizados para analisar características microestruturais em objetos sólidos.

A microscopia eletrônica de varredura apresenta uma excelente profundidade de campo, permite a análise de superfícies irregulares, como superfícies de fratura, pois possui um limite de resolução de aproximadamente 100Å. Pode-se estudar qualquer tipo de superfície, desde que seja boa condutora elétrica e estável em vácuo.

Princípios de Funcionamento do MEV

Para a realização da microscopia eletrônica de varredura, podemos utilizar, em princípio, qualquer interação entre um estímulo e a matéria, que resulte em uma resposta que podemos captar por um sensor. Exemplifiquemos pela descrição da microscopia eletrônica de varredura (figura 3.8).

Um feixe de elétrons com cerca de 20 KeV, gerado em um canhão similar ao do microscópio eletrônico de varredura, é condensado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra, e mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais são emitidos, dos quais destacamos inicialmente elétrons secundários com cerca de 50 eV. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela do tubo.

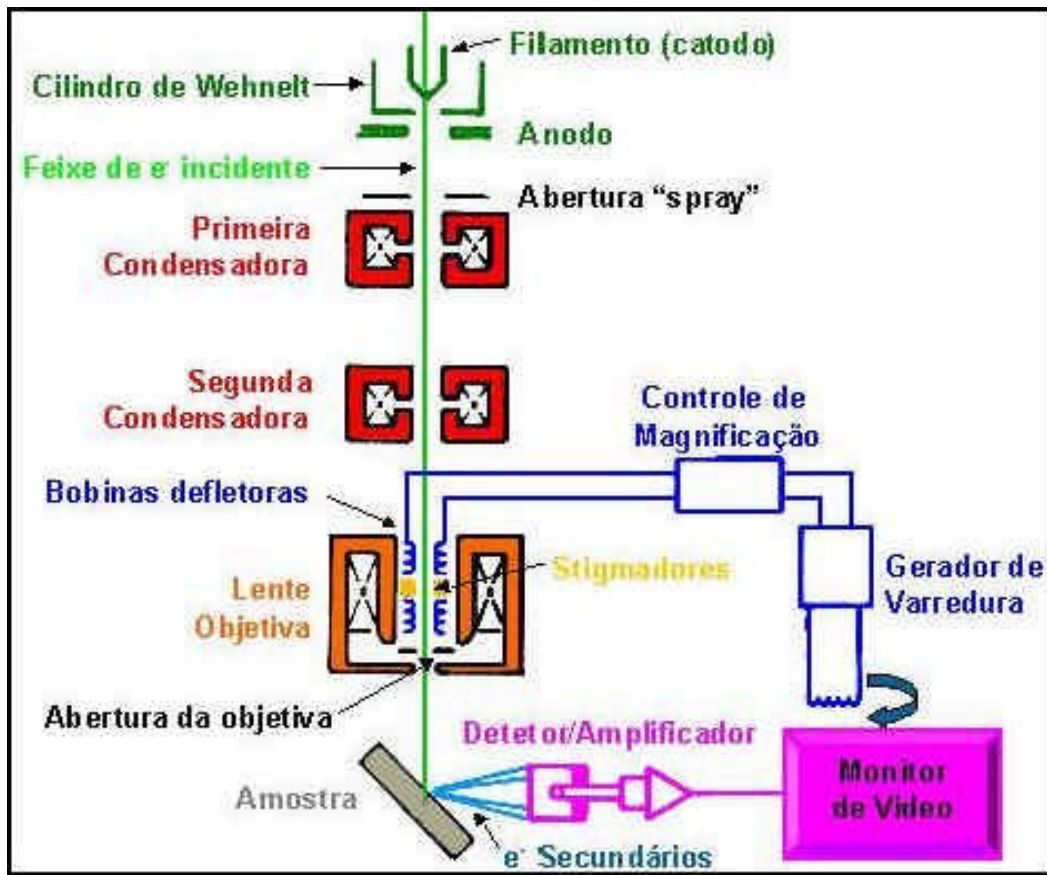


Figura 3.8 - Princípio de Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Quando se vai fazer uma análise de uma dada amostra através da microscopia eletrônica de varredura pode-se optar por dois métodos, quais sejam: a) microscopia por elétrons secundários; b) microscopia por elétrons retro-espalhados.

- a) Elétrons secundários (refletidos) possuem baixa energia, 50 eV, emergem de uma profundidade de 100 a 200Å. Os elétrons secundários que são efetivamente detectados são gerados a uma profundidade bastante pequena, da ordem de 5 nm para metais e 50 nm para isolantes. Quaisquer elétrons secundários gerados a uma profundidade maior perdem energia dentro da amostra e não são emitidos. Os elétrons secundários possuem as seguintes características: não dependem do número atômico (Z), dependem fortemente da inclinação da amostra e aumentam rapidamente para ângulos superiores a 60 Å.
- b) Elétrons retro-espalhados, uma parcela dos elétrons é espalhada elasticamente o suficiente para voltar a emergir da superfície da amostra, e ser coletada por um detector de elétrons que gera um sinal elétrico com intensidade proporcional à quantidade de elétrons detectados. Estes elétrons fornecem maior nitidez de análise do que os elétrons secundários.

3.3.3 Análise da Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

Foi realizado neste trabalho a análise de elementos através da técnica de dispersão de energia em raios-X da cerâmica $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com adição de 0, 1 e 2% de CuO para verificar se o Cu está presente na matriz $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$.

A análise da dispersão de energia em raios-X é um método analítico sofisticado, uma espécie de espectropia, onde se utilizam as informações obtidas com os níveis atômicos de energia mais internos. Quando uma determinada amostra é bombardeada por um feixe de elétrons cuja energia varia entre 1 e 50 keV, dependendo dos elementos que constituem a amostra e da energia do feixe, são excitadas as linhas K, L ou M. O número de fótons e a correspondente energia dos raios-X são detectados em dois modos:

- i) espectrometria de raios-X por dispersão em energia (EDS).
- ii) espectrometria de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDS).

A Lei de Moseley é utilizada para identificar os elementos geradores da radiação através da correlação entre energia e número atômico dos mesmos. Como consequência do processo de irradiação com feixe de elétrons ocorrem, além da emissão de Raios-X característicos, muitos outros fenômenos físicos, tais como a emissão de luz (catodoluminescência), emissão de elétrons secundários e emissão de elétrons retro-espalhados. A varredura do feixe de elétrons incidentes sobre a superfície da amostra e a detecção de elétrons secundários (SE) e elétrons retro-espalhados (BSE) podem ser usadas para controlar o sinal em um tubo de raios catódicos resultando na formação de imagens em um microscópio eletrônico de varredura. Este tipo de sinal fornece diferentes tipos de informação, uma vez que cada um destes sinais eletrônicos se deve a diferentes fenômenos físicos e ocorrem em profundidades diferentes da amostra. Estes raios-X são espectros de emissão característicos dos elementos presentes nas amostras, isto é, cada átomo tem sua própria assinatura espectral que pode ser facilmente identificada no espectro de dispersão. Variando-se as energias dos raios-X incidentes no material, várias linhas espectrais surgem. Estas linhas espectrais correspondem às transições de todos os átomos que constituem o composto. Por espalhar a energia (EDS) dos raios emitidos é possível identificar os elementos presentes.

A análise de dispersão de energia em raios-X (EDS) detecta elementos que possuem quantidades superiores a 5%. Os elementos como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio não são detectados, pois suas percentagens são inferiores a 5%.

3.3.4 Microdureza Vickers

Para a determinação da microdureza Vickers (MHv) das cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com adição de 0, 1 e 2% de CuO foi utilizado um equipamento Reichert Áustria nº 319914. O penetrador utilizado possuiu ponta piramidal constituída de diamante, a carga aplicada de 80g durante 30 segundos. Foram realizadas dez medições por amostra devidamente polidas.

Determinou-se a MHv através da (Eq. 3.4).

No entanto, as amostras possuíam 10 mm de diâmetro, ver figura 3.9, e o equipamento estava preparado para análises de espécimes com diâmetro superiores a 15 mm. Com isto, fez-se necessário a fabricação de um dispositivo para fixar as amostras em estudo para realização da MHv, mostrado na figura 3.10.



Figura 3.9 - Pastilhas cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ compactadas e sinterizadas. (a) $Ba_2HoZrO_{5,5}$ 1% e 2%CuO (da esquerda para direita) a uma temperatura de $1250^{\circ}C$ durante 48h, (b) $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com 0-2% CuO (da esquerda para direita) compactadas e sinterizadas a uma temperatura de $1600^{\circ}C$ durante 48h através do processo direto.



Figura 3.10 - Dispositivo empregado para fixação das amostras em estudo para realização da MHv.

A propriedade mecânica denominada dureza é largamente utilizada na especificação de materiais nos estudos e pesquisas mecânicas e metalúrgicas e na comparação de diversos materiais (Alonso, et al., 1997), (Sakaguchi & Mizuno, 1998).

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma determinada carga. Esse ângulo foi escolhido porque se aproxima da relação mais desejável do diâmetro da impressão com diâmetro da esfera no teste de dureza Brinell.

Os ensaios de dureza têm caráter estático, são fáceis de efetuar e se realizam com rapidez, sem deteriorar a peça que se ensaia (ensaio não-destrutivo)(Malishev et al., 1970).

A máquina que faz o ensaio Vickers não oferece o valor da área da superfície piramidal, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, as medidas das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide ao qual está ilustrado na figura 3.11.

Os valores de dureza vickers foram calculados de acordo com a Eq. (2.15)(Iost & Bigot 1996),(Anstis et al., 1981).

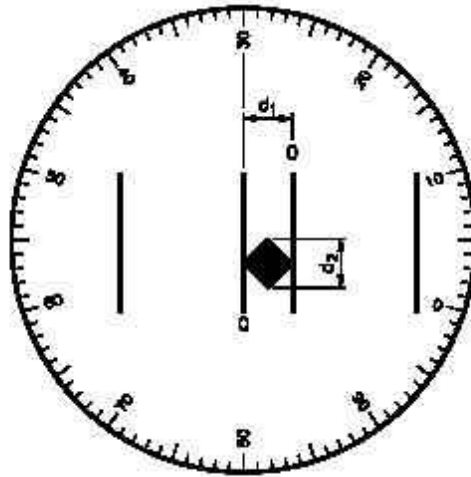


Figura 3.11 - Medidas das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide.

$$H_v = \text{Carga} / \text{Área da superfície piramidal} = \frac{2P \cdot \text{Sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \quad (3.4)$$

Ou seja,

$$H_v = \frac{1,8544P}{d^2}$$

Onde P é a carga aplicada, dada em Kgf ou N. d corresponde à diagonal média, ou seja:

$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ e deve ser expresso em milímetro (mm). A dimensão da dureza Vickers (H_v) é, portanto, N/mm^2 ou Kgf/mm^2 . As principais vantagens deste método são (Dieter, 1981): 1) escala contínua de dureza (de $H_v=5$ até $H_v=1000$ Kgf/mm^2) para cada carga usada; 2) grande precisão de medida; 3) deformação nula do penetrador; 4) aplicação para toda a gama de durezas encontradas nos diversos materiais.

Apesar dessas vantagens, o teste de dureza Vickers não é amplamente aceito como um teste de rotina porque é lento e requer uma cuidadosa preparação do corpo de prova, e, além disso, acarreta grandes possibilidades para erros pessoais na determinação do comprimento da diagonal (Dieter, 1981): As cargas recomendadas por questão de padronização no ensaio Vickers são: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 e 120 Kgf/mm^2 .

A MHv envolve o mesmo procedimento prático do ensaio Vickers, só que utiliza cargas menores que 1 Kgf.

O emprego de pequenas cargas permite determinar a dureza de microregiões, como, por exemplo, uma segunda fase finamente dispersa e precipitados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização por Difração de Raios-X

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, estão apresentados os espectros de difração de raios-X das perovskitas cúbicas complexas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 0, 1 e 2% de CuO nas temperatura de calcinação de $1000^\circ C$ e sinterização $1250^\circ C$ ambas foram submetidas a um tratamento térmico de 48 horas. Confrontando-se os difratogramas das amostras calcinadas a $1000^\circ C$ e sinterizadas a $1250^\circ C$, observamos para o mesmo ângulo de “difração” picos com intensidades que correspondem ao grau da estrutura cúbica complexa ordenada, onde prevaleceram os espectros sinterizados a $1250^\circ C$ sobre os espectros das amostras calcinadas a $1000^\circ C$. Isto, provavelmente se deve ao fato dos efeitos difusionais como o coalescimento de cristais adjacentes com pequeno ângulo de desorientação. Estes espectros de difração de raios-X da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ (figura 4.1b, 4.2b, 4.3b) são similares aos espectros de difração de raios-X dos óxidos YBa_2NbO_6 , $ErBa_2SbO_6$, $DyBa_2NbO_6$ (Yadava, 2001) devido sua similaridade nas distâncias interplanares (d) e intensidades proporcionais.

A presença significativa das linhas de reflexão da superestrutura de $Ba_2HoZrO_{5,5}$ (311), (333) revela que é uma perovskita ordenada. A presença desta superestrutura é devido ao ordenamento regular dos cátions B e B' no sítio octaédrico da cela unitária primitiva ABO_3 . Este ordenamento tem uma maior probabilidade de acontecer quando existem pequenas diferenças nos raios iônicos e nas cargas elétricas dos cátions B e B' (Brandle, C. D. & Fratello, 1990). Este ordenamento se observa melhor, por exemplo, por difração de raios-X, quando as diferenças na seção de choque de espalhamento são as maiores possíveis (Fu & Ijdo, 1997). A presença destes picos de difração comprova a formação de uma estrutura perovskita cúbica complexa, onde seu parâmetro de rede é o dobro do valor de uma perovskita com cela unitária primitiva ABO_3 mostrada na figura 4.1. Os parâmetros de rede da cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ foram determinados através de comparações com outros compostos similares presentes no JPDS. A tabela 4.1 retrata as posições das linhas de difração do composto $Ba_2HoZrO_{5,5}$, os planos de Bragg correspondentes e suas intensidades relativas.

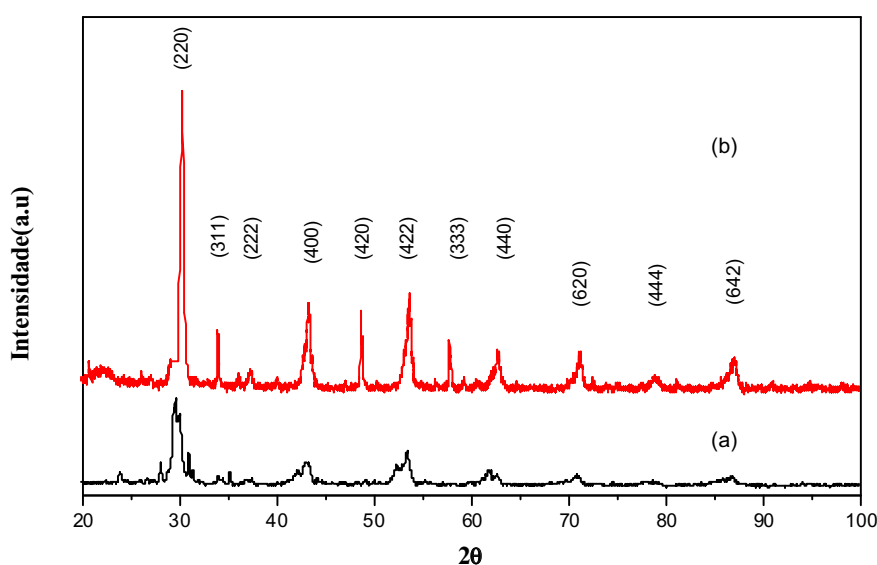


Figura 4.1 - Espectros de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ calcinadas a (a) $1000^\circ C$ por 48 horas e sinterizadas (b) $1250^\circ C$ por 48h.

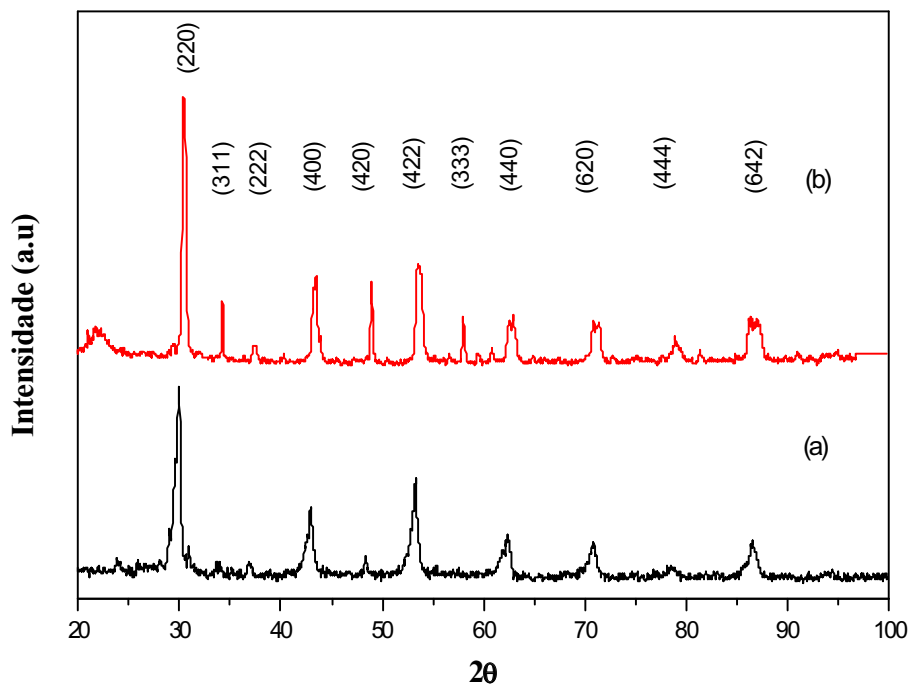


Figura 4.2 - Espectros de difração de raios-X da fase simples da $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5.5}$ com adição de 1% de óxido de cobre calcinadas a (a) 1000°C por 48h e (b) sinterizadas a 1250°C por 48h.

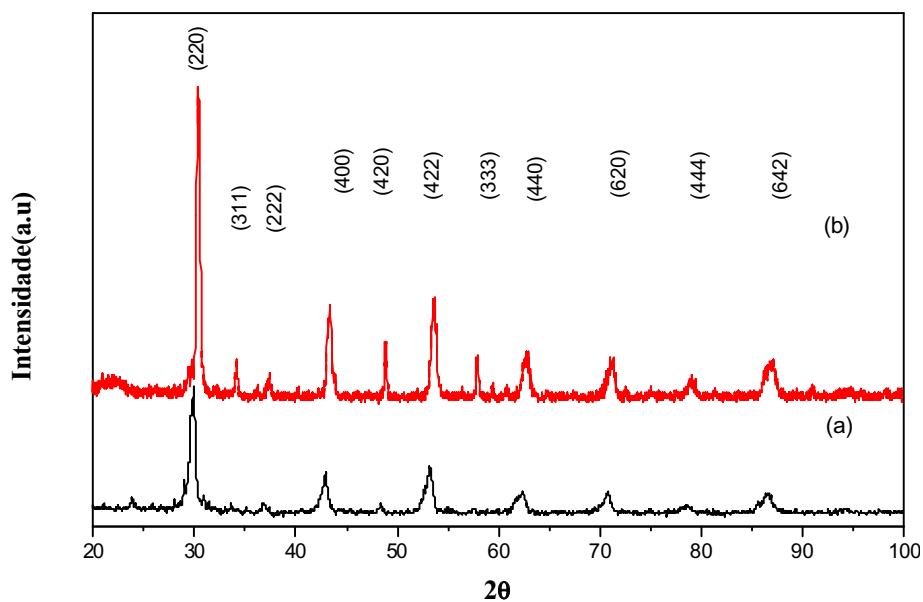


Figura 4.3 - Espectros de difração de raios-X da fase simples da $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5.5}$ com adição de 2% de óxido de cobre calcinadas a (a) 1000°C por 48h e (b) sinterizadas a 1250°C por 48h.

Depois de comparar os espectros de difração de raios-X das cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ calcinadas e sinterizadas a 1000 e 1250°C (figuras 4.1, 4.2 e 4.3), observou-se que o espectro de difração de raios-X da amostra $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ pura sinterizada a 1250°C por 48 horas contido na figura 4.4 apresentou fortes características dos picos primários da perovskita cúbica e poucas reflexões nas linhas de baixa super-rede.

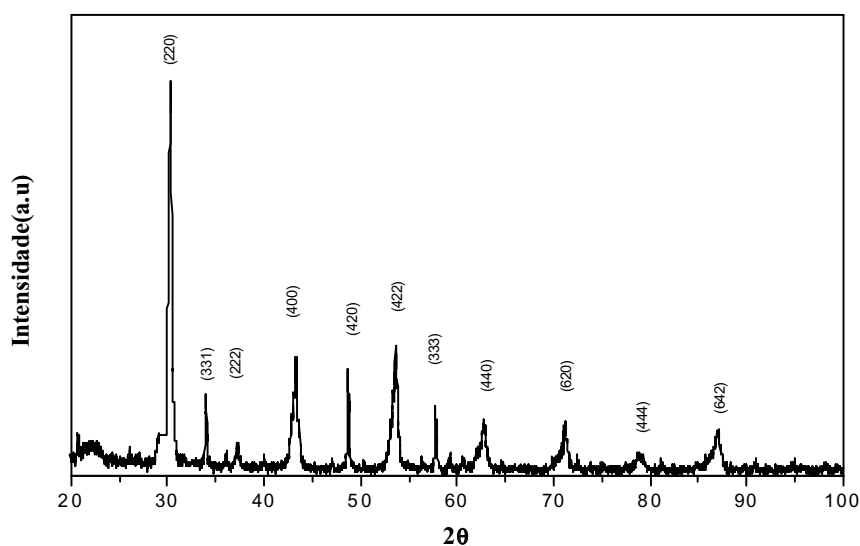


Figura 4.4 - Espectro de difração de raios-X da fase simples da $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ sinterizados a 1250°C por 48h.

Tabela 4.1- Parâmetros estruturais mediante difração de raios- X para o sistema $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$.

2θ	$d(\text{Å})$	I/I_0	$h k l$
30,3600	2,6335	100.00	2 2 0
34,0200	2,9423	20.28	3 1 1
37,4600	2,3989	9.38	2 2 2
43,3400	2,0858	31.77	4 0 0
48,7600	1,8665	25.43	4 2 0
53,7200	1,7050	32.62	4 2 2
57,8800	1,5922	5.84	3 3 3
62,8600	1,4774	14.37	4 4 0
71,1400	1,3242	14.47	6 2 0
78,9600	1,2115	6.98	4 4 4
87,1000	1,1182	12.98	6 4 2

As fases cristalográficas das amostras da cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 1 e 2 % de CuO sinterizados a $1250^\circ C$ por 48 horas foram analisadas através da difração de raios-X. Com isso, observou-se que elas apresentaram uma estrutura típica de uma perovskita cúbica complexa ordenada, bem definida, como se pode ver na figura 4.5 e 4.6. Estas amostras apresentaram um espectro típico da fase $Ba_2HoZrO_{5,5}$ e observou-se que não há nenhum pico que possa ser atribuído a outra fase, devido à adição de CuO às cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$. Estes resultados mostraram que as estruturas da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ não se alteraram, ou seja, mantiveram a estrutura típica $A_2BB'O_6$ quando se adicionou o óxido de cobre (CuO).

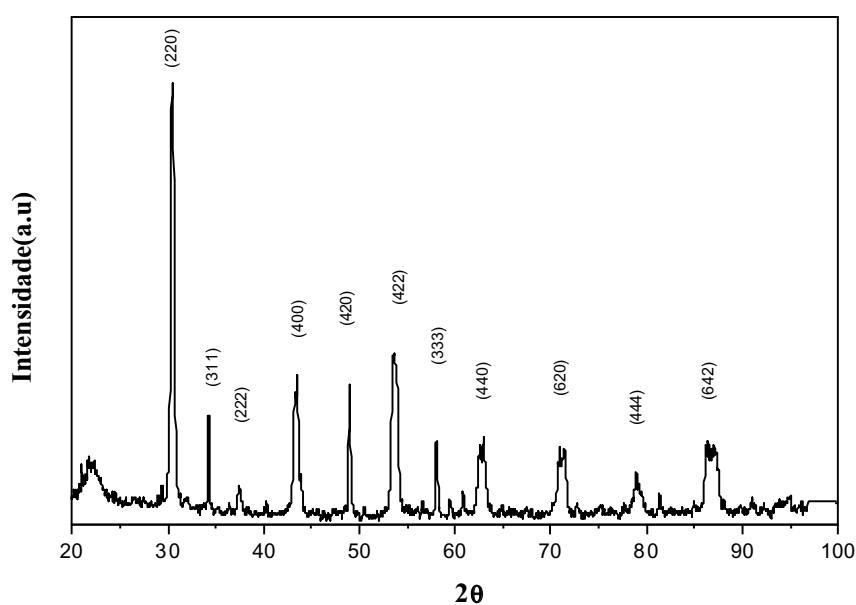


Figura 4.5 - Espectro de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 1% de óxido de cobre sinterizados a $1250^\circ C$ por 48h.

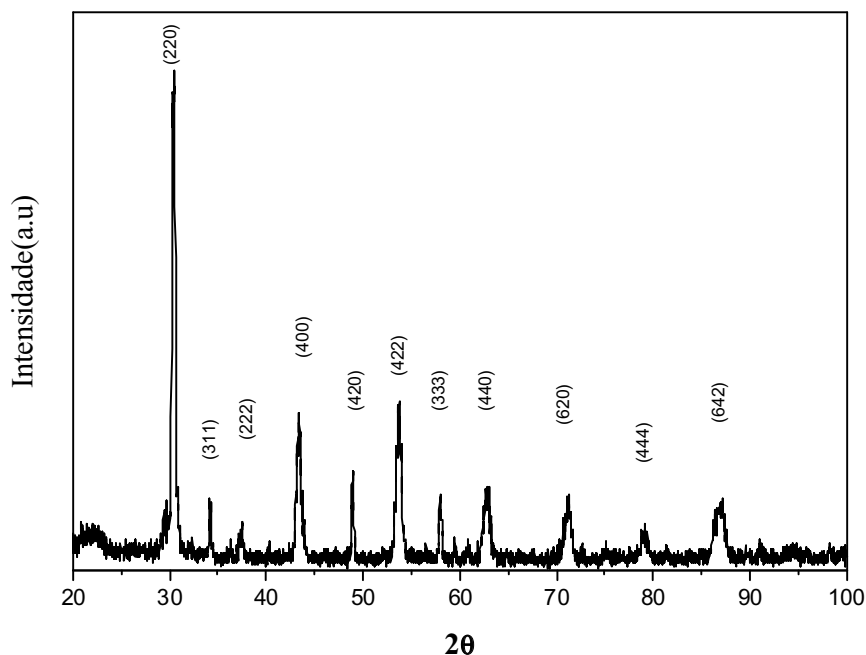


Figura 4.6 - Espectro de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 2% de óxido de cobre sinterizados a $1250^\circ C$ por 48h.

Baseado em aproximações de raio iônico e usando a aproximação de esferas rígidas [Shannon & Prewitt 1969], o valor médio do parâmetro de rede pode ser calculado teoricamente, utilizando as seguintes relações:

$$a_A = 2 \left(\frac{R_A + R_o}{\sqrt{2}} \right) \quad (4.1)$$

$$a_B = R_B + R_{B'} + 2R_o \quad (4.2)$$

$$a_{cal} = \frac{(a_A + a_B)}{2} \quad (4.3)$$

Onde R_A , R_B , $R_{B'}$ e R_o são os raios iônicos dos respectivos cátions A, B, B' e o ânion oxigênio. Os parâmetros de rede a_A e a_B (Eq. 4.1) e (4.2), são calculados baseando-se nos cátions A e B (bário(Ba) e hólmio (Ho), zircônio (Zr)).

De acordo com os raios iônicos do bário (Ba^{2+}), hólmio (Ho^{3+}), zircônio (Zr^{4+}) e oxigênio (O^{2-}) (1,43 Å, 1,05 Å, 0,87 Å e 1,32 Å) e as relações acima citadas, obteve-se o valor médio de 8,4491 Å para o parâmetro de rede calculado a_{cal} de $Ba_2HoZrO_{5,5}$, e um pequeno erro percentual de 0,6591, mediante o parâmetro de rede experimental ter sido de $a_{xp} = 8,3934$ Å. Na tabela 4.1 estão contidas as distâncias interplanares, os planos de Bragg e a intensidade da cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ pura utilizados para o cálculo do parâmetro de rede experimental.

Diferenças similares a esta, tem sido observadas em valores de parâmetros de rede calculados 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 (Yadava et al., 2001).

O composto $Ba_2HoZrO_{5,5}$ 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 $Ba_2HoZrO_{5,5}$ de acordo com a reação química da (Eq. 3.1).

4.2 Densidade

De forma geral, os materiais cerâmicos atingem elevada densificação ($\geq 95,0\%$ da densidade teórica) em temperaturas de sinterização entre $0,5 T_F$ e $0,8 T_F$ (T_F = temperatura de fusão) (Ohring, 1992). Isto também se verifica nas perovskitas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ onde sua densidade teórica é $6,90 \text{ g/cm}^3$. Assim sendo, optou-se por realizar a sinterização das amostras $Ba_2HoZrO_{5,5}$ nas seguintes temperaturas: 1250, 1400 e 1600°C (processo direto e indireto) respectivamente.

Para as perovskitas cúbicas complexas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ calculou-se a densidade para todas as amostras; exceto para as amostras puras sinterizadas a 1250 e 1400°C através do processo direto. Nas tabelas 1 e 2 estão os dados apurados.

Tabela 4.2 – Densidade das Perovskitas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ obtidas através do processo direto.

Perovskitas	Temperatura de Sinterização ($^\circ\text{C}$)	Densidade Relativa (%)	Densidade (g/cm^3)	Desvio Padrão (%)
$Ba_2HoZrO_{5,5}$ puro	1250	-	-	-
	1400	-	-	-
	1600	80,70	5,57	0,25
$Ba_2HoZrO_{5,5}$ 1% CuO	1250	77,06	5,32	0,20
	1400	72,10	4,98	0,39
	1600	86,16	5,95	0,35
$Ba_2HoZrO_{5,5}$ -2% CuO	1250	76,72	5,30	0,08
	1400	81,30	5,61	0,29
	1600	76,75	5,30	0,20

Tabela 4.3 – Densidade das Perovskitas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ obtidas através do processo indireto.

Perovskitas	Temperatura de Sinterização ($^\circ\text{C}$)	Densidade Relativa (%)	Densidade (g/cm^3)	Desvio Padrão (%)
$Ba_2HoZrO_{5,5}$ puro	1250	-	-	-
	1400	70,67	4,88	0,17
	1600	75,01	5,18	0,17
$Ba_2HoZrO_{5,5}$ 1% CuO	1250	77,06	5,32	0,20
	1400	79,71	5,50	0,22
	1600	83,64	5,77	0,11
$Ba_2HoZrO_{5,5}$ 2% CuO	1250	76,72	5,30	0,09
	1400	73,68	5,09	0,15
	1600	81,25	5,61	0,29

As amostras de $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ puras submetidas a um tratamento térmico de 1250°C e 1400°C através do processo direto por 48h obtiveram densificação insuficiente, tornando-se inadequado para os cálculos da densidade. A justificativa para esta ocorrência se deve provavelmente a pouca energia fornecida ao sistema para consolidação do produto cerâmico durante a sinterização. Esta não consolidação significa que as partículas do material cerâmico não se agregaram para formar um corpo cerâmico. Sendo assim, deduziu-se que não ocorreu a difusão atômica suficiente no estado sólido.

Uma das alternativas para solucionar este problema seria trabalhar no tamanho das partículas do material, como por exemplo, a moagem do material em uma peneira padrão para otimizar o processo e obter uma densidade adequada no estado sólido final.

Através da figura 4.7 de densidade versus temperatura das cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ e da tabela (4.2) pode-se observar que as amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1 % de CuO na temperatura de sinterização de 1250°C possuem uma densidade ligeiramente superior em relação as amostras com 1% CuO na temperatura de sinterização de 1400°C . Provavelmente ocorreu esta ligeira queda na densidade devido uma má homogeneização gerada por três possíveis fatores na etapa de produção dos corpos de prova (c.p): 1) não utilização de peneira, 2) moagem manual de pós cerâmicos para confecção dos c.p, 3) aplicação da pressão uniaxial, distribuição desigual da energia fornecida ao sistema. Com base nas micrografias das figuras 4.9, 4.10, 4.13 e 4.14 observamos que as amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1 % CuO na temperatura de 1250°C apresentaram uma microestrutura mais homogênea em formato, tamanhos de grãos quando confrontamos com as amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1 % de CuO na temperatura de 1400°C através do processo direto.

Já para as amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1 % CuO na temperatura de sinterização de 1600°C a densidade aumentou.

Analisando-se a figura (4.7), observa-se que as amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO apresentou um aumento da densidade nas temperaturas de sinterização de 1250 para 1400°C . Enquanto que na temperatura de 1600°C observou-se uma ligeira diminuição na densidade. Esta redução provavelmente ocorreu devido à má homogeneização gerada durante as etapas de fabricação como: moagem devido ser manual, a aplicação de um pressão desigual, gerando uma má compactação ou a fase líquida (BaCuO_2) ter agido de maneira desfavorável sob o sólido ($\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$).

Nas amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ puras e com adição de 1% CuO observou-se um aumento gradativo nas densidades de sinterização quando utilizou-se o processo indireto como pode ser visto na figura 4.8.

Ainda na figura 4.8 verificou-se que as amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO obtida à 1400°C apresentou uma densidade ligeiramente inferior às amostras com 2% de CuO na temperatura de sinterização de 1250°C . Ainda na mesma figura as amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO aumentou a densidade para a temperatura de sinterização de 1600°C . Deduziu-se que as amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO teve uma ligeira queda no valor da densidade a temperatura de 1400°C , devido provavelmente à má homogeneização gerada durante a moagem manual, distribuição desigual do composto em formação devido a prensa ser uniaxial ou talvez pela molhabilidade do sólido pelo líquido (BaCuO_2) através da sinterização fase líquida de maneira desfavorável, onde as forças de capilaridade não promoveram um forte e rápido rearranjo de partículas, atuando assim em sentido oposto, impedindo uma densificação mais eficiente (German, 1985) e com isto gerando porosidades como pode ser visualizado na figura 4.21 e 4.22.

Uma das alternativas possíveis para se obter a densidade das amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ puras sinterizadas a 1250 e 1400°C através do processo direto é aumentarmos o tempo ou a temperatura quando produzirmos o composto durante a calcinação e utilizar uma peneira padrão para uniformizar a granulometria.

Foi possível obter densidade das amostras puras a 1400°C através do processo indireto devido o maior contato inter partículas neste processo.

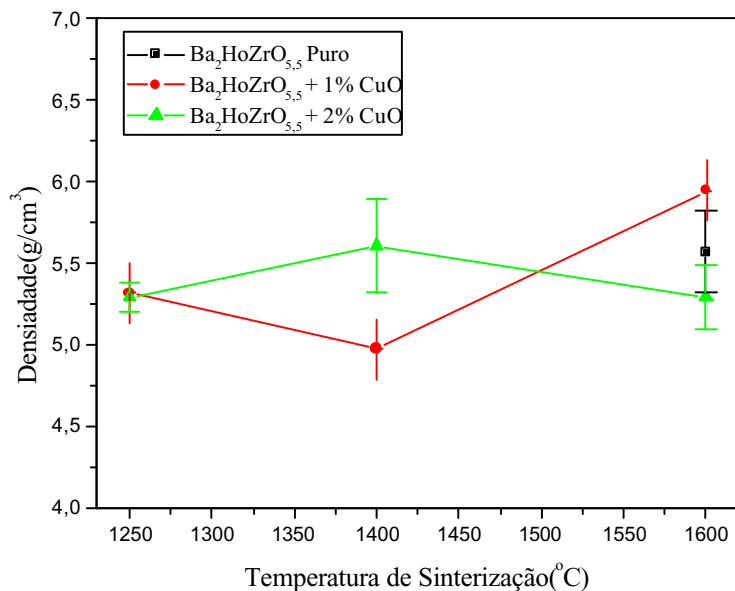


Figura 4.7 – Variação das densidades das Perovskitas Ba₂HoZrO_{5,5} em função das temperaturas, obtidas através do processo direto.

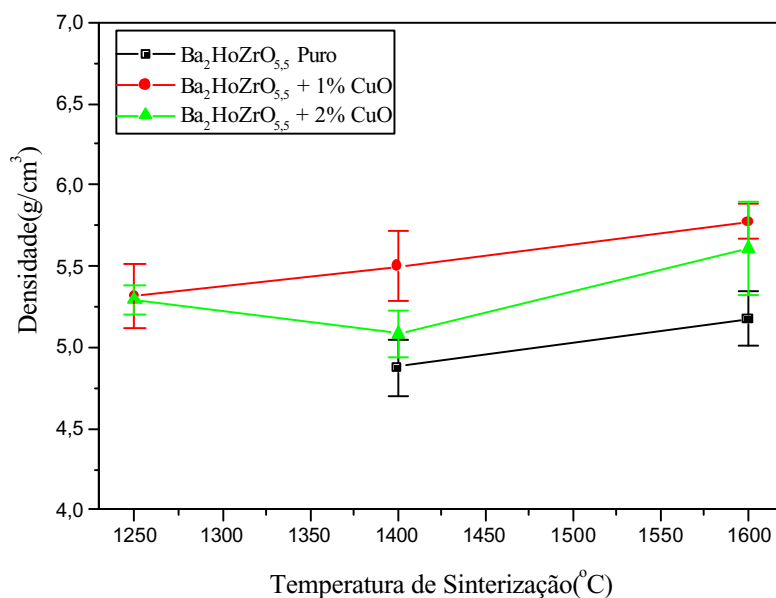


Figura 4.8 – Variação das densidades das Perovskitas Ba₂HoZrO_{5,5} em função das temperaturas, obtidas através do processo indireto.

4.3 MICROESTRUTURA

Para analisar as microestruturas das perovskitas cúbicas complexas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ puras e com adição de 1 e 2% de CuO utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura nas superfícies polidas e nas superfícies de fratura, empregando-se elétrons secundários e elétrons retro-espalhados. Os elétrons retro-espalhados quando comparados com os elétrons secundários apresenta maior nitidez nas fases e nos elementos neles contidos.

Essa caracterização teve como intuito avaliar a microestrutura em relação à homogeneidade, tamanho e distribuição de grãos, porosidade e a presença de fases nas cerâmicas observadas na DRX.

Não foi possível analisar as microestruturas das cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ puras submetidas ao processo de sinterização a uma temperatura de 1250 e 1400°C por 48h através do processo direto devido a uma não agregação das partículas durante o processo de sinterização.

As micrografias de MEV das cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 1 e 2% de CuO sinterizadas a uma temperatura de 1250°C por 48h, mostradas nas figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12, respectivamente, apresentaram microestrutura global bastante similares. Nas figuras 4.9 e 4.11 (a, b e c) observou-se uma uniformidade de tamanho e formato de grãos nas amostras devidamente polidas e utilizando elétrons secundários. Quando analisamos as amostras contidas na figura 4.10 e 4.12 (a, b e c) através de superfície de fratura observou-se que as amostras $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com adição de 2% de CuO, apresentou uma maior quantidade de poros.

Analisamos as amostras através da técnica de microscopia eletrônica de varredura utilizamos os dois métodos: microscopia com elétrons secundários e microscopia com elétrons retro-espalhados. Ao utilizarmos elétrons secundários estamos colhendo informações da superfície da amostra enquanto que os elétrons retro-espalhados nos oferece uma maior nitidez no interior das amostras.

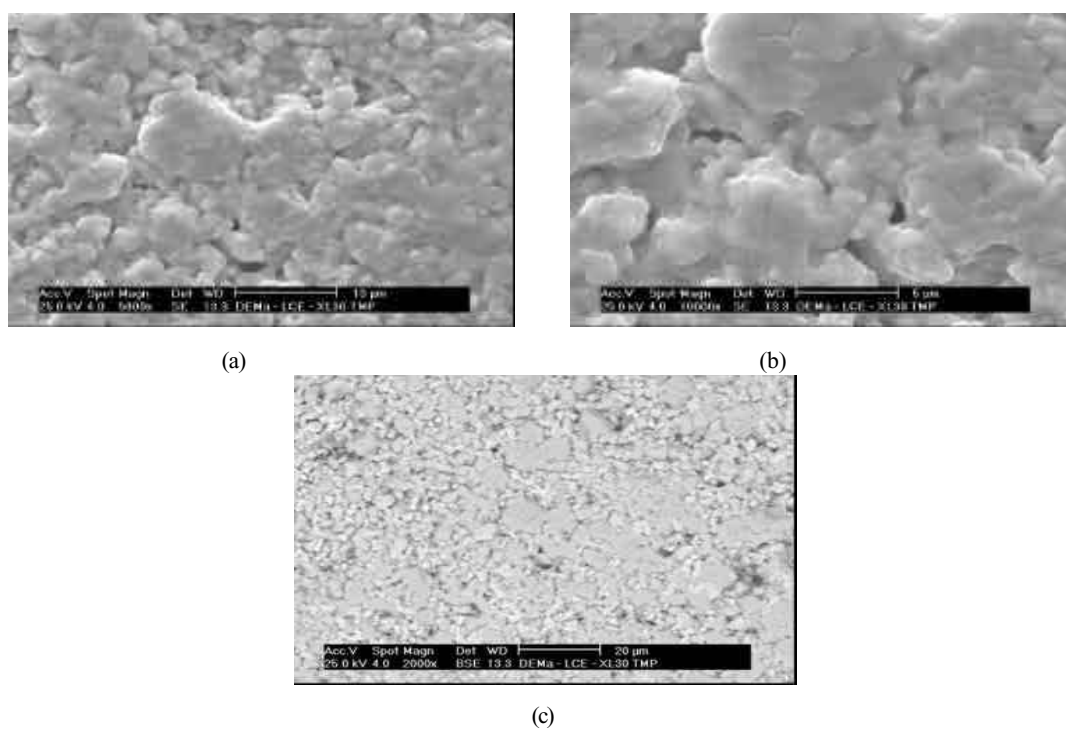


Figura 4.9 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1250°C por 48h. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

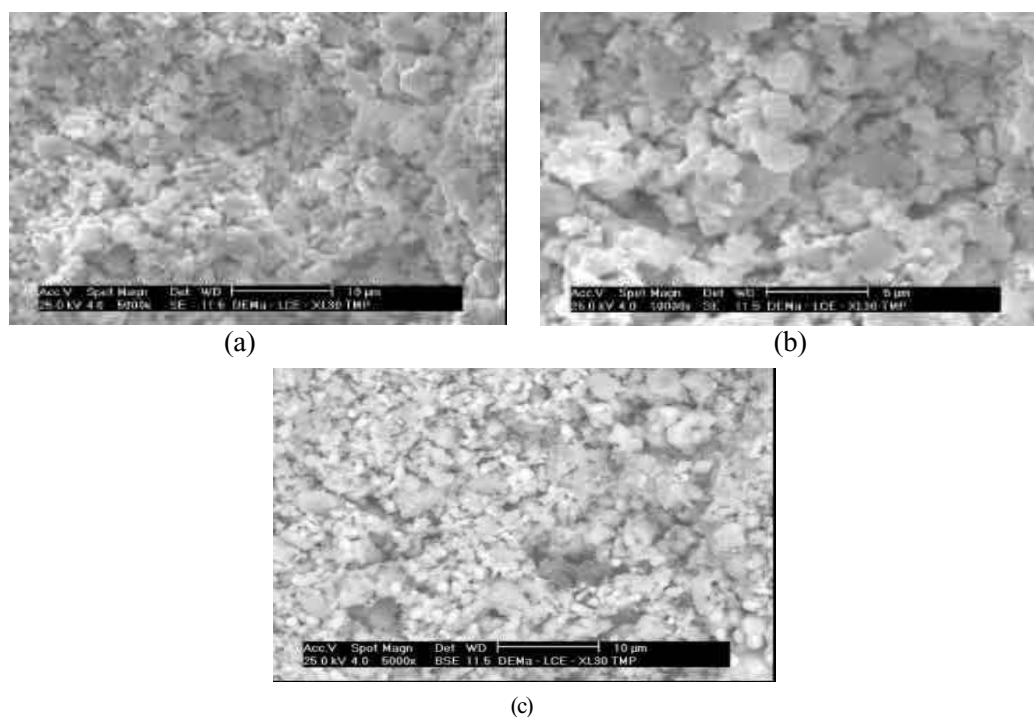


Figura 4.10 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1250°C por 48h. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

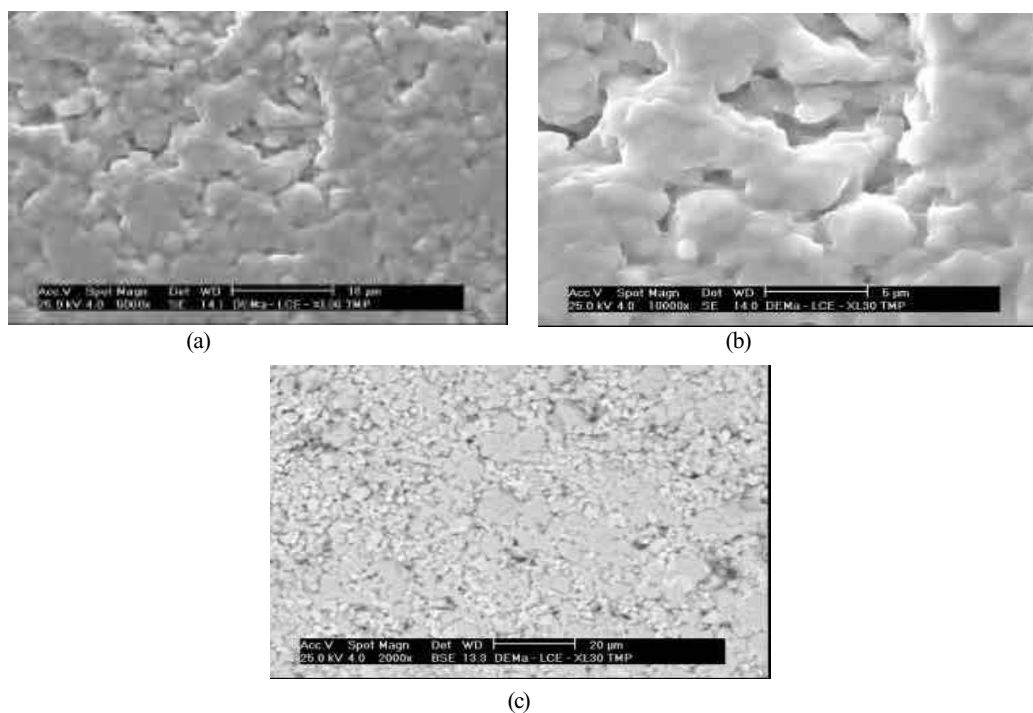


Figura 4.11 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO sinterizadas a 1250°C por 48h. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

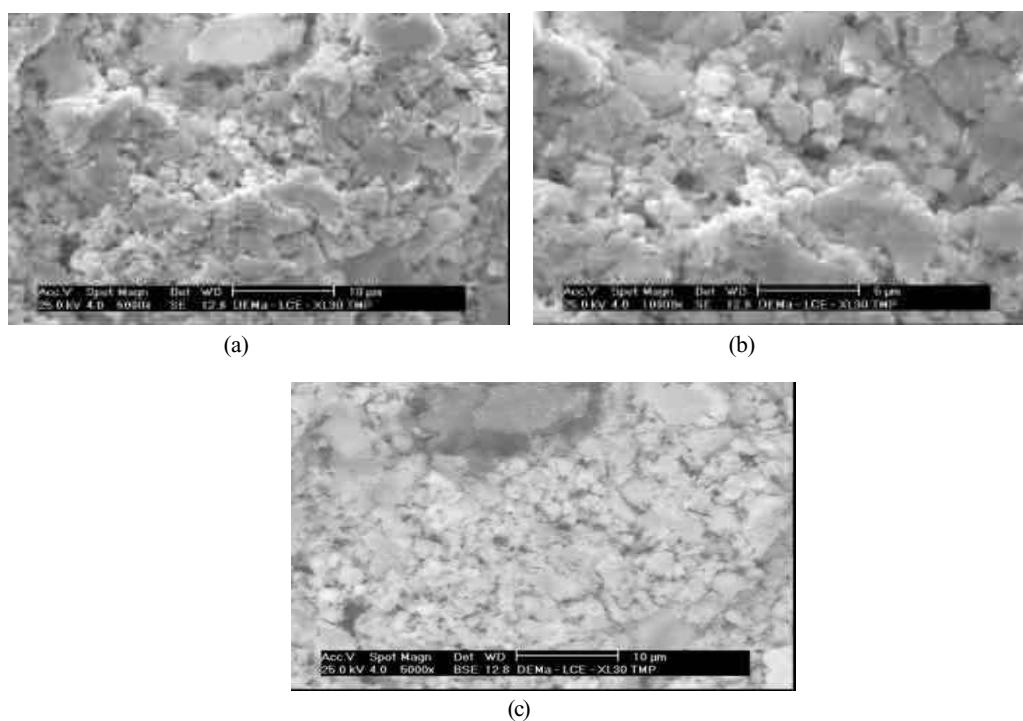


Figura 4.12 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO sinterizadas a 1250°C por 48h. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

Diante das micrografias das figuras 4.13 a 4.16, verificou-se que a sinterização a 1400°C através do processo direto proporcionou crescimento de grãos nas perovskitas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1 e 2% de CuO. Na micrografia 4.14 observou-se a presença de poros, provavelmente gerados pela falta de uniformidade do tamanho e formato das partículas. Nas micrografias da figura 4.15 e 4.16 visualizou-se também um crescimento dos grãos onde a uniformidade novamente não foi uma forte característica. O crescimento de grão das amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com adição de 2% de CuO apresentou-se mais intenso em relação às amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO. Observou-se nestas micrografias um crescimento de grão superior às amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com adição de 1% de CuO, elas apresentaram uma menor quantidade de poros como pode ser observado nas figuras 4.16 que retratam as superfícies de fratura.

Deduziu-se então que ao adicionar 2% de CuO, o teor de fase líquida (BaCuO_2) formado auxiliou a sinterização promovendo assim uma menor quantidade de porosidade quando comparado às perovskitas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO.

Com base nas observações das figuras 4.13 a 4.16 (c) pode ser que exista aditivo CuO em pequena quantidade na superfície destas amostras, mas a presença deste aditivo não foi detectado na análise de raios-X e EDS.

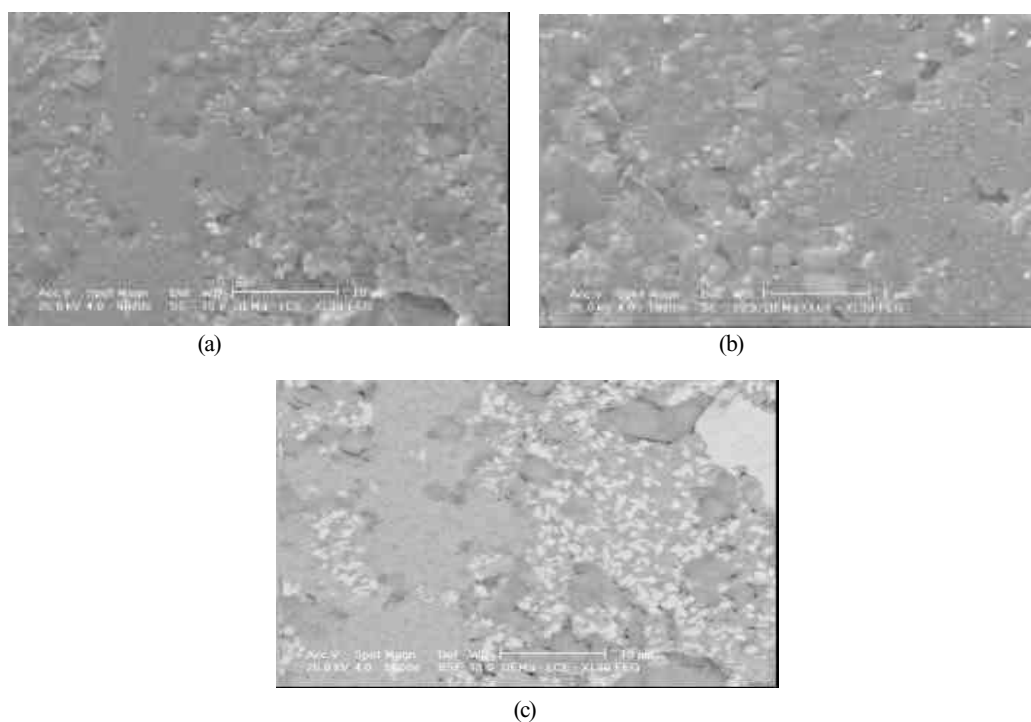


Figura 4.13 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo direto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

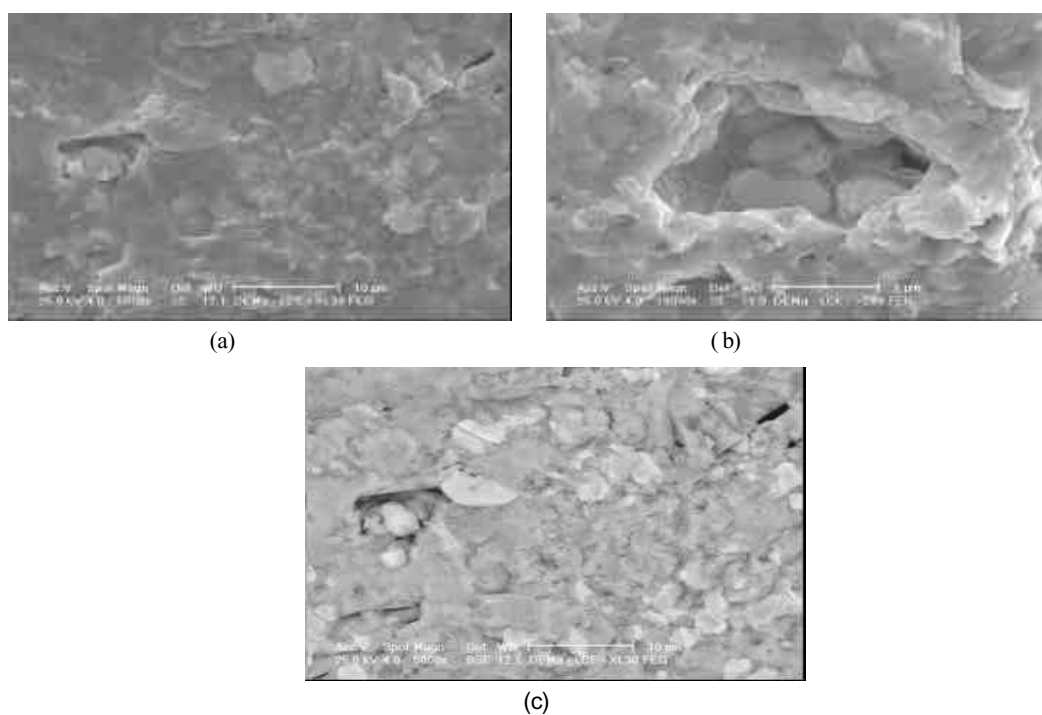


Figura 4.14 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo direto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

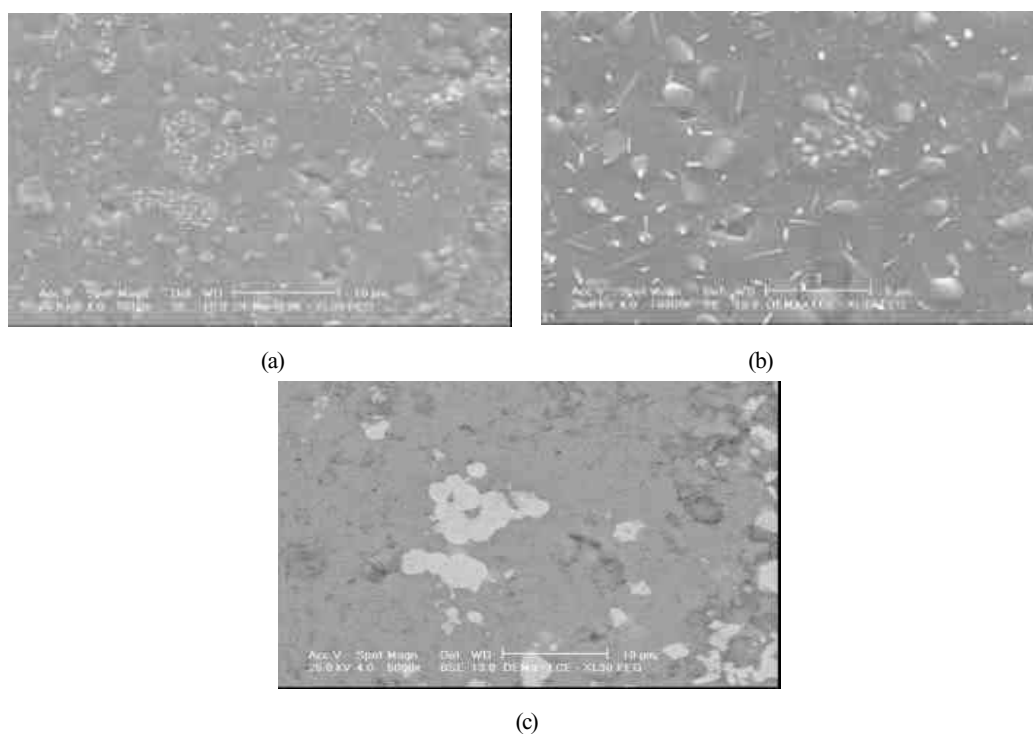


Figura 4.15 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo direto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

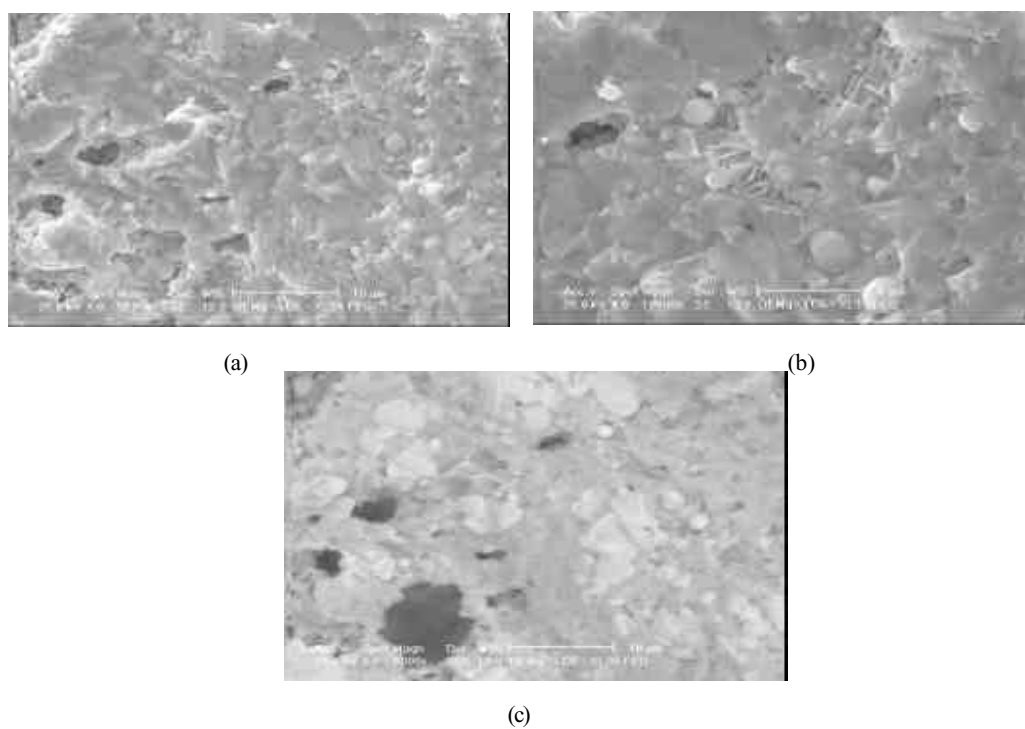


Figura 4.16 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo direto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

A análise microestrutural obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 0, 1 e 2% de CuO, sinterizadas no processo indireto na temperatura de 1400°C por 48h, figura 4.17 a 4.22 respectivamente revelaram uma microestrutura mais homogênea em relação aos tamanhos e distribuição de grãos a medida que foi adicionando o óxido de cobre. Observou-se para as cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO uma maior quantidade de poros presente na estrutura quando relacionada com as cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% CuO . Isto explica a razão de ter diminuído a densidade estudada anteriormente para esta temperatura de sinterização.

Ao adicionar o aditivo CuO nas cerâmicas observou-se uma maior densificação em relação as amostras puras. Isto ocorreu devido à presença da fase líquida ter molhado as partículas e ter se infiltrado facilmente pela porosidade, formando uma mistura sólido-líquido.

Adicionalmente, as forças de capilaridade surgidas do contato entre estas duas fases provocam o rearranjo das partículas, que se deslocam para formarem um melhor empacotamento. Isto significa densificação da estrutura. Este mecanismo é denominado rearranjo de partículas.

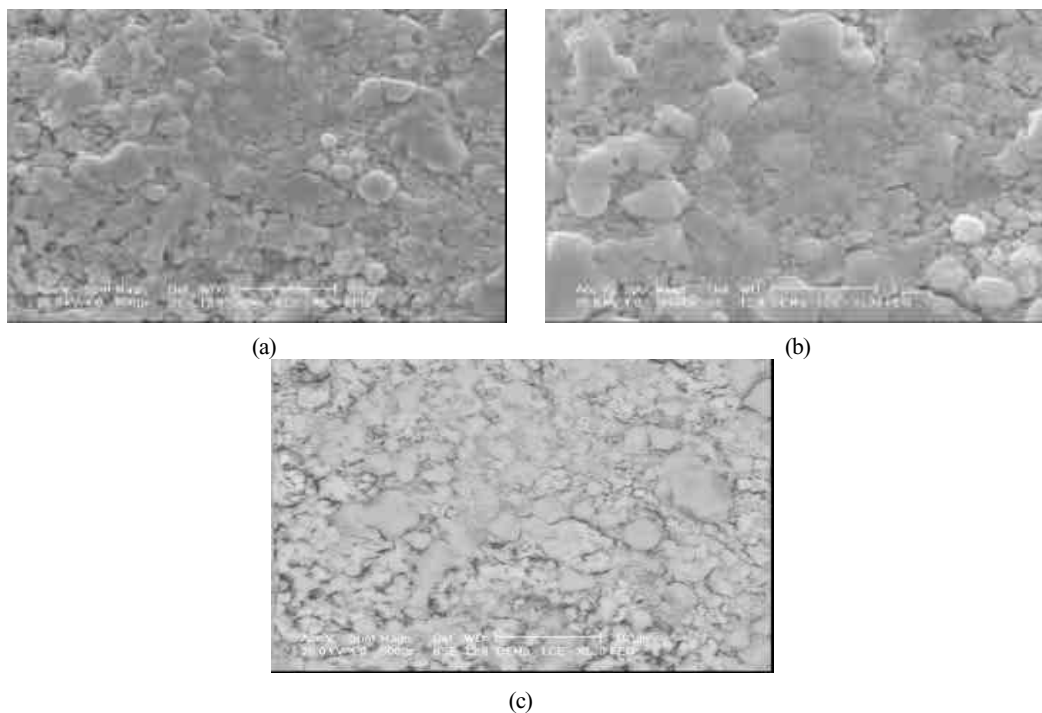


Figura 4.17 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ puras sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

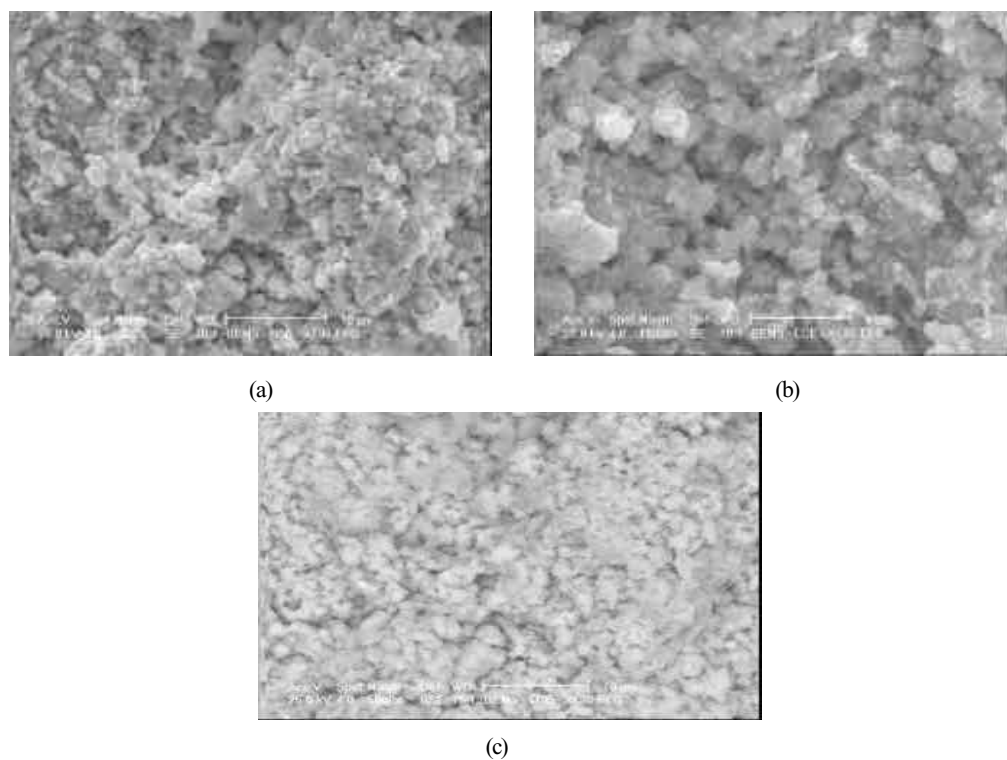


Figura 4.18 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ puras sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

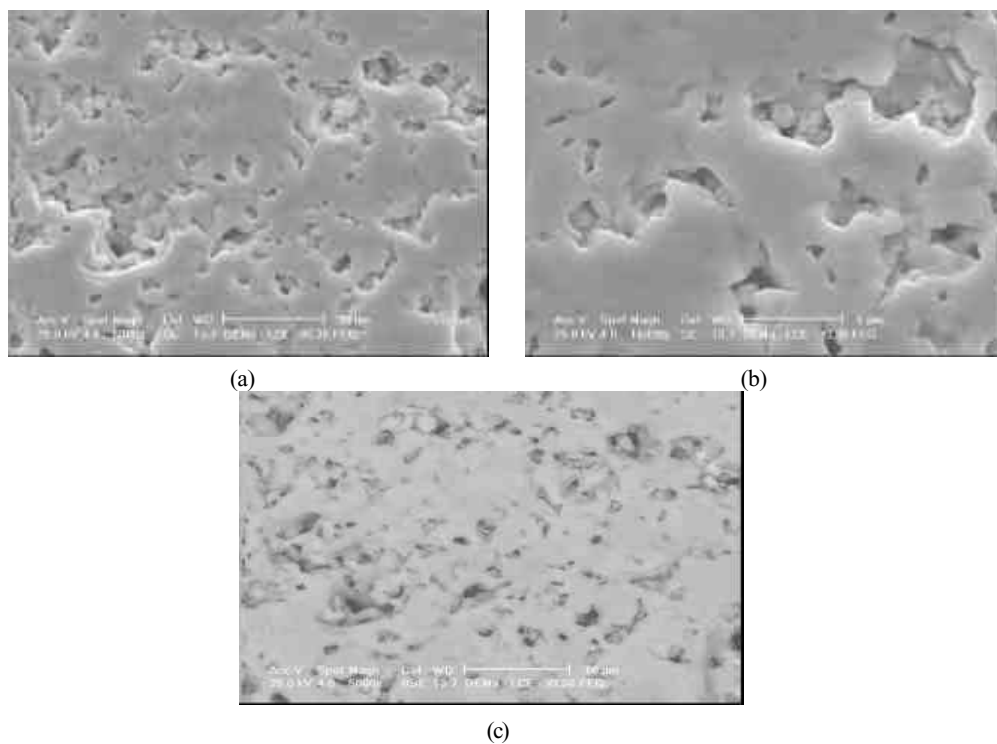


Figura 4.19 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

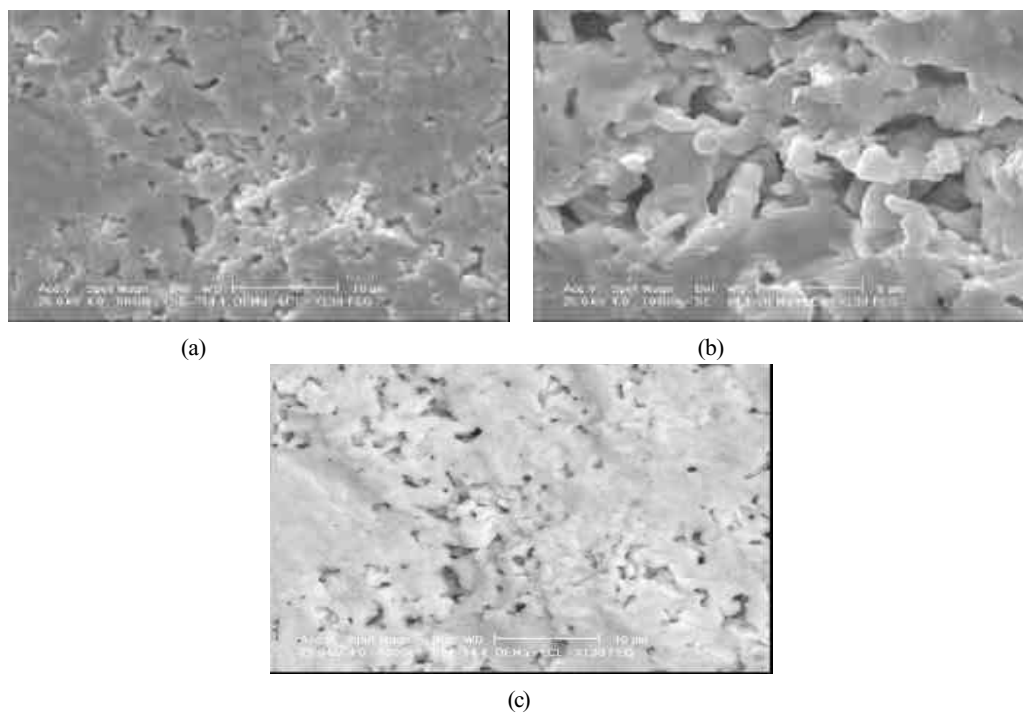


Figura 4.20 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

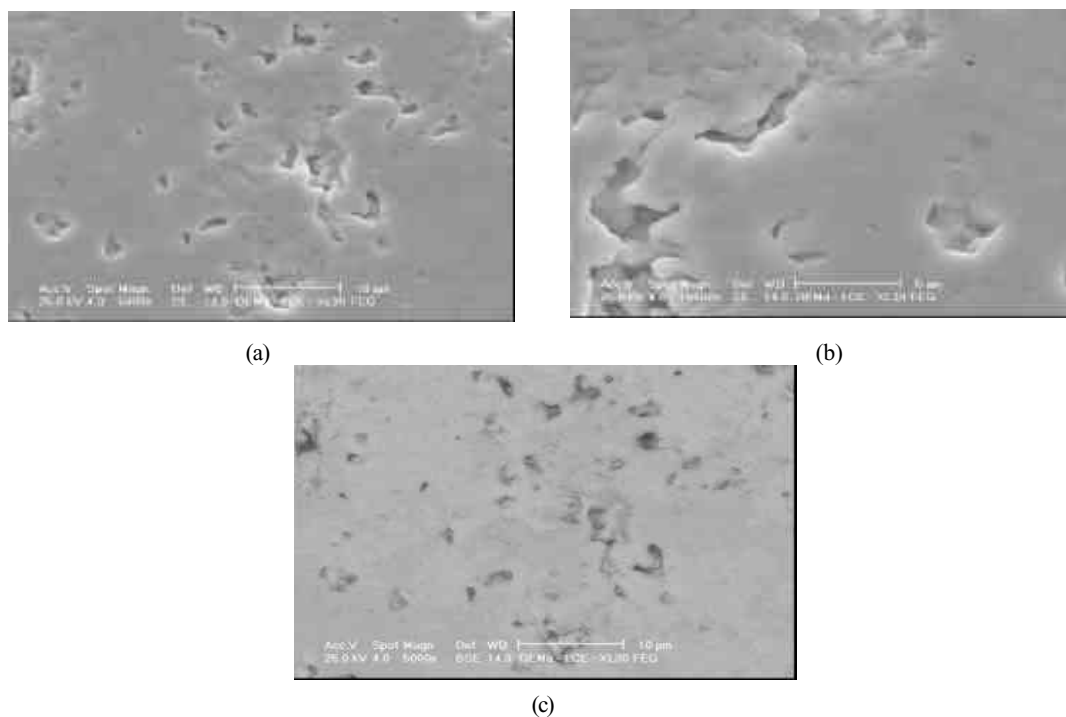


Figura 4.21 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

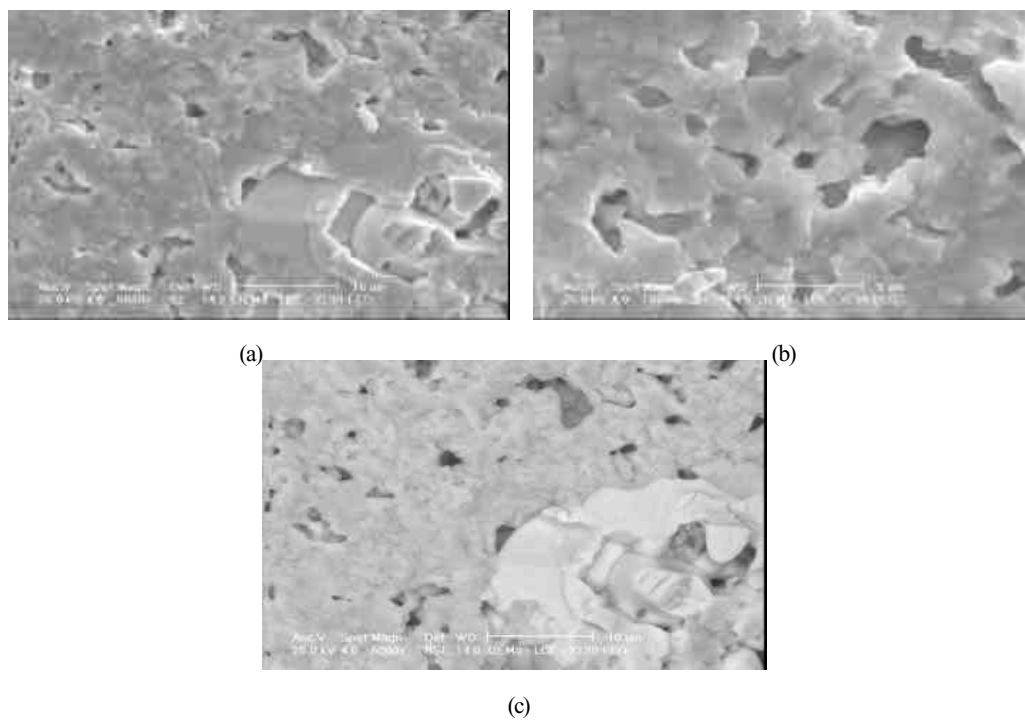


Figura 4.22 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies de fratura de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO sinterizadas a 1400°C por 48h através do processo indireto. (a), (b) elétrons secundários e (c) elétrons retro-espalhados.

Analisando-se as micrografias, figuras 4.23 a 4.28, é possível verificar uma microestrutura de grãos heterogêneos e formas definidas e não uniformes para as amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 0, 1 e 2% de CuO sinterizadas a 1600°C através do processo direto.

Na temperatura de sinterização a 1600°C , as espécimes com 0, 1 e 2% de CuO fabricados pelo processo indireto apresentam uma microestrutura com tamanhos de grão mais ou menos heterogêneos e formas definidas e não uniforme. Deduzimos que esta heterogeneidade de grão ocorreu devido a temperatura de sinterização ter ultrapassado o limite máximo ($0,8 T_F$) permitido para sinterização destas cerâmicas (Ohring, 1996), pois a família das perovskitas complexas $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ baseadas em zircônia possuem um ponto de fusão de aproximadamente 2000°C (Brandle, 1990). Observamos a presença de trincas ao longo da microestrutura das cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ pura e com 1% de CuO sinterizadas a 1600°C através do processo direto. Entretanto, não há elementos suficientes que permitam determinar a natureza exata do processo responsável por sua formação.

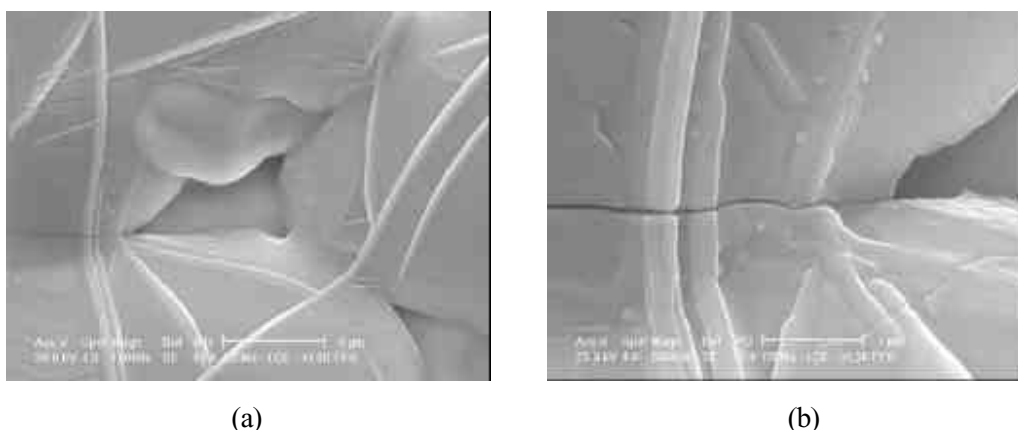


Figura 4.23 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ puras sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo direto. (a) e (b) elétrons secundários.



Figura 4.24 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo direto. (a) e (b) elétrons secundários.

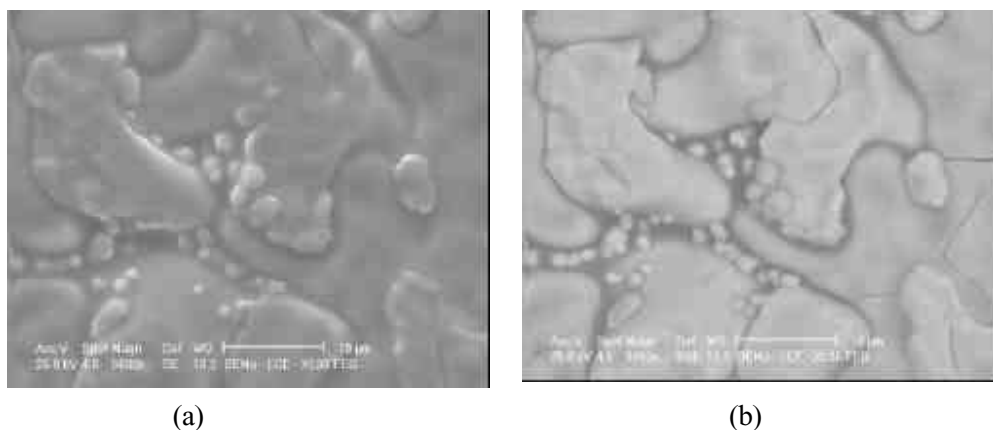


Figura 4.25 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% de CuO sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo direto. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.

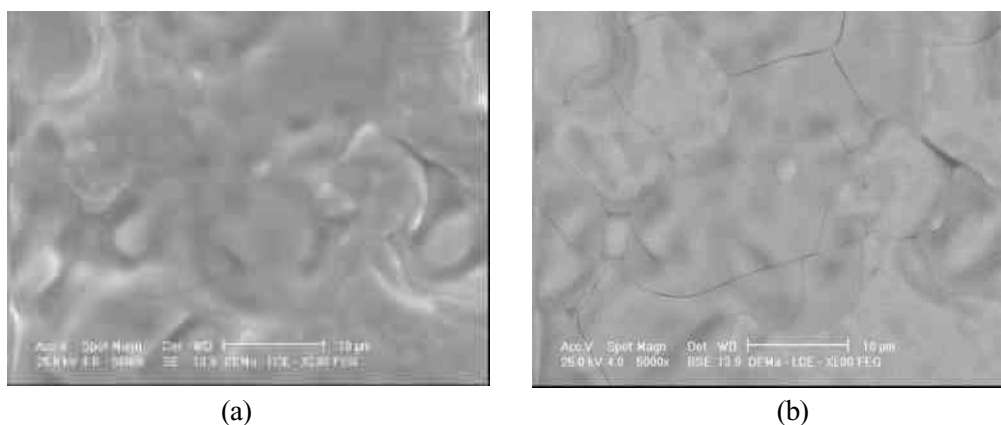


Figura 4.26 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ puras sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo indireto. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.

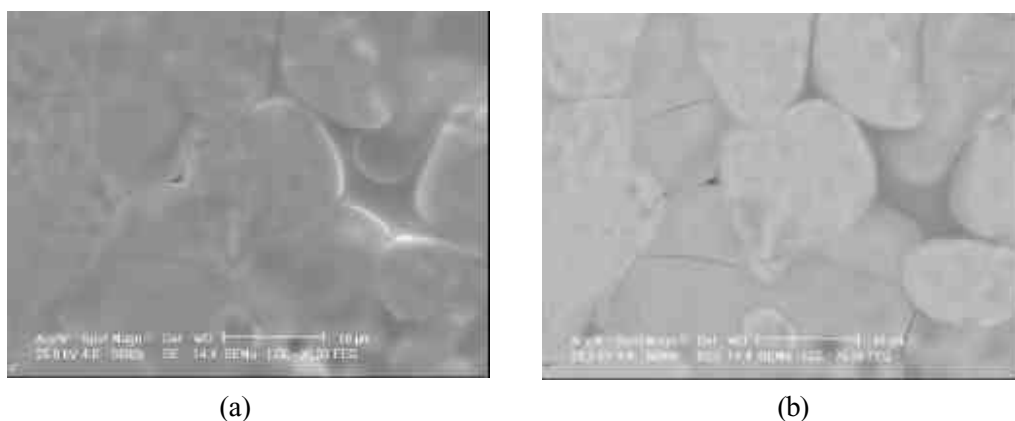


Figura 4.27 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO sinterizadas a 1600°C por 48h através do processo indireto. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.

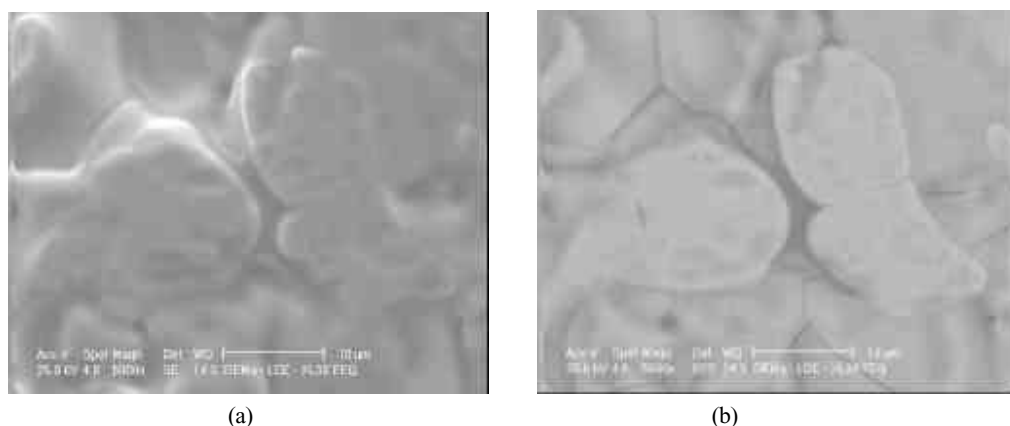


Figura 4.28 – Micrografias obtidas por MEV de superfícies polidas de amostras $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com 2% de CuO sinterizadas a $1600^\circ C$ por 48h através do processo indireto. (a) elétrons secundários e (b) elétrons retro-espalhados.

4.4 Análise da Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

As análises de EDS realizadas nas cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ pura e com adição de 1 e 2 % CuO sinterizadas através dos processo direto e indireto não detectou a presença de Cu, apenas os percentuais atômicos dos elementos Ba, Ho, Zr que compõem a cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ em estudo. Nas figuras 4.29-4.31 respectivamente estão sendo representadas as cerâmicas sinterizadas a $1400^\circ C$ através do processo indireto.

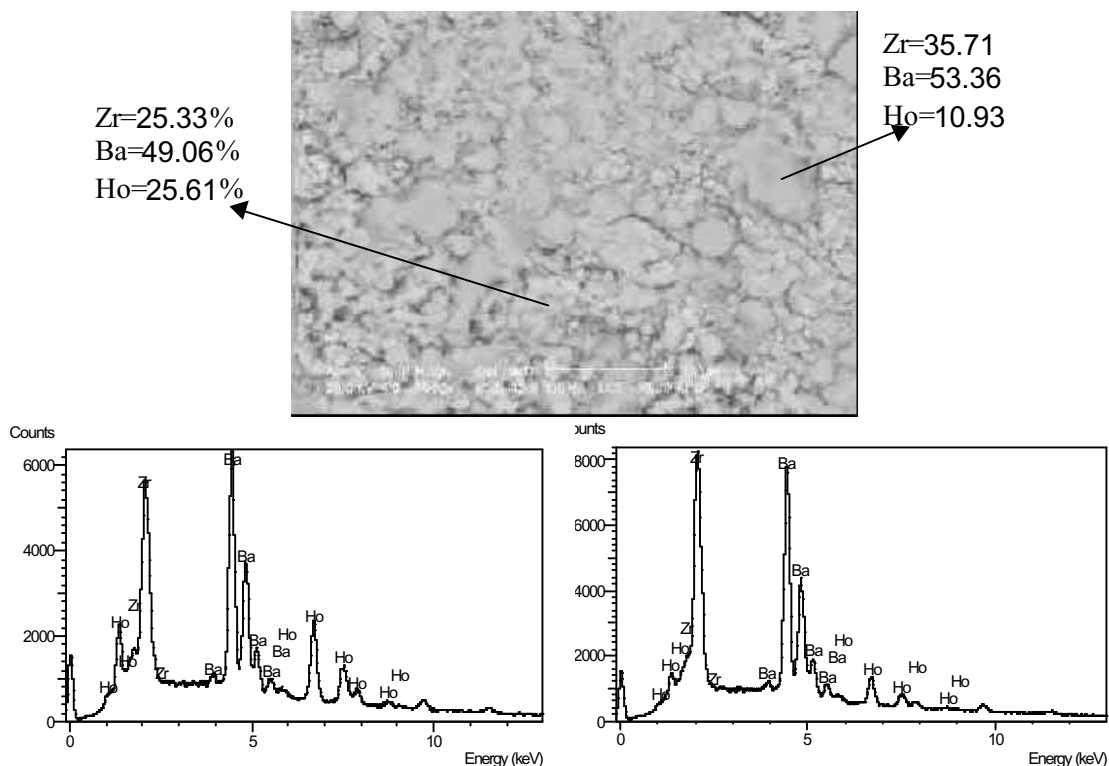


Figura 4.29- Análise de EDS das amostras cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ a uma temperatura de $1400^\circ C$ por 48h através do processo de fabricação indireto.

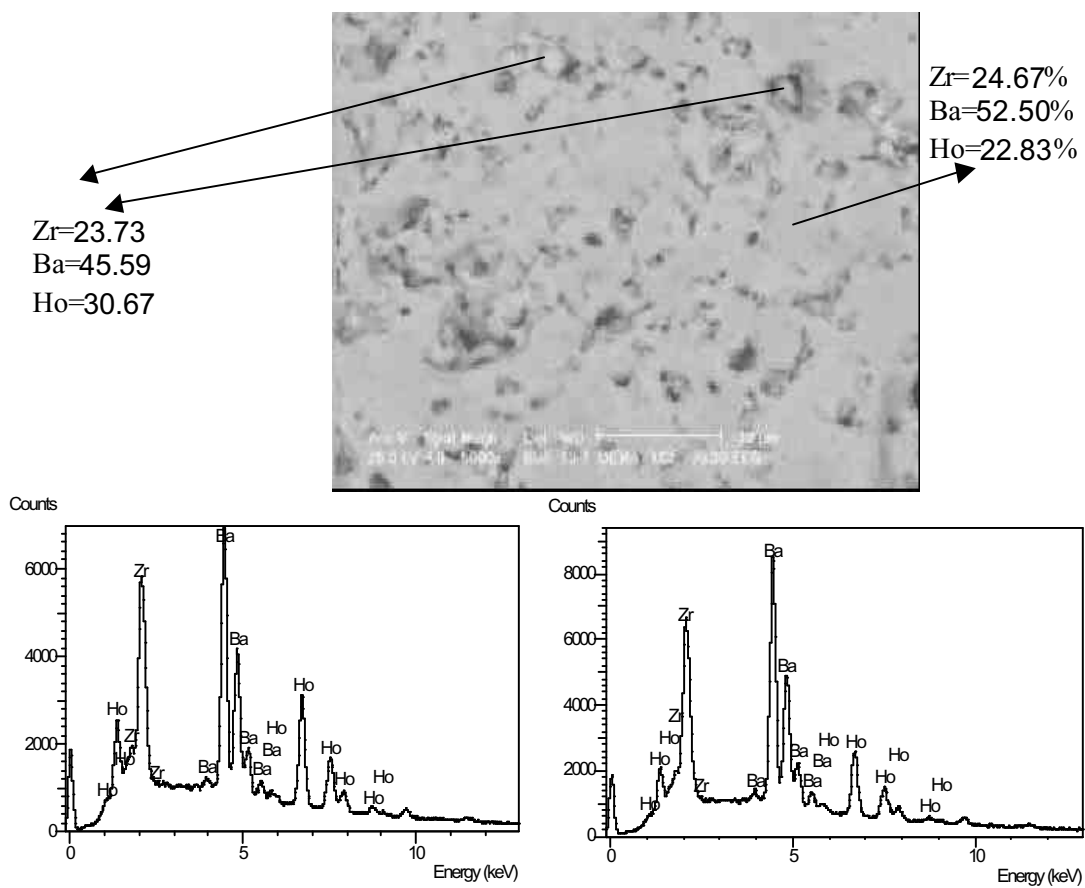


Figura 4.30 - Análise de EDS das amostras cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 1% de CuO a uma temperatura de 1400°C por 48h através do processo de fabricação indireto.

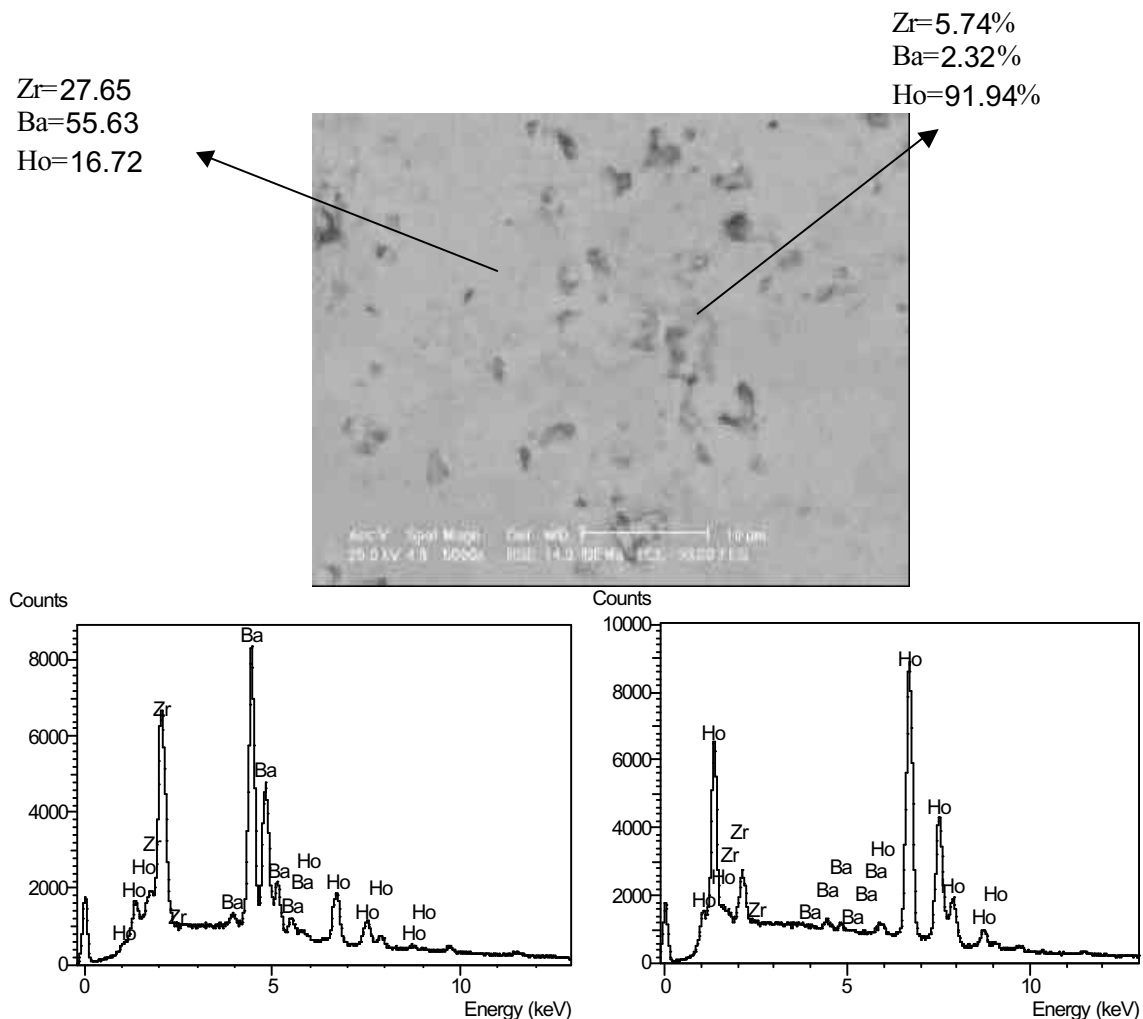


Figura 4.31- Análise de EDS das amostras cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ com 2% de CuO a uma temperatura de $1400^\circ C$ por 48h através do processo de fabricação indireto.

4.5 MICRODUREZA VICKERS

As propriedades mecânicas descrevem o comportamento pelo qual um material reage à aplicação de uma força, uma carga e/ou impacto.

O valor de microdureza representou a média aritmética amostral de 10 medições realizadas em amostras sinterizadas a 1250, 1400 e $1600^\circ C$ por um período de 48 horas nos processos de sinterização direto e indireto com variações na proporção de óxido de cobre de 0, 1 e 2%.

De acordo com os resultados obtidos e mostrados nas tabelas 4.4 e 4.5 e nas figuras 4.32 e 4.33, observou-se o aumento da microdureza nas cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$, a medida que elevamos a temperatura de sinterização.

Analisando-se de modo geral as amostras obtidas pelo processo direto e indireto, tabela 4.4 e 4.5, a indireta é que representa um ganho maior no quesito dureza.

Para o caso das amostras $Ba_2HoZrO_{5,5}$ puras submetidas a um tratamento térmico de 1250° e 1400°C, processo direto, a densificação apresentou-se insuficiente para os cálculos adequados de microdureza.

Observamos que ao aumentar a temperatura de sinterização das amostras cerâmicas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ pura e com 1 e 2% CuO a microdureza também aumentou. Provavelmente isto ocorreu devido a presença da fase líquida (quantidade e composição).

Em particular a temperatura de sinterização a 1600°C para ambos os processos e para qualquer proporção de óxido de cobre observou-se a presença de regiões claras e escuras quando analisadas pelo microscópio óptico, figura 4.34. Como os valores das microdurezas apresentam grandes variações nas distintas regiões, recorreu-se a realização de 10 medições para cada região extraíndo-se uma média aritmética amostral.

Confrontando-se os dados de microdureza através do processo direto contidos na tabela 4.4 da $Ba_2HoZrO_{5,5}$, a região clara apresentou uma microdureza superior em 70,72%, 64,03% e 72,77% em relação a escura para a composição pura, composição 1% de CuO e 2% de CuO respectivamente.

Estas diferenças de valores de microdureza pode ser justificada através da presença de fases; como observamos nas micrografias de MEV, figura 4.23-4.28. Esta suposição é ratificada pela formação de microtrincas (Tuan & Lin, 1997), como exemplificado na figura 4.23 (b) e 4.24 (a).

Portanto, havendo uma forte dependência das propriedades mecânicas em relação a microestrutura, deduzimos que as regiões consideradas claras com dureza maior representariam os grãos maiores devido a microestrutura apresentar-se bi-fásica e em contrapartida, os grãos menores inibidos pelo crescimento exagerado dos grãos maiores pertenceriam as regiões denominadas escuras, com menor dureza. Como o maior crescimento de grão justifica uma maior eficácia do processo difusional e, portanto, uma maior densificação (melhor sinterização).

Tabela 4.4 – Microdureza referente aos compostos nas respectivas temperaturas de sinterização através do processo direto.

Composto	Temperatura de Sinterização (°C)	Microdureza Vickers (MPa)	Desvio Padrão (%)
Ba ₂ HoZrO _{5,5} puro	1250	-	-
	1400	-	-
	1600 *	6402,53	347,55
	1600 **	21860,28	446,08
Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 1% CuO	1250	1521,32	90,14
	1400	2657,07	191,78
	1600 *	6486,65	571,16
	1600 **	18029,90	712,79
Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% CuO	1250	1707,08	117,79
	1400	3577,98	127,70
	1600 *	6674,42	764,97
	1600 **	24509,78	1 043,15

* região escura

** região clara

Tabela 4.5 – Microdureza referente aos compostos nas respectivas temperaturas de sinterização através do processo indireto.

Composto	Temperatura de Sinterização (°C)	Microdureza Vickers (MPa)	Desvio Padrão (%)
Ba ₂ HoZrO _{5,5} puro	1250	-	-
	1400	784,22	58,98
	1600 *	6960,40	282,64
	1600 **	20821,04	1154,28
Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 1% de CuO	1250	1521,32	90,14
	1400	3045,39	342,08
	1600 *	7096,36	417,54
	1600 **	22268,12	1359,40
Ba ₂ HoZrO _{5,5} com 2% de CuO	1250	1707,08	117,79
	1400	4083,47	124,62
	1600 *	5874,58	244,81
	1600 **	21217,14	594,11

* região escura

** região clara

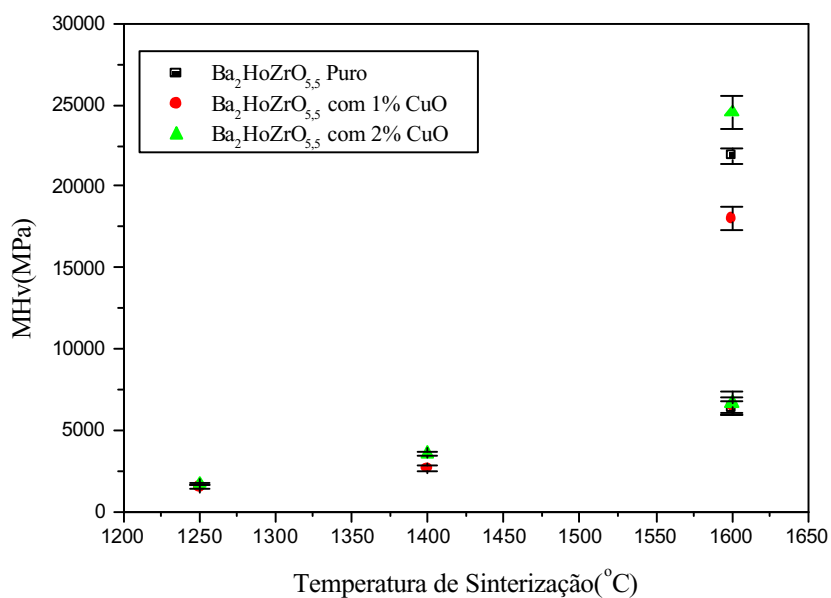


Figura 4.32 – Microdureza referente aos compostos Ba₂HoZrO_{5,5} com diferentes percentagens de CuO e tratados em diferentes temperaturas de sinterização através do processo direto.

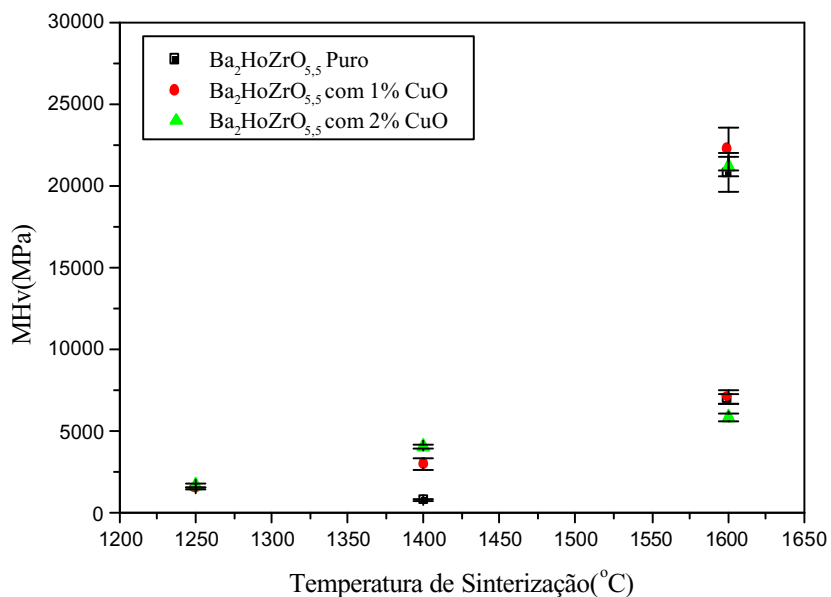


Figura 4.33 – Microdureza referente aos compostos Ba₂HoZrO_{5,5} com diferentes percentagens de CuO e tratados em diferentes temperaturas de sinterização através do processo indireto.



Figura 4.34 – Microscopia óptica referente aos compostos $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ com 2% CuO através do processo direto. Com uma aumento de 300 vezes.

5. CONCLUSÕES

- ❖ Neste trabalho foi possível produzir uma nova cerâmica $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ pertencente ao grupo das perovskitas cúbicas complexas através do processo de reação em estado sólido.
- ❖ A estrutura cristalina da cerâmica $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ foi analisada através da técnica de difração de raios-X, onde esta análise mostrou a presença da reflexão da superestrutura das linhas (311) e (333) no espectro de difração de raios-X da $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ confirmando assim uma estrutura cúbica complexa ordenada requisitada pela perovskita ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$).
- ❖ O parâmetro de rede calculado a_{cal} das amostras $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ foi de 8,4491 Å, e o experimental de $a_{exp} = 8,3934$ Å, apresentando assim um pequeno erro percentual de 0,6591.
- ❖ Através da análise de difração de raios-X, observou-se que as fases cristalográficas contida nas cerâmicas com adição de 1 e 2% de CuO sinterizados a 1250°C por 48 horas possui uma estrutura típica da perovskita cúbica complexa onde não há nenhum pico que possa ser atribuído a outra fase, devido à adição de CuO nestas cerâmicas.
- ❖ Ao analisar as microdurezas das cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ observou-se que houve um aumento gradativo da dureza com aumento de temperaturas de sinterização. Porém na temperatura de sinterização de 1600°C detectou-se duas regiões com diferentes durezas.
- ❖ As análises de EDS realizadas nas cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ pura e com adição de 1 e 2 % CuO sinterizadas através dos processo direto e indireto não detectou a presença de Cu, apenas os percentuais atômicos dos elementos Ba, Ho, Zr que compõem a cerâmica $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ em estudo.
- ❖ As $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ pura submetidas a um tratamento térmico de 1250 e 1400°C por 48h através do processo direto não sinterizaram, optou-se utilizar a sinterização fase líquida (BaCuO_2), onde foi possível obter amostras sinterizadas nas mesmas temperaturas.
- ❖ Através dos processos de sinterização direto e indireto observou-se que o processo que melhor se destacou foi o indireto devido o maior contato inter partículas. O processo indireto utilizado nas cerâmicas $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ mais 1% de CuO foi o que apresentou melhores resultados tanto para a densidade analisada quanto para as microestruturas e microdureza em relação as outras cerâmicas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Sinterizar amostras obtidas com pós homogeneamente misturados e com fina granulometria. Fazer a mistura e moagem concomitantemente e sem CuO.
- ❖ Fazer mistura e moagem (pó muito fino). Calcinar o pó a 1000°C ou maior. Moer até obter $\Phi < 1\mu\text{m}$ e obter o cadinho por colagem de barbotina, tomando cuidado com a deformação.
- ❖ Sinterizar pós obtidos por moagem em moinhos de alta energia.
- ❖ Sinterizar amostras dopadas em dilatômetro para detectar a temperatura de aparecimento da fase líquida.
- ❖ Produção e caracterização de terras-raras policristalina através de alvos sputtering da perovskita cúbica complexa ordenada $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$.
- ❖ Análise de imagem de cerâmicas com MEV para mapeamento quantitativa de microestrutura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, J. A.; SILVA, C.C.; YADAVA, Y.P.; TELLEZ, D.A.L.; FERREIRA, J.M.; GUZMAN, J. & CHAVIRA, E. Structure, Microstructure, Magnetic Properties and Chemical Stability of $\text{HoBa}_2\text{SbO}_6$ with $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ Superconductor. *Physical C*, Vol. 307, pp. 189-196, 1998.
- AGUIAR, J.A; TELLEZ, D. A. L.; YADAVA, Y. P.; FERREIRA, J.M. Structural and Magnetic Properties of the Complex Perovskite Oxide $\text{Ba}_2\text{HoHfO}_{5.5}$. *Physical Review B*, Vol. 58, pp.2454-2457, 1998.
- ALBERO, J.L.A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. *Cerâmica Industrial*, Vol.5(5), pp. 23-28, 2000.
- ALBERO, J.L.A. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. *Cerâmica Industrial*, Vol.6(3), pp. 26-32, 2001.
- ALONSO, J. A, CASCALES, C., CASADO, P. G & RASINES, I. On Characterization of Barium Rare-Earth Antimonates: Ordered Perovskites Suitable as Substrates for Superconducting Films. *Solid State Chem* Vol. 128, pp. 247-250, 1997.
- ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D.B. A Critical Toughness: I, Direct Crack Measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 64, pp. 533-538, 1981.
- BORUVKA, L.; NEUMANN, A. W., Generalization of the Classical Theory of Capillarity, *J. Chem. Phys.*, Vol. 66 (12), pp. 5464-5476, 1977.
- BOSCHI, A. O., Tecnologia de Cerâmicas Avançadas Aplicada a Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, Vol. 01 (02), pp. 7-9, 1996.
- BRANDLE, C.D. & FRATELLO, V.J. Preparation of Perovskite Oxides for High T_c Superconductor Substrates. *J. Mater. Res.*, Vol. 5, pp. 2160-2164, 1990.

- CALLISTER, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, Editora LTC, 5nd ed., pp. 4, 64, 125, 301 e 302, 2002.
- CUTLER, R. A., RIGTRUP. K. M. AND VIPKAR, A. V., Synthesis, Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Ceramics made by Exothermic Reactions, J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 75 pp. 36-43, 1992.
- 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.
- DEVEZAS, T. Materiais Cerâmicas Especiais- Uma Nova Era. Cerâmica. Vol.29(159), pp.75-83, 1983.
- Dieter, G.E. METALURGIA MECÂNICA. EDITORA GANABARA, 2ND ED., PP. 332-343, RIO DE JANEIRO, 1981.
- ERB, A.; WAKER, A. & FLUKIGER, R. BaZrO₃: The Solution for the Crucible Corrosion Problem During the Single Crystal Growth of High-Tc Superconductors REBa₂Cu₃O_{7-δ}; RE=Y, Pr., Physica C, Vol. 245, pp.245-251, 1995.
- ERB, A.; TRAULSEN, T.; MÜLLER-VOGT, G.; YBa₂Cu₃O_{7-δ} - BaCuO₂-CuO: Investigations on the Phase Diagram and Growth of Single Crystals. II. Journal of Crystal Growth, Vol. 137, 1994, pp. 487-492.
- ERB, A.; WALKER, E.; FLÜKIGER, R. The Use of BaZrO₃ Crucibles in Crystal Growth of the High-Tc Superconductors Progress in Cristal Growth as Wele as in Sample Quality. Physica C, Vol. 258, pp. 9-20, 1996.
- 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.
- FU, W. T. & IJDO, D. J. W. On the Structure of BaTl_{0.5}Sb_{0.5}O₃: An Ordered Perovskite. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 128 , pp. 323-325, 1997.

- GALASSO, F. S. Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds, Editora Pergamon Press, New York, 1969, Capitulo 2, pp. 3-49.
- GALASSO, F. S; BORRANTE, J. R. & KATZ, L. Alkaline Earth-Tantalum-Oxygen Phases Including Crystal Structure of an Ordered Perovskite Compound, $\text{Ba}_3\text{SrTaO}_9$. J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 83(13), pp. 2830-2832, 1961.
- GALASSO, F.; KATZ, L. & WARD, R., Substitution in the Octahedral Coordinated Cation Positions in Compounds of the Perovskite Type. J. of the Amer. Chemical. Soc. Vol. 81, pp. 820-823, 1959.
- GERMAN, R. M. Powder Metallurgy Science. Editora Princeton, Ed. Metal Powder Industries Federation, 2nd ed., pp. 472, New Jersey-USA, 1994.
- GERMAN, R. M. Liquid Phase Sintering, Editora Plenum Press, New York, 1985.
- GHOSH, A.; BHATTACHARYA, T. R.; MUKHERJEE, B. & DAS, S. K. The Effect of CuO Addition on the Sintering of Lime, *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 201- 204, 2001.
- GOMES, C.F. Argilas - O Que São e Para Que Servem, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1nd ed., pp.407-408, Lisboa, Aveiro, 1986.
- HIRATA, Y.; NISHIMOTO, A; ISHIHARA, Y. Effects of Addition of Polyacrylic Ammonium on Colloidal Processing of α -Alumina, *Journal of The Ceramic Society of Japan*, Vol. 100, pp. 972-978, 1992.
- 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.
- IOST, A; BIGOT, R. Indentation Size Effect: Reality or Artefact? *J. Mat.*, Vol. 31, pp. 3573-3577, 1996.

- JAMES S. REED, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Editora John Wiley & Sons, Canada, 1888.
- KINGERY, W. D. Densification During Sintering in the Presence of a Liquid Phase I Theory, J. Appl. Phys., Vol. 30 (3), pp. 301-306, 1959.
- KINGERY, W. D.; BOWER, H.K.; UHLMANN, D. R. Introduction to Ceramics. Editora John Wiley e Sons, 2nd ed., pp. 1032, New York, 1976.
- KRUGER, C.; REICHEL, W.; LUBAHN, U.; SCALER, R. & OPPERMAN, H. Synthesis of BaCuO₂ by Different Ways. Cryst. Res. Tech., Vol. 26, pp. 701-707, 1991.
- LIMA, C.L.S., Efeito da Dopagem de Sulfetos de Metais 3d nas Propriedades Supercondutoras de Bi-2212. Recife, pp. 2002. (Mestrado Superior de Física/UFPE).
- MALISHEV, A.; NIKOLAIEV, G.; SHUVALOV, Y. Tecnologia dos Metais. Editora Mestre, São Paulo, 1970.
- MEGAW, H. D. Correction. Proc. Phys. Soc., Vol. 58(327), pp. 340-340, 1946.
- 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.
- OHRING, M. Engineering Materials Science, 1nd ed., capítulo 6, Editora Academic Press, ed., London, San Diego, 1992, cap.6, 857.
- OHRING, M., Engineering Materials Science, Editora Academic Press, 1nd ed., London, San Diego, 1992, cap. 3, pp. 287-288.
- PADILHA, A.F. Materiais e Engenharia - Microestrutura e Propriedades, Editora Hemus, 1^ª ed., São Paulo, 1997, pp. 16-18, 23, 259 e 260.

- 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.
- PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e Empacotamento de Partículas, Editora Fazendo arte, 1st ed., São Paulo, 2000, pp. 3.
- REED, J., Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Editora John Wiley & Sons, 1st ed., New York- USA, 1988, cap. 26, pp. 440-473.
- ROSS, S.; BECHER, P. The History of the Spreading Coefficient. J. Colloid Interface Sci. Vol. 149 (2), pp. 575-579, 1992.
- SAKAGUCHI, S.; MIZUNO, M. Hardness Round-Robin Test on Whisker Reinforced Ceramic Composites, JFCC - Review part. Vol. 2 (10), pp.309, 1998.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. Effective Ionic Radii in Oxide and Fluorides, Acta. Cryst. B, Vol. 25, pp. 925, 1969.
- SANTOS, M.A.P, COSTA, C.A, MAGALHÃES, E.P. Efeito da adição de MgO e SiO₂ na Sinterização da Alumina, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, 2001, pp 202-210.
- 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.
- SOUZA, J. R., Dessulfurização de Gás Natural usando Peneiras Moleculares. Natal, 2002. pp.1 (Mestrado Superior em Engenharia Química / UFRN).
- SUZUKI, H. E; MATSUBARA, H. Modeling of Microstructures in Liquid-Phase Sintered Ceramics, JFCC-Review part 2, Vol. 11, 353-354pp, 1999.
- TUAN, W. H. & LIN, S. K. The Microstructure-Mechanical Properties Relationships of BaTiO₃, Ceramics International, Vol. 25, pp. 35-40, 1999.

TUAN, W. H., LAI, M. J., LIN, M. C., CHAN, C. C., CHIU, S. C., The Mechanical Performance of Alumina as a Function of Grain Size, Mater. Chem. Phys. Vol. 36 pp.246-251, 1994.

UETZEN, M; GRAUSE, C.; ALTENBURG, H., LONS, J. Crystal Growth of Barium Cuprate by Verneuil's Technique, Cryst. Res. Tech. Vol. 28, pp. K69-K72,1993.

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

Van Vlack, L.H. PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CERÂMICOS, EDITORA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, PP. 250, 249, SÃO PAULO-SP, 1973.

YADAVA, Y.P., MONTARROYOS, E., FERREIRA, J.M., AGUIAR, J.A.A. Synthesis and Study of the Structural Characteristics of a New Complex Perovskite Oxide $Sr_2HoHfO_{5,5}$ for its Use as a Substrate for YBCO Superconducting Films Physica C, Vol. 354, pp. 444-448, 2001.

YANG, CHENG-FU. The Influence of CuO-BaO Mixture Addition on the Grain Growth and Dielectric Characteristics of $BaTiO_3$ Ceramics, Vol.2, pp. 341-346, 1998.

8. APÊNDICE

Trabalhos Completos Publicados em Anais de Eventos

Barros, J. V.; Maciel, G.H.L.; Ferreira, R.A.S.; Yadava, Y.P.; Albino Aguiar, J.; Fabricação, Sinterização e Propriedades Mecânicas de uma Nova Cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ Baseada em Zircônia. II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – Anais do CONEM 2002. João Pessoa, 2002.

Barros, J. V.; Maciel, G.H.L.; Ferreira, R.A.S.; Yadava, Y.P.; Albino Aguiar, J. Estudo das características Microestruturais e Propriedades Mecânicas das Cerâmicas Ba_2HoSbO_6 . II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – Anais do CONEM 2002. João Pessoa, 2002.

Maciel, G.H.L.; Barros, J.V.; Ferreira, R.A.S.; Yadava, Y.P.; Aguiar, J.A. Efeito da Adição de CuO na Densificação e Propriedades Mecânicas da Cerâmica Ba_2HoZrO_6 de Alta Tecnologia. . II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – Anais do CONEM 2002. João Pessoa- PB, 2002.

G.H.L. Maciel; J.V. Barros; R.A.S. Ferreira; J.A. Aguiar; C. L. da Silva, D. F. de Souza; Y.P. Yadava O Efeito da Adição de CuO e Propriedades Mecânicas da Cerâmica Avançada Ba_2HoNbO_6 . 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.1576-1587, São Paulo - SP, 2002.

J.V. Barros; G.H.L. Maciel; R.A. Sanguinetti Ferreira; Y.P. Yadava; J. Albino Aguiar; E. Montarroyos; J.M. Ferreira. Sinterização e Propriedades Mecânicas de uma Nova Cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$. 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.988-999, São Paulo - SP, 2002.

E.M.X. Abreu; J.V. Barros; R.A. Sanguinetti Ferreira, A. R. Júnior, A.; Y.P. Yadava; C. L. Silva, D. F. Souza. Um Estudo Comparativo da Estrutura e Características Térmicas do Gesso Utilizado nas Industrias de Louças Sanitárias da Região Nordeste. 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo - SP, 2002.

Trabalhos Resumidos Publicados em Anais de Eventos

Yadava, Y.P.; Barros, J.V.; Sanguinetti Ferreira, R.A.; Aguiar, J.A.; da Silva C. L.; and de Souza, D.P.F.; Liquid Phase Sintering and Microstructural Characteristics of $Ba_2HoZrO_{5,5}$. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise – MICROMAT, 2002, Curitiba – PR.

Abreu, E.M.X.; Barros, J. V.; Sanguinetti Ferreira, R.A.S.; Yadava, Y.P.; Silva, C.L. e Souza,, D.P.F.; Análise Microestrutural de Gesso Cerâmicos Utilizados na Fabricação de Estampos para Indústria de Louças Sanitárias. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECIMAT, 2002, Natal.

Barros, J. V.; Maciel, G.H.L.; Sanguinetti Ferreira, R.A.S.; Yadava, Y.P.; Aguiar, J.A.; Silva, C. L.; Souza, D.P.F.; Análise de EDX e Microestrutura de Cerâmicas Ba_2HoSbO_6 . XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECIMAT, 2002, Natal.

Barros, J. V.; Maciel, G.H.L.; Sanguinetti Ferreira, R.A.; Yadava, Y.P.; Aguiar, J.A.; Silva, C. L.; Souza, D.P.F.; Efeito do Óxido de Cobre na Sinterização, Microestrutura e Propriedades Mecânicas da Cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECIMAT, 2002, Natal.

Maciel, G.H.L.; Barros, J. V.; Sanguinetti Ferreira, R.A.; Yadava, Y.P.; Albino Aguiar, J.; Montarroyos, E.; Ferreira, J.M. Estudo para uma Temperatura Adequada de Sinterização da Cerâmica Ba_2HoZrO_6 e o Efeito do Óxido de Cobre (CuO) nas suas Temperaturas Mecânicas. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CBECIMAT, 2002, Natal.

Barros, J.V., Silva, M.C., Costa, A.C.F.M., Neves, G.A. Obtenção de Cadinhos Cerâmicos à Base de Alumina: Estudo dos Parâmetros Reológicos e Propriedades Físicas e Microestruturais, V Encontro de Iniciação Científica da UFPB, João Pessoa – PB, Editora Universitária, pp.174-174, 1997.

Revistas

Yadava, Y.P.; Sanguinetti Ferreira, R.A.; Barros, J. V.; Montarroyos, E.; Ferreira, J.M. and Albino Aguiar, J. The Effect Copper Oxide Addition on Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Ba₂HoSbO₆ Ceramics. Acta Microscópica, Águas de Lindóia – SP, Vol. 1, pp.107-107, 2001.