



EFEITO DA ADIÇÃO DE CuO NA DENSIFICAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DA CERÂMICA Ba₂HoNbO₆ DE ALTA TECNOLOGIA

Maciel, G.H.L., Barros, J.V., Sanguinetti Ferreira, R.A., Yadava, Y.P.

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50741-530, Recife-PE, Brasil. (E.mail: yadava@npd.ufpe.br)

Albino Aguiar, J.

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-PE, Brasil.

***Resumo.** O uso dos óxidos cerâmicos perovskite cúbica complexa em cadinhos e substrato de altas temperaturas estão sendo atualmente bastante investigados, pois estes possuem entre seus requisitos importantes: alta densidade de sinterização, microestrutura homogênea e boa propriedade mecânica. Neste trabalho utilizamos o óxido de cobre (CuO) tanto para uma sinterização auxiliar quanto para a sinterização de um óxido cerâmico perovskite cúbica complexa, Ba₂HoNbO₆ e além disto estudamos o seu efeito na densificação e nas propriedades mecânicas do óxido cerâmico. O Ba₂HoNbO₆ foi obtido através de uma reação do estado-sólido. Depois foi compactado em formatos circulares em três recipientes distintos: o primeiro é Ba₂HoNbO₆ puro, o segundo Ba₂HoNbO₆ com presença de 1% de CuO e o terceiro Ba₂HoNbO₆ com presença de 2% de CuO e submetidos a uma pressão de 6 Ton/cm² e sinterizado a uma temperatura de 1000° C por 72 horas. Este trabalho mostrou que a adição de CuO teve um efeito significativo nas microestruturas, propriedades mecânicas e densificação da cerâmica Ba₂HoNbO₆ podendo então fabricarmos posteriormente cadinhos e substratos de altas temperaturas.*

***Palavras-chave:** Cerâmica avançada Ba₂HoNbO₆, Sinterização e Propriedades mecânicas.*

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos perovskite cúbicos vêm sendo atualmente estudados para aplicações em cadinhos e substratos de altas temperaturas e alguns destes estudos revelaram que os óxidos cerâmicos perovskite de estrutura cúbica complexa possuem ótimas características para tais aplicações (Brandle, 1990 e Fratello, 1996). As pesquisas realizadas em 1950 e em 1960 identificaram um largo grupo de materiais que possuem a estrutura da célula unitária da perovskite cúbica simples ABO₃ (Galasso, 1959 e Galaso, 1961). Estes materiais possuem em geral a fórmula A₂BB'O₆ ou A₃B₂B'O₉ e possuem cátions B e B' octaédricos na célula unitária da perovskite (Blasse, 1965).

Para o uso destes cerâmicos em aplicações estruturais é essencial uma boa resistência mecânica (Reed, 1988 e Kingery, 1976). A sinterização é uma etapa importante na fabricação da maioria dos produtos cerâmicos, pois tem a finalidade de aglomerar as partículas formando uma massa coerente e é também na sinterização que o produto sofre alterações significantes com, por exemplo, redução na área específica, no volume aparente e melhoria das propriedades mecânicas (Cahn, 1996 e Richerson, 1982). E para conseguirmos uma boa sinterização utilizamos a adição de óxido de cobre (CuO), na estrutura, no intuito de obtermos uma sinterização auxiliar. E sendo assim sinterizamos o óxido cerâmico perovskite cúbica complexa Ba₂HoNbO₆ baseado no sistema de óxidos Ba-Ho-Nb-O e usando um processo de reação do estado sólido.

O nosso objetivo ao usar o óxido de cobre (CuO) é proporcionar uma melhor densificação, melhores propriedades mecânicas e também reduzir a temperatura e o tempo de sinterização.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A cerâmica Ba_2HoNbO_6 foi preparada pelo processo de reação de estado sólido. Para isso fizemos cálculos estequiométricos que identificaram a seguinte formulação: 48,79% de óxido de bário (BaO); 30,06% de trióxido de di-hólmio (HO_2O_3) e 21,15% de pentóxido de dinióbio (Nb_2O_5). Após esses cálculos levamos os componentes para o almofariz e com auxílio de um pistilo misturamos bem até homogeneizar, pois se essa homogeneização não ocorresse, acarretaria em problemas durante a formação das amostras; levamos a mistura para um molde e colocamos numa prensa, SCHWING SIWA; modelo ART 6500089, e submetemos o mesmo a uma pressão de 5 Ton/cm². Logo após à preparação das amostras, levamos as mesmas ao forno, QUIMIS, estabilizado a 1000°C por 48 horas, com o intuito de formarmos o composto Ba_2HoNbO_6 . Seguimos esses passos para a fabricação de três amostras, em forma de discos circulares de 10 mm de diâmetro, sendo elas: Ba_2HoNbO_6 pura, Ba_2HoNbO_6 com presença de 1%; do valor total da massa da mistura; de óxido de cobre (CuO) e Ba_2HoNbO_6 com 2%, do valor total da massa da mistura, de óxido de cobre (CuO), uma vez que o composto estava formado trituramos cada amostra, misturamos e compactamos cada amostra novamente só que a uma pressão de 6 Ton/cm² no mesmo molde, depois pesamos as amostras numa balança QUIMIS, modelo 210, medimos seu volume com auxílio de um paquímetro MITUTOYO e calculamos sua densidade; submetemos as amostras a uma sinterização com o forno estabilizado a 1000°C por 72 horas, retiramos após atingirem a temperatura ambiente, calculamos novamente sua densidade e em seguida passamos cada amostra por um processo de polimento, com as seguintes malhas #600, #1000, #4000 respectivamente; no intuito de podermos observá-las num microscópio óptico. Analisamos a microestrutura das amostras num microscópio UNION, modelo VERSAMET-2 e registramos as observações em forma de fotos. Depois de observar a microestrutura, fizemos ensaios de dureza em um durômetro VICKERS e uma análise de difração de raios-X em um difratômetro SIEMES, modelo D5000 e radiação Cu-K α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) após cada retirada do forno para analisarmos as fases presentes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As fases cristalográficas das amostras da cerâmica Ba_2HoNbO_6 sinterizadas a 1000°C por 72 horas foram analisadas através da difração de raios-X, num intervalo de 20 a 100 graus com um tempo de varredura de aproximadamente 1 segundo. Com isso observamos que as mesmas apresentaram uma estrutura típica de uma perovskite cúbica complexa ordenada, bem definida; como observamos nas Figs. (1,2 e 3). Com as equações (1), (2) e (3). (Shannon, 1961).

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

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

$$a_{cal} = (a_A + a_B) / 2 \quad (3)$$

fomos capazes de calcular o parâmetro de rede teórico ($a_{cal} = 8,256 \text{\AA}$) onde $R_A, R_B, R_{B'}, R_O$ são os raios iônicos e A, B e B' são cátions e o oxigênio um ânion. Os a_A e a_B são parâmetros de rede em relação aos cátions A e B respectivamente. O raio do bário (Ba), hólmio (Ho), nióbio (Nb) e oxigênio(O) é 1,34 \AA , 0,89 \AA , 0,69 \AA e 1,40 \AA .

Os valores experimentais obtidos foram de $a_{exp} = 8,3557 \text{\AA}$ para a amostra pura, mediante os valores dos parâmetros teóricos e experimentais fomos capazes de calcular os erros percentuais que foram 1,21%. Esses resultados mostraram que a estrutura da Ba_2HoNbO_6 não se alterou, ou seja,

manteve a estrutura típica $A_2BB'O_6$ quando se adicionou o óxido de cobre (CuO); pois quando o mesmo atinge o ponto de fusão durante a sinterização sai da estrutura.

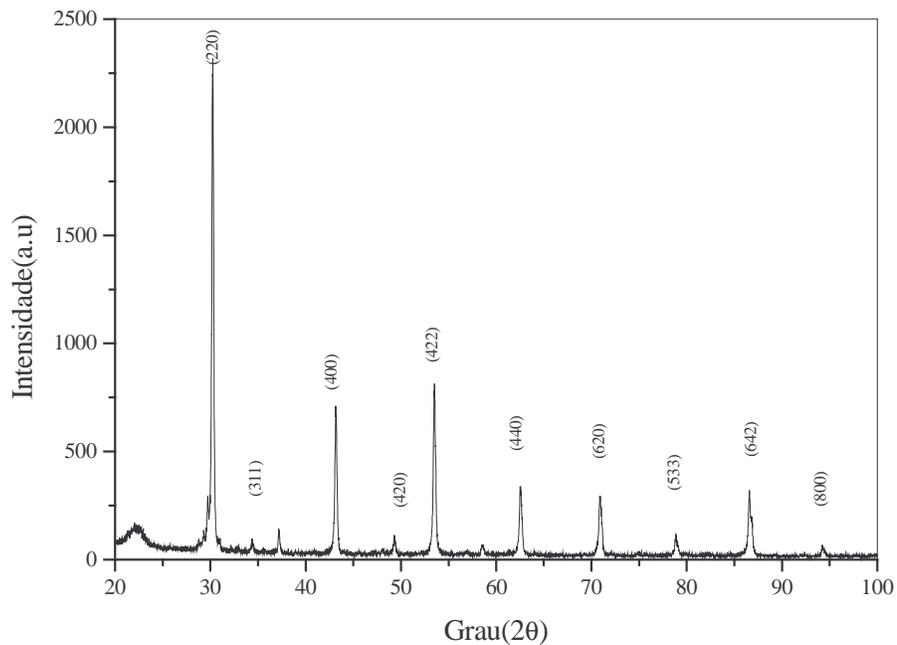


Figura 1 – Espectro de difração de raios-X da fase simples da Ba_2HoNbO_6

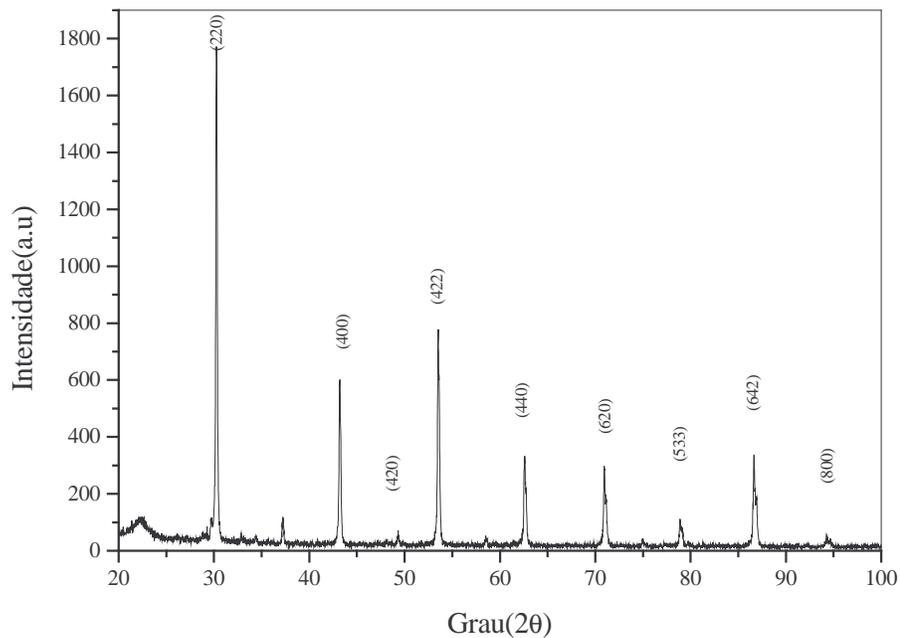


Figura 2 – Espectro de difração de raios-X da fase simples da Ba_2HoNbO_6 com uma adição de 1% de CuO.

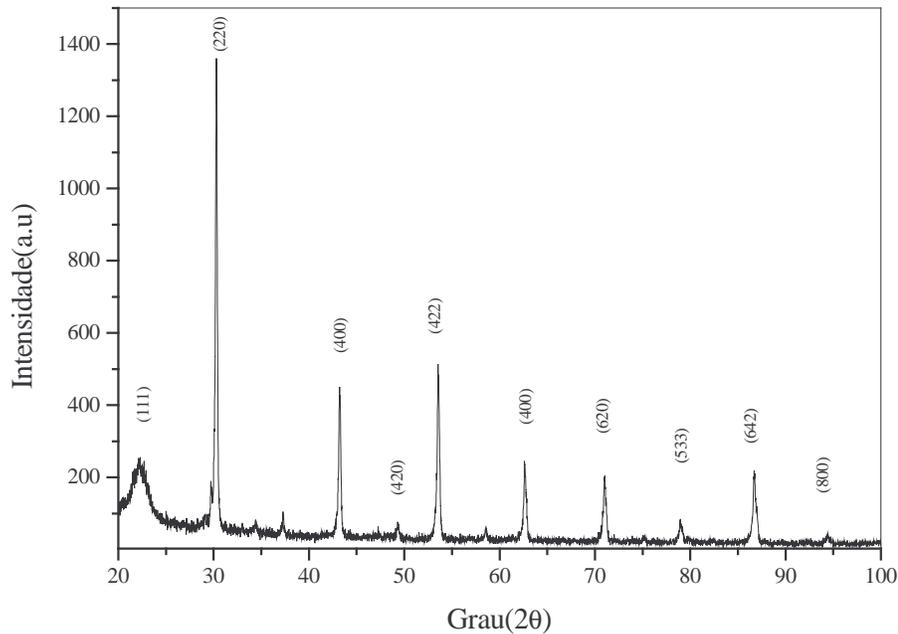


Figura 3 – Espectro de difração de raios-X da fase simples da Ba_2HoNbO_6 com uma adição de 2% de CuO.

A análise microestrutural obtida a partir da microscopia óptica da Ba_2HoNbO_6 pura Fig. (4), Ba_2HoNbO_6 com 1% CuO Fig. (5) e Ba_2HoNbO_6 com 2% CuO Fig. (6), revelaram uma distribuição homogênea dos tamanhos dos grãos bastante acentuada na amostra Ba_2HoNbO_6 com adição de 2% de CuO.

A densidade das cerâmicas Ba_2HoNbO_6 pura, Ba_2HoNbO_6 com adição de 1% e Ba_2HoNbO_6 com 2% de CuO após a temperatura de sinterização de 1000°C foram 4,45, 4,53 e 4,54 g/cm^3 , observamos que ao adicionarmos o CuO ocorreu um aumento gradativo das densidades das cerâmicas.

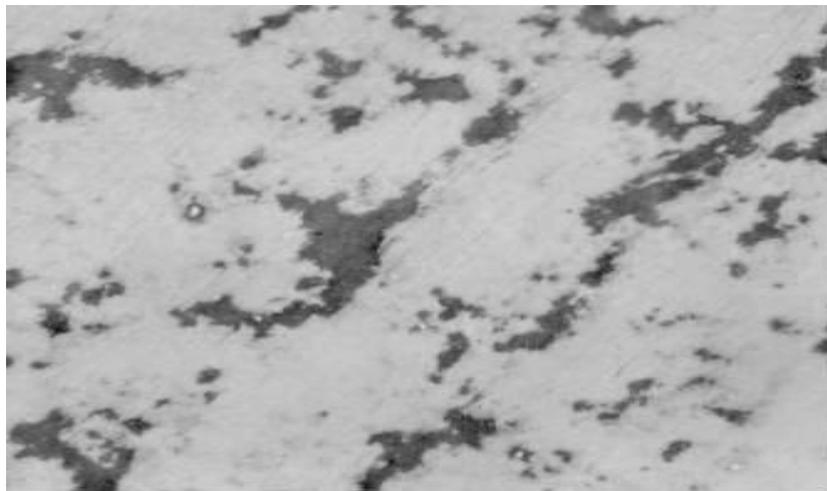


Figura 4 - Microestrutura da fase simples da Ba_2HoNbO_6 . (Magnificação ~ 300x)

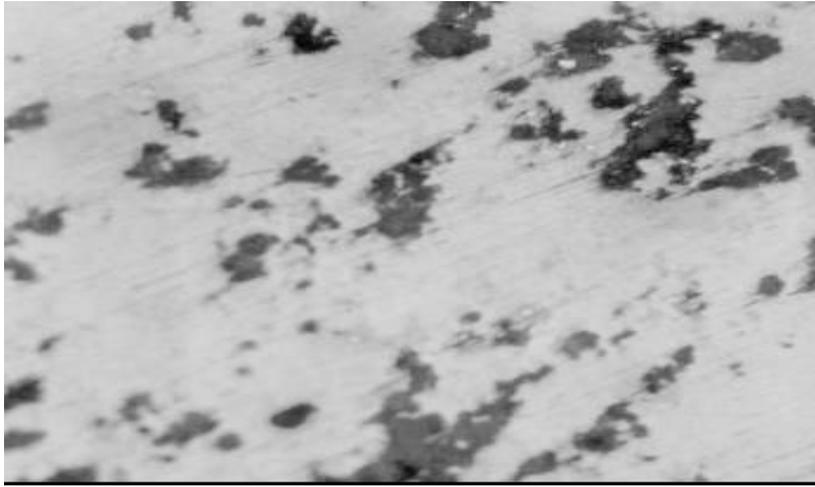


Figura 5 - Microestrutura da fase simples da Ba_2HoNbO_6 com uma adição de 1% de CuO . (Magnificação ~ 300x)

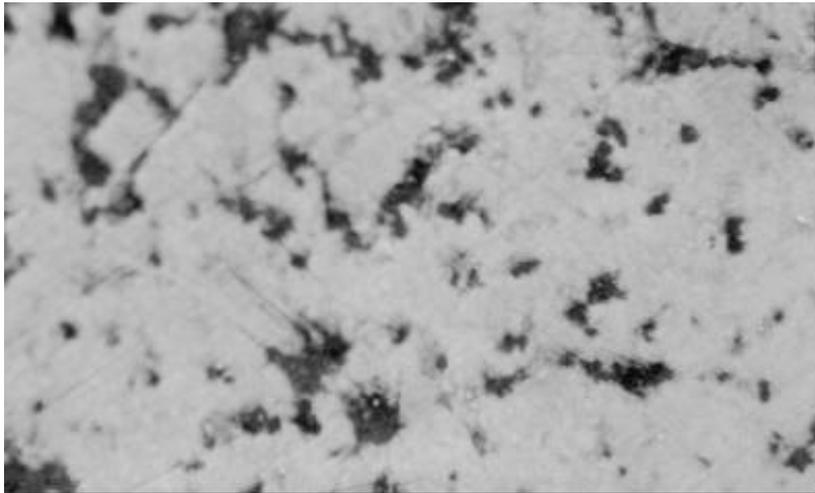


Figura 6 - Microestrutura da fase simples da Ba_2HoNbO_6 com uma adição de 2% de CuO . (Magnificação ~ 300x)

As propriedades mecânicas descrevem a maneira que um material reagi as forças, cargas e impactos (Tuan, 1994 e Cutler, 1992). Neste trabalho, as durezas mecânicas da cerâmica sinterizada Ba_2HoNbO_6 foram estudadas por teste de dureza Vickers. A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece a penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulos entre faces de 136° e para isso usa-se um micro indentador Vickers. Esse indentador produz uma indentação quadrada e então se mede sua diagonal. O valor da dureza Vickers (H_v) é calculado pelo quociente da carga aplicada pela área da impressão deixada no corpo ensaiado; que nos fornece a seguinte fórmula, equação (4): (Iost, 1996).

$$HV = 1,8544P / d^2 \quad (4)$$

Onde: H_v – Dureza Vickers; P – Carga aplicada; d – Média das diagonais da indentação.

O ensaio de dureza VICKERS Fig. (7) mostrou as seguintes durezas: 90,00 para Ba_2HoNbO_6 pura, 86,00 para Ba_2HoNbO_6 com 1% e 94,65 para Ba_2HoNbO_6 com 2% de CuO. A melhor dureza obtida foi do Ba_2HoNbO_6 com a adição de 2% de CuO e a menor foi Ba_2HoNbO_6 com 1%. Isto ocorreu devido a insuficiência do CuO na estrutura.

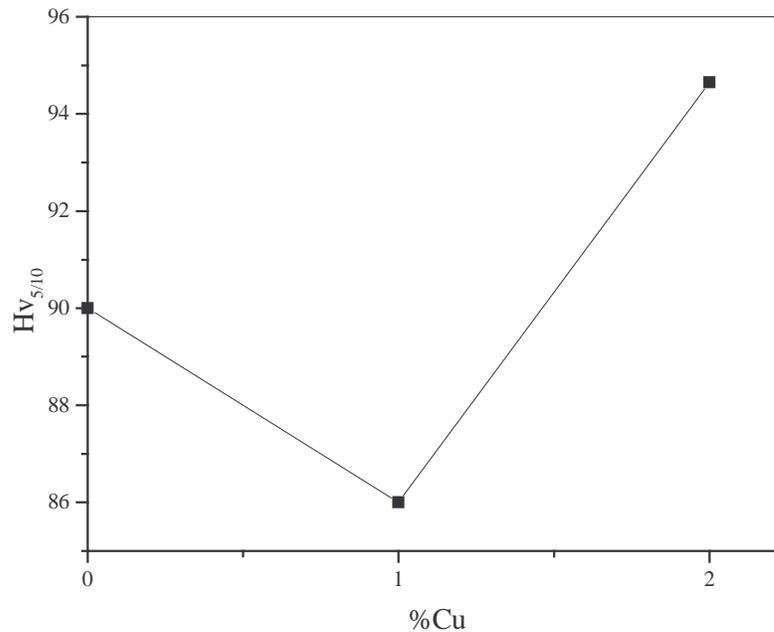


Figura 7 - Dureza Vickers das cerâmicas Ba_2HoNbO_6 .
(temperatura de sinterização de $1000^{\circ}C$)

São mostrados os resultados do teste de dureza Vickers da cerâmica Ba_2HoNbO_6 na Fig. (7). Como visto na Fig. (7) a dureza da cerâmica Ba_2HoNbO_6 é melhorada consideravelmente com a adição de CuO na sinterização auxiliar. Estes resultados são consistentes com os resultados dos estudos microestruturais onde observamos um refinamento dos grãos e uma distribuição homogênea da superfície da cerâmica Ba_2HoNbO_6 que contém adição de CuO. É notável que a força mecânica das cerâmicas sinterizadas estão fortemente ligadas com as características da microestrutura do material. Dos estudos acima vimos que aquela adição de CuO melhora a microestrutura, densidade de sinterização e por conseguinte a dureza mecânica da cerâmica Ba_2HoNbO_6 . O óxido de cobre (CuO) reage com BaO e forma um composto que possui um ponto de fusão de aproximadamente $1000^{\circ}C$ (Kruger, 1991 e Ueltzen, 1993), então nós podemos concluir que o mesmo reage e vira líquido. Este líquido a alta temperatura facilita a sinterização através do mecanismo da sinterização da fase líquida. A sinterização é alcançada com a redução do sólido – ângulo de dihedral líquido que aumenta o molhamento e assim o líquido arrasta o grão um para o outro. Aumenta a sinterização quando ocorre a formação da fase líquida e conseqüentemente um aumento no molhamento, pois isto ajuda na precipitação da solução e favorece o processo resultando em um crescimento de grãos e melhor homogeneidade e distribuição do tamanho de grão. Como nós vimos na Fig. (7), a dureza das Ba_2HoNbO_6 quando se adiciona 1% de CuO é mais baixa do que a da Ba_2HoNbO_6 pura. Neste caso pode ser que a quantidade de líquido que se formou tenha sido muito pequena e então tenha ficado retido dentro dos grãos da Ba_2HoNbO_6 . E isto resultou em um decréscimo da dureza mecânica.

4. CONCLUSÃO

Em suma, este trabalho mostra como o adicionamento do óxido de cobre (CuO) tem efeitos significativos na sinterização e nas propriedades mecânicas dos óxidos cerâmicos perovskite

cúbico complexo, Ba_2HoNbO_6 , isto porque o CuO ao reagir com o BaO forma um composto com baixo ponto de fusão, que torna-se líquido na queima e com isso vai removendo diretamente os contornos dos grãos proporcionando portanto o efeito esperado. Estes estudos também revelaram que a adição de 1% de CuO como sinterização auxiliar não foi suficiente para completar a sinterização da fase líquida na Ba_2HoNbO_6 . Já a adição de 2% de CuO como sinterização auxiliar melhorou as características microestruturais e a dureza mecânica da cerâmica Ba_2HoNbO_6 .

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço o financiamento da CAPES (Bolsa de Mestrado – Barros J. V.) e ao PIBIC/CNPq (Bolsa de Iniciação Científica – Maciel G. H. L).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Brandle, C. D. and Fratello, V. J., 1990, “Preparation of Perovskite Oxides for High Tc Superconductor Substrates”, *J. Mater. Res.* Vol. 5, pp. 2160-2164.

Blasse, G., 1965, : Ternary system $Li_3(Nb,Sb,Ta)O_4$ ”, *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 27 pp. 2117.

Cahn, R. W., Haasen, P. and Krammer, E. J. (Eds.) 1996, “Processing of Ceramics”, Vol. 17A Pt.1, “Materials Science and Technology: A Comprehensive Study”, Brook R. J. (Volume Editor), VCH New York.

Cutler, R. A., Rignrup. K. M. and Vipkar, A. V. 1992, “Synthesis, Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Ceramics made by Exothermic Reactions”, *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 75 pp. 36-43.

Fratello, V. J., Berkstresser, G. W., Brandle, C. D., VenGraitis, A. J., 1996, “Nickel containing Perovskites”, *J. Crys. Growth.* Vol. 166 pp. 878-882.

Galasso, F, Katz, L. and Ward, R., 1959, “Substitution in The Octahedrally Coordinated Cation Positions in Compounds of The Perovskite Type”, *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 81 pp. 820-823.

Galaso, F., Barrante, J. R., and Katz,L., 1961, “Alkaline Earth Tantalum-Oxygen Phases including Crystal Structure of an Ordered Perovskite Compound $Ba_3SrTa_2O_9$ ”, *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 83 pp.2830.

Ghosh, A., Bhattacharya, T. R., Mukherjee, B. and Das, S. K. 200, “The effect of CuO addition on the sintering of lime”, *Ceramics International* Vol. 27 pp. 201- 204.

Iost, A., Bigot, R., 1996, “Indentation Size Effect: Reality or Artifact?”, *J. Mater. Sci.* Vol. 31 pp.3573-3577.

Kurian, J., Koshy, J., Warriar, P. R. S., Yadava, Y.P. and Damodaran, A. D., 1995, “Synthesis and Ccharacterization of Rare-earth Barium Antimonates, a New Group of Complex Perovskites suitable as Ssubstrates for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Films”, *J. Solid. State. Chem.* Vol. 116 pp. 193-198.

Kruger, C., Reichelt, W., Lubahn, U., Sceler, R. and Oppermann, H. 1991, “Synthesis of $BaCuO_2$ by different ways”, *Cryst. Res. Tech.* Vol. 26 pp.701-707.

Reed, J. 1988, “Principles of Ceramic Processing”, John Wiley and Sons, New York.

Richerson, D. W., 1982. “Modern Ceramic Engineering”, Marcel Dekker Inc., New York.

Shannon, R. D. and Prewit, C. T., 1969, “Effective Ionic Radii in Oxides and luorides”, *Acta. Crystallographica B* Vol. 25 pp. 925.

Tuan, W. H., Lai, M. J., Lin, M. C., Chan, C. C., Chiu, S. C. 1994, “The Mechanical Performance of Alumina as a function of Grain Size”, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 36 pp.246-251.

Ueltzen, M., Grause, C., Altenburg, H., Lons, J., 1993, “Crystal Growth of Barium Cuprate by Verneuil's Technique”, *Cryst. Res. Tech.* Vol. 28 pp. K69-K72.

7. DIRETOS AUTORAIS

Os autores G. H. L. Maciel, J. V. Barros, R. A. Sanguinetti Ferreira and Y. P. Yadava e J. Albino Aguiar são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no este trabalho.

EFFECT OF CuO ADDITION ON THE DENSIFICATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE Ba₂HoNbO₆HIGH TECH CERAMICS

Maciel, G.H.L., Barros, J.V., Sanguinetti Ferreira, R.A., Yadava, Y.P.

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50741-530, Recife-PE, Brasil. (E.mail: yadava@npd.ufpe.br)

Albino Aguiar, J.

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-PE, Brasil.

***Abstract.** In recent years, complex cubic perovskite oxide ceramics are being investigated extensively for their use as substrates and crucibles for high temperatures. For the polycrystalline substrate and crucible applications, high sintered density and homogenous microstructure and good sintered density are important requirements. In this work, we have used CuO as a sintering aid for the sintering of a complex cubic perovskite oxide ceramic Ba₂HoNbO₆ and studied its effect on the densification, microstructure and mechanical properties of the Ba₂HoNbO₆ ceramics. Ba₂HoNbO₆ ceramics were prepared by solid-state reaction process. As-processed Ba₂HoNbO₆ material was reground as fine powder and compacted as circular discs in three batches: pure Ba₂HoNbO₆, Ba₂HoNbO₆ added with 1wt% CuO and Ba₂HoNbO₆ added with 2wt% CuO; at a pressure of 6 ton/cm². These specimens were sintered at 1000 °C for 72 hours. These studies reveal that CuO addition has a significant effect on densification, microstructure and mechanical properties of Ba₂HoNbO₆ ceramics, through liquid phase sintering mechanism, for the fabrication of crucibles and substrate for high temperature.*

***Key words:** advanced ceramics, Ba₂HoNbO₆, sintering, mechanical properties*