



## **ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E PROPRIEDADE MECÂNICAS DAS CERÂMICAS $Ba_2HoSbO_6$**

**Barros, J.V., Maciel, G.H.L., 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](mailto:yadava@npd.ufpe.br))

**Albino Aguiar, J.**

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

***Resumo.** O cerâmico  $Ba_2HoSbO_6$  tem sido relatado recentemente como um material de grande potencial para aplicações em carcaças e películas supercondutoras de alta temperatura. Pois é quimicamente inerte como os materiais supercondutores de alta temperatura, sendo assim ele poderia ser um material excelente para ser aplicado em cadinhos devido um único crescimento de cristal. Para tais aplicações necessita-se de: elevada densidade de sinterização, microestrutura homogênea e uma boa resistência mecânica. Neste trabalho nós estudamos as características microestruturais e as propriedades mecânicas das cerâmicas  $Ba_2HoSbO_6$ . A fase monofásica  $Ba_2HoSbO_6$  e outros dois grupos de  $Ba_2HoSbO_6$  que contém 1 e 2% de CuO (dispositivo automático de entrada) na sinterização estão sendo estudados para observar o comportamento da fase líquida de sinterização. A morfologia e a microestrutura de superfície dos materiais sinterizados foram estudados fazendo-se uma varredura no microscópio eletrônico. A análise de XRD e de EDX mostrou que não há nenhum traço de impurezas devido à adição de CuO nas amostras  $Ba_2HoSbO_6$ . A resistência mecânica foi determinada usando o indutor de Vickers. As micrografias de SEM revelam que a adição de CuO melhorou a microestrutura e a distribuição do tamanho da partícula nas cerâmicas  $Ba_2HoSbO_6$ . Através destes resultados, está desobstruído que CuO não permanece na matriz  $Ba_2HoSbO_6$  mas, tem efeitos significativos na microestrutura e dureza mecânica dos materiais sinterizados.*

***Palavras-chave:**  $Ba_2HoSbO_6$ , Fase líquida de sinterização, Microestrutura, Propriedades mecânicas.*

### **1. INTRODUÇÃO**

Em anos recentes, os óxidos cerâmicos perovskita cúbico complexo estão sendo bastante investigado para serem aplicados em materiais de alta temperatura como: carcaça e cadinhos (Brandle, 1990; Kurian, 1995; Koshy, 1995; Fratello, 1996 e Yadava, 1998). Os óxidos perovskita cúbico complexo, normalmente, têm a fórmula geral  $A_2BB'O_6$  ou  $A_3B_2O_9$  e resultam de cátions B e B' no local octaédrico da célula unitária da perovskita  $ABO_3$  (Galasso, 1959; Galasso, 1961 e Blasse, 1965). Por causa do aumento da complexidade da célula unitária, uma grande variedade dos materiais poderia sintetizar.  $Ba_2HoSbO_6$  é um material cerâmico apto para tais aplicações (Alonso, 1997 e Aguiar, 1998). Carcaças policristalinos e cadinho devido uma elevada densidade de sinterização, homogeneização na microestrutura e uma boa propriedade mecânica.

A principal limitação das cerâmicas é sua fragilidade, isto é, a tendência em falhar de repente com pouca deformação plástica (Lingüeta, 1988; Kingery, e 1976 Cahn 1996). Isto é bastante interessante quando está estudando um material para ser usado em aplicações estruturais e cadinhos. A força teórica de um material resulta na quebra das ligações devido a um intenso esforço aplicado resultando assim, na separação do objeto. Mas todos os materiais, incluindo as cerâmicas, contêm uma minúscula estrutura e as falhas da fabricação é que fazem significativamente mais fracos do que a força ideal. Todas as falhas, tal como poro, rachadura, ou inclusão, resulta na concentração de esforços, sendo assim amplifica o esforço aplicado. Os poros reduzem também a área da seção transversal sobre a carga que é aplicada. Assim, os materiais mais densos e menos porosos são geralmente mais fortes. Sendo assim, possuem um menor tamanho de grão e melhor propriedades mecânicas (Richerson, 1982).

Na densificação dos cerâmicos requer uma pressão ajustada ou uma fase líquida, que ajude na sinterização. A pressão quente e hipping são processos bastante caros. Para a densificação dos óxidos cerâmicos, os óxidos metal de transição são normalmente usados em forma de dispositivo automático de entrada no processo de fase líquida de sinterização (Ghosh, 2001 e Kruger, 1991). Neste trabalho, nós utilizamos o óxido de cobre como um aditivo(dispositivo automático de entrada) da sinterização da cerâmica  $Ba_2HoSbO_6$  e estudamos sua microestrutura e também as propriedades mecânicas. O processo da sinterização da fase líquida pela adição de óxido de cobre e pelo seu efeito na sinterização foi bastante discutido nas cerâmicas  $Ba_2HoSbO_6$  assim como suas aplicações.

## **2. DETALHES EXPERIMENTAIS**

### **2.1 Fabricação dos Materiais**

$Ba_2HoSbO_6$  foi preparado através do processo de reação do estado sólido. A mistura estequiométrica de alta pureza (99,99%) dos constituintes químicos  $Ho_2O_3$ ,  $BaO$  e  $Sb_2O_3$  foram misturados completamente em um almofariz de ágata, pelotizado e calcinado em uma temperatura de  $1100^\circ C$  por 40h. O material calcinado e pesado foi prensado em discos circulares e sinterizados a  $1200^\circ C$  por 60h. Os outros dois grupos do  $Ba_2HoSbO_6$  que contém 1 e 2 % de  $CuO$  foram sinterizados com o dispositivo automático de entrada nas mesmas circunstâncias. Adicionou-se o  $CuO$  no  $Ba_2HoSbO_6$  para estudar o seu efeito na fase líquida de sinterização e também nas propriedades microestruturais e mecânicas. Foram confeccionadas cinco amostras de formato circulares para cada condição descrita anteriormente.

### **2.2 Caracterização dos Materiais e Técnicas Testadas**

A difração de raios-X (DRX) dos materiais sinterizados foi gravado por um difratômetro de raios-X de SIEMENS D-5000 utilizando uma radiação de  $Cu-K_\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ). A morfologia e a microestrutura da superfície dos materiais sinterizados foram estudados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando elétrons secundários. As micrografias de MEV foram gravadas por um microscópio eletrônico 440 stereoscan modelo de Leico-Cambridge. A análise quantitativa elementar dos materiais foi realizada pela técnica dispersiva de energia dos raios-X (EDX).

Os espectros de EDX das amostras foram gravadas usando o detector modelo de OXFORD PENTAFET de raios-X com Est-Window e 128 definições de eV. A tensão de aceleração usada foi 20 KW, o feixe 200 pA e o 100 s de tempo. A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Archimedes.

A dureza mecânica da amostra foi medida por Vickers WEB WERKSTOPFFPRUF MASCHINEM, indenter do modelo WPM.

### 3. RESULTADOS E DISCURSÕES

Os espectros de difração de raios-X dos materiais  $Ba_2HoSbO_6$  sinterizados são mostrados nas Figs. 1–3. Como visto nas figuras, até a adição de 1% de CuO não ocorre mudança nas características estruturais destes materiais  $Ba_2HoSbO_6$ . O espectro de  $Ba_2HoSbO_6$  tem um tipo padrão de estrutura cúbica complexa ordenada requisitada pela perovskita  $A_2BB'O_6$  (Galasso, 1959). Com a adição de 2 % de CuO ocorreu uma mudança nas características e estrutura cristalina do material, cristalizando-se uma fase desconhecida de impureza. Com base nos resultados de DRX, nós passamos a entender mais os nossos estudos e limitamos a adicionar (máximo 1 %) o CuO a sinterização fase líquida da cerâmica  $Ba_2HoSbO_6$ .

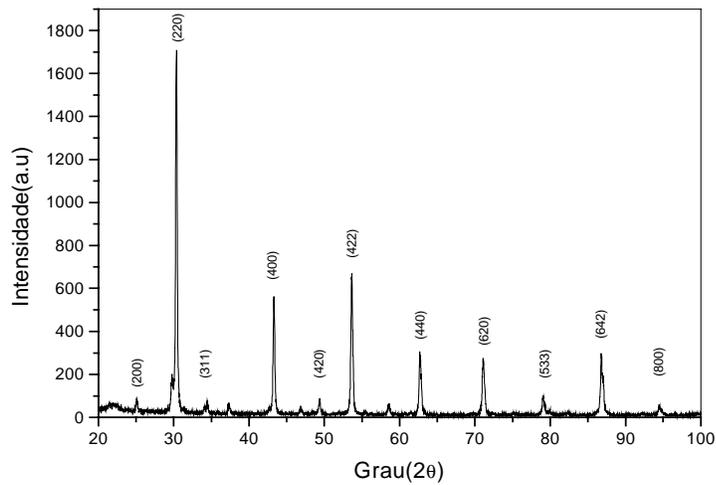


Figura 1 – Espectro de difração de raios-X da fase simples da  $Ba_2HoSbO_6$ .

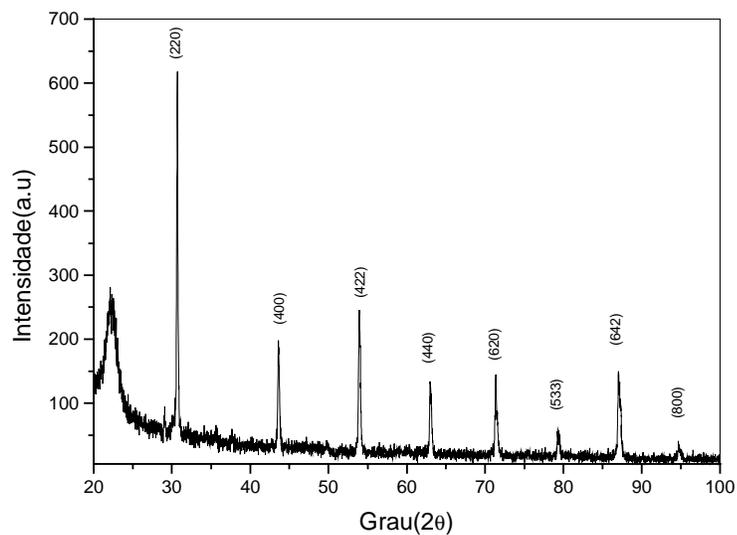


Figura 2 – Espectro de difração de raios-X da fase simples da  $Ba_2HoSbO_6$  com a adição de 1% de CuO na sinterização

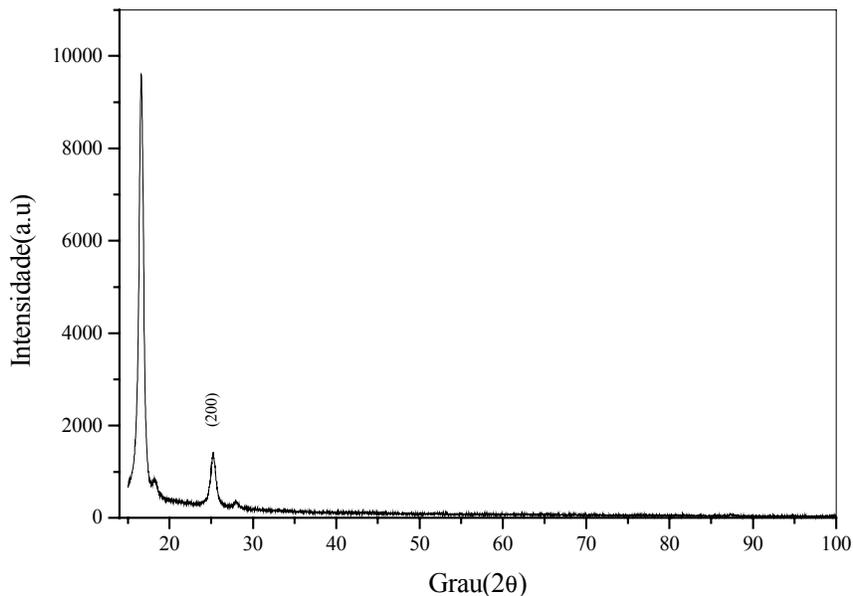


Figura 3 – Espectro de difração de raios-X da fase simples da  $Ba_2HoSbO_6$  com a adição de 2% de CuO na sinterização

Como observado nos resultados de XRD, a adição de 2 % CuO destrói a estrutura cristalina das cerâmicas  $Ba_2HoSbO_6$ , sendo assim estudaremos somente as cerâmicas puras e as com adição de 1 % de CuO a  $Ba_2HoSbO_6$ .

A análise de EDX da amostra  $Ba_2HoSbO_6$  com a adição de 1 % de CuO (dado na Tab.1) mostra que o material contém somente elementos Ba, Ho, Sb e O e não há nenhum traço do Cu na amostra. Isto mostra que o óxido de cobre age apenas como um dae (dispositivo automático de entrada) da sinterização fase líquida e não altera o parâmetro de rede do  $Ba_2HoSbO_6$ .

Tabela 1 – Dados de EDX da cerâmica sinterizada  $Ba_2HoSbO_6$  com adição de 1% CuO

| <i>Elemento</i> | <i>Porcentagem do Elemento</i> | <i>Porcentagem Atômica</i> |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------|
| Ba              | 40.35                          | 16.97                      |
| Ho              | 20.14                          | 7.05                       |
| Sb              | 21.26                          | 10.09                      |
| O               | 18.26                          | 65.90                      |
| Total           | 100.00                         | 100.00                     |

As micrografias de MEV da  $Ba_2HoSbO_6$  sinterizada e da  $Ba_2HoSbO_6$  com adição de 1 % CuO, mostrado nas figs.4 e 5, respectivamente, revelam que a adição de CuO melhora a microestrutura e o tamanho das partículas distribuído nas cerâmicas  $Ba_2HoSbO_6$ . As cerâmicas  $Ba_2HoSbO_6$  com a adição de 1 % CuO do dispositivo automático de entrada na sinterização apresenta uma melhor distribuição homogênea de morfologia de superfície e no tamanho da partícula, comparada com as cerâmicas sinterizadas  $Ba_2HoSbO_6$ .

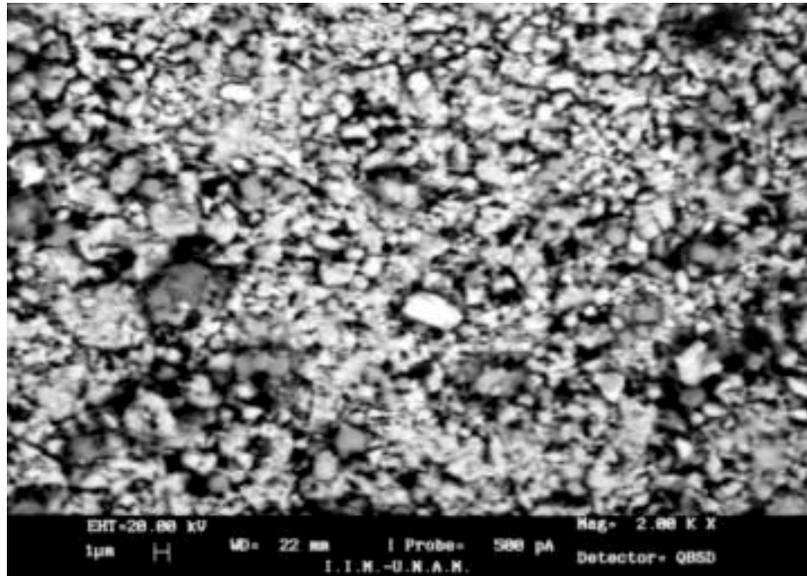


Figura 4 – Microestrutura da cerâmica sinterizada Ba<sub>2</sub>HoSbO<sub>6</sub>

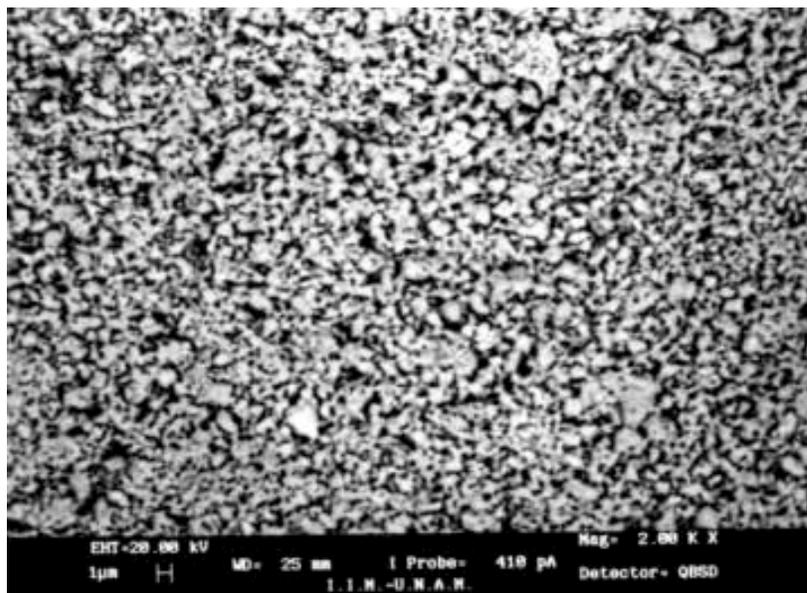


Figura 5 – Microestrutura da cerâmica sinterizada Ba<sub>2</sub>HoSbO<sub>6</sub> com a adição de 1 % CuO.

A propriedade mecânica dos cerâmicos Ba<sub>2</sub>HoSbO<sub>6</sub> sinterizados foi estudada através de medições de dureza Vickers Hv<sub>5/10</sub>. Os resultados destes estudos são mostrados na fig.6 com seus respectivos erros percentuais em forma de barras. A dureza do Ba<sub>2</sub>HoSbO<sub>6</sub> é aumentada na amostra Ba<sub>2</sub>HoSbO<sub>6</sub> com a adição de CuO. Isto revela que a adição de CuO melhora o processo de sinterização e ao mesmo tempo não permanece na matriz Ba<sub>2</sub>HoSbO<sub>6</sub>. O óxido de cobre ao combinar-se com o bário forma um composto com um ponto de derretimento (aprox. 1000°C) mais

baixo do que  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$  e durante o processo de sinterização transforma-se em líquido e começa a remover os contornos de grão ajudando conseqüentemente na densificação e numa melhor microestrutura. Nós obtivemos uma densidade de sinterização de  $7,03\text{g/cm}^2$  para o  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$  com a adição de  $\text{CuO}$ , e  $6,64\text{ g/cm}^2$  para o  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$  puro, sendo assim são 96% e 92%, respectivamente, da densidade teoria de  $7,36\text{ g/cm}^2$  de  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$ .

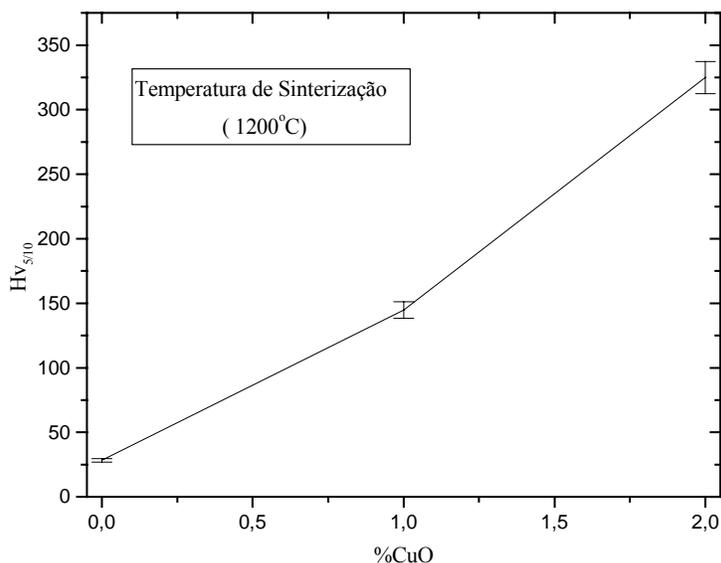


Figura 6- Dureza Vickers  $Hv_{5/10}$  das cerâmicas  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$

Estes resultados são consistentes diante dos estudos microestruturais onde nós observamos um refinamento de grão e uma superfície lisa morfológica da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$  com adição de 1% de  $\text{CuO}$ . Notou-se que a força mecânica de sinterização da cerâmica está fortemente relacionada com as características microestruturais do material. Para este trabalho só foi possível caracterizar as propriedades mecânicas através da dureza Vickers, mas com a continuação deste trabalho iremos analisar as amostras com outras técnicas, para garantirmos os resultados já obtidos.

### 3. CONCLUSÃO

Em conclusão, nós estudamos as propriedades microestruturais e mecânicas de uma cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$  de alta tecnologia. O comportamento da fase líquida de sinterização, da fase monofásica  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$  e os outros dois grupos de  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$  que contém 1 e 2% de  $\text{CuO}$ , foram estudados após a sinterização. A superfície morfológica e a microestrutura dos materiais sinterizados foram estudadas através do MEV, usando elétrons secundários. As análises de DRX e de EDX não mostram nenhuma fase de impurezas ao adicionarmos o  $\text{CuO}$  (até 1 %) nas amostras  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$ . A dureza mecânica foi determinada usando o indutor de Vickers. As micrografias revelam que a adição de  $\text{CuO}$  melhora a microestrutura e a distribuição das partículas nas cerâmicas  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$ . Destes resultados, podemos afirmar que o  $\text{CuO}$  não permanece na matriz  $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$  mas tem efeito significativo na microestrutura e dureza mecânica dos materiais sinterizados.

### 4. AGRADECIMENTOS

Agradeço o suporte financeiro da CAPES (Bolsa de Mestrado – J.V.Barros) e PIBIC/CNPQ (Bolsa de Iniciação Científica – G.H.L. Maciel) pelo apoio.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguiar, J. A., Silva, C. C. D., Yadava, Y. P., Tellez, D. A. L., Ferreira, J. M., Guzman, J. and Chavira, E. 1998, "Structure, Microstructure, Magnetic Properties and Chemical Stability of  $\text{HoBa}_2\text{SbO}_6$  with  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor", *Physica C* Vol.307 pp. 189-196

Alonso, J. A., Cascales, C., Garcia Casado, P. And Rasines, I., 1997, "On Characterization of Barium Rare-earth Antimonates: Ordered Perovskites suitable as Substrates for Superconducting Films, *J. Solid. State Chem.* Vol. 128, pp 247-250

Blasse, G., 1965, : Ternary system  $\text{Li}_3(\text{Nb,Sb,Ta})\text{O}_4$ ", *J. Inorg. Nucl. Chem* Vol. 27 pp. 2117.

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.

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

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  $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$ ", *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 83 pp.2830

Ghosh, A., Bhattacharya, T. R., Mukherjee, B. and Das, S. K. 2001, "The effect of CuO addition on the sintering of lime", *Ceramics International* Vol. 27 pp. 201- 204.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., 1976, "Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, New York.

Koshy J., Kumar, K.S Kurian, J. Yadava Y.P. and Damodaran A.D. (1995), "Rare-earth Barium Stannates Synthesis, Characterization and Potential use as Substrate for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 78 pp. 3088-3092.

Kruger, C., Reichelt, W., Lubahn, U., Sceler, R. and Oppermann, H. 1991, "Synthesis of  $\text{BaCuO}_2$  by different ways", *Cryst. Res. Tech.* Vol. 26 pp.701-707.

Kurian, J., Koshy, J., Warriar, P. R. S., Yadava, Y.P. and Damodaran, A. D., 1995, "Synthesis and Characterization of Rare-earth Barium Antimonates, a New Group of Complex Perovskites suitable as Substrates for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Films", *J. Solid. State. Chem.* Vol. 116 pp. 193-198.

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.

Yadava, Y.P., Tellez, D. .A. .L., de Melo, M. .T.,. Ferreira, J. .M. and Albino Aguiar, J., 1998, "Structural Ordering and Chemical Stability of a Complex Perovskite Oxide  $\text{DyBa}_2\text{ZrO}_{5.5}$  with  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductors", *Appl. Phys. A* Vol. 66 pp. 455-458.

## 7. DIRETOS AUTORAIS

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

## STUDY OF MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS AND MECHANICAL PROPERTIES OF $\text{Ba}_2\text{HoSbO}_6$ CERAMICS

**Barros, J.V., Maciel, G.H.L., 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](mailto:yadava@npd.ufpe.br))

**Albino Aguiar, J.**

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

**Abstract.** *Recently  $Ba_2HoSbO_6$  ceramic has been reported as a potential material for substrate applications for high temperature superconducting films. As  $Ba_2HoSbO_6$  is chemically inert with high temperature superconducting materials, it could be an excellent crucible material for single crystal growth. For such applications high sintered density, homogenous microstructure and good mechanical strength are essential requirements. In this work we have studied microstructural characteristics and mechanical properties of the  $Ba_2HoSbO_6$  ceramics. Single phase  $Ba_2HoSbO_6$  and two another batches of  $Ba_2HoSbO_6$  containing 1 and 2% of CuO as sintering aids, were sintered to study the liquid phase sintering behavior. Surface morphology and microstructure of sintered materials were studied by scanning electron microscopy. XRD and EDX analysis show that there are no traces of impurities due to CuO addition in the  $Ba_2HoSbO_6$  samples. Mechanical strength was determined by using Vickers indenter. SEM micrographs reveal that CuO addition improves the microstructure and particle size distribution of the  $Ba_2HoSbO_6$  ceramics. From these results, it is clear that CuO does not remain in the  $Ba_2HoSbO_6$  matrix but it has significant effect on the microstructure and mechanical hardness of the sintered materials.*

**Key Words:**  $Ba_2HoSbO_6$ , liquid phase sintering, microstructure, mechanical properties