

OBTENÇÃO DAS CERÂMICAS $Ba_2HoZrO_{5,5}$ POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO E COMBUSTÃO

Janaina Viana Barros, janavbarros@yahoo.com.br¹

Y. P. Yadava, yadava@ufpe.br²

J. Albino Aguiar, e-mail, albino@df.ufpe.br³

¹FACETEG, Universidade de Pernambuco, 55.294-902, Garanhuns, Brasil.

²Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50741-530, Recife, Brasil.

³Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, Brasil.

Resumo: Dois métodos – reação no estado sólido e combustão foram usados para a sinterização dos complexos $Ba_2HoZrO_{5,5}$, BHZO, que apresentaram uma estrutura cúbica. Os pós obtidos através da combustão foram sinterizados a uma temperatura de 1400°C por 10 h onde apresentaram uma fase cristalina típica da perovskita BHZO. Ao passo que ao utilizar a reação de estado sólido só foi possível obter a estrutura típica da perovskita cúbica complexa ordenada, BHZO, quando submetida a uma temperatura de calcinação de 1000°C por 24h e uma sinterização de 1250°C por 48 h. Ao caracterizar as amostras obtidas pela técnica de combustão foi possível verificar uma microestrutura homogênea em relação aos tamanhos médios e distribuição de grãos quando utilizado elétrons secundários na superfície da amostra.

Palavras-chave: $Ba_2HoZrO_{5,5}$, reação de estado sólido, síntese de combustão

1. INTRODUÇÃO

O interesse inicial pelo estudo dos materiais cerâmicos com estrutura tipo perovskita é devido à capacidade em acomodar diferentes cátions em sua estrutura, permitindo assim, diferentes dopagens ou substituição. Assim como sua impressionante variedade de propriedades úteis que apresentam (ópticas, elétricas, magnéticas, mecânicas, catalíticas entre outras). Comercialmente, as perovskitas são utilizadas em dispositivos eletrônicos (Raychaudhuri *et al.*, 1999), (Castro *et al.*, 2004), (Bazuev G.V. *et al.*, 2010), (Huo, G. *et al.*, 2010), substratos para produção de filmes finos (Yadava *et al.*, 2001) e cadinhos inertes (Erb *et al.*, 1996). Devido essa variedade de propriedades e aplicações, esses materiais são sempre alvos constantes de pesquisas, tornando-o sempre atualizado no meio científico.

O método mais comum para a obtenção de pós de BHZO é o método cerâmico da reação do estado sólido. Entretanto para atingir a completa reação são necessárias temperaturas da ordem de 1000°C por vários dias (Klug & Alexander, 1962). Sob estas condições são obtidos materiais com baixa área superficial.

A fim de reduzir o tempo necessário para obtenção das perovskitas através da reação de estado sólido. Será utilizada neste trabalho a síntese de reação de combustão que é um método simples visto que se tem uma grande economia de energia e tempo para sua realização, não requer equipamento especial (apenas recipientes pyrex, cápsulas de porcelanas), energeticamente eficiente, pois uma vez iniciado a reação não necessita de uma fonte externa de energia para a sua continuidade.

Sendo assim a reação de combustão é uma técnica que abre novas perspectivas no processamento de materiais avançados e destaca-se como um método alternativo e bastante promissor por resultar em pós ultrafinos, com elevada área superficial e boa homogeneidade química (Purohit, 2000), (Setz *al.*, 2005), (Costa, 2002). Os nitratos metálicos são os sais mais utilizados no processo de combustão por serem solúveis em água, e por apresentarem em geral, baixas temperaturas de decomposição, garantindo uma boa homogeneidade da solução. Enquanto que na reação de estado sólido utilizam-se os óxidos.

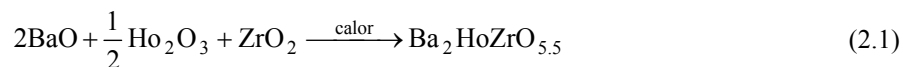
Este trabalho tem como objetivo a caracterização estrutural e morfológica de cerâmicos tipo perovskitas, $Ba_2HoZrO_{5,5}$, obtidas pela reação de estado sólido e combustão.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As perovskitas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ foram obtidas através de dois métodos – reação no estado sólido e combustão. Sendo assim, iniciam-se os seguintes tópicos, descrevendo a preparação das amostras pela reação do estado sólido e prosseguindo pelo método de combustão.

2.1 Preparação das Amostras pela Reação do Estado Sólido

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. 2.1).



2.1.1 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 adicionou-se a mistura no molde e conformou-se as amostras 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, calcinou-se as pastilhas em um forno elétrico QUIMIS a uma temperatura de 1000°C por 24h. Uma vez calcinadas as pastilhas de $Ba_2HoZrO_{5,5}$ triturou-se em um almofariz com o auxílio de um pistilo e adicionou-se novamente a mistura no molde a fim de obter pastilhas sinterizadas. Sendo assim, levou-as ao forno e sinterizou-se a uma temperatura de 1250°C por 48h.

2.2 Preparação das Amostras pelo Método de Combustão

Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de bário, $Ba(NO_3)_2$, óxido de hólmio Ho_2O_3 e cloreto de zircônio, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Como foi utilizado o óxido de hólmio em vez de nitrato de hólmio, então, foi preciso dissolvê-lo em ácido nítrico, HNO_3 , pois é insolúvel em água e, assim, obter o nitrato de hólmio.

O ácido cítrico, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, foi acrescentado na solução como agente complexante. Este, possuindo o número de mols igual à soma dos números de mols dos cátions.

A solução contendo, todos os nitratos e o agente complexante foi ajustado com hidróxido de amônia, NH_4OH , a fim de obter um pH igual a 7. O ajuste do pH da solução é de grande importância, para ocorrer a dissociação do agente complexante, ácido cítrico, e os íons metálicos que são fortemente dependentes do pH da solução. Somente quando o pH da solução for superior a 6,4, a reação complexante ocorre completamente (Zhang & Gao, 2004).

A mistura foi feita em diferentes tipos de recipiente, procurando as melhores condições para a combustão. Utilizou-se béquer tipo pirex, recipiente refratários, e o que finalmente foi adotado para todos os experimentos, a cápsula de porcelana. Esse último foi o que melhor se ajustou ao sistema, fornecendo uma distribuição uniforme na temperatura e uma maior resistência a temperaturas elevadas. A solução já neutralizada foi aquecida sobre uma placa a uma temperatura entre 250°C e 350°C, onde entrou em ebulição e tornou-se viscosa. Com a continuidade do aquecimento, a solução aumentou de volume tornando-se espumosa. Uma grande quantidade de gases começou a se desprender, e foram liberados até ocorrer à auto-ignição (combustão). Quando a chama cessou, o produto da combustão foi transferido imediatamente para um almofariz de ágata, onde foi desaglomerado, pastilhado e tratado termicamente a uma temperatura de 1400°C por 10h.

2.3 Caracterizações

Com o intuito de identificar as fases cristalinas, as amostras foram analisadas pela técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro SIEMENS D 5000, nas seguintes condições: radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) obtida em 40 kV de corrente e filamento de 40 mA; intervalo de $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de exposição de até 1s.

As medidas de microscopia foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura comercial da JEOL modelo JSN-5900 usando como detector um filme fino amorfo de berílio com resolução de 128 eV.

As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para tornarem-se condutoras. Depois foram coladas no suporte do microscópio com tinta de carbono para assegurar um caminho condutor entre a amostra e o alvo. Fazendo isto, garante-se que as amostras estão aterradas, evitando assim o possível acúmulo de cargas eletrostáticas na superfície da amostra.

Essas análises foram realizadas nas dependências do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas Figs. 3.1, estão apresentados os espectros de difração de raios-X das perovskitas cúbicas complexas $Ba_2HoZrO_{5,5}$ nas temperatura de calcinação de $1000^\circ C/24h$ e sinterização $1250^\circ C/48h$. Confrontando-se os difratogramas das amostras calcinadas a $1000^\circ C$ e sinterizadas a $1250^\circ C$, observou-se 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 $Ba_2HoZrO_{5,5}$ (Fig. 3.1) 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 identificação dos compostos BHZO obtido pelo processo de combustão e tratado a $1400^\circ C/10h$, na Fig. 3.2, foi realizada por comparação com os dados do JCPDS-International Center of Diffraction Data. Observa-se a formação da estrutura perovskita cúbica complexa, com o maior pico da perovskita BLZO em 30° . Os outros picos principais característicos deste composto como observa-se, Fig. 3.2, também estão presentes.

É interessante observar que a técnica alternativa utilizada na preparação das cerâmicas BHZO, reduziu o tempo de sinterização em 14h quando comparado com a técnica convencional.

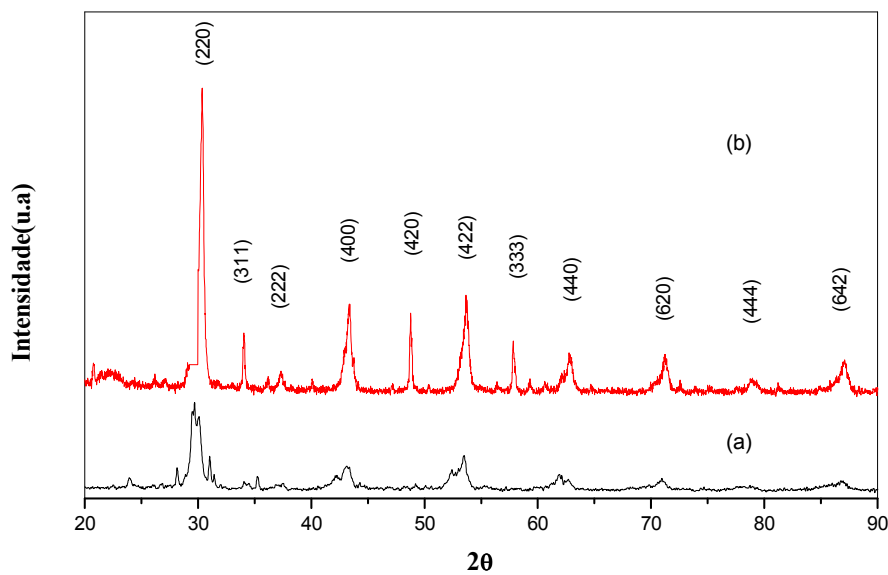


Figura 3.1 - Espectros de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ calcinadas a (a) $1000^\circ C$ por 24 horas e sinterizadas (b) $1250^\circ C$ por 48h.

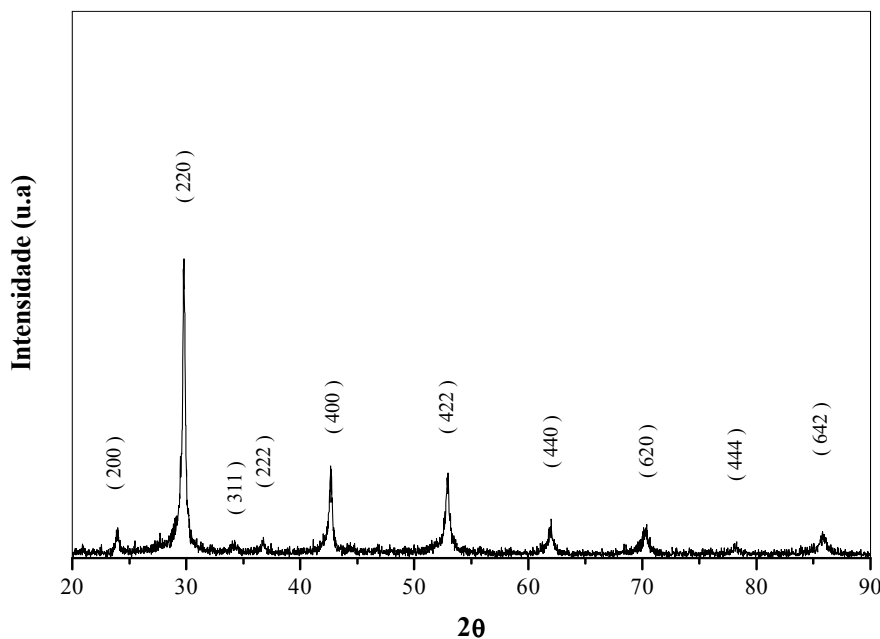


Figura 3.2 – Espectros de difração de raios-X da fase simples da $Ba_2HoZrO_{5,5}$ sinterizada a $1400^\circ C/10h$.

As amostras obtidas pela reação de estado sólido ($Ba_2HoZrO_{5,5}$) e submetidas a um tratamento térmico de $1250^\circ C/48h$ obtiveram densificação insuficiente, tornando-se inadequado para a análise de microscopia eletrônica de varredura. A justificativa para esta ocorrência se deve provavelmente a pouca energia fornecida ao sistema para consolidação do produto cerâmico durante a sinterização.

Uma das principais características do método de combustão são seus pós ultrafinos que se apresentam macroscopicamente em forma de aglomerados. Para observar tanto o tamanho quanto as características destes aglomerados, foram caracterizadas as amostras, ainda em forma de pó, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Enquanto que as amostras sinterizadas foram analisadas em forma de pastilhas, para conferir a consolidação entre os grãos.

Por meio da micrografia (Fig. 3.4 (a)), pode-se observar que, após a combustão, as partículas tendem a se aglomerar, mesmo sem ter sido submetido a qualquer tratamento térmico.

Já a análise microestrutural obtida das amostras BHZO sinterizadas a $1400^\circ C/10h$ (Fig. 3.4 (b)), revelou uma microestrutura homogênea em relação aos tamanhos médios e distribuição de grãos quando utilizado elétrons secundários na superfície da amostra.

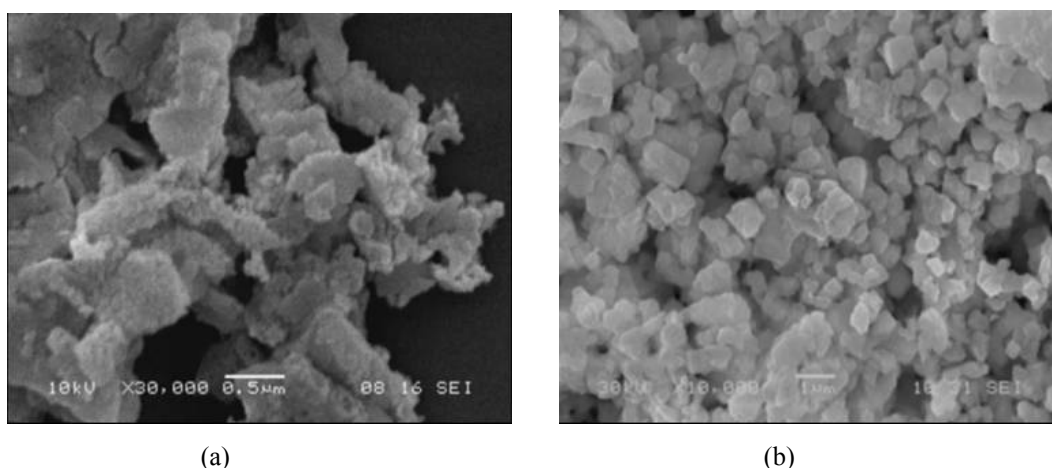


Figura 3.4 – Micrografia BHZO: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de $1400^\circ C/10h$

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível produzir a cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ pertencente ao grupo das perovskitas cúbicas complexas através de dois processos: reação em estado sólido e combustão.

Através da análise de difração de raios-X, observou-se que as fases cristalográficas contida nas cerâmicas sinterizadas a $1250^\circ C/48h$ e $1400^\circ C/10h$ obtidas pelas reações em estado sólido e combustão possuem uma estrutura típica da perovskita cúbica complexa onde não há nenhum pico que possa ser atribuído a outra fase.

O método de combustão reduziu o tempo de sinterização em 14h para obtenção das cerâmicas BHZO, quando comparado com a técnica convencional.

Por meio das micrografias, observou-se que o pó de $Ba_2HoZrO_{5,5}$ obtido logo após a reação de combustão tendem a se aglomerar durante a síntese.

Após submeter às cerâmicas ao tratamento térmico, $1400^\circ C/10h$, observou-se uma microestrutura relativamente homogênea em relação aos tamanhos e distribuição de grãos.

5. AGRADECIMENTOS

Suporte Financeiro do CNPq e FINEP.

6. REFERÊNCIAS

- Raychaudhuri, P., Araujo, A.E.P, Machado, F.L.A, Rodrigues, A.R., 1999, “Interesting history effect in the magnetotransporte properties of $La_{0,55}Ho_{0,15}Sr_{0,3}MnO_3$ films on $LaAlO_3$ ”, *Solid State Communications* 112, pp. 423-427.
- Castro, G.M.B., Rodrigues, A.R., Machado, F.L.A, Jardim, R.F., 2004, “Evidence of dynamical phase separation in $La_{0,6}Y_{0,1}Ca_{0,3}MnO_3$ manganite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272, pp. 1848-1850.
- Klug, H., Alexander L., 1962, “X-Ray Powder Procedures”, Wiley, New York, pp. 491.
- Huo, G., Ren, M., Wang, X., Zhang, H., Shi, P., 2010, Crystal structural, magnetic and electrical transport properties of $CeKFeMoO_6$ double perovskite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, pp. 500-504.

- Purohit, R.D., Tyagi, A.K., Mathews, M.D., Saha, S., 2000, Combustion synthesis and bulk thermal expansion studies of Ba and Sr thorates. *Journal of Nuclear Materials* 280, pp. 51-55.
- Setz, L.F.G, Correa, H.P.S., Carrile, R.F., Yamagata, C. e Castanho, M., 2005, Influenciada relação de combustível na obtenção do LaCrO_3 pela rota de síntese de combustão. *Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica*.
- Costa, A.C.F.M., 2002, Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese de Doutorado, UFSCar.
- Erb, A., Walker, E., Flükiger, R., 1996, The use of BaZrO_3 crucibles in crystal growth of the high-Tc superconductors progress in crystal growth as well as in sample quality, *Physica C* 258, pp. 9-20.
- Yadava, Y.P., Montarroyos, J.M., Ferreira, J.M., Aguiar, J.A., 2001, Synthesis and study of the structural characteristics of a new complex perovskite oxide $\text{Sr}_2\text{HoHfO}_{5,5}$ for its use as a substrate for YBCO superconducting films, *Physica C* 354, pp. 444-448.
- Yoon, J.W., Grilli, M.L., Bartolomeo, E.D, Polini, R., Traversa, E. 2001, The NO_2 response of solid electrolyte sensors made using nano-sized LaFeO_3 electrodes, *Sensors and Actuators B* 76, pp. 483-488.
- Bazuv, G.V., Korolyov, A.V., Melkozyorova, M.A., Chupakhina, T.I, 2010, Magnetic phases in lanthanum-strontium manganite-cobaltite $\text{La}_{1,25}\text{Sr}_{0,75}\text{MnCoO}_6$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, pp. 494-499.
- Zhang, J. and Gao, L., 2004, Synthesis of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by the nitrate-citrate combustion method, *Mat. Res. Bull.* 39, pp. 2249-2225.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores J. V. Barros, Y. P. Yadava e J. Albino Aguiar são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.

OBTAINING OF CERAMICS $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ A REACTION IN SOLID AND COMBUSTION

Janaina Viana Barros, janavbarros@yahoo.com.br¹

Y. P. Yadava, yadava@ufpe.br²

J. Albino Aguiar, e-mail, albino@df.ufpe.br³

¹FACETEG, Universidade de Pernambuco, 55.294-902, Garanhuns, Brasil.

²Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50741-530, Recife, Brazil.

³Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, Brasil.

Abstract: Two methods - solid state reaction and combustion were used for the sintering of complex oxides $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$, BHZO, which had a cubic structure. The powders obtained by combustion were sintered at a temperature of 1400°C for 10 hours which showed a typical crystalline phase perovskite BHZO. While the use of solid state reaction was not possible to obtain the typical structure of ordered complex cubic perovskite, BHZO when subjected to a calcination temperature of 1000°C for 24 hours and sintering at 1250°C for 48 hours. In characterizing the samples obtained by combustion technique was tested in a homogeneous microstructure in relation to medium sizes and distribution of grains when used secondary electrons on the surface of the sample.

Key words: $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$, solid state reaction, combustion synthesis