



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

**PRODUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS TUNGSTATO
PEROVSKITAS COMPLEXAS PARA COMPONENTES CERÂMICOS DE
SENSORES DE TEMPERATURA DE POÇOS DE PETRÓLEO**

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

CAMILA MARIA LAPA

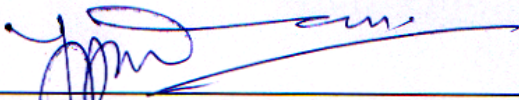
RECIFE, JUNHO DE 2004.

“PRODUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE CERÂMICAS TUNGSTATO
PEROVSKITAS COMPLEXAS PARA COMPONENTES CERÂMICOS DE
SENSORES DE TEMPERATURA DE POÇOS DE PETRÓLEO”

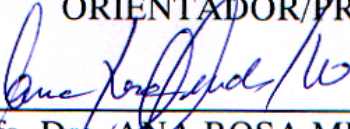
CAMILA MARIA LAPA

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MATERIAIS E FABRICAÇÃO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE



Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA
ORIENTADOR/PRESIDENTE



Profa. Dra. ANA ROSA MENDES PRIMO
COORDENADORA DO CURSO

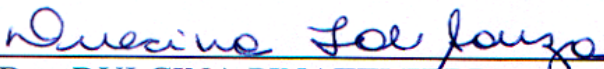
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. YOGENDRA PRASAD YADAVA (UFPE)



Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO (UFPE)



Profa. Dra. DULCINA PINATTI FERREIRA DE SOUZA (UFSCAR)

Dedico este trabalho àqueles que crêem que um mundo melhor pode ser construído do esforço de cada um e de todos juntos, esperando contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico do meu país.

“Se depender de mim, nunca ficarei plenamente maduro, nem nas idéias nem no estilo, mas sempre verde, incompleto, experimental”.

Gilberto Freyre
1900 – 1987

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, Detentor de toda a sabedoria, pela plenitude de Sua obra e por ter me concedido a capacidade de realizar este trabalho e, em seu decorrer, ter encontrado tantas oportunidades de crescimento pessoal e intelectual.

Agradeço à minha mãe, Maria Dorotéia, minhas irmãs Raissa e Priscila e à minha avó Maria José (*in memoriam*) pelo esteio, pelo apoio incondicional e por suas contribuições em minhas formações pessoal e profissional.

Ao amigo Emmanuel Pacheco Rocha Lima, não somente pela preciosa amizade, como pela motivação, pela ajuda “braçal” e intelectual na execução deste trabalho e pela confiança.

Ao meu professor e orientador Yogendra Prasad Yadava, pela honestidade, por compartilhar seu conhecimento, por crer no meu potencial, pela paciência, pelas lições de vida e pela amizade.

À Capes, pelo apoio financeiro.

Aos alunos de Iniciação Científica Carlos Augusto de O. Cangussú e Leonardo A. Rangel de Aguiar pelo auxílio nas etapas experimentais.

Aos meus colegas do mestrado, em especial, Giselle, Erwin, Janaína, Dásio, Renata, Carlos, Álvaro, Fernando, Paulo, Eliane Alves, Reginaldo, Euclides, pelos momentos de descontração e tensão compartilhados.

Aos professores Ricardo A. Sanguinetti Ferreira, Noêmia G. de Mattos de Mesquita, Pedro L. Guzzo, Ney F. de Quadros, Cezar Henrique Gonzalez, pela atenção e presteza.

À professora Dulcina Pinatti Ferreira de Souza e Charles Luís da Silva do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, pelas análises de MEV.

Ao professor Edval J. P. Santos, do Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas – Departamento de Engenharia Elétrica da UFPE, pelas caracterizações eletrônicas e de MEV e, sobretudo, por minha inclusão no projeto REDE SENSORES, que viabilizou a realização deste trabalho.

A João Carlos e André do Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFPE, pelas análises de DRX e à Virgínia do Laboratório de Química do Departamento de Física da UFPE, pela disponibilização do laboratório.

Ao professor José Albino Aguiar do Departamento de Física da UFPE, pelas contribuições nos Projetos.

Aos meus amigos de convívio mais próximo Fábio, Lourdes, Tico, Raiden, Susset, Dezza, Clarisse, Patrícia, Kelly, Virgínia, Socorro, Bolinho, Yêda, Glória, Ricardo, Vanessa, pelo valor de nossa amizade e pelo incentivo.

Àqueles amigos que não estão tão próximos assim, mas são verdadeiros. O fato de ter vocês já é uma motivação.

RESUMO

Atualmente, a qualidade dos produtos e do processamento têm vital importância em quase todos os setores econômicos. Para atingir um nível satisfatório de competitividade, na exploração de petróleo se faz necessária uma precisa determinação de parâmetros de produção, tais como pressão e temperatura. Devido ao caráter iônico e covalente das ligações presentes, as cerâmicas se caracterizam por serem duras e frágeis. Também atrelado a isso, está sua elevada inércia química. Os materiais cerâmicos são usados em muitas aplicações elétricas e eletrônicas, em particular os óxidos de metais de transição de estrutura perovskita - as cerâmicas de estrutura perovskita complexa apresentam as fórmulas $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$, resultante da alternância dos cátions B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita simples -, que são conhecidos por sua impressionante variedade de propriedades úteis (eletrônicas, magnéticas, ópticas e catalíticas). As propriedades dielétricas de materiais cerâmicos têm uma importância crescente com a expansão do campo da “eletrônica do estado sólido”, como por exemplo, na fabricação de sensores de temperatura. Neste campo, entre outros, a limitação de materiais disponíveis é o gargalo para o desenvolvimento de novas tecnologias e, além disso, a confiabilidade de componentes é de grande importância para muitas aplicações.

A qualidade do sensor depende, dentre outros fatores, das características físicas e químicas dos materiais usados na construção dos dispositivos de detecção. Deste modo, neste trabalho estudamos o comportamento de sinterização e as propriedades de dois sistemas cerâmicos tungstato de estrutura perovskita complexa, Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6 . As cerâmicas foram produzidas por reação em estado sólido e sinterizadas de maneira direta e indireta na faixa de temperatura de 1200 a 1500°C. Suas propriedades foram estudadas por difratometria de raios - x, densidade, dureza Vickers e microscopia eletrônica de varredura e constante dielétrica e fator de perda tangencial.

Por uma análise geral dos resultados, os melhores valores foram obtidos para o sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado a 1400°C de modo indireto e Ba_2NiWO_6 sinterizado a 1300°C de modo direto. Os resultados mostram que ambos os sistemas são adequados à finalidade proposta.

Já está em andamento a montagem dos primeiros sensores para teste.

ABSTRACT

Presently, product quality and processing have capital importance in several economic areas. To achieve a satisfactory competitiveness level, in petroleum exploration it is very important a narrow determination of production parameters such as temperature and pressure. Due to the ionic and covalent character of interatomic bonds present, ceramics are characterized by their hardness and brittleness and high chemical stability. Ceramic materials are used in a wide range of electric and electronic applications, particularly transition metal oxides with complex perovskite - type structure, which have the formula $A_2BB'O_6$ or $A_3B_2B'O_9$, resulting from the ordering of B and B' cations in octahedral sites of the unit cell of simple perovskite structure. These ceramics are well known for their great variety of properties (electronic, magnetic, optical and catalyst). Dielectric properties of ceramic materials have an increasing importance with the expansion of the "solid state electronic", for example, fabrication of temperature sensors. In this field, such as in several others, the limitation of materials is the neck for the development of new technologies and, besides that, components reliability is of great importance for many applications.

The quality of a sensor depends, among other reasons, on the physical and chemical features of the materials used in the fabrication of the detection device. In this concern, in this work we have studied the sintering behaviour and properties of two tungsten - based ceramic systems with complex perovskite - type structure, Ba_2MgWO_6 and Ba_2NiWO_6 . The ceramics were produced by solid state reaction and sintered at different temperature in the range of 1200 and 1500°C, by indirect and direct routes. Their properties were studied by X - Ray diffractometry, density, Vickers hardness, Scanning Electron Microscopy and Dielectric constant and Tangential loss factor.

By a general analysis of the results, the best values were obtained for Ba_2MgWO_6 system sintered at 1400°C by indirect process and Ba_2NiWO_6 system sintered at 1300°C by direct process. The results show that both systems are adequate for the objective purposed.

We are presently working in the construction of the first sensors for tests.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1. Cerâmicas	3
2.2. Cerâmicas Perovskitas	4
2.3. Processamento	7
2.4. Sinterização	10
2.4.1. Crescimento de Grão	10
2.4.2. Recristalização Secundária	12
2.4.3. Sinterização no Estado Sólido	13
2.4.4. Densificação	16
2.5. Microestrutura e Propriedades	17
2.5.1. Propriedades Mecânicas	19
2.5.2. Propriedades Elétricas	19
2.6. Aplicações	21
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1. Preparação dos corpos de prova	24
3.2. Tratamento Térmico	24
3.3. Caracterização	27
3.3.1 Difratometria de Raios-X	28
3.3.2 Ceramografia	29
3.3.3 Densidade	29
3.3.4 Ensaio Mecânico	29
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
3.3.6 Constante Dielétrica e Fator de Perda Tangencial	32
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	33
4.1. Difratometria de Raios-X	34
4.2. Densidade	42
4.3. Dureza Vickers	43
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	48
4.5. Propriedade Elétrica	57
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	59
6. CONCLUSÕES	62
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
9. APÊNDICE	70

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1: Estrutura Perovskita ABO_3	05
2.2: Estrutura Perovskita ABO_3 , mostrando a posição dos íons na estrutura perovskita ideal	05
2.3: Estrutura $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$: perovskitas de estrutura cúbica ordenada do tipo $\text{A}(\text{B}_{0,5}\text{B}'_{0,5})\text{O}_3$	06
2.4: Prensagem uniaxial de pós cerâmicos	08
2.5: Efeito da pressão de conformação na densificação e retração volumétrica do BeO	08
2.6: Distribuição de pressão na compactação de pó em matriz cilíndrica a partir de uma extremidade. As linhas mostradas são de pressão constante	09
2.7: Distribuição de tamanho de grãos no crescimento contínuo e no crescimento descontínuo	10
2.8: (a) Estrutura do contorno de grão e (b) variação de energia para o “salto” dos átomos	11
2.9: Desenho esquemático de um sólido policristalino. A curvatura dos contornos muda com o número de lados do grão. O raio de curvatura é menor, quanto mais o número de lados difere de seis. As setas indicam a direção de migração dos contornos	12
2.10: Sinterização em estado sólido (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes (b) Após a sinterização os grãos são delimitados por um contorno	13
2.11: Vias alternativas de transporte de material nos estágios iniciais da sinterização	14
2.12: Estágio inicial da sinterização por difusão	15
2.13: Mudanças na forma dos poros não requer, necessariamente, o encolhimento	16
2.14: Estágios da sinterização: (a) Estágio inicial modelo de estrutura representado por esferas em contato tangencial; (b) Etapa final do estágio inicial: as esferas começam a coalescer. O crescimento de pescoço é para um encolhimento de centro a centro de 4%; (c) Estágio intermediário: os grãos adotam formato poliédrico, encerrando canais porosos nas arestas dos grãos; (d) Estágio final: os poros são inclusões tetraédricas nas quinas de quatro grãos	17

ÍNDICE DE FIGURAS

2.15: (a) poros localizados dentro de um grão podem encolher por difusão de vacâncias da superfície do poro para o contorno de grão, onde são aniquilados. A difusão na rede é a limitante. (b) Poros localizados ao longo dos contornos grãos podem encolher por difusão de vacâncias da superfície do contorno de grão por difusão de contorno de grão ou por difusão de rede	18
2.16: Capacitor simples de placas paralelas	20
2.17: Dois capacitores de placas paralelas sujeitos à mesma diferença de potencial. O condensador da direita tem um dielétrico inserido entre as placas	21
3.1: Ciclo térmico do processo de calcinação	25
3.2: Forno utilizado para tratamentos térmicos	25
3.3: Esquema do processo de sinterização direta	26
3.4: Esquema do processo de sinterização indireta	27
3.5: Difração de Raios-X pelos planos de um sólido cristalino (os átomos funcionam como centros de espalhamentos e os planos, como ranhuras de uma malha de difração)	28
3.6: Medida das diagonais em ensaio de dureza Vickers	30
3.7: Modo de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura	31
3.8: Dispositivo montado para medida da constante dielétrica	32
4.1: Pastilhas do sistema cerâmico Ba_2MgWO_6 (preparadas com BaO) sinterizadas nas temperaturas indicadas. A imagem não está em tamanho real	33
4.2: Pastilhas do sistema cerâmico Ba_2NiWO_6 sinterizadas, nas temperaturas indicadas. Na parte superior, amostras preparadas com BaCO_3 e, na parte inferior, amostras preparadas com BaO. A imagem não está em tamanho real	33
4.3: Pastilhas do sistema cerâmico Ba_2MgWO_6 sinterizadas a 1500°C : (a) variação na coloração das amostras, manchando o cadinho; (b) marca e resíduos das amostras no cadinho; (c) cadinho tipo barca deformado. As amostras das extremidades estão completamente destruídas e com coloração alterada	34
4.4: Difratoograma de raios-X da cerâmica Ba_2MgWO_6 sinterizada a 1200°C por 48 h	35
4.5: Difratoograma de raios-X da cerâmica Ba_2NiWO_6 sinterizada a 1200°C por 48 h	35

ÍNDICE DE FIGURAS

4.6: Evolução do difratograma de raios-X do sistema Ba_2MgWO_6 com a temperatura de sinterização (processo indireto)	37
4.7: Detalhe das alterações no difratograma de raios-X do sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado a 1350°C pelo processo indireto. Os picos em destaque são novos em relação às temperaturas mais baixas	37
4.8: Comparação entre os difratogramas de raios-X da cerâmica Ba_2MgWO_6 calcinada e sinterizada a 1500°C pelo processo indireto	38
4.9: Detalhe das alterações no difratograma de raios-X do sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado a 1350°C pelo processo direto. O destaque marca ausência de picos em relação às temperaturas mais baixas	39
4.10: Comparação entre os difratogramas de raios-X da cerâmica Ba_2MgWO_6 calcinada e sinterizada a 1400°C pelo processo direto	39
4.11: Evolução do difratograma de raios-X do sistema Ba_2NiWO_6 com a temperatura de sinterização (processo indireto)	40
4.12: Comparação entre os difratogramas de raios-X da cerâmica Ba_2NiWO_6 calcinada e sinterizada a 1350°C e 1400°C pelo processo indireto	41
4.13: Gráfico densidade x temperatura de sinterização, pelos processos indireto e direto dos sistemas Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6	42
4.14: Comportamento da dureza com a temperatura de sinterização: (a) processo de sinterização indireta; (b) processo de sinterização direta	44
4.15: Comportamento da dureza com a temperatura de sinterização: (a) pastilhas de 15 mm diâmetro; (b) pastilhas de 10 mm de diâmetro	44
4.16: Comportamento da dureza com a temperatura de sinterização: (a) processo de sinterização indireta; (b) processo de sinterização direta	44
4.17: Compilação dos resultados de densidade e dureza para os sistemas (a) Ba_2MgWO_6 e (b) Ba_2NiWO_6	47
4.18: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1200°C (a) superfície polida, (b) superfície de fratura	49
4.19: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1250°C , processo indireto (a) superfície polida, (b) superfície de fratura	49

ÍNDICE DE FIGURAS

4.20: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1300°C, processo indireto (a) superfície polida, (b) superfície de fratura	49
4.21: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1350°C, processo indireto (a) (b) superfície polida; (c) superfície de fratura	50
4.22: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1400°C, processo indireto (a) e (b) superfície polida; (c) superfície de fratura	51
4.23: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1500°C, processo indireto (a) e (b) superfície polida; (c) e (d) superfície de fratura	51
4.24: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1200°C (a) superfície polida; (b) superfície de fratura	52
4.25: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1250°C, processo indireto (a) superfície polida; (b) superfície de fratura	52
4.26: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1300°C, processo indireto (a) superfície polida; (b) superfície de fratura	53
4.27: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1350°C, processo indireto (a) e (b) superfície polida; (c) superfície de fratura	53
4.28: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1400°C, processo indireto (a) e (b) superfície polida; (c) superfície de fratura	54
4.29: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1350°C, processo direto, superfície de fratura	54
4.30: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1400°C, processo direto, superfície de fratura	55
4.31: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1300°C, processo direto, superfície de fratura	55
4.32: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1350°C, processo direto (a) superfície polida; (b) e (c) superfície de fratura	56
4.33: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1400°C, processo direto, superfície de fratura	56
4.34: Constante Dielétrica x Frequência dos sistemas BMW e BNW sinterizados	57
4.35: Fator de Perda Tangencial x Frequência dos sistemas BMW e BNW sinterizados	57
4.36: Fotos das máscaras para fabricação do sensor de temperatura (RTD planar)	58

ÍNDICE DE TABELAS

3.1: Descrição das temperaturas e processos de sinterização dos sistemas cerâmicos Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6	27
4.1: Parâmetros de difratometria de raios-X da cerâmica Ba_2MgWO_6	36
4.2: Parâmetros de difratometria de raios-X da cerâmica Ba_2NiWO_6	36
4.3: Resultados do ensaio de densidade do sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado	42
4.4: Resultados do ensaio de densidade do sistema Ba_2NiWO_6 sinterizado	43
4.5: Resultados do ensaio de dureza Vickers do sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado	46
4.6: Resultados do ensaio de dureza Vickers do sistema Ba_2NiWO_6 sinterizado	46

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas constituem uma vasta classe de materiais cujas principais características - que as tornam materiais interessantes para diversas finalidades -, são elevada capacidade térmica, resistência à corrosão, o fato de poderem ser, isolantes, condutoras ou supercondutoras, apresentarem propriedades magnéticas ou ausência de magnetismo e de serem duras e resistentes, mas frágeis. Muito das novas tecnologias incorporam componentes cerâmicos devido a suas propriedades químicas, elétricas, mecânicas, térmicas e estruturais.

As famílias de cerâmicas perovskitas complexas apresentam mais comumente as fórmulas $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$, resultante da alternância dos cátions B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita simples (primitiva), de fórmula ABO_3 . Nesta estrutura os cátions A e B diferem consideravelmente em tamanho. O íon A é um cátion grande, podendo ser uma terra rara ou um alcalino terroso, por exemplo, e ocupa o centro da célula cúbica. Os íons menores, B, que podem ser cátions de metais transição 3d, 4d ou 5d, ocupam os sítios octaédricos e possuem apenas o oxigênio como vizinho, que está no centro das arestas da célula cúbica.

Os materiais cerâmicos são usados em muitas aplicações elétricas e eletrônicas, como por exemplo, diversos tipos de sensores (de gás, temperatura, etc.). Em particular, os óxidos de metais de transição de estrutura perovskita são conhecidos por sua impressionante variedade de propriedades, de eletrônicas a magnéticas, ópticas e catalíticas. Devido à grande possibilidade de substituições, é extensa a variedade de compostos cerâmicos de estrutura perovskita disponíveis, levando-se em conta os já estudados e os novos compostos ainda não preparados.

Atualmente, a qualidade dos produtos e do processamento têm vital importância em quase todos os setores econômicos. Para atingir um nível satisfatório de competitividade, na exploração de petróleo, por exemplo, se faz necessária uma precisa determinação dos parâmetros de produção, tais como pressão e temperatura. Há diversos fatores que determinam a aplicabilidade de um sensor: a sensibilidade à propriedade medida, a taxa de resposta e o custo do produto final. Os parâmetros de desempenho essenciais do sensor são: estabilidade, sensibilidade e seletividade e dependem, principalmente, das características físicas e químicas dos materiais usados na construção dos dispositivos de detecção. Existe hoje uma exigência por materiais e sistemas confiáveis para operação em ambientes hostis, como por exemplo, altas temperaturas ou ambientes quimicamente agressivos, como o da indústria petrolífera. Um fator de grande impacto nas características do sensor é a rota de processamento de preparação do material, mas não há um estudo sistemático para identificar uma técnica de processamento ótima, pois falta um detalhamento das características dos materiais.

Deste modo, neste trabalho estudamos o comportamento de sinterização e as propriedades de dois sistemas cerâmicos tungstato de estrutura perovskita complexa, Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6 para a fabricação de componentes cerâmicos de um Detector de Temperatura por Resistência (DTR). O objetivo deste trabalho é obter cerâmicas de alta densidade, alta resistência mecânica e características microestruturais homogêneas, além de estabilidade química, para que possam funcionar em ambientes hostis como o da indústria petrolífera.

A escolha dos cátions se deu com base nas já conhecidas propriedades de compostos destas famílias e suas aplicações, de modo a se obter um produto de qualidade a um custo reduzido em comparação aos sensores atualmente disponíveis no mercado.

As cerâmicas foram produzidas por reação em estado sólido e sinterizadas de maneira direta e indireta na faixa de temperatura entre 1200 e 1500°C. Suas propriedades foram estudadas por difratometria de raios-X, densidade, dureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura e constante dielétrica e fator de perda tangencial.

Por uma avaliação geral dos aspectos analisados, os melhores resultados de correlação entre propriedades foram obtidos para o sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado de modo indireto a 1400°C e para o sistema Ba_2NiWO_6 sinterizado de modo direto a 1300°C . Temperaturas inferiores mostraram-se insuficientes para promover o alto grau de densificação e dureza desejados enquanto que temperaturas mais altas provocaram mudanças estruturais também indesejáveis nos materiais. Ambos os sistemas apresentaram grande estabilidade da constante dielétrica e do fator de perda tangencial, característica de grande importância para a fabricação de um sensor para operação na faixa de frequência estudada (abaixo de 2 GHz).

Como resultado deste trabalho, com a colaboração entre os departamentos de Engenharia Mecânica e de Eletrônica e Sistemas da Universidade Federal de Pernambuco, estamos na etapa de fabricação, em escala laboratorial, de um DTR que será testado em condições reais de produção de petróleo.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Cerâmicas

As cerâmicas constituem uma vasta classe de materiais presente nos mais diversos setores da sociedade. A aplicabilidade da cerâmica no cotidiano está relacionada a aspectos como acabamento, estética, higiene, durabilidade e conforto (acústico, por exemplo).

Trata-se de uma das atividades técnicas mais antigas do Homem. Há cerca de 25.000 anos, antes de dominar os metais, usando ferramentas e armas de ossos e pedras e usando roupas de pele, ele já havia iniciado a manufatura de artigos cerâmicos primitivos. As relíquias pré-históricas mais antigas contêm fragmentos de cerâmica crua e pedras lascadas. Provavelmente, a cerâmica foi descoberta pelo homem pouco tempo após a descoberta do fogo, quando ele criou os primeiros utensílios com a argila queimada. Posteriormente, os produtos cerâmicos tornaram-se mais variados e melhor adaptados a finalidades específicas (Ryshkewitch, 1960), de modo que hoje a indústria cerâmica tem a característica de ser básica para muitas outras indústrias: por exemplo, refratários são a base para a indústria metalúrgica, abrasivos são fundamentais para ferramentas, vidros são fundamentais para a indústria automobilística, bem como a construção civil e as indústrias elétricas e eletrônicas, e assim sucessivamente. Muito das novas tecnologias incorporam componentes cerâmicos devido a suas propriedades químicas, elétricas, mecânicas, térmicas e estruturais. Deste modo, pode-se atribuir a importância das cerâmicas não só ao fato de serem básicas a outras indústrias, mas também ao fato de possuírem propriedades críticas a muitas aplicações (Kingery, 1960).

A Cerâmica tem um papel importante para a economia do país, com participação no PIB (Produto Interno Bruto) estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares (Preserve Projetos Ambientais, 2003). O setor industrial da cerâmica é bastante diversificado e pode ser dividido em diversos segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística (decorativa e utilitária), filtros cerâmicos de água para uso doméstico, cerâmica técnica e isolantes térmicos. No Brasil existem todos estes segmentos, com maior ou menor grau de desenvolvimento e capacidade de produção, além disso, dos fabricantes de matérias-primas sintéticas para cerâmica (alumina calcinada, alumina eletrofundida, carbetos de silício e outras), de vidrados e corantes, gesso, equipamento e alguns produtos químicos auxiliares.

Tecnicamente, cerâmica (do grego “Keramos”, que significa material queimado), pode ser definida como a arte e ciência da produção e utilização de artigos sólidos que têm como componentes essenciais materiais inorgânicos e não metálicos (Kingery, 1960). Esta é uma definição ampla, na qual estão incluídos materiais como porcelana, refratários, abrasivos, esmaltes, cimento e vidro, materiais magnéticos não metálicos, ferroelétricos, monocristais manufaturados e uma grande variedade de outros produtos recentemente desenvolvidos.

Dentre as principais características das cerâmicas que as tornam materiais interessantes para diversas finalidades, podemos citar a elevada capacidade térmica, resistência à corrosão, o fato de poderem ser isolantes, condutoras ou supercondutoras, apresentarem propriedades magnéticas ou ausência de magnetismo e de serem duras e resistentes, porém frágeis. Tais propriedades estão relacionadas aos tipos de ligação existente no material. Nos materiais cerâmicos ocorrem dois tipos de ligação interatômica: as ligações iônicas e as covalentes, em geral, coexistindo num mesmo composto. As características finais do material dependem do mecanismo de ligação dominante, mas o caráter forte e direcional destas ligações requer elevadas temperaturas para o rompimento, dificultando o deslocamento relativo entre os átomos vizinhos, reduzindo drasticamente a sua capacidade de deformação plástica (Ohring, 1992). Assim, as cerâmicas apresentam alta dureza e sua fratura tem caráter frágil.

A classe de materiais cerâmicos pode ser subdividida em duas: cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. Esta classificação leva em conta, basicamente, fatores de processamento, matéria – prima e área de aplicação.

As cerâmicas tradicionais são as que envolvem as indústrias do silicato: produtos argilosos, cimento e vidros silicatos (Kingery, 1960). Isto significa, em termos práticos: cerâmica vermelha (materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil, tais como tijolos, e telhas, além de utensílios domésticos e de adorno), cerâmica ou materiais de revestimento (azulejos, placas ou ladrilhos para piso e pastilhas), cerâmica branca (materiais constituídos por um corpo branco, em geral, recobertos por uma camada vítrea, tais como louça sanitária, louça de mesa, adornos), materiais refratários, abrasivos, vidro, cimento e cal. O processamento das cerâmicas tradicionais requer um controle menos rigoroso sem o comprometimento da qualidade do produto final. As principais matérias – primas empregadas são argila, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, dolomita, magnesita, cromita, bauxita, grafita e zirconita, quase sempre de origem natural.

As cerâmicas avançadas envolvem processamentos rigorosamente controlados de matérias – primas sintéticas de elevada pureza (Callister, 1999), de onde se obtêm produtos de propriedades controladas, com inúmeras funções: eletrônica, magnética, óptica, química, térmica, mecânica, biológica, nuclear.

Em geral utilizam-se como precursores para cerâmicas avançadas óxidos, nitretos, carbonatos e boratos na forma de pó. Estes óxidos e sais são obtidos por via sintética, de modo a assegurar a pureza, a morfologia e o tamanho de partículas (Ohring, 1992), que serão de grande importância na determinação das propriedades finais do produto.

A alta tecnologia tem com as cerâmicas avançadas uma relação de mão dupla: muitas novas tecnologias se desenvolvem e/ou se aprimoram em função de suas vantajosas e bem determinadas propriedades (alto ponto de fusão, estabilidade térmica, entre outras) e, por outro lado, o avanço na ciência e nas pesquisas em novos materiais permite o desenvolvimento de novos materiais para atender a determinadas exigências de projeto. Por estas razões, a utilização dos produtos deste segmento é intensa e a cada dia tende a ampliar-se. Como alguns exemplos, pode-se citar: naves espaciais (isoladores térmicos), encapsuladores de chips, satélites, centrais nucleares, implantes em seres humanos, componentes eletrônicos de aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, varistores, pára-raios.

2.2 Cerâmicas Perovskitas

Muitos compostos ternários de fórmula ABO_3 , nos quais os cátions A e B diferem consideravelmente em tamanho, cristalizam na estrutura perovskita. Em nenhuma estrutura sendo de fato compacta, sua estrutura pode ser considerada uma derivativa da cúbica de face centrada (CFC), na qual o cátion maior A e o oxigênio juntos formam uma rede CFC. O cátion menor B ocupa os sítios octaédricos no arranjo CFC e possui apenas o oxigênio como vizinho (Chiang et al., 1997). Os íons A podem ser terras raras, alcalinos terrosos ou outro cátion grande, como Pb^{+2} ou Bi^{+3} que se adequa ao sítio dodecaedral da rede cristalina. Os íons B podem ser cátions de metais transição 3d, 4d ou 5d, e ocupam a posição octaedral (Tejuka & Fiero, 1993; Brandle & Fratello, 1990).

Esta família inclui muitos titanatos, como $CaTiO_3$, que é o próprio mineral perovskita - assim denominado em homenagem ao mineralogista Count Lev Aleksevich von Perovski pelo seu descobridor Gustav Rose, em 1830 (Lima, 2002) -, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, zirconatos, como $PbZrO_3$ e $BaZrO_3$ e muitos outros compostos, como $LaGaO_3$, $LaAlO_3$ e $KNbO_3$.

Em princípio, acreditava-se que a célula unitária de CaTiO_3 podia ser representada por íons de cálcio nos vértices de um cubo com um íon de titânio como corpo centrado e íons de oxigênio nos centros das faces (Fig. 2.1). Posteriormente descobriu-se que o mineral perovskita possui célula ortorrômbica, mas o tipo de estrutura permaneceu com este nome (Galasso, 1969).

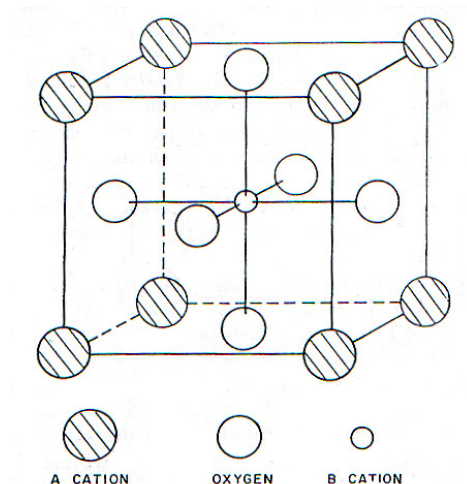


Figura 2.1: Estrutura Perovskita ABO_3

Na estrutura perovskita do BaTiO_3 (um modelo de perovskita simples) a coordenação 12 para o Ba^{+2} é a mais favorável e é atingida para um arranjo no qual um íon de bário e três de oxigênio formam uma célula CFC na qual os íons Ba^{+2} ocupam os vértices do cubo, formando uma sub - rede primitiva. O equilíbrio de cargas é dado pelo Ti^{+4} como corpo centrado no sítio octaédrico (Chiang, 1997). A figura 2.2 mostra com mais detalhes a estrutura perovskita, usando como exemplo o titanato de bário, na qual se vê que os íons Ba^{+2} e Ti^{+4} estão escudados uns dos outros pelos íons oxigênio.

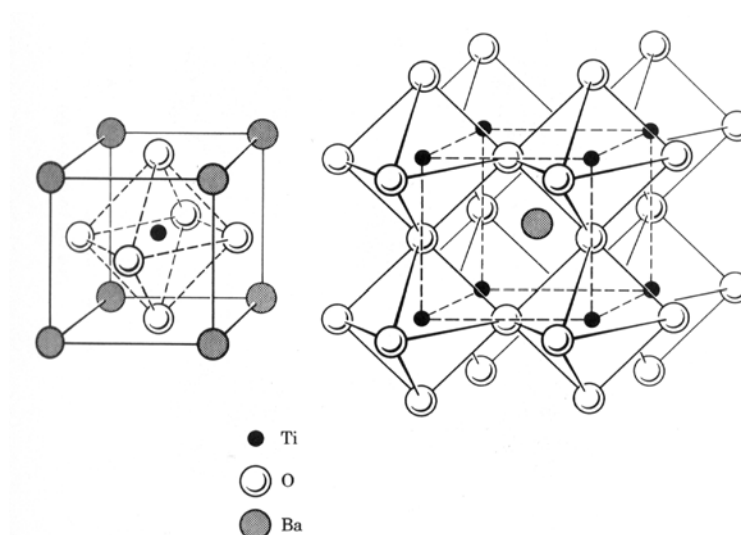


Figura 2.2: Estrutura Perovskita ABO_3 , mostrando a posição dos íons na estrutura perovskita ideal

Esta é a maneira mais simples de acomodar em uma célula unitária cátions de tamanhos tão diferentes.

A formação da perovskita está vinculada a um fator de tolerância (t) a fim de permitir o contato entre os íons A, B e O, estando este fator na faixa de 0,8 a 1,0 (Tejuka & Fiero, 1993; Galasso, 1969) e sendo dado por:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (2.1)$$

onde R_A , R_B e R_O são, respectivamente, os raios iônicos de A, B e do oxigênio.

As perovskitas simples podem ter a estequiometria $A^{+2}B^{+4}O_3$ ($CaTiO_3$, $PbZrO_3$), $A^{+3}B^{+3}O_3$ ($LaGaO_3$, $LaAlO_3$), e também em composições mistas, como $A^{+2}(B^{+2}_{1/3}B^{+5}_{2/3})O_3$ ou $A^{+2}(B^{+3}_{1/2}B^{+5}_{1/2})O_3$ ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$), sendo que em todas elas o cátions A é o maior. As cerâmicas perovskitas toleram substituições parciais significativas e não – estequiometria, ainda assim mantendo sua estrutura perovskita. Por exemplo, íons metálicos com diferentes valências podem funcionar tanto na posição A quanto na B, podendo acarretar um número não inteiro de átomos de oxigênio. Desta forma, uma enorme variedade de composições e soluções sólidas de perovskita foi desenvolvida para aplicações técnicas de interesse a diversas áreas aplicadas e fundamentais da química do estado sólido, física, materiais avançados e catálise (Chiang, 1997; Tejuka & Fiero, 1993).

Ao longo dos anos detectou-se que poucos óxidos do tipo perovskita possuem a estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, mas muitas assumem esta estrutura ideal em elevadas temperaturas (Galasso, 1969), pois a coordenação do cátion B é maior que a necessária (Chiang, 1997).

As perovskitas complexas apresentam mais comumente as fórmulas $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$, resultante da alternância dos cátions B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita simples (primitiva). O maior grupo de óxidos de estrutura perovskita complexa, porém, possui a fórmula geral $A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3$, ou melhor, $A_2BB'O_6$. Estas cerâmicas, quando submetidas a um tratamento térmico adequado, geram superestruturas na forma de planos ímpares (111), (311) (Yadava et al., 2001), por exemplo, e se caracterizam por um ordenamento dos cátions B e B', conforme ilustra a figura 2.3:

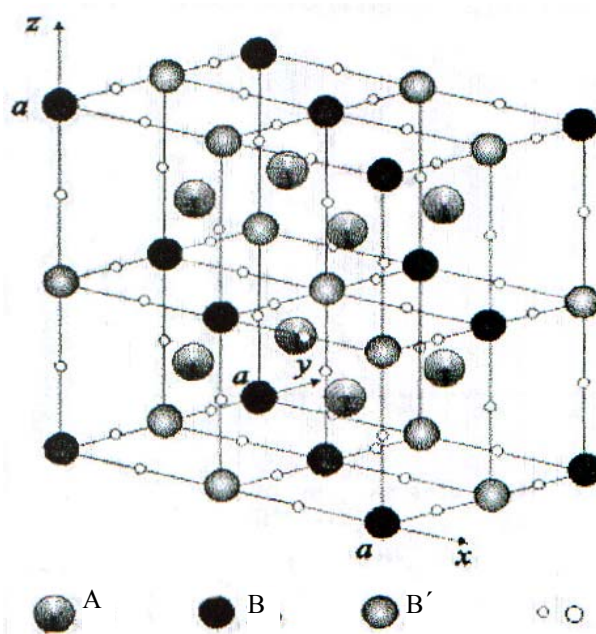


Figura 2.3: Estrutura $(NH_4)_3FeF_6$: perovskitas de estrutura cúbica ordenada do tipo $A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3$

Uma distribuição ordenada dos cátions B e B' é mais provável quando há uma grande diferença entre suas cargas ou seus raios iônicos (Galasso, 1969).

2.3 Processamento

No estudo de materiais, independentemente de sua natureza (metais, polímeros ou cerâmicos), é indiscutível a dependência da qualidade do produto final em relação à qualidade das matérias primas e do processamento. Entenda-se por isso adequação de metodologia e controle de processo.

No caso de materiais cerâmicos, o processamento e os tratamentos subsequentes terão forte influência na formação da microestrutura, que por sua vez é constituída das fases presentes e dos defeitos cristalinos existentes na mesma e é determinante de muitas características do material (Padilha, 1998).

Em poucas palavras, o processamento de materiais cerâmicos, de um modo geral, envolve um pré-tratamento das matérias-primas que, no caso de cerâmicas avançadas torna-se muitas vezes dispensável quando os precursores encontram-se na forma de pós finamente particulados e com grau de pureza desejável. A etapa seguinte consiste na mistura e homogeneização das matérias-primas e preparação da suspensão nas condições adequadas ao processo seguinte, o de conformação.

O processo de conformação pode ser realizado de inúmeras maneiras distintas. A escolha depende de fatores como custo, processabilidade da massa, forma do produto final, tempo de processamento. As etapas finais consistem de tratamento térmico e acabamento. O tratamento térmico pode se dar em mais de uma etapa e o acabamento pode incluir limpeza, polimento, pintura, etc.

A prensagem uniaxial é um método simples, de baixo custo e alta produtividade, porém restrito a peças de geometria simples. É largamente empregada na fabricação de cerâmicas eletrônicas e magnéticas especiais, tijolos refratários, ladrilhos, cerâmicas técnicas de um modo geral, bem como uma variedade de produtos de geometria simples (Callister, 1999; Kingery, 1960). O processo é análogo à metalurgia do pó e consiste na compactação de um pó cerâmico seco ou levemente umedecido em uma matriz metálica sob uma pressão suficiente para que se obtenha uma peça resistente e densa. O grau de compactação é melhorado e a porção de vazio é reduzida quando do uso de partículas finas misturadas na proporção adequada.

A pressão é aplicada por um punção que é introduzido pela parte superior da cavidade da matriz que contém o pó. A parte inferior do molde é encerrada por um punção inferior, que após a prensagem se desloca, permitindo a retirada da peça. A figura 2.4 ilustra o processo.

O efeito da pressão de moldagem na compactação do pó está exemplificado na figura 2.5 para o BeO. A figura mostra que há um limite (10.000 psi) a partir do qual um acréscimo na pressão exercerá pouco ou nenhum efeito sobre a compactação do pó. Além de aumentar a resistência mecânica do corpo verde, um aumento na compactação reduzirá a retração de queima (redução de volume) para se atingir uma mesma densificação. Assim, o controle do processo de queima se torna mais simples e evita problemas de deformação e outros defeitos.

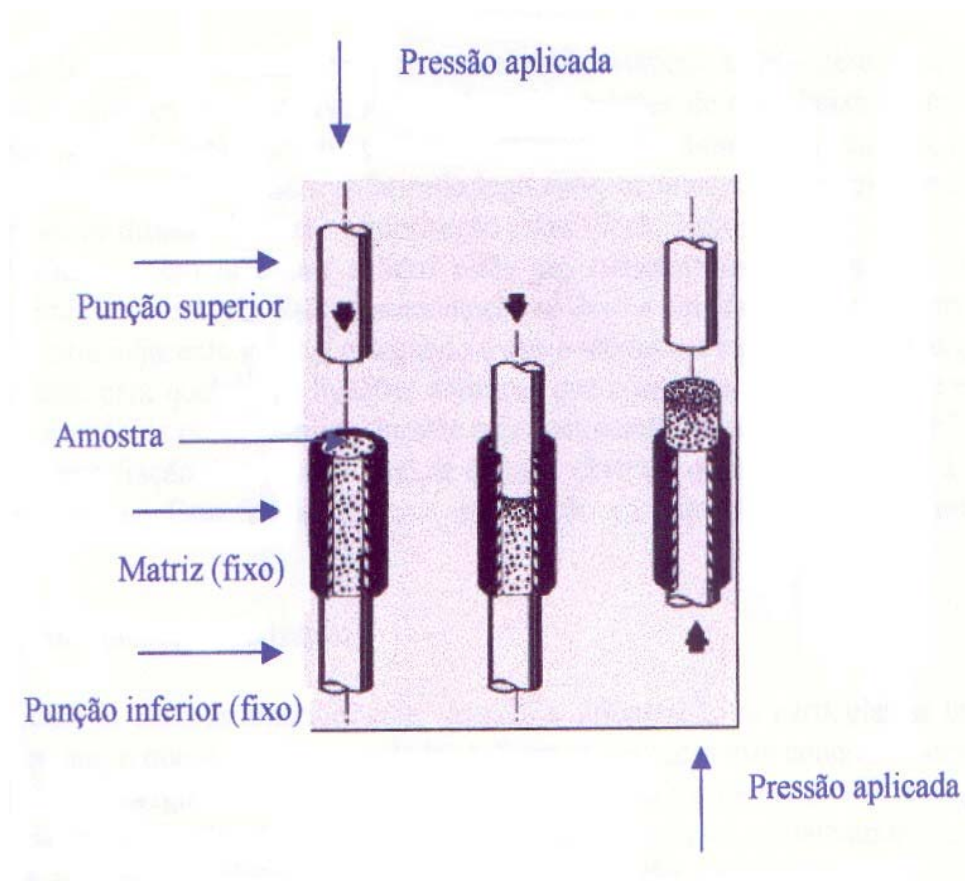


Figura 2.4: Prensagem uniaxial de pós cerâmicos

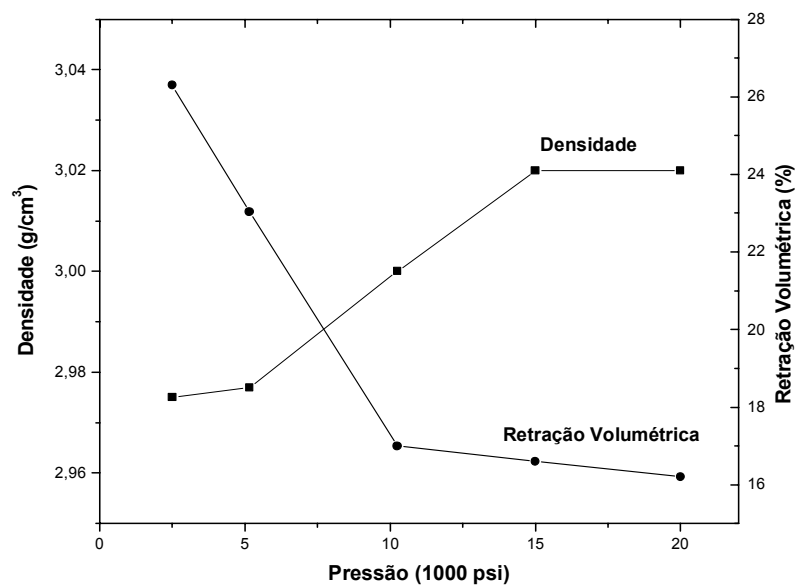


Figura 2.5: Efeito da pressão de conformação na densificação e retração volumétrica do BeO (Kingery, 1960).

Uma das limitações da conformação a seco está na relação comprimento x diâmetro dos corpos a serem conformados com pressão uniforme. As variações na pressão advêm do preenchimento irregular de uma matriz complexa ou do atrito com as paredes de uma matriz profunda. A figura 2.6 ilustra como a variação na pressão aumenta com o aumento na relação comprimento x diâmetro e como ocorrem diferenças substanciais na pressão quando essa relação é muito maior que 1.

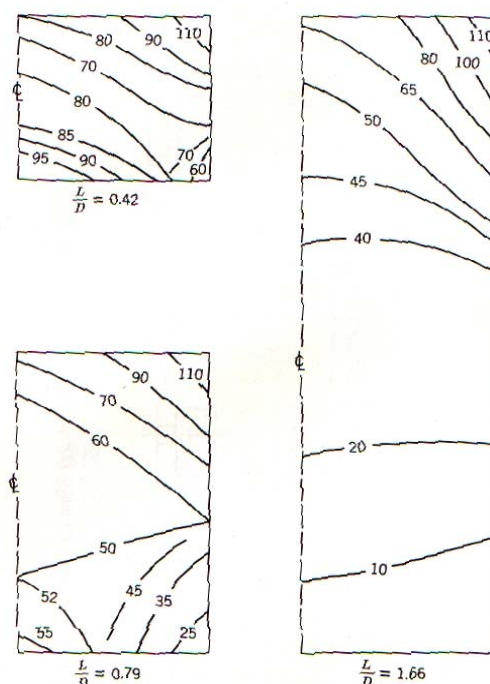


Figura 2.6: Distribuição de pressão na compactação de pó em matriz cilíndrica a partir de uma extremidade. As linhas mostradas são de pressão constante (Kingery, 1960).

No caso da conformação de cerâmicas, não há deformação plástica das partículas como ocorre com metais durante a compactação (Kingery, 1960). O uso de lubrificantes e ligantes auxilia na redução do atrito do material com as paredes do molde, reduzindo riscos de falhas e fraturas nas peças, que podem ocorrer tanto na compactação propriamente dita e, principalmente, na remoção da peça da matriz.

Devido à diversidade de aplicações das cerâmicas, a metodologia de preparação é um capítulo à parte no estudo desta família de materiais. Para determinadas aplicações, a densificação por sinterização em altas temperaturas é importante para reduzir a área superficial e a energia superficial livre, resultando no aumento da resistência mecânica. Por outro lado, os materiais catalíticos precisam manter uma área superficial suficientemente grande para maximizar sua participação e atividade nas reações químicas.

A forma tradicional de preparação de cerâmicas perovskitas é a mistura dos óxidos, hidróxidos ou carbonatos constituintes, mas como estes precursores têm, normalmente, grande tamanho de partículas, esta aproximação requer mistura e aquecimento extenso em elevadas temperaturas para gerar um material homogêneo e monofásico (Tejuka & Fiero, 1993).

2.4 Sinterização

A sinterização, de uma forma simplista, é o processo pelo qual as pequenas partículas de um material se ligam entre si por meio de difusão no estado sólido (Smith, 1998).

No zero absoluto de temperatura os átomos encontram-se no seu mais baixo nível de energia. A elevação da temperatura provoca um aumento em suas vibrações, dando início ao processo de difusão, mecanismo pelo qual ocorre transporte atômico através da matéria. A difusão é a migração paulatina dos átomos de um ponto a outro da rede quando duas condições são satisfeitas: a existência de um sítio adjacente vazio e energia suficiente do átomo para quebrar as ligações com átomos vizinhos, causando, desta maneira, distorção na rede durante o deslocamento (Callister, 1999).

2.4.1 Crescimento de Grão

O aumento da mobilidade atômica durante o processo de queima (promovido pelo aumento da temperatura) permite que as forças de tensão superficial consolidem o “corpo” do objeto e reduzam a porosidade. Se a retração ocorre de maneira irregular, podem surgir tensões, deformações e trincas, o que torna necessário o controle de uniformidade da temperatura: um rápido encolhimento ou contração da superfície pode gerar tensões suficientemente grandes para provocar falhas. Durante o processo de queima, podem ocorrer mudanças inicialmente em decorrência da decomposição ou transformações de fase em alguma das fases presentes. Com a continuidade do aquecimento, três fenômenos principais podem ocorrer: aumento do tamanho dos grãos, mudança no formato dos poros e mudança no tamanho dos mesmos, geralmente com redução da porosidade (Kingery, 1960).

A recristalização primária é o processo pelo qual ocorre a nucleação e o crescimento de novos grãos em um corpo que foi plasticamente deformado. O crescimento de grão é o processo pelo qual o tamanho médio dos grãos livres (ou quase livres) de tensão de um material cresce continuamente durante tratamento térmico, sem alteração na distribuição dos tamanhos de grão e com conseqüente redução no número total de grãos (figura 2.7).

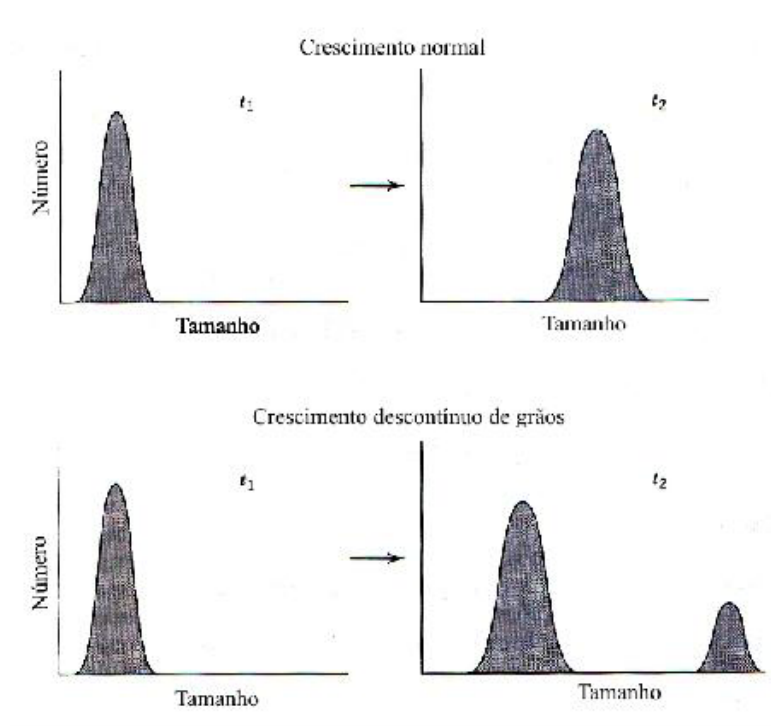


Figura 2.7: Distribuição de tamanho de grãos no crescimento contínuo e no crescimento descontínuo.

O crescimento descontínuo ou recristalização secundária se dá quando poucos grãos grandes são nucleados e crescem às custas de uma matriz de grãos finos, mas essencialmente livres de tensão. Este processo resulta em uma distribuição bimodal com alguns grãos crescendo muito mais rapidamente que a média (Chiang, 1997).

Após a recristalização, os grãos livres de tensão crescerão num corpo mantido em temperatura elevada. Porém, o crescimento de grãos ocorre ainda que não haja previamente uma recristalização primária (Callister, 1999). A força motriz deste processo é a diferença de energia entre os grãos mais refinados e os grãos maiores, resultando no decréscimo da área de contornos de grãos e da energia total de contorno. A energia interfacial está associada à fronteira entre os grãos individuais. Além disso, há uma diferença de energia livre através de um contorno de grão curvo, que é dependente do raio de curvatura do contorno:

$$\Delta F = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.2)$$

onde ΔF é a variação da energia livre na interface curva, γ é a energia do contorno, V é o volume molar e r_1 e r_2 são os raios de curvatura principais (Callister, 1999; Kingery, 1960).

A taxa na qual o contorno se move é proporcional à sua curvatura e à taxa de saltos atômicos através do contorno (Fig. 2.8).

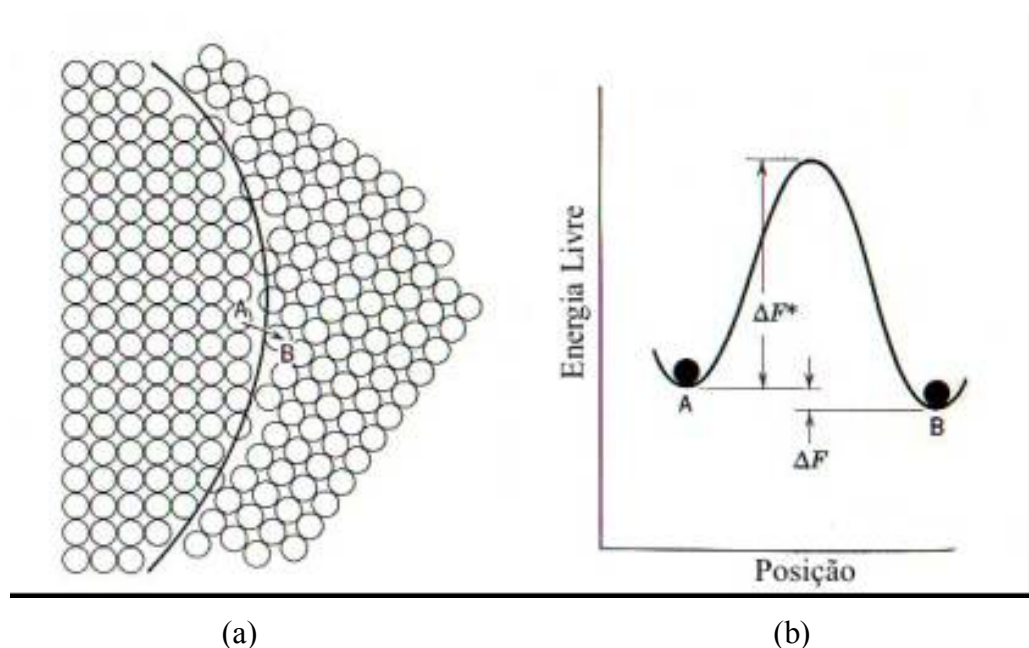


Figura 2.8: (a) Estrutura do contorno de grão e (b) variação de energia para o “salto” dos átomos (Kingery, 1960)

A variação de potencial químico dos átomos através de um contorno de grão curvo é a força motriz para sua movimentação em direção ao seu centro de curvatura. Contornos de grão iguais em energia encontram-se em junções de três grãos com um ângulo de 120° (contornos de grãos sem curvatura ocorrerão para grãos com seis lados). Assim, grãos com menos de seis lados, que possuem contornos côncavos em relação a seu centro de curvatura, tendem a encolher e desaparecer, enquanto grãos com mais de seis lados possuem contornos convexos que migram na direção oposta e tendem a crescer mais, como ilustra a figura 2.9 (Chiang, 1997):

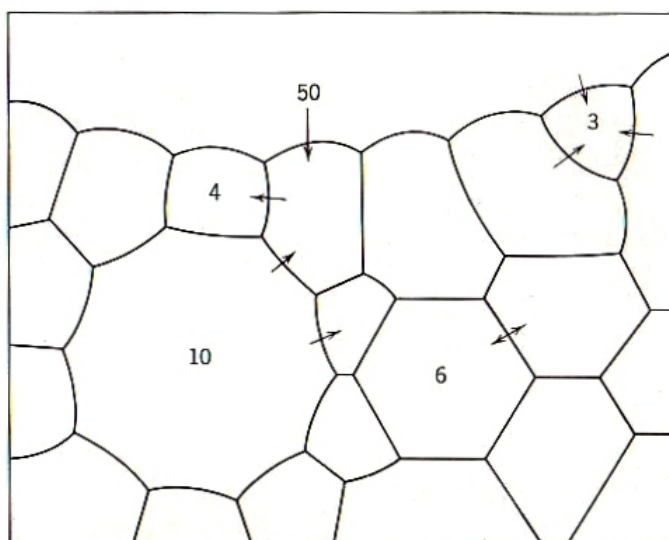


Figura 2.9: Desenho esquemático de um sólido policristalino. A curvatura dos contornos muda com o número de lados do grão. O raio de curvatura é menor, quanto mais o número de lados difere de seis. As setas indicam a direção de migração dos contornos (Kingery, 1960)

A presença de inclusões eleva a energia requerida ao movimento de um contorno de grão e inibe o crescimento do grão. Um outro fator que restringe o crescimento dos grãos é a presença de uma fase líquida. Se uma pequena porção de um contorno líquido é formada, a tendência é uma desaceleração no crescimento dos grãos, uma vez que foi reduzida a força motriz e foi aumentado o caminho de difusão.

O crescimento de grãos e a eliminação da porosidade serão tratados separadamente, muito embora estejam relacionados.

2.4.2 Recristalização Secundária

A recristalização secundária é um processo muito comum de ocorrer quando o crescimento contínuo dos grãos é inibido pela presença de impurezas ou poros. Nesta situação, os únicos contornos habilitados a se mover são aqueles com curvatura muito maior que a média, ou seja, os grãos exagerados com contornos altamente curvados estão habilitados a crescer, enquanto o material da matriz permanece com tamanho de grãos uniforme (Chiang, 1997). A força motriz da recristalização secundária está diretamente relacionada com a diferença entre a menor energia de superfície dos grãos grandes e a grande energia de superfície dos grãos de pequenos raios de curvatura adjacentes. A recristalização secundária afeta tanto a sinterização de cerâmicas quanto as propriedades resultantes. O crescimento excessivo de grãos é frequentemente danoso às propriedades mecânicas, pois aumenta a tensão nos contornos de grãos.

Nas cerâmicas policristalinas as inclusões mais comuns são poros, que geralmente não são, nem imóveis, nem esféricos, nem de tamanho constante ou de fração volumétrica constante, devido à densificação durante o tratamento térmico. Desta maneira, o crescimento de grãos em cerâmicas porosas é complexo.

Alguns fatores relativos ao crescimento descontínuo dos grãos – variações locais na taxa de crescimento - são não uniformidade no conteúdo de impurezas, fase líquida e porosidade. A heterogeneidade no empacotamento do corpo verde pode levar a variações na taxa de densificação, com as regiões mais densas exibindo, subsequentemente um crescimento de grãos mais rápido. Essas desuniformidades são, geralmente, irreversíveis (Kingery, 1960).

2.4.3 Sinterização no Estado Sólido

O estudo da sinterização consiste na relação entre o aspecto estrutural da peça sinterizada (porosidade residual, fases presentes, tamanho médio de grão e distribuição de tamanho de grão, homogeneidade estrutural, etc.) e as características do pós utilizados, levando-se em conta as condições de sinterização (temperatura, tempo, atmosfera). A faixa de temperatura na qual ocorre a sinterização é de 0,5 a 0,8 vezes a temperatura de fusão do material (Ohring, 1992).

Na sinterização no estado sólido ocorre o transporte de materiais sem a existência de qualquer fase líquida. A figura 2.10 resume o princípio da sinterização em fase sólida, onde inicialmente há duas partículas, entre as quais existem suas superfícies (contornos de alta energia). Posteriormente, as partículas se unem em um contorno de menos energia.

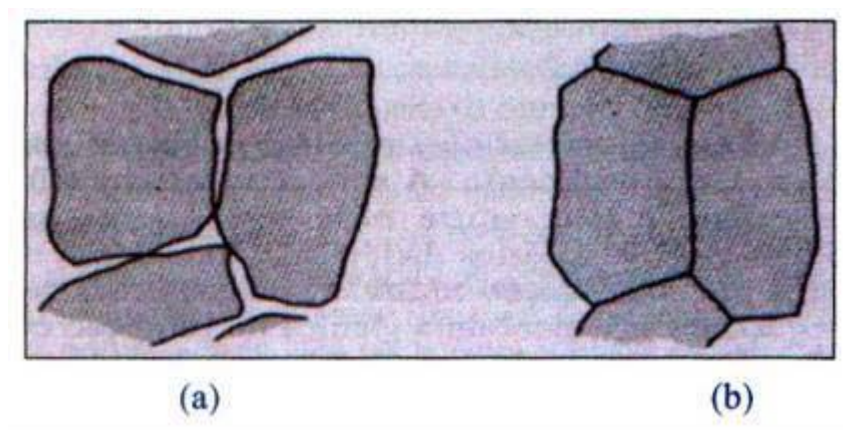
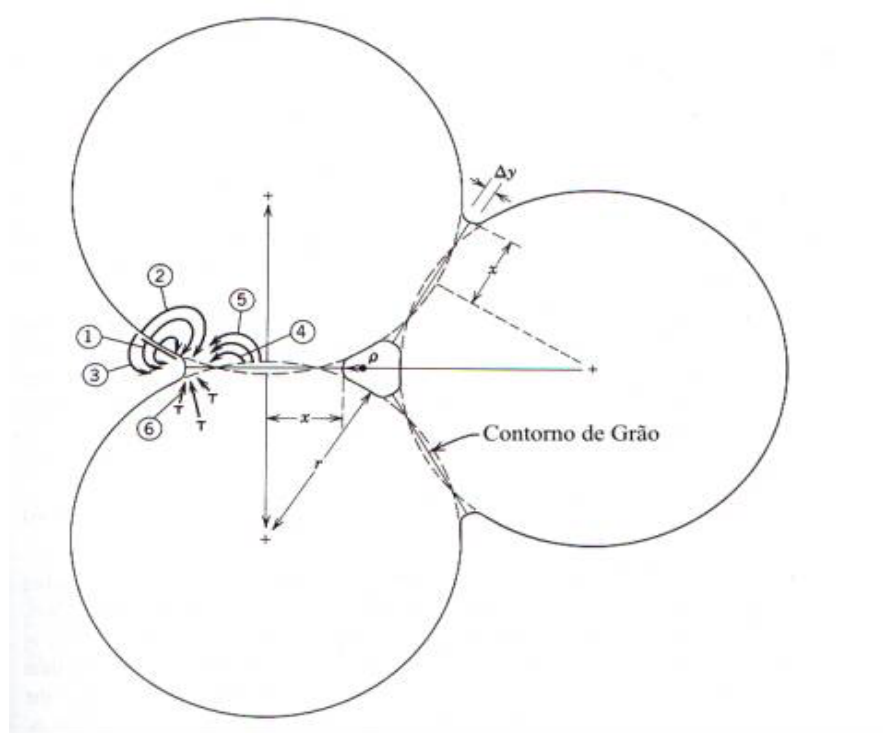


Figura 2.10: Sinterização em estado sólido (a) Partículas antes da sinterização com duas superfícies adjacentes (b) Após a sinterização os grãos são delimitados por um contorno (Barros, 2003)

Esse transporte é realizado por diversos mecanismos (evaporação e condensação, fluxo viscoso, difusão superficial, difusão na rede ou em contornos de grãos, deformação plástica, entre outros (Kingery, 1960)). Nestes mecanismos ocorre transferência de material para a região de contato entre partículas vizinhas, conforme mostra a figura 2.11, onde se adotou o modelo simplificado de partículas esféricas:



Mecanismo	Meio de transporte	Fonte de material	Absorvedouro de material
1	Difusão de superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão de rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão de contorno	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão de rede	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão de rede	Discordâncias	Pescoço

Figura 2.11: Vias alternativas de transporte de material nos estágios iniciais da sinterização.

Alguns destes processos conduzem à densificação através da aproximação dos centros das partículas, enquanto outros conduzem ao coalescimento. Neste último há um aumento do pescoço entre grãos, o qual leva a uma redução da área superficial específica, sem encolhimento. Geralmente a densificação é desejada, de modo que se procura promover os mecanismos que conduzem a ela, em detrimento dos demais (Chiang, 1997).

De todos os mecanismos citados, a difusão parece ser o mais significativo (Van Vlack, 1964). Neste caso, a diferença de energia livre ou potencial químico entre a área do pescoço e a superfície da partícula representa uma força motriz que provoca a transferência de material da maneira mais rápida possível. A figura 2.12 mostra os estágios iniciais do mecanismo de sinterização por difusão.

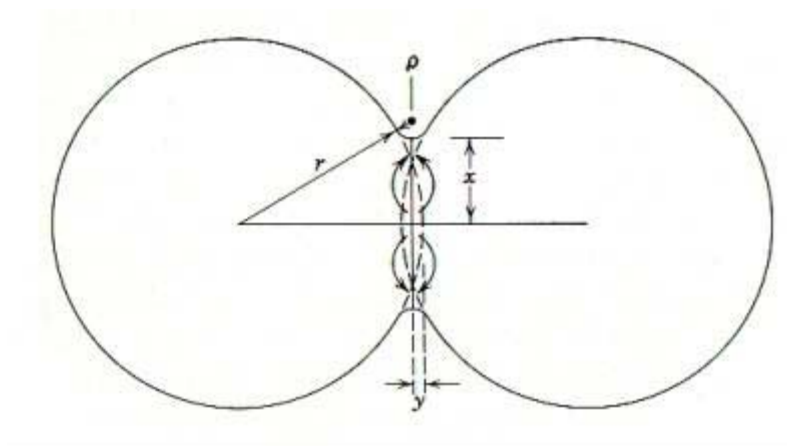


Figura 2.12: Estágio inicial da sinterização por difusão

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

A primeira lei de Fick da difusão postula que o fluxo atômico, J , dado em átomo/cm². s, é proporcional ao gradiente de concentração da espécie dc/dx , e se relaciona a essa grandeza por meio do coeficiente de difusão D , dado em (cm²/s):

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.3)$$

O coeficiente de difusão, por sua vez, é dependente de três fatores: natureza do soluto (menor raio atômico, maior coeficiente de difusão), tipo de estrutura (menor fator de empacotamento, maior coeficiente de difusão) e temperatura (o processo de difusão é termicamente ativado e pode ser considerado um caso típico de fenômeno de transporte) (Barros, 2003; Sanguinetti Ferreira, 2002).

Conforme dito anteriormente, o processo difusional é termicamente ativado e o coeficiente de difusão, como regra geral, obedece à lei de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E_A}{kT} \right] \quad (2.4)$$

onde D_0 é o fator de frequência (cm²/s), E_A é a energia de ativação empírica (Joules/mol) e k é a constante de Boltzmann, cujo valor é $1,38 \times 10^{-23}$ Joules/mol. K

As mudanças que ocorrem durante o processo de queima são relacionadas a três fatores:

1. Mudanças no tamanho e na forma dos grãos;
2. Mudanças na forma dos poros;
3. Mudanças no tamanho dos poros.

Os tipos de mudanças que podem ocorrer estão ilustrados na figura 2.13, que mostra que os poros inicialmente presentes podem mudar de forma, tornando-se canais ou esferas isoladas, sem necessariamente mudar de tamanho. É mais comum, entretanto, ambos os fenômenos ocorrerem durante a queima, de modo que os poros se tornam menores e mais esféricos (Kingery, 1960; Callister, 1999):

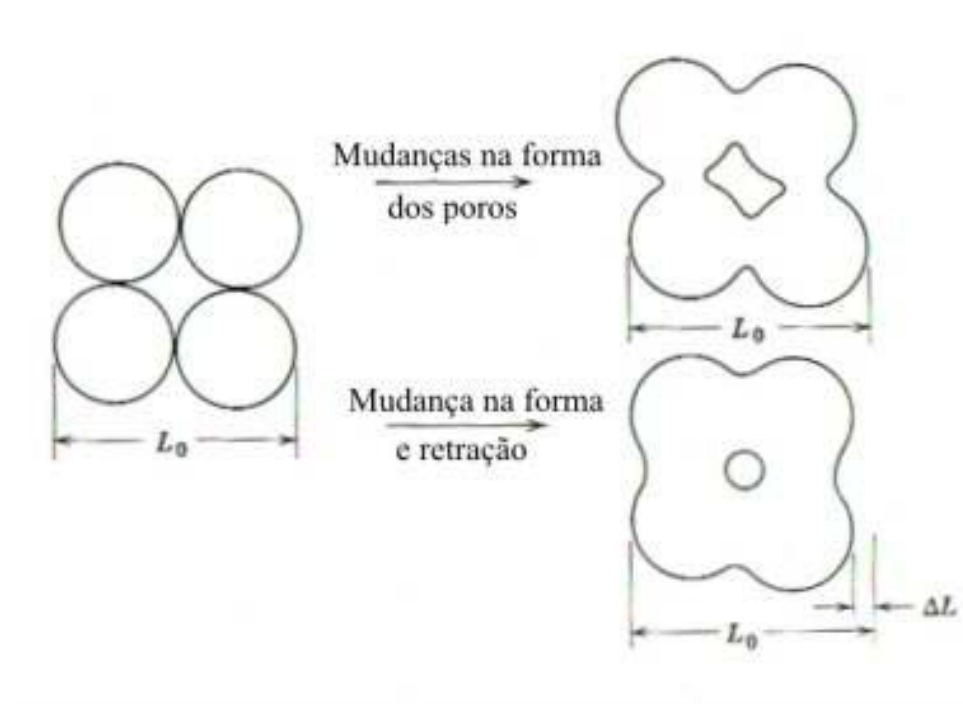


Figura 2.13: Mudanças na forma dos poros não requer, necessariamente, o encolhimento.

2.4.4 Densificação

De acordo com a figura 2.11, dois processos de transporte de material são possíveis: evaporação–condensação e difusão superficial. Ambos são mecanismos de coalescimento que movem material da superfície da partícula para o pescoço, conduzindo à redução de energia superficial. Nenhum dos dois processos causa densificação, uma vez que não há remoção de massa do plano entre as partículas.

Os mecanismos de densificação (na ausência de escoamento viscoso e de deformação plástica) são aqueles nos quais o plano de contorno de grãos serve como fonte para o transporte difusional e o pescoço como um absorvedouro ou repositório para átomos. O transporte pode ocorrer ao longo do contorno de grão ou através da rede. Em ambos os casos, a força motriz é o gradiente de tensão entre a superfície do pescoço e o plano de contorno de grão (Chiang, 1997, Reed, 1982). O mecanismo de difusão é o único de sinterização em estado sólido que é prioritariamente responsável pela densificação em sistemas sinterizados sem a presença de fase líquida (Kingery, 1960).

Os processos de evaporação–condensação, difusão superficial, difusão em contorno de grãos e difusão em rede são vias concorrentes de transporte. Na queima, o mecanismo que conduzir a uma maior taxa de crescimento de pescoço será o mecanismo dominante e causará coalescimento ou densificação.

De um modo geral, a densificação continua ocorrendo pelo processo de difusão até que se atinja aproximadamente 10% de porosidade. A partir deste ponto começa um rápido crescimento dos grãos por recristalização secundária e a taxa de densificação reduz bruscamente. Para continuar a densificação acima deste nível, faz-se necessário prevenir a recristalização secundária. A maneira mais eficiente é o uso de aditivos finamente particulados uniformemente disperso na estrutura que, previne, ou ao menos reduz, a migração de contornos a um ponto em que é possível obter a eliminação de poros.

2.5 Microestrutura e Propriedades

A microestrutura de um material é constituída das fases presentes e dos defeitos cristalinos (no caso da fase não ser amorfa) existentes na mesma (Padilha, 1998).

Presumindo-se que a densificação ocorre nos estágios iniciais da sinterização, a microestrutura de um pó compactado entra em um estágio intermediário, onde os vazios formam canais porosos contínuos ao longo de três junções de grãos, como mostra a figura 2.14 (Chiang, 1997).

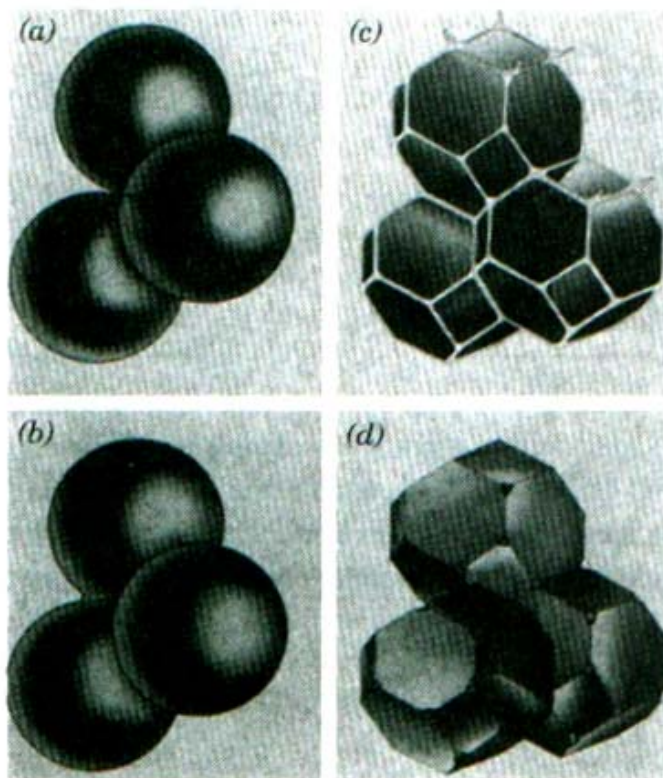


Figura 2.14: Estágios da sinterização: (a) Estágio inicial modelo de estrutura representado por esferas em contato tangencial; (b) Etapa final do estágio inicial: as esferas começam a coalescer. O crescimento de pescoço é para um encolhimento de centro a centro de 4%; (c) Estágio intermediário: os grãos adotam formato poliédrico, encerrando canais porosos nas arestas dos grãos; (d) Estágio final: os poros são inclusões tetraédricas nas quinas de quatro grãos (Chiang, 1997)

Estes canais porosos tornam-se mais pontuais à medida que a densificação transcorre, formando, às vezes, poros discretos quando resta um pequeno percentual de porosidade. No estágio final de sinterização estes poros isolados são eliminados por meio de transporte de massa do grão para o poro, como ilustrado na figura 2.15.

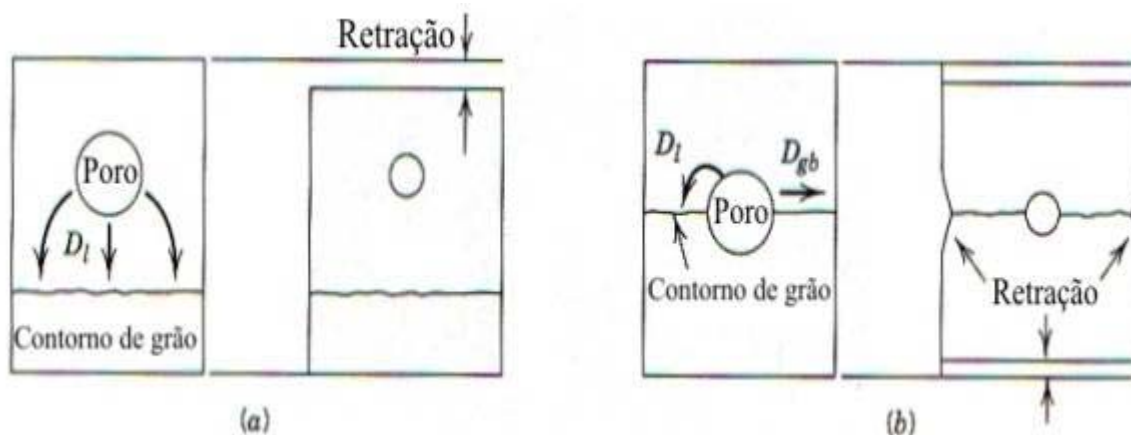


Figura 2.15: (a) poros localizados dentro de um grão podem encolher por difusão de vacâncias da superfície do poro para o contorno de grão, onde são aniquilados. A difusão na rede é a limitante. (b) Poros localizados ao longo dos contornos grãos podem encolher por difusão de vacâncias da superfície do contorno de grão por difusão de contorno de grão ou por difusão de rede (Chiang, 1997)

As propriedades das cerâmicas são determinadas pelas propriedades de cada fase presente e pela forma como estas fases, inclusive poros, estão arrançadas. Muitas propriedades dos materiais são fortemente dependentes da sua microestrutura, como por exemplo, o limite de escoamento dos sólidos policristalinos que é fortemente dependente do tamanho dos grãos. De uma maneira geral, as propriedades fortemente dependentes da microestrutura são determinadas pela quantidade, forma e distribuição das fases e dos defeitos cristalinos. Por outro lado, existem propriedades pouco ou nada dependentes da microestrutura, como, por exemplo, a densidade, que depende basicamente da natureza (natureza dos átomos e tipo de ligação química e de estrutura cristalina) e da quantidade das fases presentes. Tamanho, forma e distribuição das fases praticamente não influenciam a densidade de um material. A tabela 2.1 classifica algumas propriedades dos materiais em função de sua dependência da microestrutura (Padilha, 1998):

Tabela 2.1: Classificação das propriedades em função de sua dependência da microestrutura

Propriedades fortemente dependentes da microestrutura	Propriedades pouco dependentes da microestrutura (mantendo-se constantes as frações volumétricas das fases)
Limite de escoamento Limite de resistência Alongamento Tenacidade Temperatura de transição dúctil – frágil Resistência ao impacto Condutividade elétrica Força coerciva Resistência à corrosão Resistência ao desgaste	Módulo de elasticidade Módulo de cisalhamento Coeficiente de Poisson Módulo de compressibilidade Densidade Calor específico Coeficiente de dilatação térmica

2.5.1 Propriedades Mecânicas

A idéia geral que se tem das propriedades mecânicas das cerâmicas é que são materiais frágeis, e que sua aplicabilidade é comprometida devido ao fato de serem, em muitos aspectos, mecanicamente inferiores aos metais. Ainda assim, são utilizadas em diversas aplicações estruturais (Van Vlack, 1964; Padilha, 1998).

Considerando a classe de materiais, as cerâmicas são relativamente frágeis e apresentam grande diferença entre suas resistências à tração e à compressão. Devido ao caráter iônico e covalente de suas ligações, muitos materiais cerâmicos são duros e apresentam baixa resistência ao impacto (Smith, 1998).

Todos os materiais sofrem deformação quando da aplicação de tensões. No caso de tensões suficientemente pequenas ou aplicadas em um curto intervalo de tempo, a deformação desaparece quando a tensão é removida. Esta é a deformação elástica. A deformação plástica ocorre quando o excesso de tensão provoca deslocamentos atômicos irreversíveis (Van Vlack, 1964). O processo de fratura frágil consiste na formação e propagação de trincas ao longo da seção transversal do material em uma direção perpendicular à de aplicação da carga. Em geral, o crescimento das trincas é transgranular e ao longo de planos cristalográficos específicos – planos de clivagem -, que apresentam elevada densidade atômica (Callister, 1999).

A falha dos materiais cerâmicos ocorre fundamentalmente a partir de defeitos na estrutura, sendo que as principais fontes de fratura em cerâmicas policristalinas são fendas superficiais (originadas durante o acabamento superficial), poros, inclusões e grãos grandes gerados no processamento. Esses elementos funcionam como concentradores de tensão e são responsáveis pela redução da resistência em relação ao valor teoricamente previsto. A porosidade é particularmente prejudicial. Além de funcionarem como fontes de trincas, os poros reduzem a área de seção transversal através da qual é aplicada a carga, reduzindo a capacidade do material de suportar tensões. No caso das cerâmicas, a propagação das trincas é inevitável, uma vez que nelas não há mecanismos absorvedores de energia semelhantemente ao que ocorre com metais dúcteis (Smith, 1998; Callister, 1999).

A presença de fissuras é um outro fator importante na determinação da resistência de materiais cerâmicos. Na ausência de poros, o tamanho das fissuras está relacionado ao tamanho dos grãos. Deste modo, a resistência dos materiais cerâmicos policristalinos é determinada por diversos fatores, dentre eles os principais são composição química, a microestrutura e as condições de superfície, assim como o ambiente, o tipo e o modo como a tensão é aplicada (Smith, 1998). A presença de fase vítrea e porosidade reduz consideravelmente a resistência mecânica (Padilha, 1998).

A resistência de um material é limitada por sua suscetibilidade à ruptura ou à deformação. Uma vez que os materiais cerâmicos são frágeis, a ruptura é o mecanismo mais comum para a maioria dos materiais cerâmicos (Van Vlack, 1964).

2.5.2 Propriedades Elétricas

Os materiais cerâmicos são usados em muitas aplicações elétricas e eletrônicas. Vários tipos de cerâmicas são usados como isoladores elétricos para correntes elétricas de baixa e alta voltagem. Os materiais cerâmicos também se aplicam como diversos tipos de condensadores, com a utilíssima possibilidade de miniaturização de tal dispositivo. Cerâmicas com propriedades piezoelétricas são úteis na conversão de sinais de pressão de baixa intensidade em sinais elétricos e vice-versa (Smith, 1998).

Em particular, os óxidos de metais de transição de estrutura perovskita são conhecidos por sua impressionante variedade de propriedades úteis, que engloba diferentes campos científicos, desde propriedades eletrônicas (ferroeletricidade, supercondutividade, condutividade iônica e eletrônica) a propriedades magnéticas, ópticas e catalíticas (Khaliavyn

et al., 2003). As propriedades dielétricas (essencialmente não-condutividade) e magnéticas de materiais cerâmicos têm uma importância crescente com a expansão do campo da “eletrônica do estado sólido”. Neste campo, entre outros, a limitação dos tipos de materiais disponíveis é o gargalo para o desenvolvimento de novas tecnologias e, além disso, a confiabilidade de componentes é de grande importância para muitas aplicações (Kingery, 1960).

Um material dielétrico é um isolante que apresenta em nível atômico ou molecular regiões carregadas positivamente separadas de regiões carregadas negativamente. (Padilha, 1998). Nos materiais cerâmicos, as ligações iônicas e covalentes restringem a mobilidade dos elétrons e dos íons (Smith, 1998). A principal aplicação de cerâmicas dielétricas é como elemento capacitivo em circuitos eletrônicos e como isolante elétrico (Kingery, 1960). Nestas aplicações, as principais propriedades de interesse são a constante dielétrica, a resistência dielétrica e o fator de perda dielétrica.

Quando uma voltagem é aplicada através das placas de um capacitor (Fig. 2.16), uma das placas se torna positivamente carregada e a outra, negativamente carregada e o respectivo campo elétrico está orientado da placa positiva em direção à negativa. A capacitância C está relacionada à quantidade de carga (Q) das placas por:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.5)$$

onde V é a diferença de potencial entre as placas. A unidade de C é Coulomb/Volt ou faraday (F).

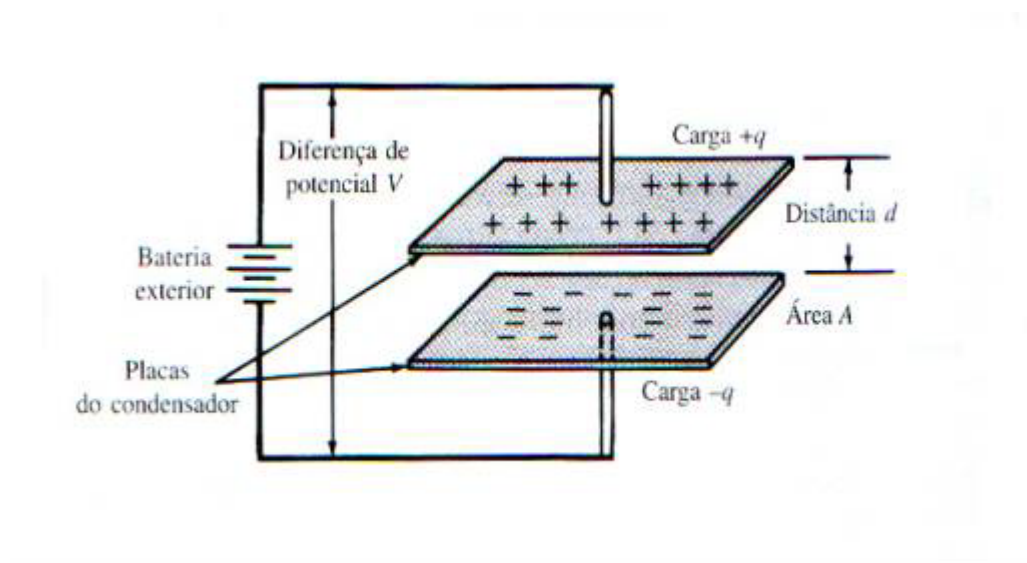


Figura 2.16: Capacitor simples de placas paralelas

A capacitância de um capacitor de placas paralelas, entre as quais encontra-se vácuo, é dada por:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.6)$$

onde A é a área das placas, d é a distância entre elas e ϵ_0 é a permissividade do vácuo, cujo valor $8,845 \times 10^{-12}$ F/m. Quando um material isolante é posicionado entre as placas (figura 2.17), a capacitância do capacitor passa a ser:

$$C = \kappa \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.7)$$

onde κ é a constante dielétrica do material. Esta constante é uma propriedade do material e representa o aumento na capacidade de armazenamento de energia de um capacitor devido à inserção do meio dielétrico entre as placas. É um fator de design muito importante. Usando-se um material de elevada constante dielétrica pode-se produzir capacitores muito pequenos com altas capacidades (Callister, 1999; Smith, 1998).

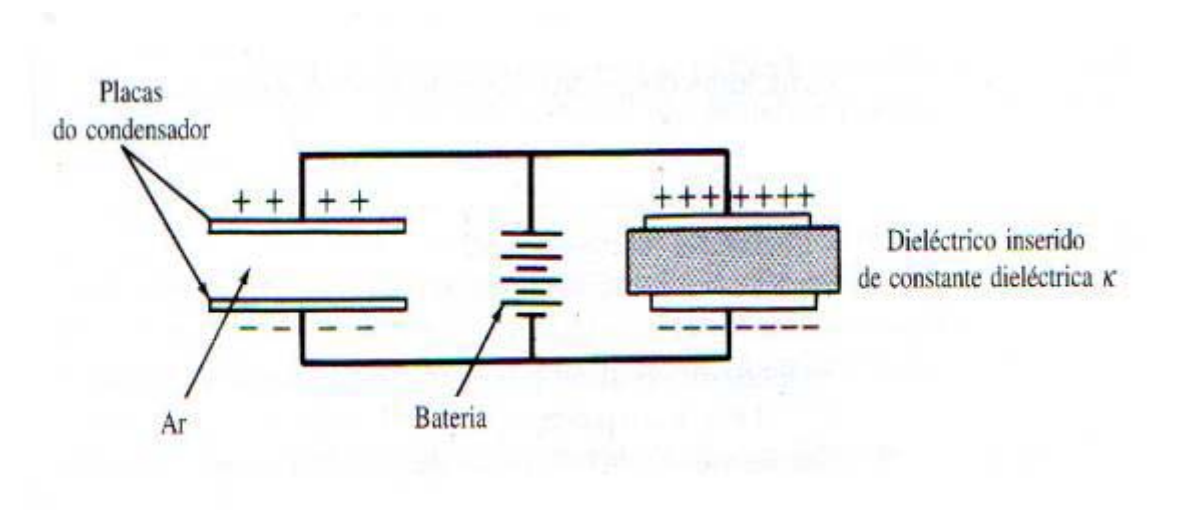


Figura 2.17: Dois capacitores de placas paralelas sujeitos à mesma diferença de potencial. O condensador da direita tem um dielétrico inserido entre as placas

Devido a sua estrutura cristalina comparativamente simples e à grande possibilidade de substituições, os compostos de estrutura perovskita têm sido utilizados como modelos de investigação da relação entre estrutura cristalina e propriedades físicas nos últimos 50 anos. Este é o caso dos estudos das propriedades dielétricas a alta frequência, nos quais componentes cerâmicos são fabricados para aplicações de microondas. Por exemplo, perovskitas complexas da família $A^{+2}_2(B^{+2}B'^{+5})O_9$, onde ($A = \text{Ba, Sr}$, $B = \text{Mg, Zn}$, $B' = \text{Nb, Ta}$), com ordenação parcial no sítio B, foram produzidas com perdas dielétricas excepcionalmente baixas em frequência de microondas (Khaliavyn et al., 2003).

A resistividade elétrica é dada em kV/mm e avalia a capacidade do material em suportar energia quando submetido a altas diferenças de potencial. Quando a diferença de potencial é demasiado elevada, os elétrons superam a resistência elétrica do material e este começa a falhar, permitindo a passagem de corrente. Se a diferença de potencial aplicada for senoidal, a corrente apresenta um avanço de 90° em relação à diferença de potencial na condição ideal de um dielétrico sem perdas. Na condição real, o avanço da corrente será de $90 - \delta$, onde δ é o ângulo de perdas dielétricas. O produto $\kappa \tan \delta$ é o fator de perdas dielétricas, que é uma medida da perda de energia elétrica na forma de energia térmica de um capacitor em corrente alternada (Smith, 1998; van Vlack, 1964; Callister, 1999).

2.6 Aplicações

Já foi mencionada anteriormente a vasta gama de aplicações dos óxidos de estrutura perovskita complexa. Devido à simplicidade da estrutura cristalina e à grande possibilidade de substituições, é grande a variedade de compostos disponíveis, levando-se em conta os já estudados e os novos compostos ainda não preparados. Esta amplitude de possibilidades

permite que sejam obtidos compostos com propriedades desejadas para uma dada aplicação. O principal problema da escolha consiste em que, muitas vezes, são desconhecidas as correlações entre estrutura/preparação do material e suas procuradas propriedades (Salak et al., 2003).

Ressonadores dielétricos baseados em compostos de estrutura perovskita têm sido amplamente estudados devido a seus elevados fatores de qualidade na região de microondas, em particular o sistema $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT), que tem recebido bastante atenção nesse sentido, sendo inclusive utilizado em grande número de aplicações comerciais (Davies et al., 2003). Na literatura consta que algumas perovskitas complexas de fórmula geral $\text{A}(\text{B}_{0,5}\text{B}'_{0,5})\text{O}_3$ com $\text{A} = \text{Li}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Tl}, \text{Pb}$ e Pb , $\text{B} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$ e Pt e $\text{B}' = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$ e W têm grande potencial para aplicação em células de combustível. Os íons B foram selecionados dentre aqueles conhecidos por suas propriedades catalíticas e os B' dentre aqueles com boa resistência à corrosão. Compostos contendo Ni apresentam alta resistência a ácidos e reduzida constante dielétrica, mas são pouco condutores, em particular o composto Ba_2NiWO_6 (Galasso, 1969) e apresentam reduzida constante dielétrica, em particular o composto $\text{Ba}^{+2}\text{Ni}^{+2}\text{W}^{+6}\text{O}_6$. Quando os compostos de níquel apresentam análogos com a substituição de Ni por Mg , tratam-se, ambos, de compostos de fácil formação. Tais compostos são similares, porém aqueles contendo níquel apresentam ponto de fusão inferior (Fratello, et al., 1996).

Sensores são dispositivos eletrônicos usados para monitorar as propriedades físicas ou químicas de várias substâncias, integrando o controle de diversos processos industriais. Sua função é captar a energia associada à informação procurada em uma forma que pode ser processada, ou seja, recolhem a informação do ambiente e agem como transdutores, convertendo a uma forma de energia facilmente processada. Os aspectos de controle de qualidade, segurança e meio ambiente são os mais beneficiados com o emprego de sensores. Há diversos fatores que determinam a aplicabilidade de um sensor: a sensibilidade à propriedade medida, a taxa de resposta e o custo do produto final. Muitas das tecnologias existentes utilizam misturas complexas de diversos materiais diferentes, contudo, na maioria dos casos, a funcionalidade de cada componente não é bem compreendida, bem como os mecanismos da degradação que conduzem ao envelhecimento. Os parâmetros de desempenho essenciais do sensor são: estabilidade, sensibilidade e seletividade e dependem, principalmente, das características físicas e químicas dos materiais usados na construção dos dispositivos de detecção (Cavicchi et al., 1990; Nagpal et al., 1995).

Existe hoje uma exigência por materiais e sistemas confiáveis para operação em ambientes hostis, por exemplo, altas temperaturas e/ou ambientes quimicamente agressivos, como na indústria petrolífera. Um fator de grande impacto nas características do sensor é a rota de processamento de preparação do material, mas há carência de estudos sistemáticos para identificar uma técnica de processamento ótima, pois há poucas informações sobre detalhamento das características dos materiais (Semancik & Cavicchi, 1991), incluindo a relação entre microestrutura e propriedades.

Os materiais cerâmicos eletrônicos são apropriados para uma grande variedade de aplicações de detecção, mas informações acerca de caracterização morfológica, estrutural e química ainda são incipientes. Existem alguns estudos de características estruturais de materiais cerâmicos eletrônicos muito comuns como sensores, como SnO_2 , TiO_2 (Pan et al., 1996; Ikeda et al., 1993; Tonejc, 1996), mas sem relacioná-las diretamente ao desempenho do sensor. Isto ressalta a importância de estudos detalhados de investigação de efeitos micro e nanoestruturais que controlem o comportamento de detecção dos materiais, permitindo o desenvolvimento de novos modelos.

As principais tecnologias de sensores de temperatura empregadas atualmente são: detectores de temperatura por resistência (DTR), que trabalham em uma grande faixa de temperatura, assegurando estabilidade e linearidade; termopares, que são menores, robustos e

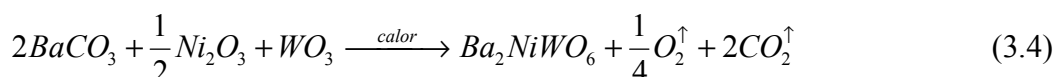
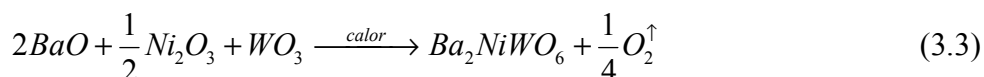
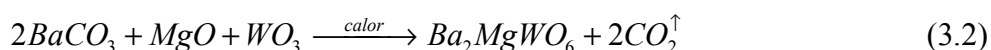
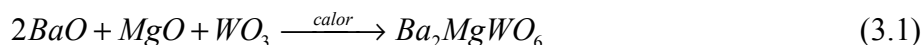
com pequeno tempo de resposta e termistores, cujas características são alta resistência e sensibilidade com reduzido tamanho.

Os DTRs consistem de uma bobina ou um filme de metal de alta pureza, em geral, platina. A resistência do elemento aumenta com a temperatura de uma maneira determinada e repetitiva. Apresentam excelente acurácia em uma larga faixa de temperatura (-200 a 650°C), além de grande estabilidade e repetibilidade. Alguns DTRs de alta precisão variam apenas 0,0025°C por ano. Outras características de um DTR são: apresentam curvas mais lineares que termopares e termistores e têm menor custo em comparação aos termopares (TEMPCO, 2003). Por estas características, esta tecnologia de sensores de temperatura apresenta-se como a mais adequada à indústria de petróleo.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos corpos de prova

As amostras foram produzidas pela rotina técnica de reação em estado sólido, usando óxidos e carbonatos como precursores (BaO , $BaCO_3$, MgO , Ni_2O_3 , WO_3). A estequiometria das reações foi determinada a partir das equações 3.1 a 3.4:



As quantidades estequiométricas do material foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,00001g, misturadas e homogeneizadas em almofariz de ágata com acetona pura (P.A. – pureza analítica) como meio, durante aproximadamente 1h, de modo a promover o contato entre as partículas e assegurar a homogeneidade da mistura.

As amostras assim preparadas foram prensadas uniaxialmente numa prensa hidráulica manual com carga de 6000 Kg por 3 minutos em molde metálico para formar pastilhas de 10 e 15 mm de diâmetro, e cerca de 2 a 3 mm de espessura, isto é, variou-se a pressão aplicada: nas pastilhas com 10 mm de diâmetro a pressão foi de 749 MPa e, nas de 15 mm de diâmetro, a pressão foi de 330 MPa. Utilizou-se etilenoglicol como desmoldante, a fim de evitar a quebra das pastilhas e adesão do pó às paredes do molde, reduzindo a fricção do mesmo com as paredes.

3.2 Tratamento Térmico

As amostras verdes foram então acondicionadas em cadinhos de alta alumina e submetidas a tratamento térmico, o qual foi dividido em duas etapas: calcinação e sinterização.

Os tratamentos foram realizados em forno de alta temperatura tipo mufla (EDG-1700) em atmosfera ambiente, com taxa de elevação de temperatura constante (5 °C/min) e resfriamento ambiente (*furnace cooling*), por um período de 48h.

A calcinação é a etapa na qual ocorrem a decomposição dos precursores e a formação dos compostos propriamente ditos. O ciclo de calcinação está mostrado na figura 3.1 e a figura 3.2 mostra o forno utilizado para os tratamentos térmicos.

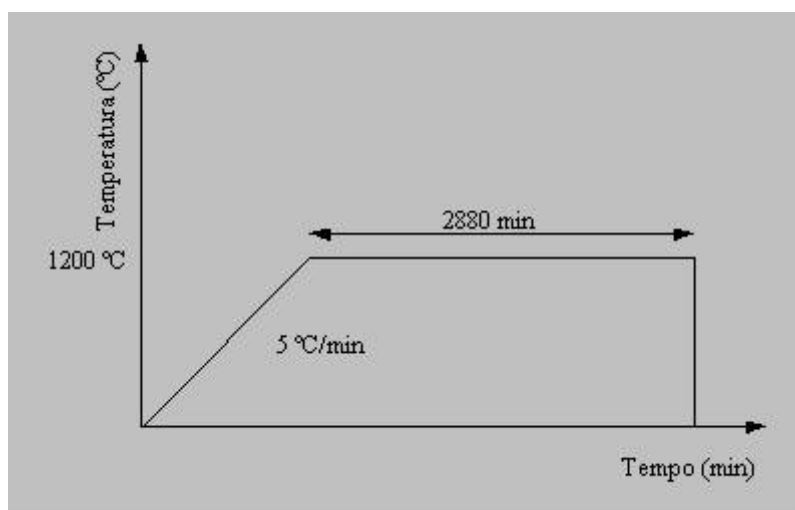


Figura 3.1: Ciclo térmico do processo de calcinação



Figura 3.2: Forno utilizado para tratamentos térmicos

As amostras calcinadas foram analisadas por difratometria de raios-X para confirmação da formação do composto (BMW ou BNW, conforme o caso). Após a confirmação de única fase, as amostras foram trituradas e compactadas novamente conforme o procedimento descrito anteriormente e submetidas a tratamento térmico para sinterização. As amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas (na faixa de 1200 a 1500°C), por 48 horas, através de dois diferentes processos de sinterização: direta e indireta.

A sinterização direta é aquela na qual as amostras foram sinterizadas diretamente na temperatura desejada após o processo de calcinação e confirmação da formação da estrutura, como mostra o esquema da figura 3.3.

A sinterização indireta é aquela na qual as amostras são sinterizadas na temperatura mais baixa, quebradas, trituradas e compactadas e, posteriormente sinterizadas na temperatura desejada, de acordo com o esquema da figura 3.4. As temperaturas empregadas para cada sistema estão apresentadas na tabela 3.1.

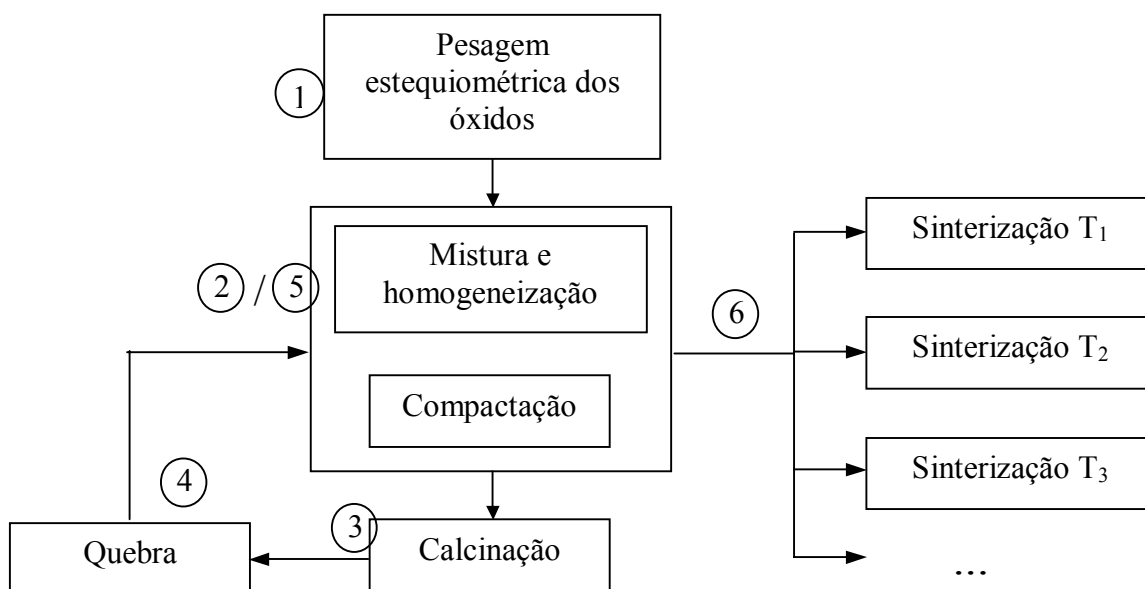


Figura 3.3: Esquema do processo de sinterização direta

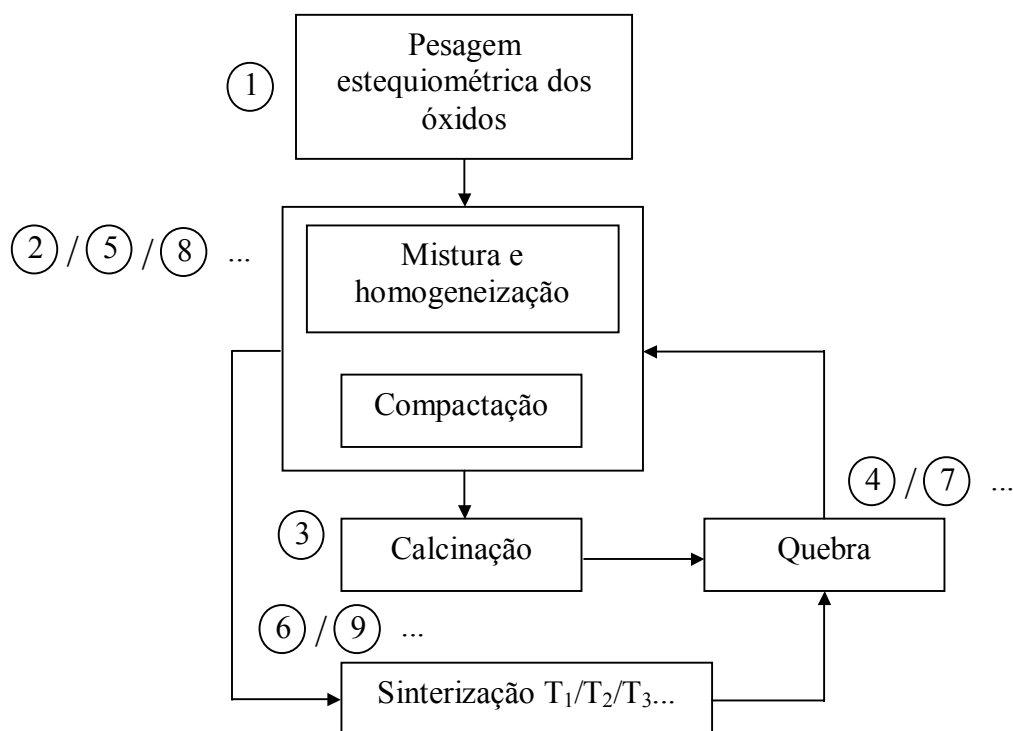


Figura 3.4: Esquema do processo de sinterização indireta

Tabela 3.1: Descrição das temperaturas e processos de sinterização dos sistemas cerâmicos Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6

Sistema	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C	1400°C	1500°C
Ba_2MgWO_6	Direta ¹	Direta ² Indireta ^{1,2}	Direta ² Indireta ^{1,2}	Direta ² Indireta ^{1,2}	Direta ^{1,2} Indireta ^{1,2}	Indireta ¹
Ba_2NiWO_6	Direta ²	Direta ² Indireta ^{1,2}	Direta ² Indireta ^{1,2}	Direta ² Indireta ^{1,2}	Direta ¹ Indireta ¹	-

¹: Amostras preparadas com BaO

²: Amostras preparadas com BaCO_3

Observação 1: O processo de sinterização indireta a 1400 e 1500° C das amostras do sistema Ba_2MgWO_6 seguiu a sequência de temperaturas 1200°C → 1300°C → 1400° e 1200°→ 1300°C → 1400°C → 1500°C, respectivamente.

Observação 2: De modo semelhante foram preparadas as amostras do sistema Ba_2NiWO_6 sinterizadas a 1400°C.

3.3 Caracterização

As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas sob vários aspectos com as técnicas experimentais descritas a seguir.

3.3.1 Difractometria de Raios-X

As cerâmicas sinterizadas foram estudadas por difratometria de raios-X para determinação da estrutura cristalina e parâmetro de rede. A análise das cerâmicas em forma de pó (técnica da difratometria de raios-X do pó) foi feita numa varredura de $10 - 100^\circ$ com tempo de exposição de 1,0 seg em equipamento Siemens D-5000 com alvo de cobre (radiação $\text{Cu} - K\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

A difração de raios-X é o resultado do espalhamento da radiação por um arranjo regular de centros de espalhamento cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda. Esta grade de difração causa um espalhamento da luz com alta intensidade em algumas poucas direções específicas. A direção precisa do espalhamento observado é uma função do espaçamento exato entre as ranhuras na grade de difração, relativo ao comprimento de onda da radiação incidente.

Quando do espalhamento de um feixe incidente de raios-X em um sólido cristalino, este ocorre em todas as direções. Se os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras.

Um cristal funciona como uma grade de difração tridimensional, na qual os empilhamentos repetidos dos planos cristalinos servem como ranhuras. Para uma rede cristalina simples, a condição de difração está mostrada na figura 3.5, que mostra que, para que ela ocorra, os feixes de raios-X espalhados por planos cristalinos adjacentes devem estar em fase, caso contrário, as interferências destrutivas de onda ocorrem e nenhuma intensidade de espalhamento é detectada. Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de comprimento de onda, λ . Por exemplo, na figura, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância $SQ + QT$ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$SQ + QT = n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, ou seja, números inteiros, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de Bragg.

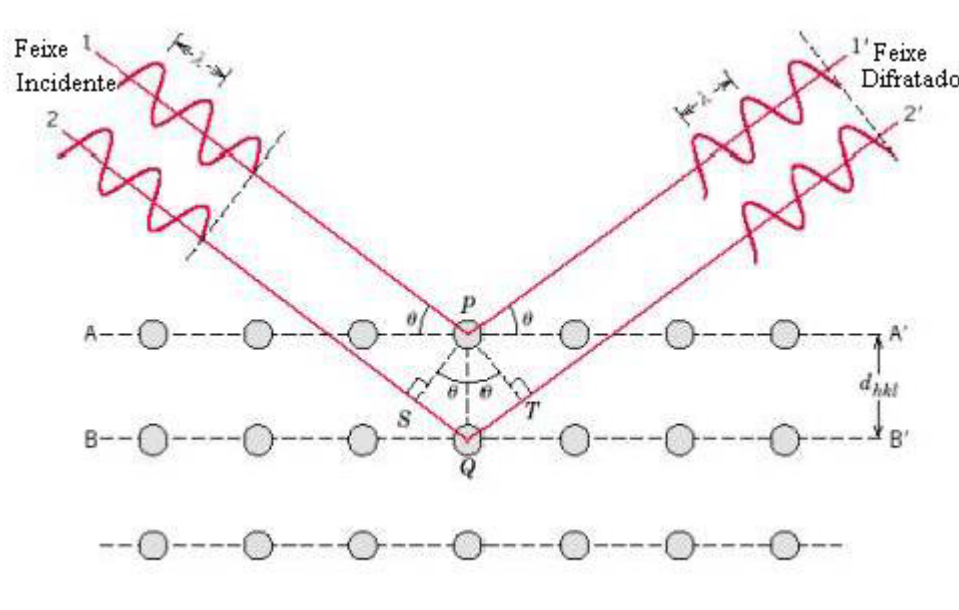


Figura 3.5: Difração de raios-X pelos planos de um sólido cristalino (os átomos funcionam como centros de espalhamentos e os planos, como ranhuras de uma malha de difração)

Esta equação representa a lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. A partir desta equação, conclui-se que as direções para as quais ocorre difração (interferência construtiva) são determinados pela geometria do reticulado.

3.3.2 Ceramografia

As amostras foram submetidas a uma preparação ceramográfica tradicional com lixa d'água de grana #220 a #4000 e acabamento óptico com pasta de diamante de granulometria 1 μm em feltro apropriado. Entre cada granulometria de lixa e ao final do procedimento as amostras foram limpas com etanol em equipamento de vibração ultrassônica por 5 minutos. Ao final foram secas em estufa a 120°C por 6 horas.

3.3.3 Densidade

A densidade das amostras foi determinada pelo método de imersão de Arquimedes com água destilada, empregando-se picnômetro de 50 ml, balança analítica de precisão 0,0001 g e temperatura ambiente controlada (22°C), para amostras com 10 mm de diâmetro.

A densidade real de uma amostra é dada pela razão entre a massa total de suas partículas sólidas e o respectivo volume total, excluindo o volume ocupado pelo ar presente nos poros dos agregados de partículas. Sendo: (a) a massa do picnômetro vazio, (b) a massa do picnômetro com a amostra, (c) a massa do picnômetro com a amostra mais água, (d) a massa do picnômetro cheio de água, D a densidade ou massa específica das partículas sólidas, D' a massa específica da água à temperatura ambiente T (0,9978 g/cm³ a 22°C), a densidade das amostras será dada pelas equações 3.2 e 3.3 (Barros, 2003):

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

$$D_{\text{corrigida}} = \frac{(b - a)}{b - a - c + d} D' \quad (3.3)$$

3.3.4 Ensaio Mecânico

A caracterização mecânica das amostras foi realizada por ensaio de dureza Vickers.

Esta técnica consiste em forçar contra a superfície do material a ser testado um pequeno indentador, em condições controladas de carga e taxa de aplicação. A indentação resultante é medida e relacionada a um número de dureza, do que resulta que este resultado é mais relativo do que absoluto.

Os ensaios de dureza são comumente empregados como técnicas de caracterização mecânica de materiais, pois consistem em procedimentos de baixo custo, simples e que não exige preparação especial do material (somente faces paralelas e superfície polida para melhor visualização da indentação).

No ensaio de dureza Vickers o indentador é uma pirâmide de base quadrada e com ângulo entre faces de 136°. Através das medidas das diagonais da indentação, determina-se o valor da dureza Vickers (Hv), em N/mm² por meio da relação:

$$H_v = \frac{2P \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = \frac{185,44P}{d^2} \quad (3.4)$$

onde P é a carga aplicada (N) e d é a média das diagonais da indentação, em mm.

Os testes foram realizados nas amostras devidamente polidas, com uma carga de 5Kg por 30 s, com 4 indentações por amostra, nas amostras com 10 e 15 mm de diâmetro, duas de cada. A figura 3.6 ilustra o procedimento de medida das diagonais de indentação:

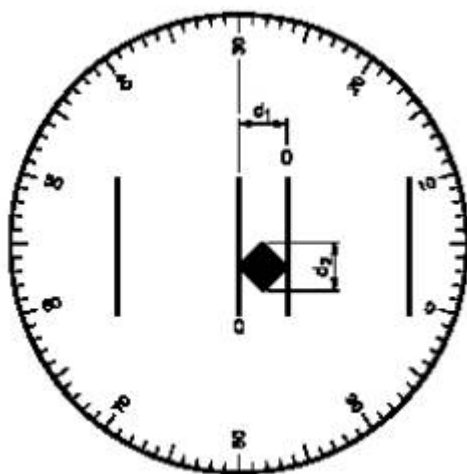


Figura 3.6: Medida das diagonais de indentação em ensaio de dureza Vickers

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é um dos instrumentos mais versáteis de investigação da microestrutura de materiais metálicos e cerâmicos, permitindo resolução de 100 Å ou 10 nm, podendo chegar a 3nm ou 30 Å. A MEV oferece possibilidades de formação de imagens de fácil interpretação e figuras claras de superfícies atacadas (por ácidos) bem como superfícies rugosas. A MEV tem uma boa faixa de aplicações, na pesquisa e desenvolvimento de materiais, análise de falhas e controle de qualidade.

A figura 3.7 mostra, de maneira simplificada, o funcionamento e o princípio da técnica.

O feixe de elétron é emitido de um filamento de tungstênio aquecido (catodo) e focalizado por um sistema de lentes magnéticas (duas lentes condensadoras e uma objetiva). A voltagem de aceleração varia de 1000 a 50000 Volts. É necessário o uso de uma bomba de vácuo, de preferência uma turbomolecular, que ajuda a evitar contaminação por hidrocarbonetos das bombas de óleo.

O feixe de elétrons faz uma varredura na superfície da amostra, da mesma forma que um tubo de raios catódicos funciona na geração de imagens numa tela de televisor. Um gerador controlando a corrente das bobinas de varredura deflete o feixe ao longo de linhas bem próximas. O controle da magnificação é feito pelo ajuste da corrente nas bobinas de deflecção. Os elétrons excitados pela superfície da amostra são coletados em um detector. Esta corrente que atinge o detector é ainda menor que a original, de aproximadamente 10^{-12} A e tem de ser ampliada. O sinal amplificado controla o brilho do feixe em um tubo de raios catódicos, que é sincronizado ao feixe eletrônico na coluna do microscópio. Além do mostrador (display) de imagem em uma tela de televisão de

alta qualidade, um tubo de raios catódicos é usado para desenhar a imagem com, tipicamente 1000 (podendo ser até 4000) linhas em um filme fotográfico ou chapa.

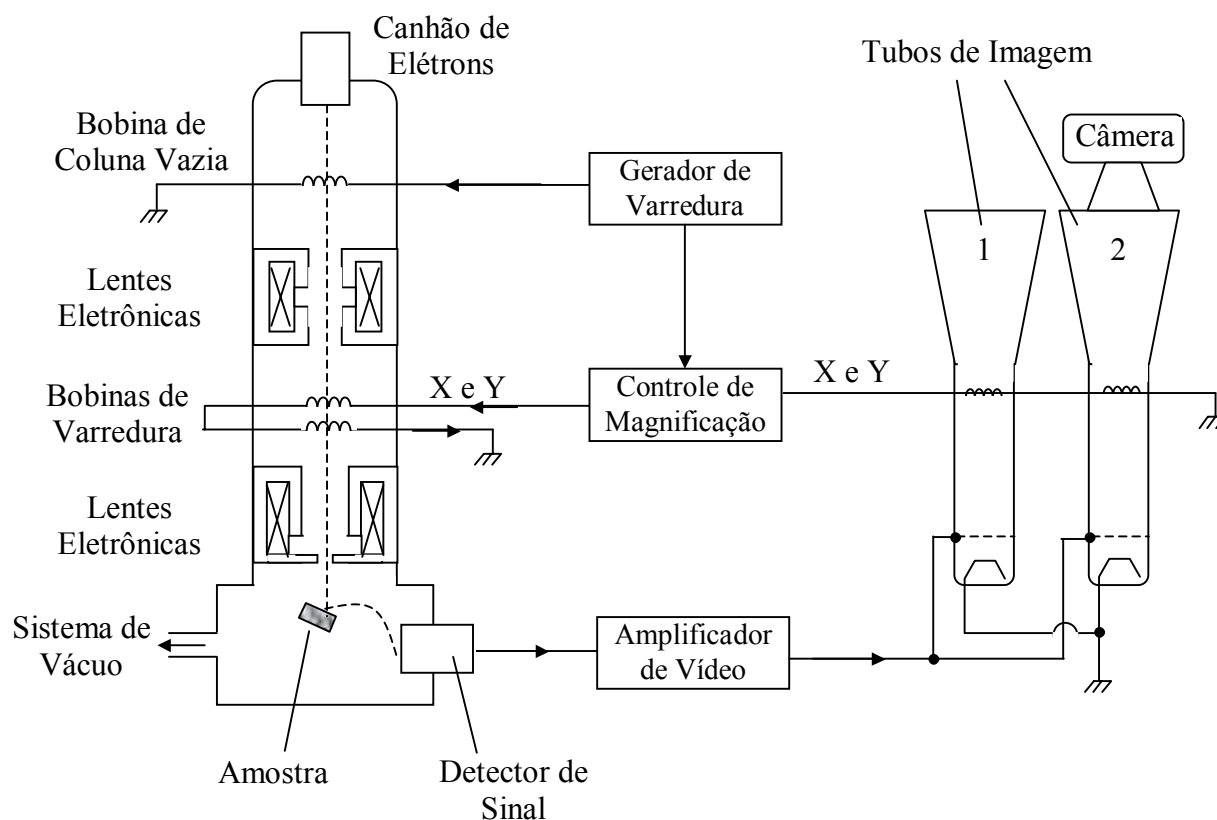


Figura 3.7: Modo de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura

Quando o feixe de elétrons primários interage com a amostra, elétrons e outras radiações (raios-X, por exemplo) são produzidos e podem ser usadas para a formação da imagem e analisar quimicamente os elementos microestruturais.

Os elétrons retroespalhados (ER) são produzidos por espalhamento elástico a altos ângulos simples ou baixos ângulos múltiplos. A distribuição de energia dos ER depende da energia dos elétrons primários incidentes, do número de elétrons na camada de valência, do número atômico do material e da inclinação da superfície da amostra. Quanto menor o número atômico do material no qual o feixe incide, menos elétrons serão retroespalhados e mais energia é dissipada. Materiais com alto número atômico permitem o retroespalhamento de elétrons de átomos próximos à superfície com menor variação energética. As análises de MEV com elétrons secundários dão informações sobre a composição do material e orientação cristalina, a uma profundidade de 0,1 - 1 μm , dependendo da voltagem e resolução de 1 - 10 μm .

Os elétrons secundários (ES) são formados pela interação dos elétrons primários com elétrons de átomos com ligações fracas. O espectro de energia dos elétrons é dependente da energia dos elétrons incidentes e do material da amostra. Os ES gerados não são fortemente dependentes do número atômico. O fator principal para a geração de elétrons secundários é o ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra. As principais informações obtidas pela análise de MEV com ES são topografia de superfície, contraste de material e contraste de orientação cristalina, com uma resolução de 5 a 20 nm, em uma profundidade de 1 - 10 nm.

A microestrutura das cerâmicas sinterizadas foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (microscópios Philips XL30 TMP e Jeol JSM 6460), usando elétrons secundários em superfícies polidas e de fratura. Para a observação da superfície polida as amostras foram preparadas por ceramografia com lixas de #240, #320, #400, #600 e pasta de diamante de

granulometria 6, 3 e 1 μ m. As amostras foram tratadas termicamente a 100°C abaixo da temperatura de sinterização, por 6 minutos e metalizadas com fina camada de ouro. Para a observação de superfície de fratura as pastilhas sofreram um pequeno corte no sentido diametral e fraturadas com um instrumento pontiagudo.

3.3.6 Constante Dielétrica e Fator de Perda Tangencial

A constante dielétrica e o fator de perda tangencial foram medidos pelo método da espectroscopia de impedância complexa, nas pastilhas de 15 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Nesta técnica, eletrodos metálicos de platina foram fixados em ambos os lados do disco cerâmico com tinta prata. O solvente foi removido aquecendo-se o material em torno de 100°C por 20 minutos. Os eletrodos são circulares e possuem diâmetro menor do que o das pastilhas (10 mm), para reduzir efeitos de borda. Para completar esse dispositivo, fios de cobre foram fixados aos eletrodos. As medidas foram tomadas em um Analisador de Impedância Complexo HP4291A REV3.03, em frequência abaixo de 2 GHz. O dispositivo montado está ilustrado na figura 3.8.

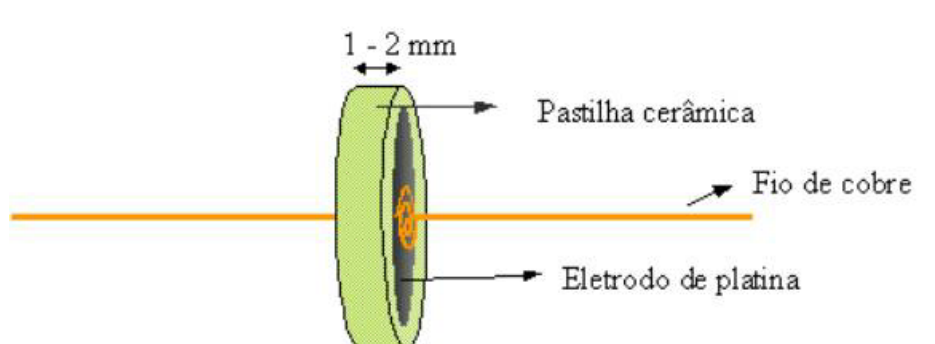


Figura 3.8: Dispositivo montado para medição da constante dielétrica

Para fabricar a máscara para o sensor do tipo DTR planar, primeiramente um substrato cerâmico é submetido a um procedimento de limpeza e, então, uma fina camada (da ordem de poucos microns) de metal (alumínio) é depositada. Foi empregado um processo químico de limpeza com solventes (acetona, isopropanol, etanol e água deionizada). A seguir, o substrato é seco com nitrogênio. Esta lâmina (“wafer”) é posicionada em uma centrífuga e recoberta com um fotoresistor, a 4000 rotações por minuto, durante um minuto. Após isso, a lâmina é colocada em uma chapa aquecedora a 90°C por um minuto e, em seguida, exposta à radiação ultravioleta. Após a exposição é imerso em revelador MF319 por 45 segundos e lavado em água deionizada. A lâmina é seca com nitrogênio e termicamente tratada a 110°C por um minuto para endurecimento do polímero, tornando-o mais resistente às soluções de ataque. Para remover o alumínio, uma mistura de ácido nítrico, ácido fosfórico e água deionizada foi utilizada. O ácido não ataca a camada fotoresistora. Por fim, a lâmina é lavada com água deionizada e seca com nitrogênio.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam, respectivamente, as pastilhas dos sistemas cerâmicos Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6 sinterizados, que a partir de agora serão abreviados por BMW e BNW, respectivamente. As pastilhas do sistema BMW apresentam uma coloração rosada que evolui ao violeta. As pastilhas do sistema BNW, quando preparadas com BaCO_3 apresentam coloração verde-amarelada quando sinterizadas em temperaturas mais baixas e verde-amarronzada em temperaturas a partir de 1350°C . Por outro lado, quando preparadas com BaO , têm uma coloração marrom – acinzentada escura quando sinterizadas em temperaturas mais baixas e, em temperaturas mais altas, esta coloração se torna mais acinzentada e as pastilhas apresentam pequenos pontos de brilho intenso em sua superfície.



Figura 4.1: Pastilhas do sistema cerâmico Ba_2MgWO_6 (preparadas com BaO) sinterizadas nas temperaturas indicadas. A imagem não está em tamanho real.

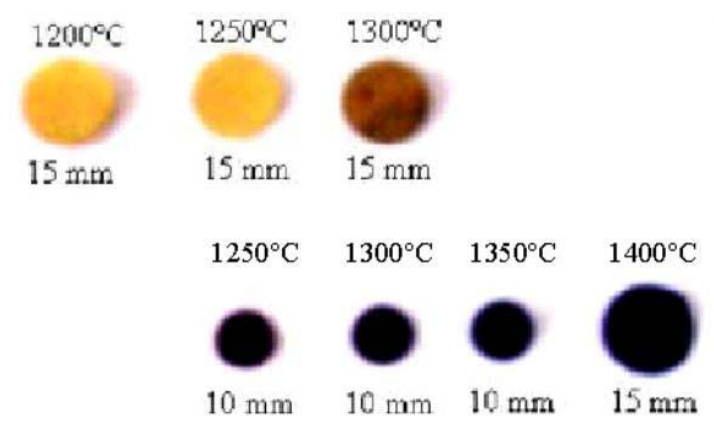


Figura 4.2: Pastilhas do sistema cerâmico Ba_2NiWO_6 sinterizadas, nas temperaturas indicadas. Na parte superior, amostras preparadas com BaCO_3 e, na parte inferior, amostras preparadas com BaO . A imagem não está em tamanho real.

Na sinterização a 1500°C das amostras do sistema BMW, o cadinho de alumina não resistiu e deformou-se. As pastilhas aparentemente fundiram com uma mudança de coloração tendendo ao laranja pálido, sobretudo nas bordas. Algumas das pastilhas que se encontravam no cadinho ficaram totalmente destruídas e mudaram totalmente de cor. Isso pode ser visto na figura 4.3.

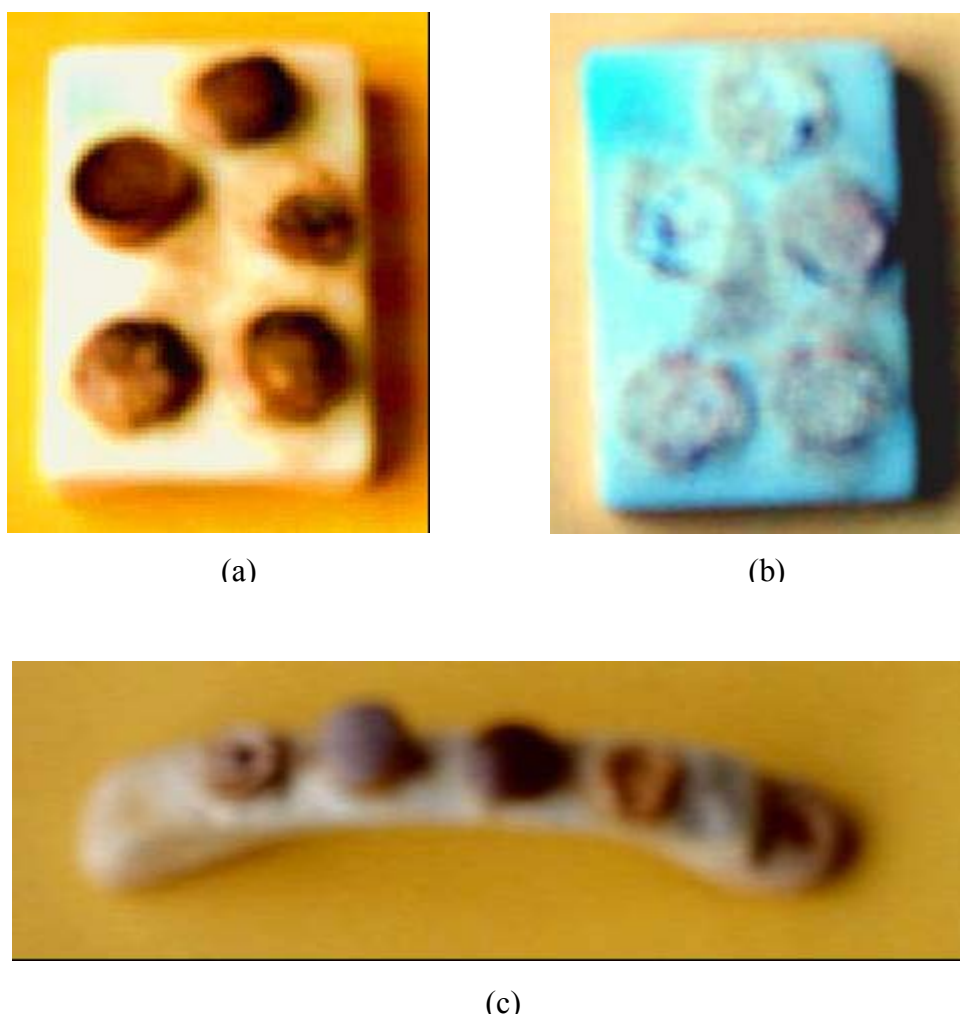


Figura 4.3: Pastilhas do sistema cerâmico Ba_2MgWO_6 sinterizadas a 1500°C : (a) variação na coloração das amostras, manchando o cadinho; (b) marca e resíduos das amostras no cadinho; (c) cadinho tipo barca deformado. As amostras das extremidades estão completamente destruídas e com coloração alterada.

De modo semelhante ao que aconteceu com as amostras do sistema BMW, nas temperaturas de 1350°C e, sobretudo, a 1400°C , as amostras do sistema BNW aderiram ao cadinho e deixaram marcas de cor azul intensa no mesmo, que ficou completamente deformado.

4.1 Difratometria de Raios-X

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam, nesta ordem, os difratogramas de raios-X dos sistemas cerâmicos BMW e BNW sinterizados a 1200°C por 48 h.

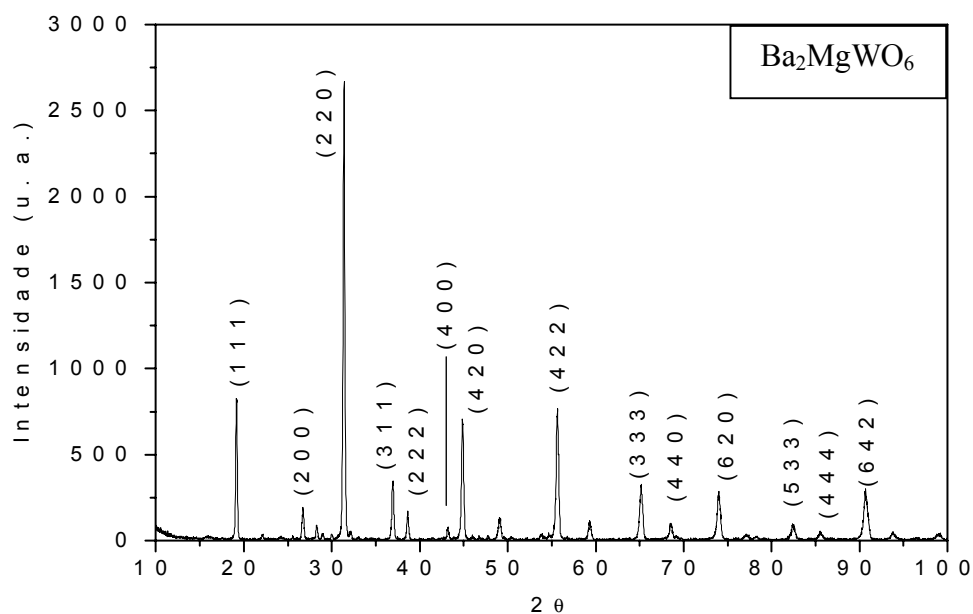


Figura 4.4: Difratoograma de raios-X da cerâmica Ba_2MgWO_6 sinterizada a 1200°C por 48 h.

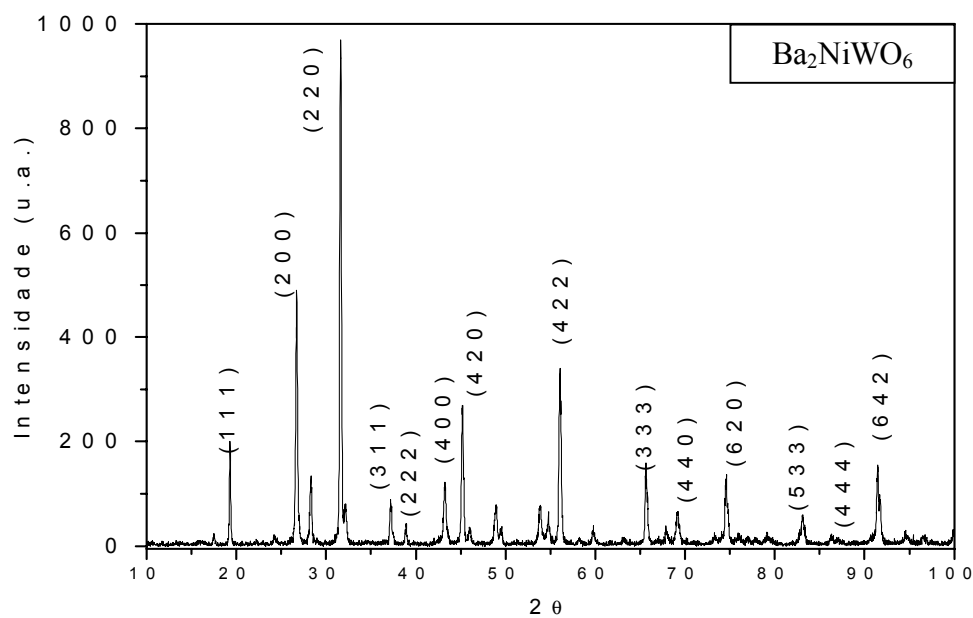


Figura 4.5: Difratoograma de raios-X da cerâmica Ba_2NiWO_6 sinterizada a 1200°C por 48 h.

A seguir, as tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os parâmetros de difratometria de raios-X dos sistemas BMW e BNW, respectivamente. A partir destes dados foram determinados os parâmetros de rede experimentais, utilizando, para tanto, os quatro picos de maior intensidade.

Tabela 4.1: Parâmetros de difratometria de raios-X da cerâmica Ba₂MgWO₆

2θ	d (Å)	h	k	l	I/I ₀
19,3313	4,5879	1	1	1	0,2001
26,8541	3,3173	2	0	0	0,1460
31,6413	2,8255	2	2	0	1,0000
37,1631	2,4174	3	1	1	0,1530
38,8349	2,3171	2	2	2	0,0768
45,1165	2,0080	4	0	0	0,3304
49,2958	1,8471	3	3	1	0,0663
53,9311	1,6987	4	2	0	0,0494
55,8815	1,6440	4	2	2	0,3583
59,6555	1,5487	3	3	3	0,0570
65,4053	1,4257	4	4	0	0,1576
74,2705	1,2760	6	2	0	0,1547
82,7305	1,1656	5	3	3	0,0611
85,8713	1,1308	4	4	4	0,0268

Tabela 4.2: Parâmetros de difratometria de raios-X da cerâmica Ba₂NiWO₆

2θ	d (Å)	h	k	l	I/I ₀
18,9863	4,6705	1	1	1	0,1603
26,3914	3,3744	2	0	0	0,3060
31,2994	2,8556	2	2	0	1,0000
36,8963	2,4342	3	1	1	0,0877
38,5753	2,3320	2	2	2	0,0387
44,8611	2,0188	4	0	0	0,3018
48,6067	1,8716	3	3	1	0,0664
53,4286	1,7135	4	2	0	0,0970
55,7104	1,6486	4	2	2	0,3281
65,3542	1,4267	4	4	0	0,1531
74,2661	1,2760	6	2	0	0,1254
82,8337	1,1644	5	3	3	0,0607
91,1429	1,0787	6	4	2	0,1347

Segundo Barandle & Fratello (1990), para materiais com estrutura do tipo A₂BB'O₆, usando o modelo de esferas rígidas, um parâmetro de rede médio pode ser calculado com as equações a seguir:

$$a_A = \frac{2(R_A + R_O)}{\sqrt{2}} \quad (4.1)$$

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

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

Onde R_a, R_b e R_O são os raios iônicos de cada cátion respectivo e oxigênio. a_A e a_B são os parâmetros de rede calculados com base no cátions A e B e a_{cal} é o parâmetro de rede médio calculado. Para ambos os sistemas, o parâmetro de rede calculado é de 7,9891 Å.

Para o sistema BMW, o valor do parâmetro de rede *d* encontrado experimentalmente foi de 8,0356 Å, com erro em relação ao valor teórico de 0,0058 (0,5826%). Para o sistema BNW *d* vale 8,0748 Å e o erro é de 0,0107 (1,0730%).

A figura 4.6 reúne os difratogramas de raios-X do sistema Ba₂MgWO₆ sinterizado, de modo indireto. Pela figura pode-se perceber que não houve, ao longo do eixo da temperatura de sinterização, mudanças quanto à localização dos picos. As mudanças significativas detectadas estão em destaque nas figuras 4.7 e 4.8.

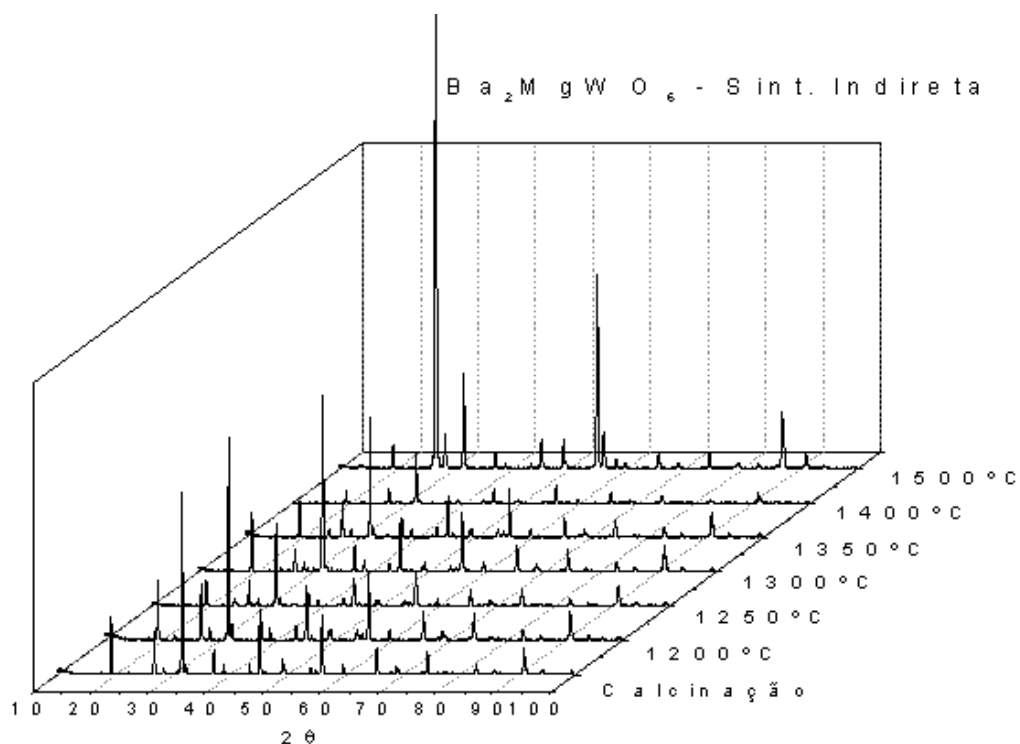


Figura 4.6: Evolução do difratograma de raios-X do sistema Ba_2MgWO_6 com a temperatura de sinterização (processo indireto)

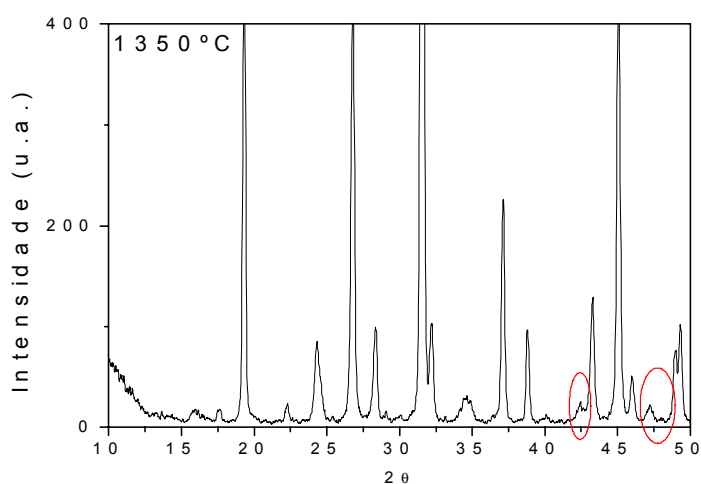


Figura 4.7: Detalhe das alterações no difratograma de raios-X do sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado a 1350°C pelo processo indireto. Os picos em destaque são novos em relação às temperaturas mais baixas.

Na figura 4.7 é possível perceber a presença de dois picos em ângulos próximos a 42 e 47 graus. Estes picos estão ausentes em temperaturas mais baixas e também em temperaturas mais altas, sendo esta condição de sinterização a 1350°C indiretamente, a única na qual aparecem.

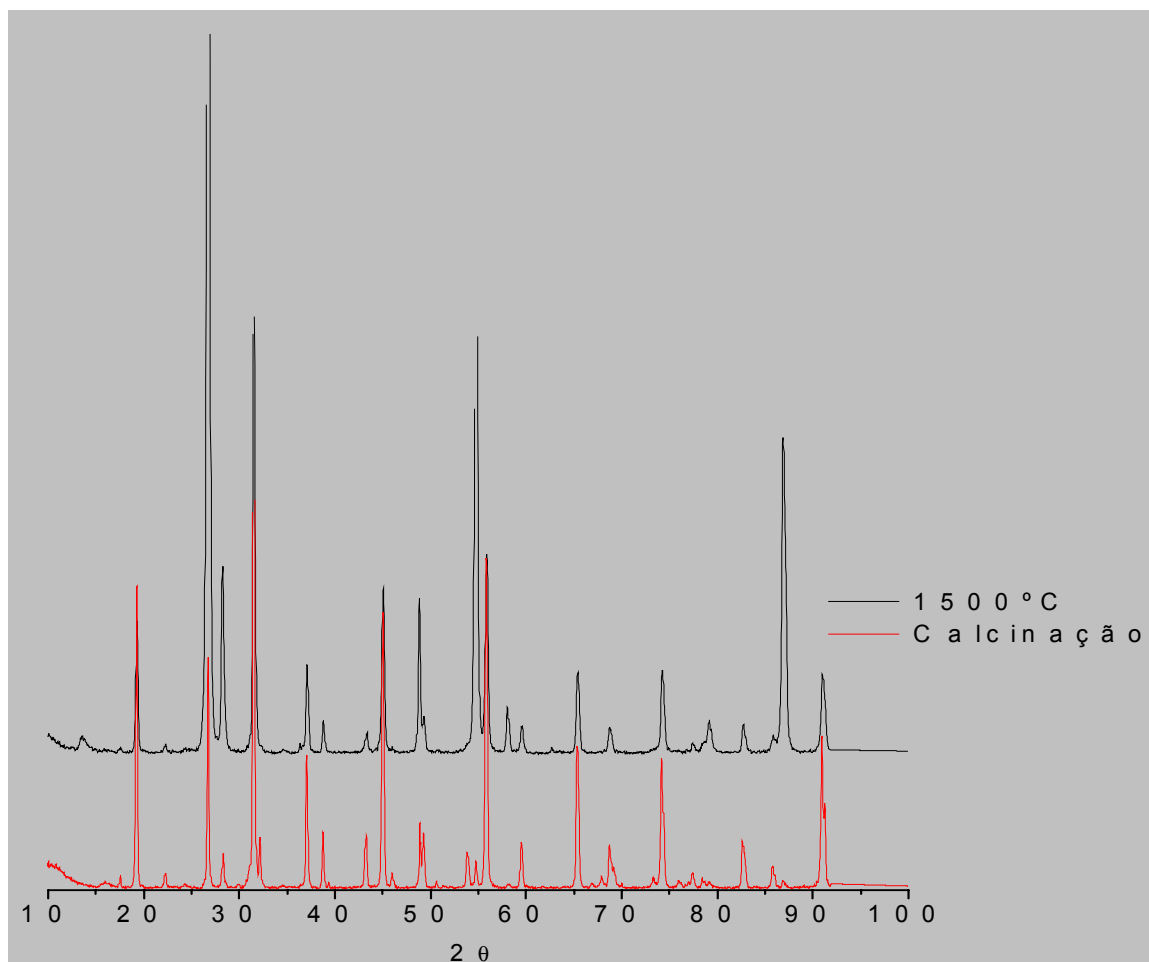


Figura 4.8: Comparação entre os difratogramas de raios-X da cerâmica Ba_2MgWO_6 calcinada e sinterizada a 1500°C pelo processo indireto

Nesta figura pode-se observar que alguns picos inicialmente de alta intensidade deixam de sê-lo, enquanto alguns picos menos intensos passam a ter uma intensidade muito superior. Nestes picos citados pode-se perceber também um alargamento da base.

O sistema sinterizado de maneira direta também não apresentou diferenças significativas a não ser nos detalhes destacados nas figuras 4.9 e 4.10.

A figura 4.10 mostra que o difratograma das amostras sinterizadas a 1400°C pelo processo direto apresenta um aumento relevante do ruído. Na região inferior a 30 graus, muitos picos desaparecem enquanto outros perdem significativamente a intensidade. Os picos menos intensos localizados próximo a 55 graus fundem-se no alargamento da base do pico de maior intensidade.

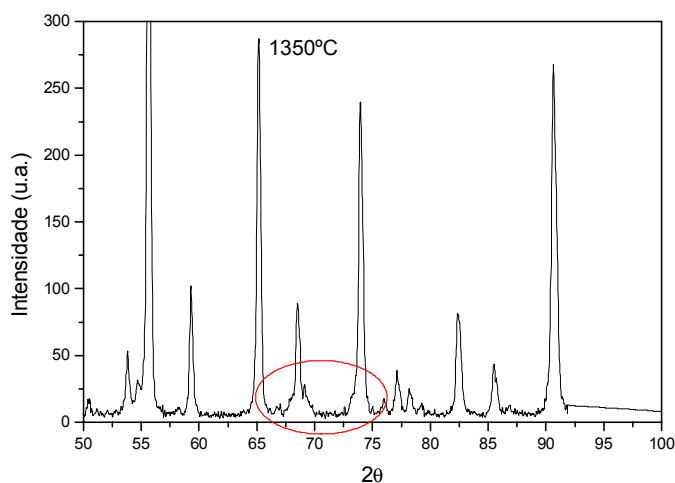


Figura 4.9: Detalhe das alterações no difratograma de raios-X do sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado a 1350°C pelo processo direto. O destaque marca ausência de picos em relação às temperaturas mais baixas.

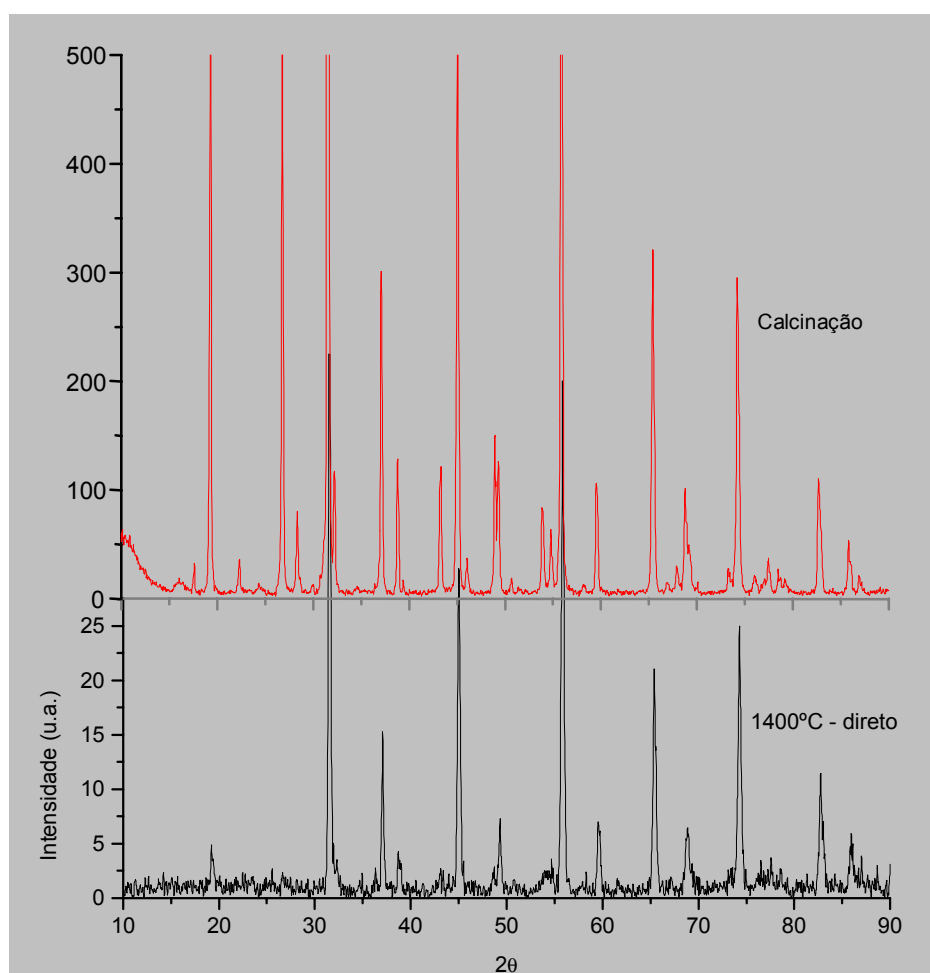


Figura 4.10: Comparação entre os difratogramas de raios-X da cerâmica Ba_2MgWO_6 calcinada e sinterizada a 1400°C pelo processo direto

A figura 4.11 reúne os difratogramas de raios-X do sistema Ba_2NiWO_6 sinterizado, de modo indireto. Observando-se a figura é possível perceber que a partir da temperatura de 1300°C , ao contrário do que ocorre nas temperaturas mais baixas, acontecem algumas mudanças no difratograma, que estão destacadas na figura 4.12.

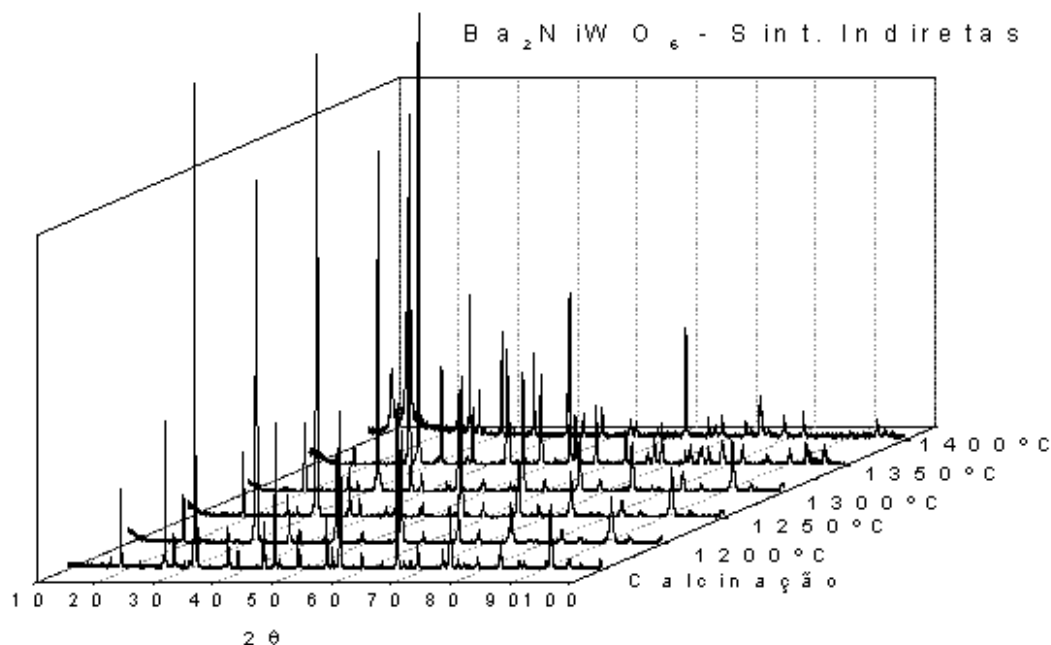


Figura 4.11: Evolução do difratograma de raios-X do sistema Ba_2NiWO_6 com a temperatura de sinterização (processo indireto)

Na figura 4.12 verifica-se que, para a condição de sinterização a 1350°C (processo indireto), o desaparecimento de pequenos picos antes de 25° , com um único pico forte a 17° . Os dois grandes picos a 27° estão mais próximos entre si e ligeiramente deslocados para a direita a 1350°C , com as intensidades invertidas em relação ao padrão da calcinação. Esta aproximação dos picos e inversão das intensidades se repete em toda a faixa até 60° . Na região entre 50° e 60° , três principais mudanças ocorrem: aumento de intensidade de um dos pequenos picos próximos a 52° , fusão com alargamento da base e aumento da intensidade dos dois primeiros picos a cerca de 55° com grande redução da intensidade do terceiro e inversão da intensidade dos dois picos em 57° e 60° . Entre 62° e 65° também ocorre uma grande inversão de intensidade entre dois picos: a 62° , um pico muito discreto na calcinação aparece como um pico de alta intensidade a 1350° , ocorrendo o inverso em 65° , sendo, a 1350° este pico praticamente inexistente. A 1350°C os três picos próximos a 70° unem-se em uma base comum e o pico próximo a 80° sofre um discreto deslocamento para a direita.

O difratograma das amostras sinterizadas a 1400°C , de uma maneira geral, assemelha-se muito ao das amostras sinterizadas a 1350°C . As principais diferenças são o nível de ruídos, que é muito maior a 1400°C , em detrimento dos picos de menor intensidade, que muitas vezes passam a quase inexistir. O pico a 17° , agora com alta intensidade (a maior do difratograma) sofre um deslocamento para a esquerda e vem acompanhado de um outro a 12° . É digna de destaque a largura da base destes picos. Ainda há um pequeno pico a 25° , ausente no segundo difratograma. A partir de 50° os difratogramas se assemelham muito, conservando, inclusive, as já assinaladas diferenças em relação à calcinação.

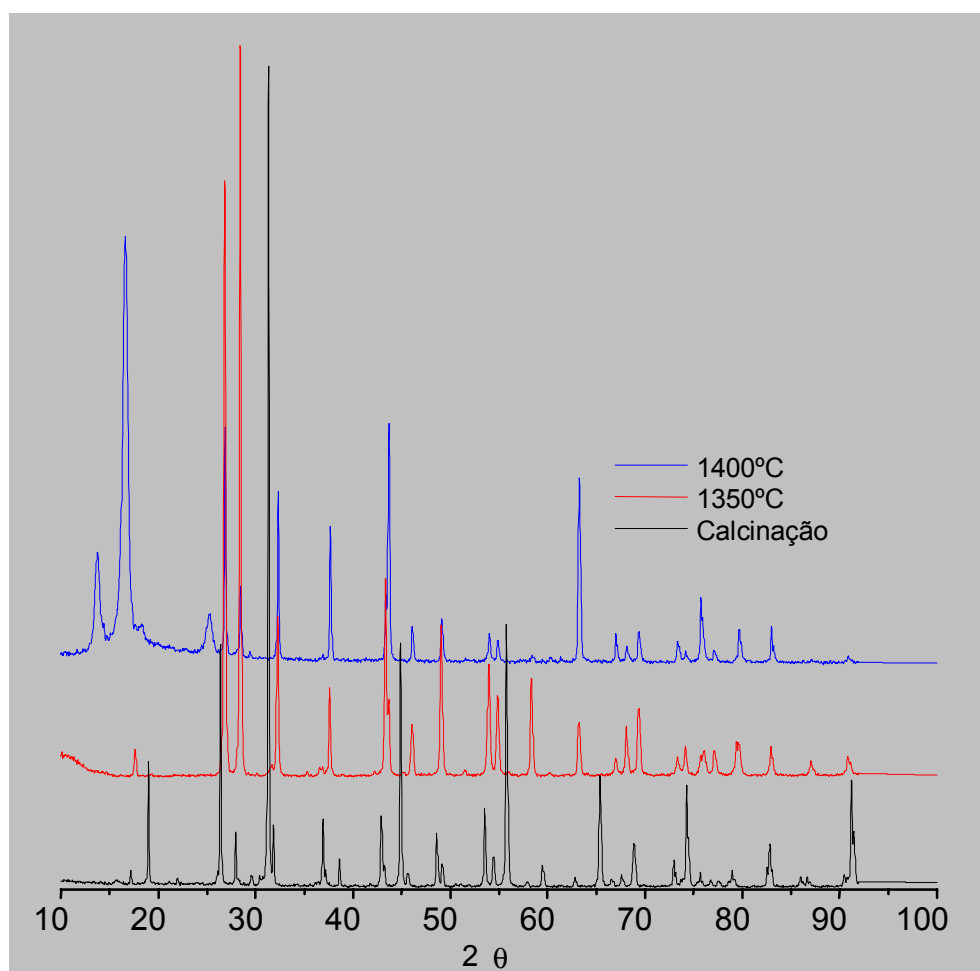


Figura 4.12: Comparação entre os difratogramas de raios-X da cerâmica Ba_2NiWO_6 calcinada e sinterizada a 1350°C e 1400°C pelo processo indireto

4.2. Densidade

A figura 4.13 apresenta os valores obtidos para densidade das pastilhas com 10 mm de diâmetro dos sistemas Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6 sinterizados de modo indireto e direto. Tais dados estão reunidos nas tabelas 4.3 e 4.4, que ainda mostram o desvio padrão e o valor percentual da densificação em relação à densidade teórica dos sistemas.

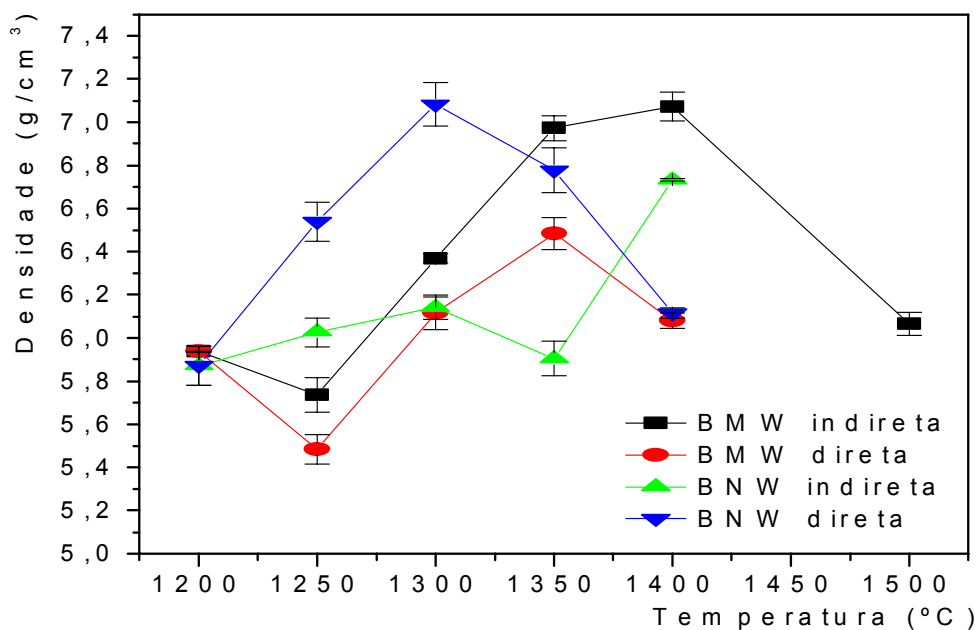


Figura 4.13: Gráfico densidade x temperatura de sinterização, pelos processos indireto e direto dos sistemas Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6

Tabela 4.3: Resultados do ensaio de densidade do sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado

Temperatura (°C)	Sinterização Indireta			Sinterização Direta		
	Densidade (g/cm³)	Desvio padrão	Densificação (%)	Densidade (g/cm³)	Desvio padrão	Densificação (%)
1200	5,94	0,01	82,96	-	-	-
1250	5,74	0,08	80,14	5,49	0,07	76,65
1300	6,37	0,02	88,98	6,11	0,07	85,43
1350	6,97	0,06	97,43	6,48	0,08	90,60
1400	7,07	0,07	98,82	6,08	0,03	84,94
1500	6,07	0,05	84,77	-	-	-

Tabela 4.4: Resultados do ensaio de densidade do sistema Ba₂NiWO₆ sinterizado

Temperatura (°C)	Sinterização Indireta			Sinterização Direta		
	Densidade (g/cm ³)	Desvio padrão	Densificação (%)	Densidade (g/cm ³)	Desvio padrão	Densificação (%)
1200	5,87	0,09	81,23	-	-	-
1250	6,03	0,07	83,35	6,54	0,09	90,45
1300	6,14	0,06	84,96	7,08	0,10	97,98
1350	5,90	0,08	81,68	6,78	0,10	93,77
1400	6,73	0,01	93,13	6,12	0,02	84,59

O gráfico da figura 4.13 mostra que as amostras do sistema BMW sinterizadas pelo processo indireto e direto têm um comportamento semelhante, sendo que as primeiras (processo indireto) apresentam valores superiores. Inicialmente o valor da densidade sofre um ligeiro decréscimo de 1200 a 1250°C e depois cresce gradualmente até 1350°C, quando o sistema sinterizado de modo direto atinge seu valor máximo para a densidade, depois diminui para 1400° C. Enquanto isso, o sistema de sinterização indireta continua crescendo e atinge o máximo para 1400°C e decresce em 1500°C. A densificação percentual foi superior a 80%, com um máximo de aproximadamente 99% para o sistema sinterizado indiretamente a 1400°C.

Para o sistema BNW as amostras apresentam um comportamento uniforme até a temperatura de 1400°C, quando o sistema indireto torna a crescer – os gráficos são crescentes até 1300°C, com o sistema direto crescendo mais rapidamente e decrescente em 1350°C -, superando o sistema direto, que até então havia apresentado valores maiores. A densificação percentual fica em torno de 82% no sistema indireto e em torno de 92% para o direto, com um máximo de 98% para a temperatura de 1300°C sinterizada indiretamente.

Para a temperatura de 1300°C, com exceção do sistema BNW direto, as densidades se aproximam num valor de cerca de 6,2 g/cm³. Exceto pela diminuição de densidade a 1250°C, o sistema BMW direto se comporta de modo semelhante ao BNW também direto, inclusive com um valor muito próximo (cerca de 6,1 g/cm³) em 1400°C.

4.3 Dureza Vickers

Os valores dos ensaios de dureza dos sistemas BMW e BNW estão apresentados nas figuras 4.14 a 4.16. De fato, trata-se dos mesmos valores nas três figuras, mas foram agrupados de diferentes maneiras de modo a facilitar a observação em função dos diversos parâmetros: processo de sinterização (figura 4.14), diâmetro de pastilha (figura 4.15) e sistema (figura 4.16).

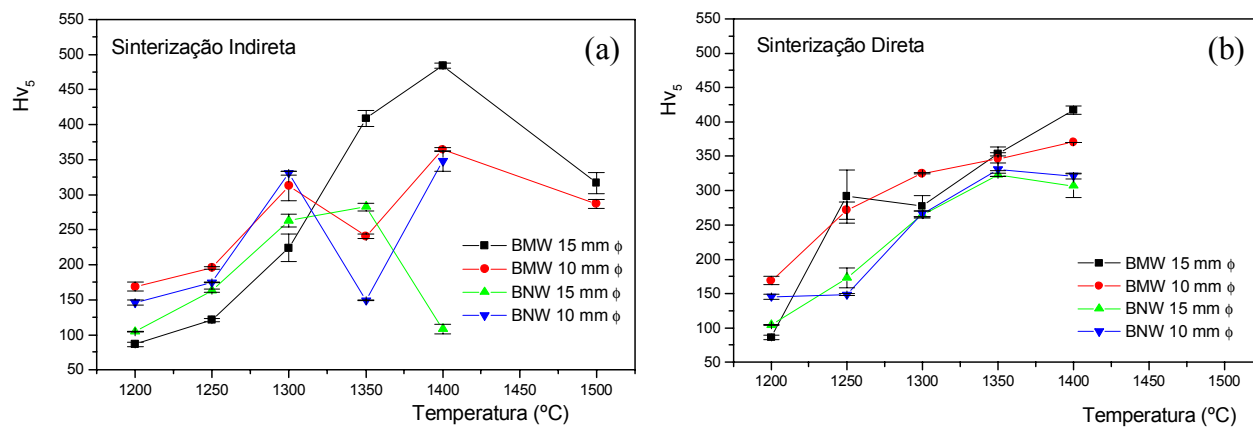


Figura 4.14: Comportamento da dureza com a temperatura de sinterização: (a) processo de sinterização indireta; (b) processo de sinterização direta

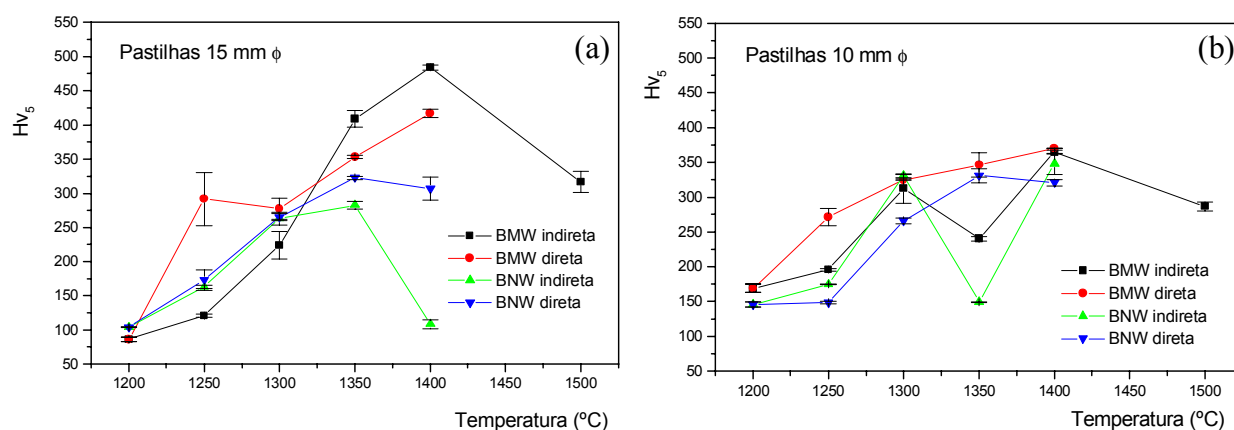


Figura 4.15: Comportamento da dureza com a temperatura de sinterização: (a) pastilhas de 15 mm diâmetro; (b) pastilhas de 10 mm de diâmetro

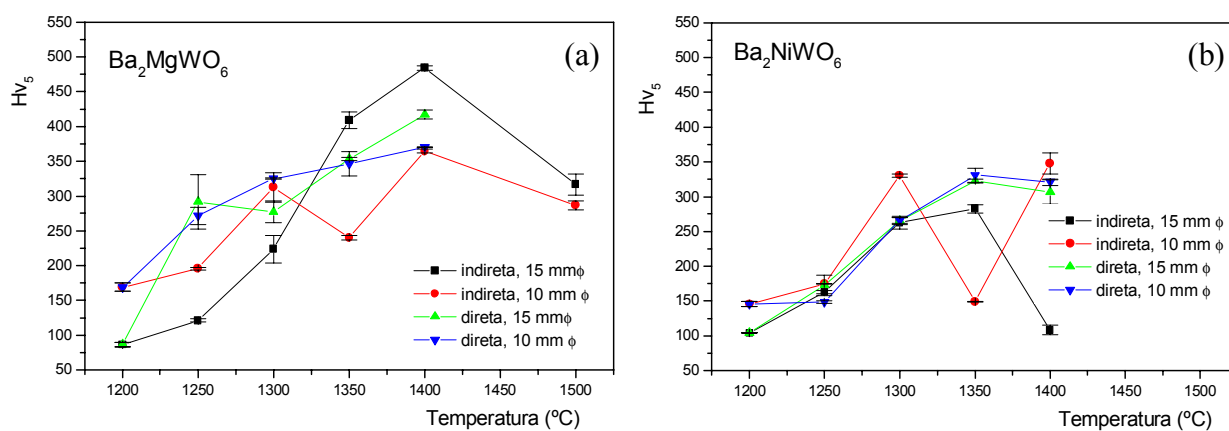


Figura 4.16: Comportamento da dureza com a temperatura de sinterização: (a) processo de sinterização indireta; (b) processo de sinterização direta

Pela figura 4.14 (a) nota-se que, na sinterização indireta, as pastilhas de mesmo diâmetro apresentam comportamento semelhante. As pastilhas maiores apresentam menor dureza em comparação às menores. As pastilhas pequenas apresentam uma diferenciação no comportamento a 1400°C, quando as amostras do sistema BNW apresentam uma queda brusca da dureza, enquanto as do sistema BMW têm ainda um pequeno aumento no valor, decaindo a 1500°C. As amostras pequenas apresentam uma brusca queda na dureza a 1350°C, tornando a crescer em 1400°C, quando ambos os sistemas têm seus valores máximos para este diâmetro. Até 1300°C as pastilhas menores têm uma dureza maior. A partir desta temperatura as amostras do sistema BMW invertem este comportamento e as do sistema BNW alternam-se: a 1350°C as pastilhas de 15 mm de diâmetro são mais duras e a 1400°C menos duras que as de 10 mm de diâmetro.

Na sinterização direta (figura 4.14 (b)), todas as pastilhas apresentaram um comportamento crescente. As amostras do sistema BNW têm uma discreta queda a 1400°C. As pastilhas com diâmetro de 10 e 15 mm apresentam valores próximos em todas as temperaturas (exceto em 1200°C) para este sistema. Para o sistema BMW as amostras com 10 e 15 mm de diâmetro alternam entre si, com valores muito próximos em 1350°C. O ponto a 1250°C está fora da curva, porém deve ser desconsiderado em função da barra de erro.

Em se comparando pastilhas de mesmo diâmetro, de acordo com a figura 4.15 (a), as amostras do sistema BMW sinterizadas pelo processo direto têm um valor superior ao das sinterizadas de modo indireto até 1300°C, quando o comportamento se inverte. O valor máximo foi encontrado na temperatura de 1400°C indireta. As curvas do sistema BNW são praticamente coincidentes até que em 1400°C as amostras sinterizadas de maneira indireta apresentam uma súbita queda no valor da dureza.

As pastilhas de 10 mm de diâmetro (figura 4.15 (b)) apresentam curvas similares para as condições direta e indireta, ou seja, os sistemas apresentam um comportamento semelhante entre si nas diferentes condições de sinterização. As sinterizadas de maneira indireta são crescentes, com as do sistema BMW crescendo mais rapidamente, sobretudo em temperaturas mais baixas (as do sistema BNW permanecem praticamente constantes entre 1200 e 1250°C). O sistema BMW apresenta uma queda a 1500°C, enquanto o sistema BNW diminui antes, a 1400°C. As amostras sinterizadas indiretamente são muito próximas entre si e se caracterizam por um forte decréscimo a 1350°C (BNW mais), tornando a crescer a 1400°C.

As figuras 4.16 (a) e (b) facilitam a visualização das pastilhas de um mesmo sistema. Destas pode-se destacar que o sistema BMW apresenta, de um modo geral, valores mais altos de dureza em comparação ao sistema BNW. Para um mesmo sistema há uma aproximação maior quanto ao critério de condição de sinterização em relação ao de diâmetro das pastilhas. Para o sistema BNW a sinterização indireta das pastilhas com 10 mm de diâmetro é a que apresenta o comportamento mais díspare, enquanto as demais apresentam um comportamento regular, exceto pelo brusco decréscimo das amostras sinterizadas de modo indireto a 1400°C. O sistema BMW apresenta um comportamento mais irregular.

A seguir, as tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os resultados dos ensaios de dureza Vickers dos sistemas BMW e BNW sinterizados, nesta ordem.

Tabela 4.5: Resultados do ensaio de dureza Vickers do sistema Ba_2MgWO_6 sinterizado

Temperatura (°C)	Sinterização Indireta				Sinterização Direta			
	10 mm		15 mm		10 mm		15 mm	
	Hv ₅	Desvio padrão	Hv ₅	Desvio padrão	Hv ₅	Desvio padrão	Hv ₅	Desvio padrão
1200	168,98	6,30	86,59	3,22	-	-	-	-
1250	195,90	1,81	121,21	2,09	271,20	12,44	291,47	38,69
1300	312,31	21,15	223,99	19,83	324,92	1,04	277,38	15,64
1350	240,30	3,20	408,82	11,59	346,17	17,44	353,06	2,49
1400	364,30	2,73	484,05	3,49	370,10	0,26	416,90	6,48
1500	287,00	6,48	316,63	15,45	-	-	-	-

Tabela 4.6: Resultados do ensaio de dureza Vickers do sistema Ba_2NiWO_6 sinterizado

Temperatura (°C)	Sinterização Indireta				Sinterização Direta			
	10 mm		15 mm		10 mm		15 mm	
	Hv ₅	Desvio padrão	Hv ₅	Desvio padrão	Hv ₅	Desvio padrão	Hv ₅	Desvio padrão
1200	145,77	3,78	104,26	0,09	-	-	-	-
1250	174,70	0,90	162,99	2,46	148,40	1,40	172,74	14,78
1300	330,58	2,27	262,78	8,99	266,13	4,14	265,12	4,95
1350	148,96	0,73	282,39	5,51	330,63	9,87	322,58	2,27
1400	347,93	14,95	108,16	6,82	320,97	4,55	306,62	17,27

Diante do grande número de informações, de modo a facilitar o entendimento do comportamento relativo da dureza e da densidade, os dados das amostras com 10 mm de diâmetro, para cada sistema, foram reunidos nos gráficos comparativos da figura 4.17.

O sistema BMW apresenta um comportamento bastante irregular da densidade em relação à dureza. Para as amostras sinterizadas pelo processo indireto, entre 1200 e 1250°C há um aumento na densidade e uma queda na dureza, depois ambas crescem em 1300°C, e em seguida tornam a se separar em 1350°C (densidade segue crescente e dureza diminui bruscamente) e novamente coincidem em 1400 e 1500°C (crescem e decrescem, respectivamente). As amostras provenientes do processo direto têm comportamento contrário de 1200 a 1250°C (densidade diminui e dureza cresce) e são paralelas de 1250 a 1400°C, quando a densidade diminui e a dureza ainda cresce ligeiramente.

O sistema BNW é mais regular: pelo processo indireto, densidade e dureza têm comportamento semelhante, com dois pontos de destaque: 1350 e 1400°C, onde a densidade diminui e cresce rapidamente. O sistema direto também se apresenta regular e as curvas são razoavelmente paralelas, apenas entre 1200 e 1350°C a dureza cresce discretamente e em 1400°C diminui suavemente, enquanto a densidade tem variações mais acentuadas.

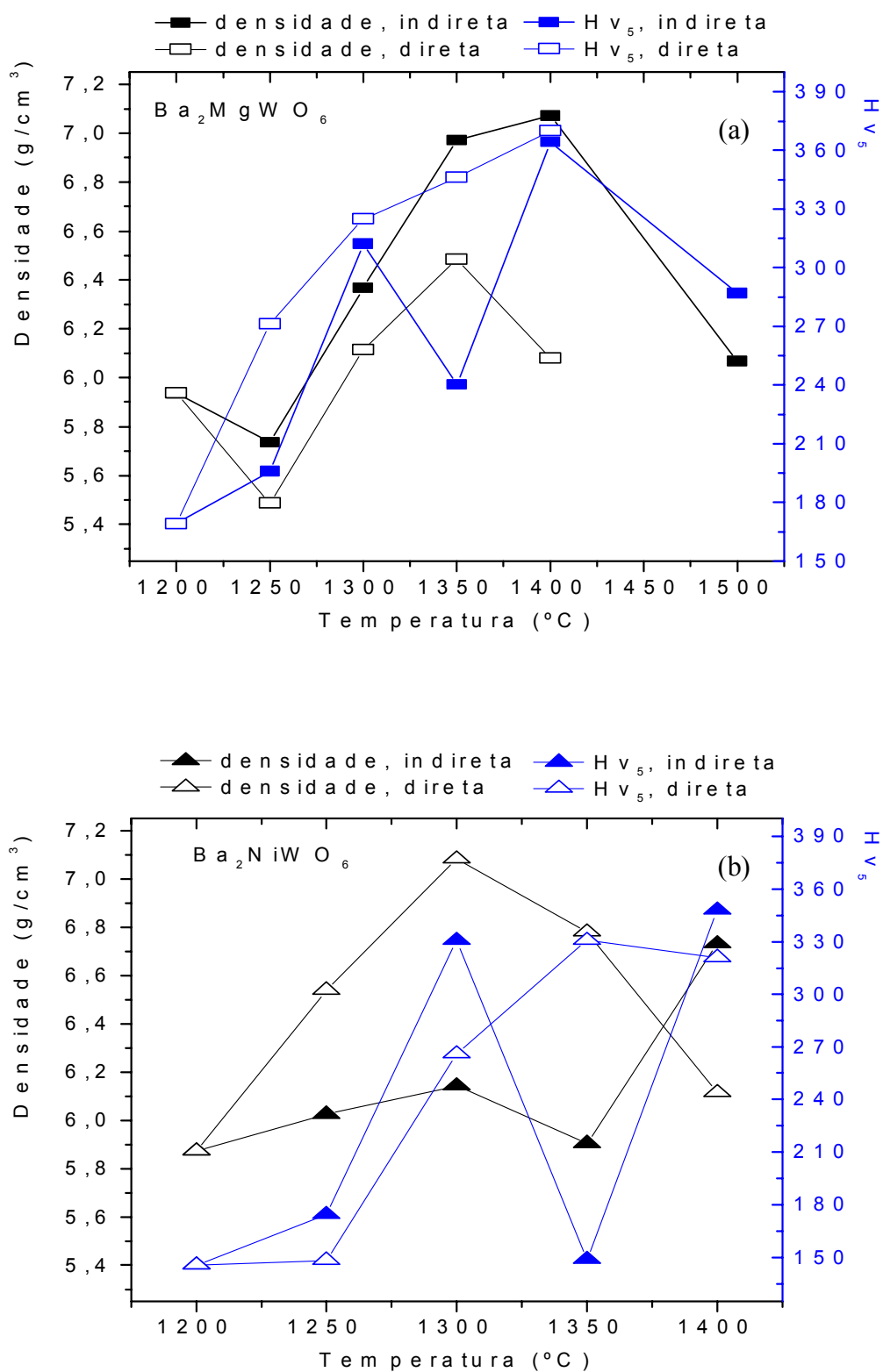


Figura 4.17: Compilação dos resultados de densidade e dureza para os sistemas (a) Ba_2MgWO_6 e (b) Ba_2NiWO_6

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 4.18 a 4.28 mostram as micrografias das amostras dos sistemas BMW (4.18 a 4.23) e BNW (4.24 a 4.28) obtidas por elétrons secundários em superfície polida e de fratura das amostras sinterizadas de modo indireto.

As micrografias das amostras do sistema BMW sinterizadas a 1200°C apresentam uma morfologia de superfície e distribuição de tamanho de partículas homogêneas. Nota-se, porém, uma elevada porosidade no material. A superfície de fratura revela que esta homogeneidade é quebrada, em algumas regiões, por grãos de crescimento anormal. As amostras sinterizadas a 1250°C de modo indireto assemelham-se às anteriores nos aspectos descritos, com uma discreta evolução da compactação dos grãos e tamanho médio dos grãos. As amostras sinterizadas a 1300°C pela rotina indireta têm um significativo crescimento dos grãos, bem como um aumento no coalescimento das partículas e já mostra alguns poucos grãos isolados de crescimento anormal.

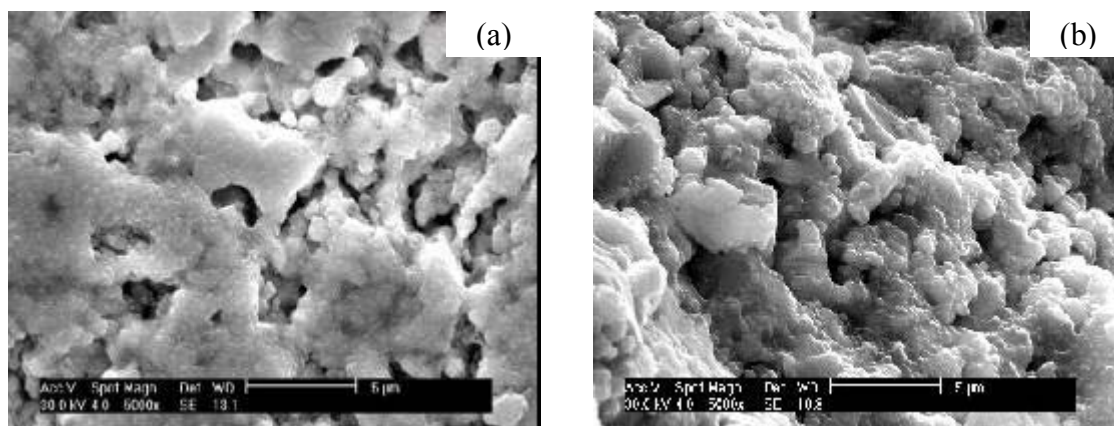


Figura 4.18: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1200°C (a) superfície polida (5000x), (b) superfície de fratura (5000x)

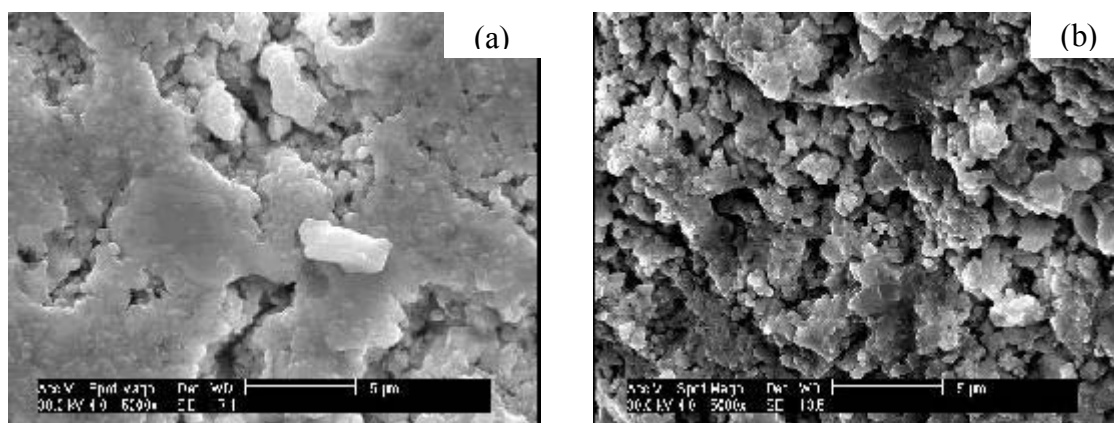


Figura 4.19: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1250°C, processo indireto (a) superfície polida (5000x), (b) superfície de fratura (5000x)

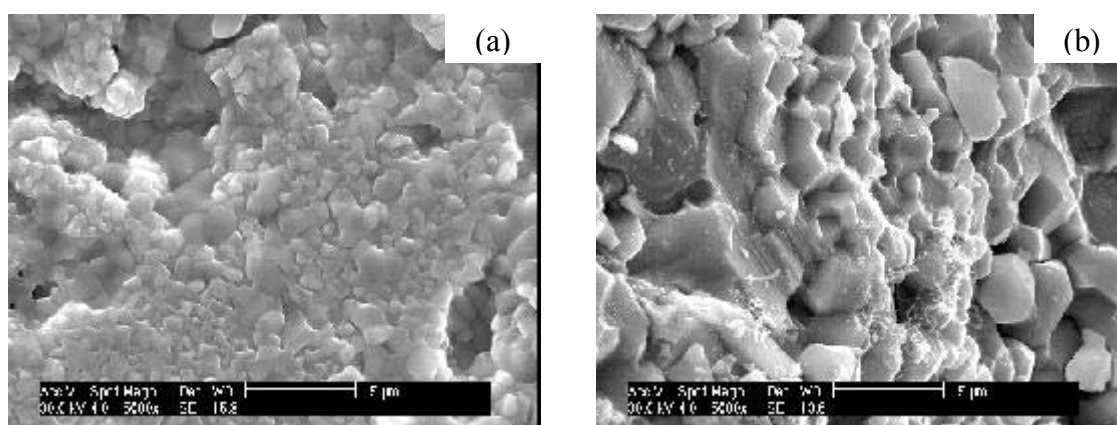


Figura 4.20: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1300°C, processo indireto (a) superfície polida (5000x), (b) superfície de fratura (5000x)

A interização a 1350°C pelo modo indireto promoveu mudanças significativas na microestrutura das cerâmicas do sistema BMW. Na figura 4.21 (b) é possível ver um início de crescimento anormal de grãos, com grãos de forma razoavelmente regular e alguns grãos menores segregados na superfície dos maiores. Na superfície de fratura observa-se a formação de estruturas dendríticas bem definidas.

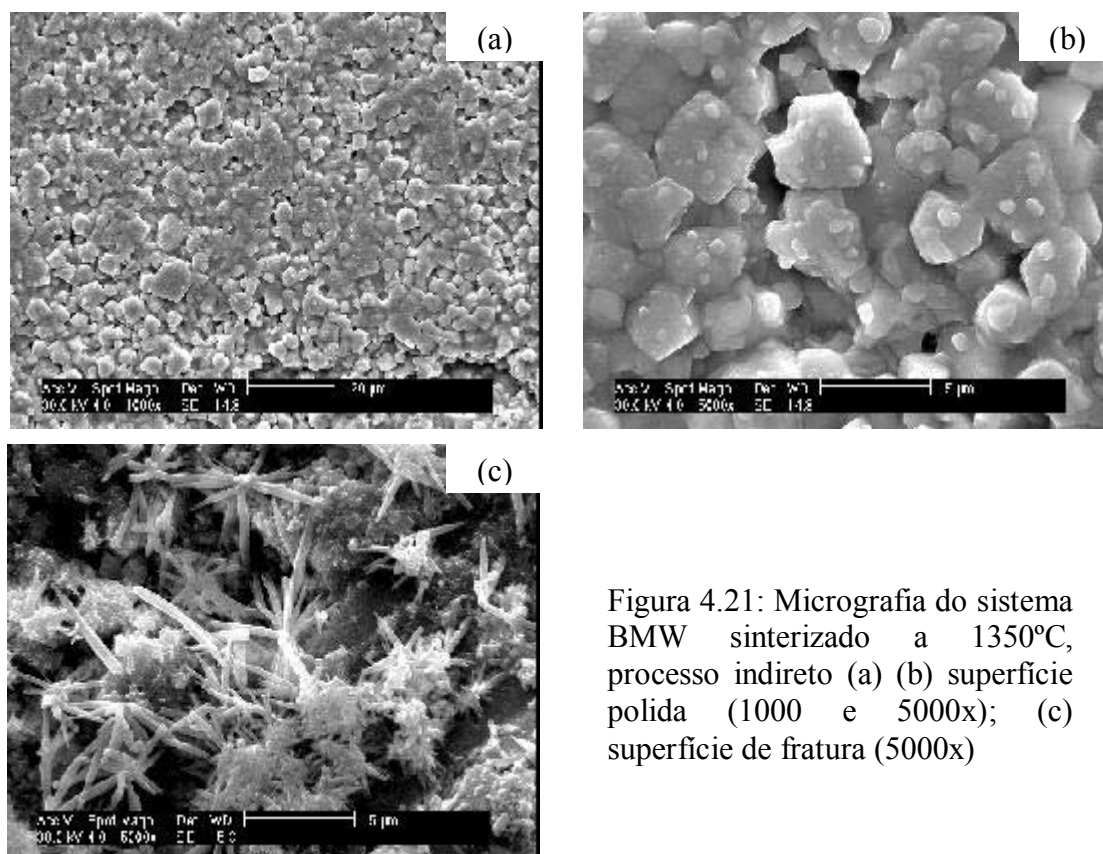


Figura 4.21: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1350°C, processo indireto (a) (b) superfície polida (1000 e 5000x); (c) superfície de fratura (5000x)

As amostras do sistema BMW sinterizadas pelo modo indireto a 1400°C apresentam um alto grau de compactação na superfície, porém, uma ampliação revela um aspecto não uniforme das partículas e do tamanho dos grãos. Percebem-se grãos grandes altamente coesos, meneados por pequenos grãos segregados e “grãos” maiores de geometria disforme (figura 4.22 (b)).

As amostras sinterizadas a 1500°C apresentam, na superfície polida, um aspecto semelhante ao descrito para a figura 4.22 (b). Desta vez é ainda possível ver grãos avantajados arredondados entre o material fundido. Uma ampliação desta superfície (figura 4.23 (b)) mostra que os grãos grandes têm um direcionamento de crescimento bem definido, em forma de platôs. Na superfície de fratura (figura 4.23 (c)) vê-se o aspecto arredondado dos grãos e, em destaque na figura 4.23 (d) está um grão esférico com microgrãos em sua superfície, mais especificamente nas linhas de crescimento.

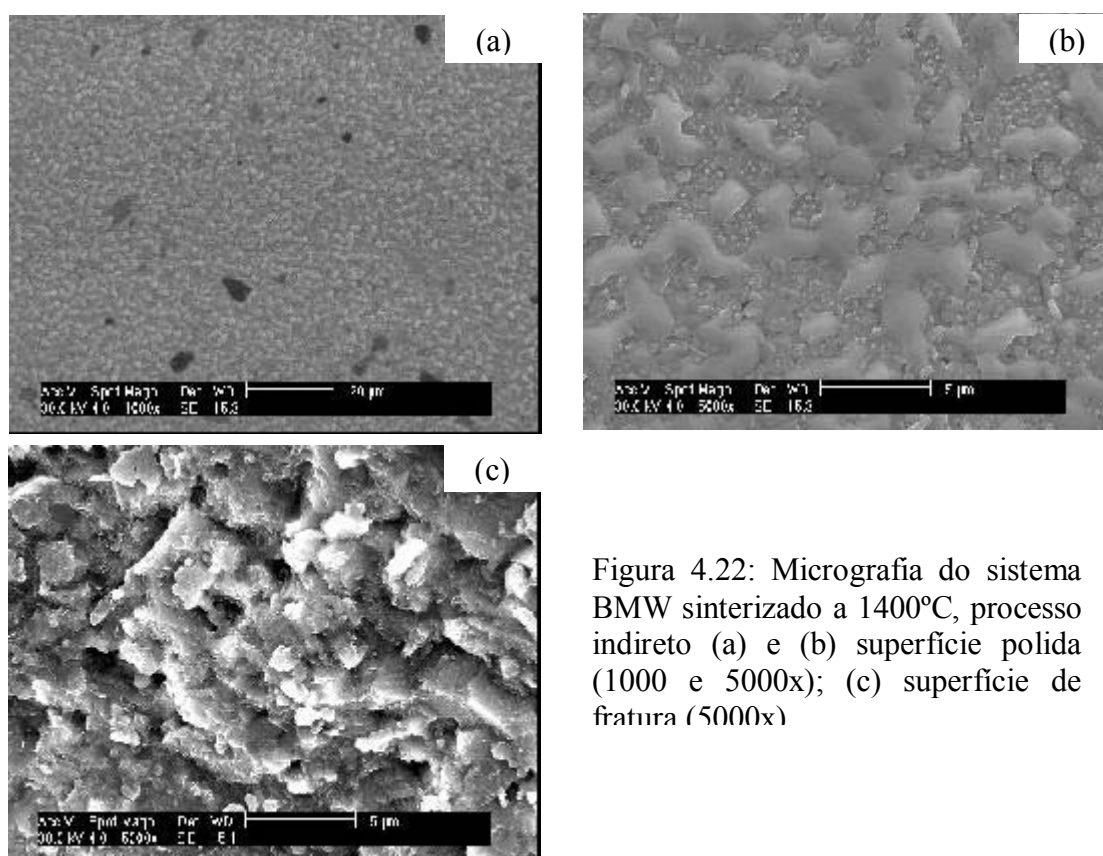


Figura 4.22: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1400°C, processo indireto (a) e (b) superfície polida (1000 e 5000x); (c) superfície de fratura (5000x)

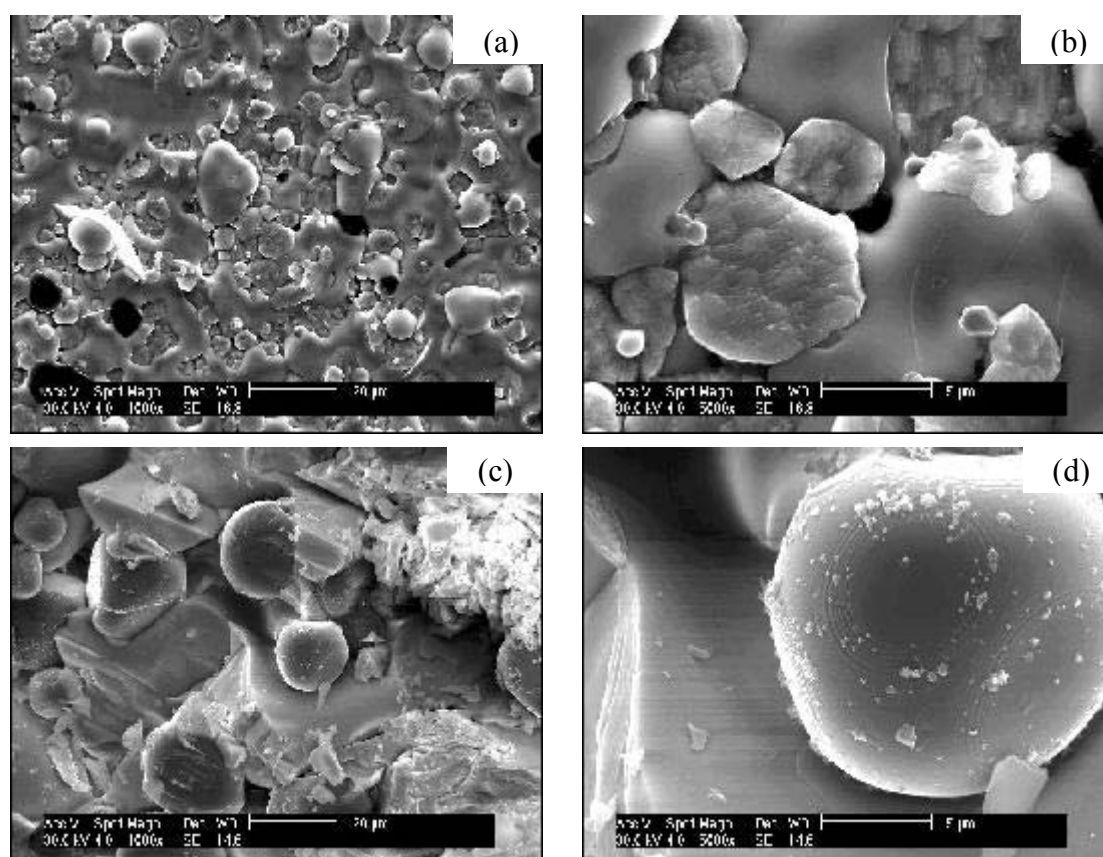


Figura 4.23: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1500°C, processo indireto (a) e (b) superfície polida (1000 e 5000x); (c) e (d) superfície de fratura (1000 e 5000x)

Para as amostras do sistema BNW sinterizadas a 1200 e 1250°C (figuras 4.24 e 4.25) pelo modo indireto aplica-se a mesma descrição das micrografias do sistema BMW sinterizado nestas condições. As amostras sinterizadas a 1300°C (figura 4.26) já apresentam uma maior coesão dos grãos, inclusive com zonas de união de grãos e um ligeiro arredondamento dos mesmos.

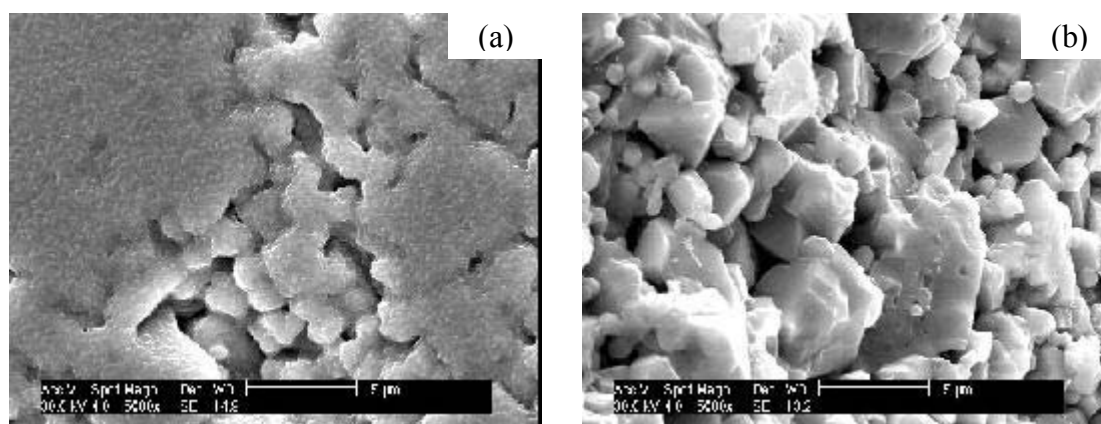


Figura 4.24: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1200°C (a) superfície polida (5000x); (b) superfície de fratura (5000x)

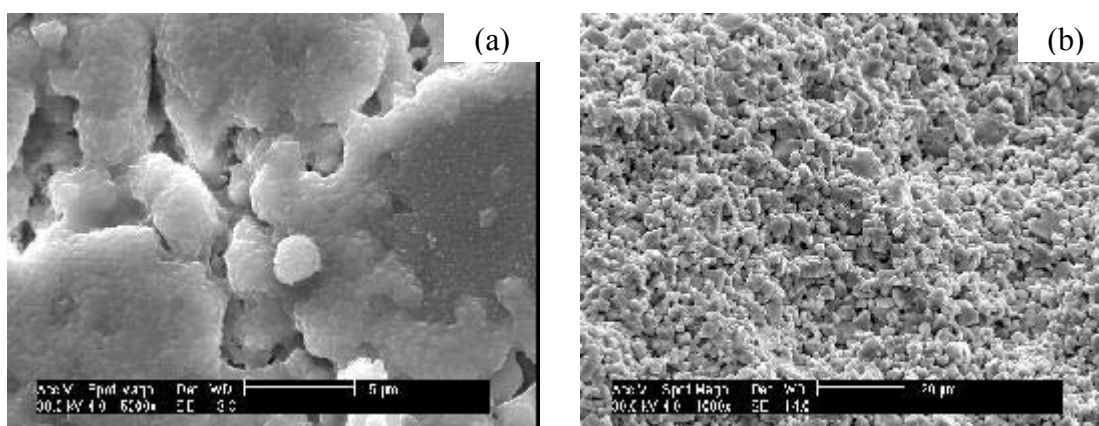


Figura 4.25: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1250°C, processo indireto (a) superfície polida (5000x); (b) superfície de fratura (1000x)

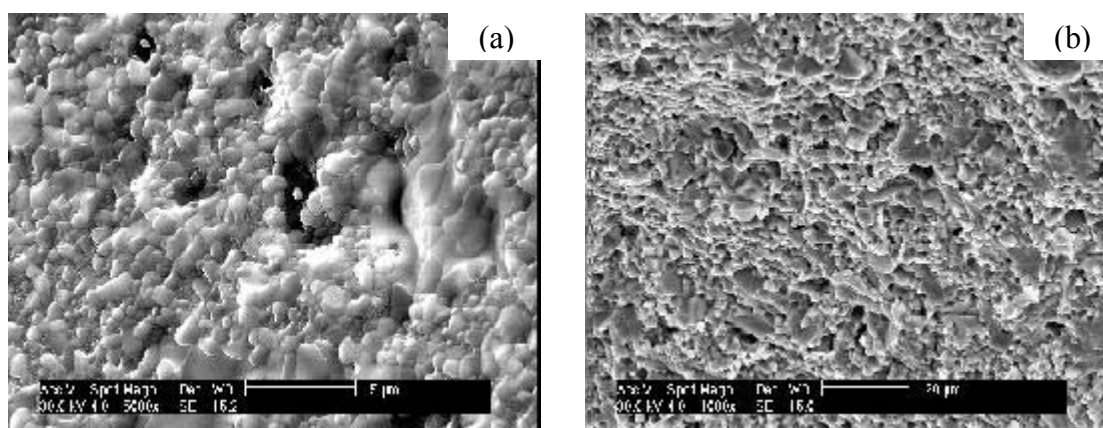


Figura 4.26: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1300°C, processo indireto (a) superfície polida (5000x); (b) superfície de fratura (1000x)

As micrografias das amostras do sistema BNW sinterizadas a 1350°C de maneira indireta mostram um crescimento de grãos exagerados e heterogeneidade no tamanho dos grãos, que têm um aspecto arredondado. Esta heterogeneidade de tamanho de grãos, bem como a existência de trincas transgranulares podem ser vista em detalhes na figura 4.27 (b). Características semelhantes, porém com grãos bem mais arredondados e o aspecto fundido dos grãos maiores estão presentes nas micrografias do sistema BNW sinterizado a 1400° pela rota indireta.

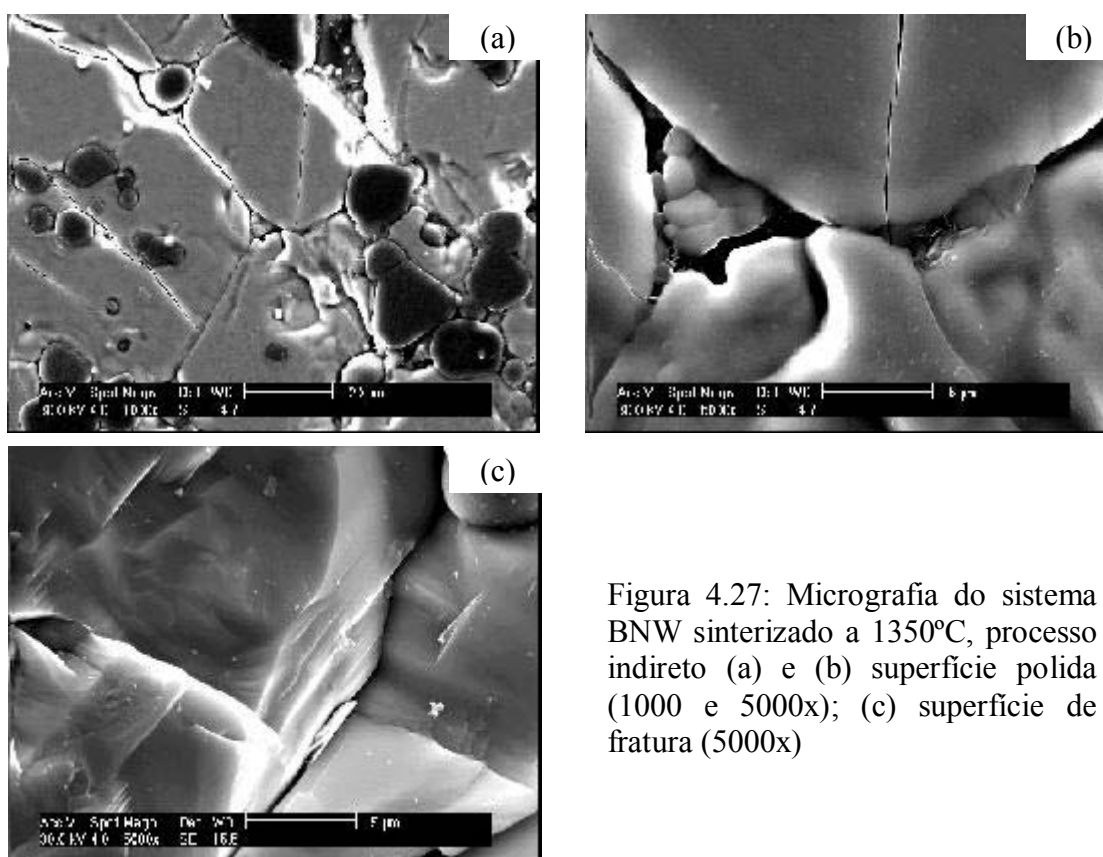


Figura 4.27: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1350°C, processo indireto (a) e (b) superfície polida (1000 e 5000x); (c) superfície de fratura (5000x)

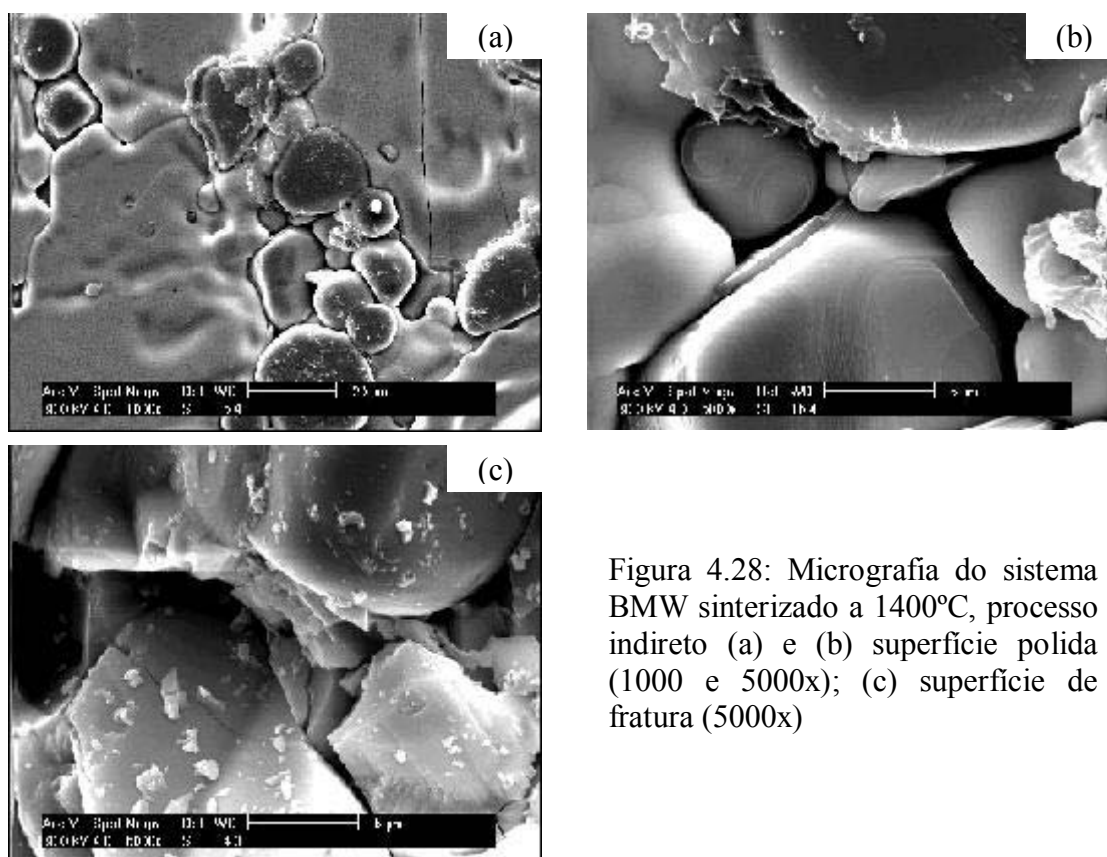


Figura 4.28: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1400°C, processo indireto (a) e (b) superfície polida (1000 e 5000x); (c) superfície de fratura (5000x)

As figuras 4.29 a 4.33 mostram as micrografias das amostras dos sistemas BMW (4.29 e 4.30) e BNW (4.31 a 4.33) obtidas por elétrons secundários em superfície polida e de fratura das amostras sinterizadas de modo direto. Aqui não estão mostradas todas as equivalentes às amostras sinterizadas, senão aquelas em que se podem perceber diferenças em relação às primeiras. Nesta micrografia percebe-se uma uniformidade no tamanho dos grãos, quebrada pela presença de uns poucos grãos avantajados. Os grãos são ligeiramente arredondados.

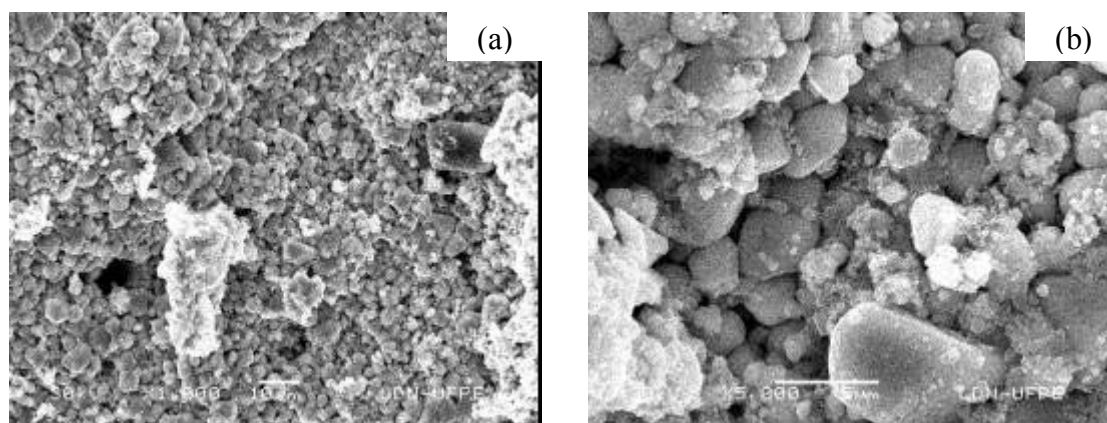


Figura 4.29: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1350°C, processo direto, superfície de fratura (a) 1000x; (b) 5000x

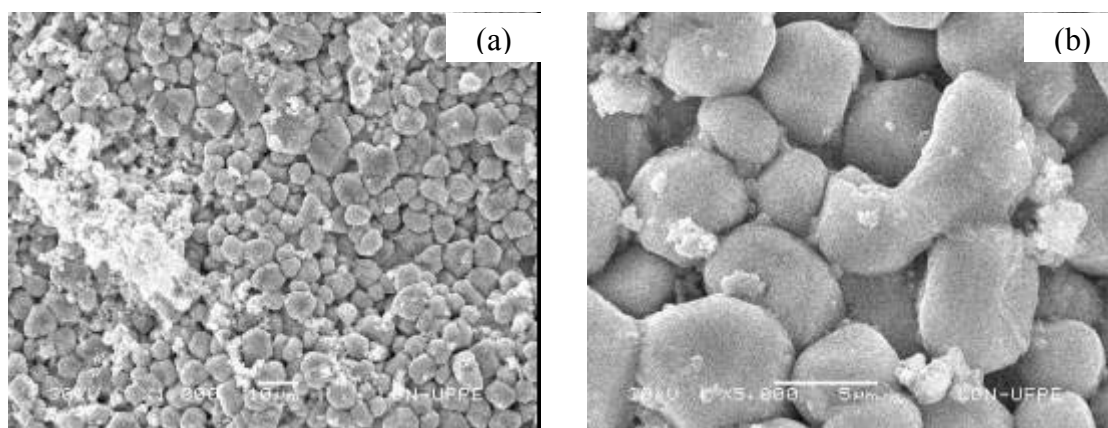


Figura 4.30: Micrografia do sistema BMW sinterizado a 1400°C, processo direto, superfície de fratura (a) 1000x; (B) 5000x

Estas imagens (figura 4.30) mostram um crescimento homogêneo dos grãos e também homogeneidade de forma de grãos (arredondados).

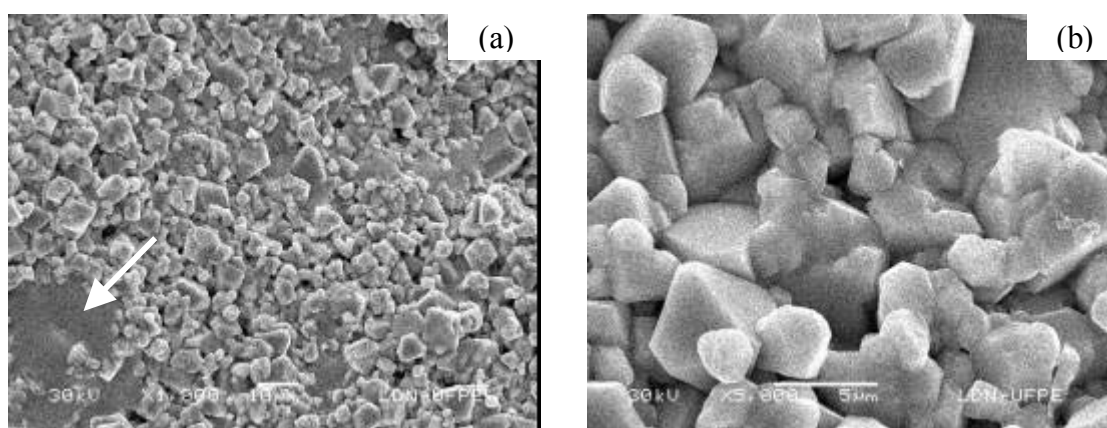


Figura 4.31: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1300°C, processo direto, superfície de fratura (a) 1000x; (b) 5000x

A cerâmica BNW sinterizada a 1300°C pelo processo indireto mostra grãos de formato e tamanho homogêneos. Percebe-se, na figura 4.31 (a) uma “mancha” escura no canto inferior esquerdo que corresponde, provavelmente, a uma segunda fase.

As amostras do sistema BNW sinterizadas a 1350°C (figura 4.32) de modo direto apresentam uma matriz de grãos de tamanho razoavelmente uniforme meneados por grãos maiores de formato diferenciado.

A 1400°C (figura 4.33) já é possível identificar o “processo de fusão” e ainda a incorporação de grãos menores pelos maiores.

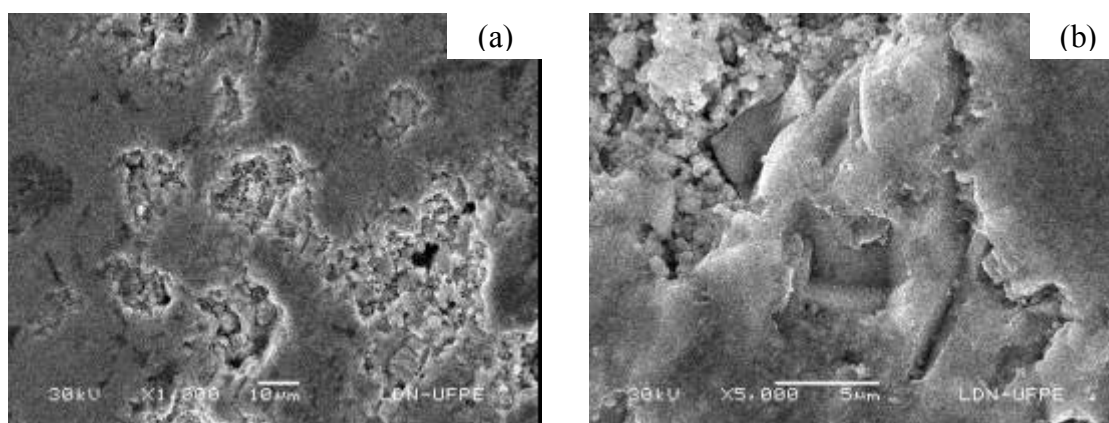
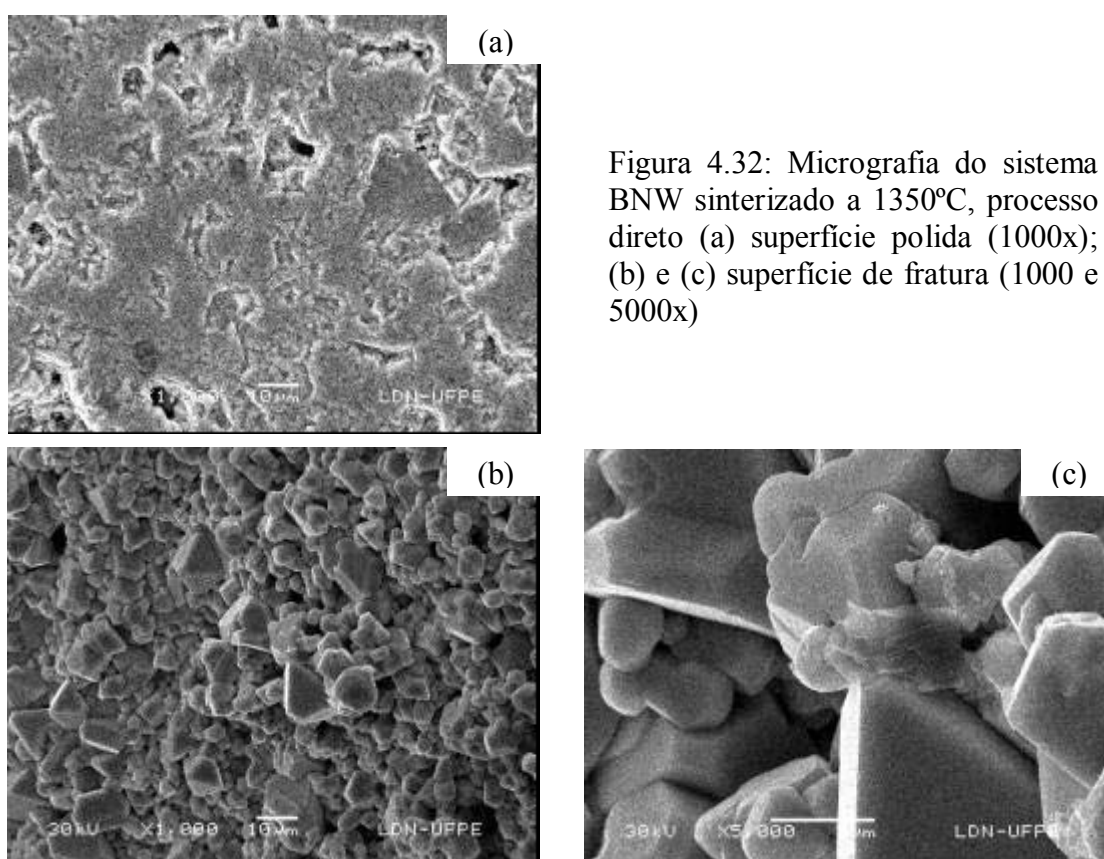


Figura 4.33: Micrografia do sistema BNW sinterizado a 1400°C, processo direto, superfície de fratura (a) 1000x; (b) 5000x

4.5 Propriedade Elétrica

As figuras 4.34 e 4.35 mostram, respectivamente a variação da constante dielétrica e do fator de perda tangencial das amostras dos sistemas BMW e BNW sinterizadas.

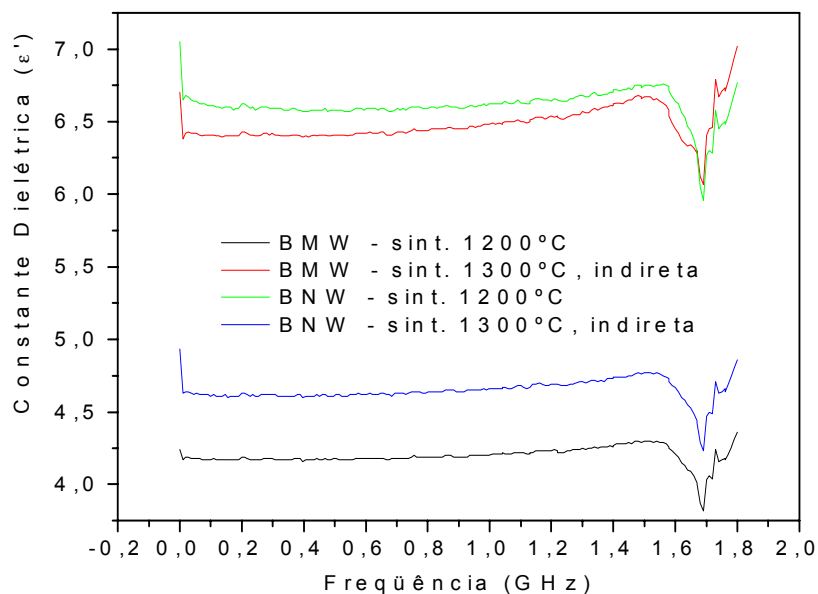


Figura 4.34: Constante Dielétrica x Freqüência dos sistemas BMW e BNW sinterizados

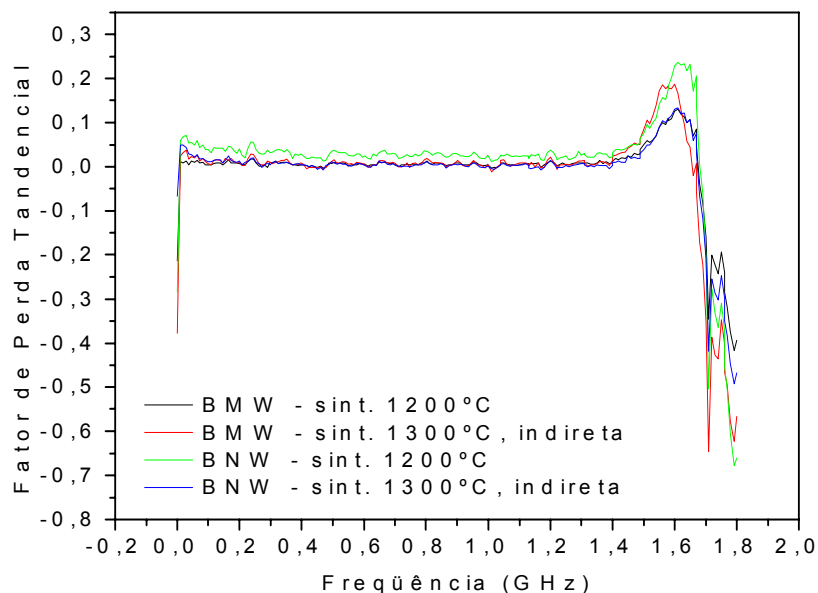


Figura 4.35: Fator de Perda Tangencial x Freqüência dos sistemas BMW e BNW sinterizados

Estas figuras mostram que a constante dielétrica e o fator de perda tangencial são praticamente constantes na faixa de frequência estudada. Atualmente, está em andamento a construção de um dispositivo usando estas cerâmicas, com base no modelo da figura 4.36.

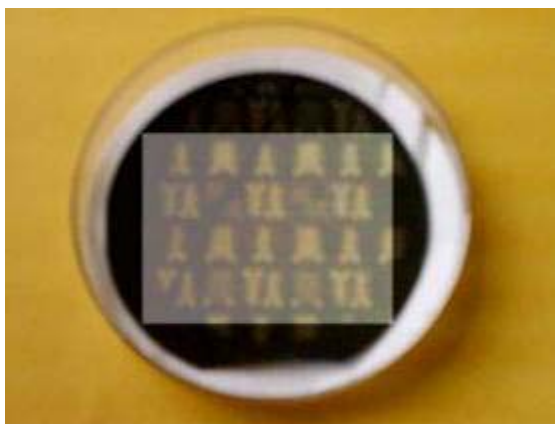
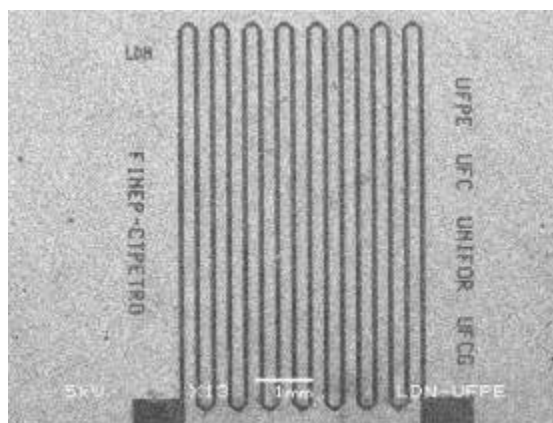
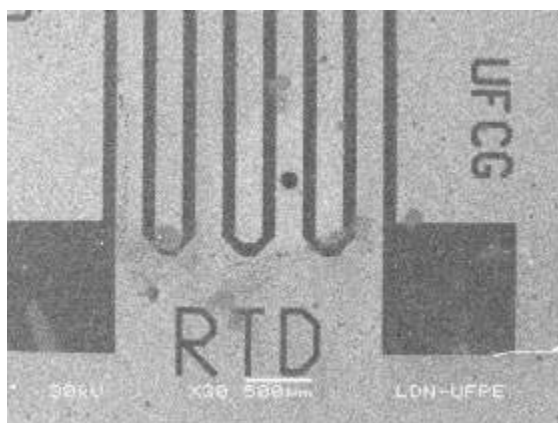


Figura 4.36: Fotos das máscaras para fabricação do sensor de temperatura (RTD planar)



5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os difratogramas de raios-X dos compostos Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6 mostram-se isoestruturais em relação a outras perovskitas complexas de fórmula geral $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, como por exemplo $\text{Ba}_2\text{ErSbO}_6$, Ba_2YNbO_6 , $\text{Ba}_2\text{DySbO}_6$, que constam nos arquivos JCPDS. Nestas cerâmicas, o parâmetro de rede é o dobro da célula simples, cuja ordem de grandeza é de aproximadamente 4 Å (Koshy et al, 1995; Koshy et al, 1996). A presença de linhas de reflexão de superestrutura, como por exemplo, (111), (311), (331), indica o ordenamento dos cátions B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária primitiva ABO_3 (Yadava et al, 2001).

Nesta superestrutura os cátions B e B' são ordenados 1:1 na subrede do cátion B, dando origem a uma rede de face centrada. As reflexões (111), (311), etc., estão associadas com o ordenamento Mg:W ou Ni:W e com o deslocamento do oxigênio em direção ao menor dos cátions B, (W) (raio iônico = 0,68 Å (Smith, 1998)) (Alonso et al, 1997). Este ordenamento é mais provável de ocorrer entre cátions com pequena diferença em seus raios iônicos e cargas elétricas, como é o caso entre Mg e W e Ni e W (Brandle & Fratello, 1990).

As amostras do sistema BMW têm maior ponto de fusão que as do sistema BNW e puderam ser sinterizadas em temperatura superior. Em temperaturas superiores as amostras sofreram mudanças na coloração e em seus aspectos visuais. Esta coloração nas amostras é um sinal da contaminação por impurezas nos cadinhos de reação ou impurezas presentes nos óxidos e carbonatos precursores (Galasso, 1960, Brandle & Fratello, 1990). A temperatura limite de sinterização para o sistema BMW ficou estabelecida em 1500°C e, para o sistema BNW em 1400°C. Ou seja, os sistemas não foram sinterizados em temperaturas superiores a estas por se saber que já aí houve problemas com as amostras. As amostras sinterizadas nestas temperaturas limite foram caracterizadas para comparação com as demais.

A técnica de difratometria de raios-X mostrou que ambos os sistemas se mantêm estruturalmente estáveis nas temperaturas de sinterização mais baixas. Nas temperaturas mais altas e nas limítrofes, observam-se algumas mudanças nos difratogramas, que podem ser resumidas em surgimento de novos picos, fusão e discreto deslocamento de picos e alargamento de base.

O sistema BNW apresentou um comportamento mais regular com relação a densidade e dureza. Entre 1200 e 1250°C ambos os sistemas apresentaram um aumento na dureza, que para BNW foi acompanhado pela densidade, enquanto BMW apresentou uma redução nesta propriedade. A causa mais provável é que, além de ter sido discreto o crescimento dos grãos, não houve redução da porosidade entre estas temperaturas. Em 1300°C, o crescimento dos grãos e a redução da porosidade justificam o aumento de dureza e densidade em ambos os sistemas.

Neste intervalo de sinterização, a carga aplicada na conformação das pastilhas tem efeito positivo sobre o comportamento mecânico, como pode ser visto na figura 4.14. As pastilhas com menor diâmetro, que foram submetidas a uma maior carga, apresentam maior dureza que as pastilhas com 15 mm de diâmetro. As pastilhas com menor diâmetro e as sinterizadas de modo direto são mais duras, embora menos densas que as indiretas, no sistema BMW. No sistema BNW não há diferença na dureza de amostras de tamanhos diferentes quando a sinterização é direta e, além disso, as pastilhas com 15 mm de diâmetro têm valores semelhantes de dureza. As pastilhas com 10 mm de diâmetro sinterizadas pelo processo indireto possuem dureza superior com relação às sinterizadas pelo processo direto. Quanto à densidade, as amostras sinterizadas indiretamente têm valores menores, mas os perfis de crescimento são paralelos.

O sistema BNW possui taxas de difusão maiores, por isso, mesmo temperaturas mais baixas têm um efeito maior sobre o comportamento do sistema, que evolui suas propriedades ascendentemente em temperaturas mais baixas. Por outro lado, o sistema BMW, por possuir menores taxas de difusão, está mais susceptível aos efeitos de distribuição irregular de carga

na prensagem e não homogeneidade na mistura e moagem. Tais efeitos são maiores em sistemas sinterizados indiretamente, pois estão sujeitos a mais etapas de quebra, mistura e moagem, que, por neste trabalho terem sido executados manualmente, agregam variáveis aleatórias de efeito sobre a microestrutura e propriedades das cerâmicas.

Sobretudo para o sistema BNW, o maior tempo de tratamento térmico do processo indireto favorece o aparecimento de irregularidades na microestrutura, como crescimento anormal de grãos que, embora não ocorra de maneira drástica nas temperaturas inferiores a 1300°C, provoca um desvio no comportamento esperado, que seria uma maior densidade para as amostras sinterizadas indiretamente.

A microestrutura das amostras do sistema BNW sinterizado a 1300° de modo direto e indireto mostradas nas figuras 4.26 (a) e 4.31 ((a) e (b)) respectivamente, ilustra esta sensibilidade: na primeira pode-se ver alguns grãos grandes, avantajados em relação à matriz e um ligeiro arredondamento dos grãos, indicativo de formação de fase líquida (Khalyavin et al., 2003). Na segunda, o formato dos grãos, bem como o tamanho dos mesmos, mostram-se muito mais regulares.

A partir de 1350°C mudanças mais drásticas começam a acontecer em ambos os sistemas e em ambos os processos de sinterização, mudanças estas que puderam ser detectadas pela difratometria de raios-X (exceto para o sistema BNW sinterizado de modo direto) e que estão descritas nas figuras 4.7, 4.9 e 4.12.

A temperatura de 1350°C se mostra mais severa para o sistema BMW sinterizado pelo processo indireto. No processo, tanto as pastilhas de 10 quanto as de 15 mm de diâmetro tiveram um aumento na densidade e na dureza, inclusive com valores semelhantes. Pela microestrutura nota-se, de fato, um aumento na densificação, mas não livre de crescimento anormal de grãos e arredondamento dos mesmos, que está associado ao alargamento de base dos picos descritos na figura 4.9. A dureza, embora prejudicada pelo crescimento anormal de grãos, foi favorecida pelo aumento no tamanho médio destes. O efeito nesta temperatura foi semelhante para as pastilhas de 15 mm de diâmetro do modo indireto, porém, para as pastilhas menores, a temperatura aliada a um maior tempo de tratamento térmico relativo ao tratamento direto e a uma maior carga na conformação, provocou a formação de estruturas dendríticas, como pode ser visto na micrografia de superfície de fratura destas amostras (figura 4.21 (c)). Devido à distribuição irregular de material neste tipo de formação, o valor da dureza cai substancialmente, visto que a dureza não é uma propriedade de caráter global e sim, pontual. A densificação superficial e o fato de a medida de densidade ser tomada como um valor aparente cumulativo, provocam um aumento no valor desta propriedade.

O comportamento do sistema BNW nesta mesma temperatura foi: quando sinterizada de modo direto, queda na densidade e aumento na dureza das pastilhas com 10 e 15 mm de diâmetro e, quando sinterizada de modo indireto, também queda na densidade e suave aumento na dureza das pastilhas maiores e brusca queda na dureza das pastilhas menores.

Algumas modificações ocorrem na estrutura do sistema BNW sinterizado pelo processo indireto, conforme mostrado na figura 4.12 e nas micrografias da figura 4.27, de onde pode-se supor a presença de uma nova fase, provavelmente oriunda da formação de tungstatos de alcalinos terrosos e ainda pequenas quantidades de NiO (Galasso, 1960, Khalyavin et al., 2003). Tal micrografia mostra a fusão de grãos e o aspecto arredondado dos mesmos, o que leva a supor a ocorrência de recristalização secundária que conduziu a um crescimento exagerado de alguns grãos, que sofreram trincas intragranulares (figura 4.27 (b)). Essa foi considerada a justificativa para o decréscimo na dureza das amostras nestas condições de sinterização. As amostras da sinterização direta também apresentaram transformações semelhantes, à exceção da fusão, dado o menor tempo de tratamento térmico. A ausência da fusão fez com que a dureza não sofresse tanto os efeitos destas transformações. A irregularidade de geometria e tamanho de grãos (figura 4.32) provocou decréscimo na densidade.

Têm-se, então, explicações diferentes para um comportamento semelhante das amostras dos sistemas BMW e BNW com 10 mm de diâmetro sinterizadas a 1350°C de modo indireto.

A razoável regularidade da microestrutura das amostras do sistema BNW sinterizado de modo direto contribuiu para um aumento da dureza, porém, as diferenças no formato dos grãos desfavoreceu a densidade.

Na temperatura de 1400°C, o sistema BMW mostrou crescimento na dureza e na densidade em todas as condições de sinterização, exceto decréscimo na densidade do processo direto. A sinterização indireta nesta temperatura não provocou mudanças estruturais significativas nas amostras, de modo que o difratograma de raios-X não sofreu alterações em relação ao da amostra calcinada. Tem-se para estas amostras um alto grau de compactação. As amostras do processo direto possuem um difratograma de raios-X alterado em relação ao da amostra calcinada (sobretudo quanto ao alargamento de base), condizente com o arredondamento dos grãos mostrados na figura 4.30. Nesta condição, não é fato de destaque o crescimento anormal de grãos, mas há, aparentemente, em seu lugar, um crescimento homogêneo de grãos. O grau de compactação já não é o mesmo observado nas amostras do processo indireto.

Para o sistema BNW sinterizado a 1400°C cabe uma explicação semelhante à deste sistema sinterizado, de modo indireto, a 1350°C – tanto com base nos aspectos de difratometria de raios-X quanto de micrografia. Nesta temperatura, porém, o processo de fusão foi muito mais severo, sobretudo para as amostras com 10 mm de diâmetro, que experimentaram maior carga na compactação. Talvez por isso, estas amostras tenham bons resultados de dureza e densidade, sendo que, na verdade, tais resultados não advêm de uma melhoria na qualidade da microestrutura das amostras, mas têm um caráter casual. O tempo de tratamento térmico mais uma vez foi decisivo para que as amostras sinterizadas de modo direto não sofressem tanto com tais efeitos, apresentando uma queda mais sutil na dureza (ambas, de 10 e 15 mm de diâmetro) que as amostras de 15 mm de diâmetro sinterizadas pelo processo indireto. De fato, as micrografias destas amostras (figura 4.33) mostram um estágio de fusão muito menos avançado e o processo de incorporação dos grãos menores pelos grãos avantajados.

A sinterização a 1500°C do sistema BMW provocou fusão na amostra, de fases com, provavelmente, menor temperatura de fusão que a matriz. Na micrografia da figura 4.23 (b) é possível ver que o crescimento dos grãos é direcional bem definido. A figura 4.23 (d) mostra um grão esférico, típico da presença de fase líquida, englobando grãos menores nas linhas de crescimento do grão.

A quebra do comportamento entre as amostras do sistema BMW sinterizadas pelo processo indireto a 1350 e 1400°C pode ser devida à diferença nas rotas de processamento de ambas, sendo que as de 1350°C, embora tenham sido sinterizadas em uma temperatura inferior, tiveram maior tempo de tratamento térmico.

Em função da estabilidade de comportamento da constante dielétrica e do fator de perda tangencial dos sistemas estudados, um DTR pode ser, então, construído, usando estas cerâmicas como substrato, para funcionar na faixa de frequência estudada. Este modelo de DTR já é empregado na fabricação de sensores comerciais, usados no monitoramento de temperatura de poços de petróleo.

Por razão de segredo industrial, não é possível conhecer quais cerâmicas são empregadas na fabricação de sensores comercializados no mercado internacional.

Esta dissertação faz parte de um grande projeto multidisciplinar que tem por objetivo o desenvolvimento e fabricação de sensores inteligentes de pressão, vazão e temperatura para a indústria petrolífera. O objetivo particular desta pesquisa é a produção de cerâmicas de alta densidade com alta resistência mecânica, além de estabilidade química que possam funcionar em ambientes hostis como o da indústria petrolífera.

Nós produzimos, com sucesso, cerâmicas dos sistemas Ba_2MgWO_6 e Ba_2NiWO_6 com as características exigidas e agora, com a colaboração entre os departamentos de Engenharia

Mecânica e de Eletrônica e Sistemas da Universidade Federal de Pernambuco, estamos na etapa de fabricação, em escala laboratorial, de um DTR que será testado em condições reais de produção de petróleo.

O sucesso deste projeto resultará, para a indústria petrolífera brasileira, em um produto de alta qualidade, com tecnologia local, reduzindo o custo deste tipo de sensor.

6. CONCLUSÕES

- Os óxidos cerâmicos de estrutura perovskita cúbica complexa Ba_2MgWO_6 (BMW) e Ba_2NiWO_6 (BNW) foram produzidos por reação em estado sólido. As cerâmicas foram sinterizadas numa faixa de 1200 a 1500°C (BMW) e 1200 a 1400°C (BNW), já que o sistema BMW tem maior temperatura de fusão.
- Embora as temperaturas de fusão destes compostos sejam superiores às temperaturas de sinterização empregadas, estas foram limitadas pela falta de cadinhos adequados para suportar maiores temperaturas, além da presença de impurezas nos precursores, que reduzem o ponto de fusão dos compostos.
- As cerâmicas apresentam um ordenamento dos cátions B e B' em sua estrutura, isto é, têm estrutura perovskita cúbica complexa ordenada, conforme revela a presença das linhas de reflexão de superestrutura (111), (311), nos seus difratogramas de raios-X.
- O parâmetro de rede teórico (calculado) para ambos sistemas é de 7,9891 Å e os valores experimentais, bem como erros, das amostras dos sistemas BMW e BNW foram, respectivamente, 8,0356 Å (0,58%) e 8,0748 Å (1,07%).
- Os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e processos (direto e indireto) mostram que o sistema BMW sofreu transformações estruturais nas temperaturas 1350 e 1500°C, indireto e 1350 e 1400°C, direto, e o sistema BNW nas temperaturas 1350 e 1400°C, direto e indireto.
- As principais modificações encontradas nos difratogramas foram alargamento de base de picos, fusão de picos e discretos deslocamentos. Também foram observadas mudanças nas intensidades dos picos.
- Essas mudanças estão associadas, de acordo com o confronto com as outras propriedades estudadas e com a microestrutura, ao crescimento anormal de grãos, à recristalização secundária, formação de fase líquida (fases secundárias de decomposição ou não homogeneidade na reação entre os precursores) e fusão. Por sua vez, tais fenômenos são causados por impurezas (reação com cadinhos de sinterização e impurezas presentes nos óxidos e carbonatos precursores) e deficiências no processo de preparação dos corpos de prova (mistura e homogeneização e conformação).
- As amostras apresentaram um alto grau de densificação (em torno de 91% para o sistema BMW indireto e 85% para o direto e em torno de 83% para o sistema BNW indireto e 90% para o direto) e um valor máximo de dureza Vickers de aproximadamente 485 N/mm² para BMW e de 324 N/mm² para BNW, ambos sinterizados a 1400°C pelo processo indireto.
- Por uma avaliação geral dos aspectos analisados, os melhores resultados de correlação entre propriedades foram obtidos para o sistema BMW sinterizado de modo indireto a 1400°C (levando-se em conta a rota de preparação empregada) e para o sistema BNW sinterizado de modo direto a 1300°C.
- Ambos os sistemas apresentaram grande estabilidade da constante dielétrica e do fator de perda tangencial, característica de grande importância para o projeto de um sensor para operação na faixa de frequência estudada.

- Com a colaboração entre os departamentos de Engenharia Mecânica e de Eletrônica e Sistemas da Universidade Federal de Pernambuco, estamos na etapa de fabricação, em escala laboratorial, de um DTR que será testado em condições reais de produção de petróleo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Melhorar a homogeneidade da cerâmica por meio de mistura mecânica do pó.
- Avançar as etapas de construção e testes do sensor nas condições reais de uso.
- Detalhar o estudo das transformações de fase ocorridas com o uso de microscopia de alta resolução.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAKUMOV, A. M., SHPANCHENKO, R. V., ANTIPOV, E. V., LEBEDEV, O. I., TENDELOO, G. V., AMELINCKX, S. Synthesis and structural study of hexagonal perovskites in the $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15} - \text{MzrO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) system, *Journal of Solid State Chemistry*, 141: 492 – 9, 1999.
- ACCHAR, W.; GREIL, P; MARTINELLI, A. E.; VIEIRA, F. A.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Effect of Y_2O_3 addition on the densification and mechanical properties of alumina – niobium carbide composites, *Ceramics International*, 27: 225 –30, 2000.
- AHN, C., JANG H., NAHM, S., PARK, H., LEE, H. Effects of microstructure on the microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $(1-x)\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 2473 - 8, 2003.
- ALONSO, J. A., CASCALES, C., GARCIA CASADO, P., RASINES, I. On characterization of rare – earth antimonates: ordered perovskites suitable as substrates for superconducting films, *Journl of Solid state Chemistry*, 128: 247 – 250, 1997.
- ANANTA, S., THOMAS, N. W. Relationship between sintering conditions, microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate, *Journal of the European Ceramic Society*, 19: 629 - 635, 2003.
- BARROS, J. V. Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ à base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura. Recife, 2003. 71p. (Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica/ Universidade Federal de Pernambuco)
- BLASSE, G. New compounds with perovskite – like structures, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 27: 993 – 1003, 1965.
- BRANDLE, C. D.; FRATELLO, V. J. Preparation of perovskite oxides for high T_c superconductor substrates, *Journal of Materials Research*, 5 (10): 2160 – 4, 1990.
- BRIXNER, L. H. Preparation and structure of strontium and barium tantalates $\text{Sr}_3\text{TaO}_{5,5}$ and $\text{Ba}_3\text{TaO}_{5,5}$, *Journal of the American Chemical Society*, 80: 3214 – 5, 1958.
- CALLISTER JR., W. D. Materials Science and Engineering: an Introduction, 5^a edition, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 1999. 871 p.

- CAVICCHI R., TARLOV M., SEMANCIK S., Preparation of well-ordered, oxygen-rich $\text{SnO}_2(110)$ surfaces via oxygen plasma treatment, *Journal of Vacuum Science & Technology A - Vacuum Surfaces and Films*, 8 (3): 2347 – 52, Part 2, 1990.
- CHEN, J., LIOU, Y., TSENG, K. Stoichiometric Perovskite Lead Magnesium niobate ceramics produced by reaction – sintering process, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42: 175 - 181, 2002.
- CHIANG, Y., III BIRNIE, D., KINGERY, W. D. Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 1997. 522 p.
- CULLITY, B. D. AND STOCK, S. R. Elements of X – Ray Diffraction, 3^a ed., *Prentice Hall*, New Jersey, 2001. 659 p.
- DAVIES, P. K., BORISEVICH, A., THIRUMAL, M. Communicating with wireless perovskites: cation order and zinc volatilization, *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 2461 - 6, 2003.
- DIETER, G. E. Metalurgia Mecânica, 2nd ed., *Guanabara*, Rio de Janeiro, 1981. 800 p.
- FELTZ, A. Perovskite forming ceramics of the system $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_{x+y}^{\text{IV}}\text{Co}_y^{\text{II}}\text{Co}_{1-x-2y}^{\text{III}}\text{O}_3$ for NTC thermistor applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 20: 2367 - 2376, 2000.
- FRATELLO, V. J., BERKSTRESSER, G. W., BRANDLE, C. D., VEN GRAITIS, A. J. Nickel containing perovskites, *Journal of Crystal Growth*, 166: 878 – 882, 1996.
- FRESIA, E. J., KATZ, L., WARD, R. Cation substitution in Perovskite-like phases, *Journal of the American Chemical Society*, 81: 4783 – 5, 1959.
- GALASSO, F. S. Structure, properties and preparation of perovskite – type compounds, *Pergamon Press*, Budapest, 1969. 206 p.
- HONG, L., CHEN, X. CAO, Z. Preparation of a perovskite $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-x}$ membrane on a porous MgO substrate, *Journal of the European Ceramic Society*, 21: 2207 – 15, 2001.
- IKEDA J. A. S., CHIANG Y. M., GARRATTREED A. J., VANDERSANDE J. B. Space-charge segregation at grain-boundaries in titanium-dioxide .2. model experiments, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (10): 2447 – 59, 1993.

- KHALYVIN, D. D., HAN, J., SENOS, A. M. R., MANTAS, P. Q. Synthesis and dielectric properties of tungsten-based complex perovskites, *Journal of Materials Research*, 18 (11): 2600 - 7, 2003.
- KIM, H. J., CHOO, W. K., LEE, C. H. Crystal structure, electrical and magnetic properties of perovskites $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,0$ and $0,25$), *Journal of the European Ceramic Society*, 21: 1175 – 8, 2001.
- KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 1960. 781 p.
- KOSHY, J., KUMAR, K. S., KURIAN, J., YADAVA, Y. P., DAMODARAM, A. D. Rare – earth stanates: synthesis, characterization and potential use as substrates for $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - \delta$ superconductor, *Journal of American Ceramic Society*, 78 (11): 3088 – 3092, 1995.
- KOSHY, J., KURIAN, J., KUMAR, K. S., SAJITH, P., K., ASHA, M. J. JOSE R. A new family of complex perovskites suitable as substrate for YBCO and BiSCCO superconductors, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 34: 698 – 703, 1996.
- LIMA, C. L. S. Efeito da dopagem de sulfetos de metais 3d nas propriedades supercondutoras de Bi-2212. Recife, 2002. 96 p. (Mestrado – Departamento de Física/ Universidade Federal de Pernambuco)
- LIN, M. H., LU, H. Y. Origin of the superlattice reflections in $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (12): 3065 - 3070, 2002.
- LIU, Y. Stoichiometric perovskite PMN-PT ceramics produced by reaction-sintering process, *Materials Science and Engineering B*, 103: 281- 4, 2003.
- MIRANDA, C., COSTA, M. E. V., AVDEEV, M., KHOLKIN, A. L., BAPTISTA, J. L. Relaxor properties of Ba – based layered perovskites, *Journal of the European Ceramic Society*, 21: 1303 – 6, 2001.
- NAGPAL V. J., DAVIS R. M., DESU S. B. Novel thin-films of titanium-dioxide particles synthesized by a sol-gel process, *Journal of Materials Research*, 10 (12): 3068 – 78, 1995.
- NAKAYAMA, S., OKAZAKI, M., AUNG, Y. L., SAKAMOTO, M. Preparations of perovskite-type oxides LaCoO_3 from three different methods and their evaluation by homogeneity, sinterability and conductivity, *Solid state Ionics*, 158: 133- 9, 2003.
- OHRING, M. Engineering Materials Science, *Academic Press*, Londres, 1992. 827 p.

- PADILHA, A. F. E FILHO, F. A. Técnicas de Análise Microestrutural, *Hemus*, São Paulo, 1985. 190 p.
- PADILHA, A. F. Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades, *Hemus*, São Paulo, 1998. 349 p.
- PAN X., GU H., STEMMER S., RUHLE M. Grain boundary structure and composition in strontium titanate, *Materials Science Forum*, 207-: 421 – 4, Part 1, 1996.
- PRADIER, C. M., HINNEN, C., JANSSON, K., DAHL, L., NYGREN, M., FLODSTRÖM, A. Structural and surface characterization of perovskite – type oxides; influence of A and B substitutions upon oxygen binding energy, *Journal of Materials Science*, 33: 3187 - 3191, 1998.
- PRESERVE PROJETOS AMBIENTAIS, <http://www.preservepr.com.br/ceramica.php>, consulta realizada em 18/04/2003.
- RA, S., PHULÉ, P. P. Processing and microwave dielectric properties of barium magnesium tantalate ceramics for high-quality-factor personal communication service filters, *Journal of Materials Research*, 14 (11): 4259 – 65, 1999.
- REED – HILL, R. E. Princípios de Metalurgia Física, 2ª ed., *Guanabara Dois*, Rio de Janeiro, 1982. 776 p.
- RYSHKEWITCH, E. Oxide Ceramics – Physical Chemistry and Technology, *Academic Press*, New York, 1960. 472 p.
- SALAK, A. N., SEABRA, M. P., FERREIRA, V. M. $\text{La}(\text{Mg}_{1/1}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-La}_{2/3}\text{TiO}_3$ microwave dielectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 2409-2412, 2003.
- SANGUINETTI FERREIRA, R. A. Transformações de Fase: aspectos cinéticos e morfológicos, *Editora Universitária UFPE*, Recife, 2002. 293 p.
- SCIENCE OF CERAMICS, Proceedings of a Conference held at Oxford 26 –30 June, 1961, under the auspices of the British Ceramic Society and the Nederland Keramische Vereniging, Edited by G. H. Stewart, volume 1, *Academic Press*, London, 1962. 331 p.
- SCIENCE OF CERAMICS, Proceedings the Second Conference held at Noordwijk aan Zee 13-17 May, 1963, under the auspices of the British Ceramic Society and the Nederland Keramische Vereniging, Edited by G. H. Stewart, volume 2, *Academic Press*, London, 1963. 430 p.

SEARLE, A. B., GRIMSHAW R. W. The Chemistry and Physics of Clay and Other Ceramic Materials, 3rd edition, *Interscience Publishers, INC*, New York, 1959. 942 p.

SEMANCIK S., CAVICCHI R. E. The growth of thin, epitaxial SnO_2 films for gas sensing applications, *Thin Solid Films*, 206 (1-2): 81 – 7, 1991.

SMITH, W. F. Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, 3^a ed., *McGraw-Hill, Inc.*, Alfragide, 1998, 892 p.

SUBRAMANIAN, M. A., GANGULI, A. K., WILLMER, K. L., GREEDAN, J. E. Synthesis and characterization of perovskite-type $\text{BaTi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{O}_3$ and $\text{BaTi}_{0,5+x}\text{Sb}_{0,5-x}\text{O}_{3-x}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 95: 447 – 51, 1991.

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

TEMPCO ELECTRIC HEATER CORPORATION,
http://www.tempeco.com/Sensors/accu_ohm_rtds.htm, consulta realizada em 10/09/2003.

TONEJC A. M., GOTI M., GRZETA B., MUSIC S., POPOVI S., TROJKO R., TURKOVI A., MUSEVIC I. Transmission electron microscopy studies of nanophase TiO_2 , *Materials Science and Engineering B - Solid State Materials for Advanced Technology*, 40 (2-3): 177 – 84, 1996.

VAN VLACK, L. H. Physical Ceramics for Engineers, *Addison – Wesley Publishing Company, INC*, Massachusetts, 1964. 342 p.

VAN VLACK, L. H. Propriedades dos Materiais Cerâmicos, tradução de Cid Silveira e Shiroyuki Oniki, Edgard Blucher, Ltda., São Paulo, 1973. 318 p.

YADAVA, Y. P., MONTARROYOS, E., FERREIRA, J. M., AGUIAR, J. A. Synthesis and study of the structural characteristics of a new complex perovskite oxide $\text{Sr}_2\text{HoHfO}_{5,5}$ for its use as a substrate for YBCO superconducting films, *Physica C*, 354: 444 – 8, 2001.

9. APÊNDICE

Trabalhos completos em anais de eventos

LINHARES, P.; YADAVA, Y. P.; FERREIRA, R. A. S.; PINTO, J. F. V.; SILVA NETO, R. P.; LAPA, C. M.; BORGES, L. E. P. Caracterização Microestrutural e Mineralógica da Gipsita e de seus subprodutos oriundos do Pólo Gesso de Araripina-PE. Anais do 48º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2004, Curitiba - PR. (Aceito).

CAVALCANTE, W. F.; FERREIRA, R. A. S.; LAPA, C. M.; YADAVA, Y. P. Estudo do potencial de produção de massas para revestimento cerâmico utilizando resíduos do processo de fabricação de louças sanitárias. Anais do 48º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2004, Curitiba - PR. (Aceito).

YADAVA, Y. P.; LAPA, C. M.; CANGUSSÚ, C. A. de O.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; SANTOS, E. J. P. Desenvolvimento e Caracterização de Componentes Cerâmicos do Tipo Ba₂HoWO_{5,5} para Sensores de Temperatura em Poços de Petróleo. Anais do III CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2004, Belém - PA. (Aceito).

YADAVA, Y. P.; LAPA, C. M.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F.; SANTOS, E. J. P. Produção e desenvolvimento de oxido cerâmico a base tungstênio como componente de sensores de temperatura para poços de petróleo. Anais do 48º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2004, Curitiba - PR. (Aceito).

LAPA, C. M.; VASCONCELOS, I. B.; SANTOS, E. J. P.; YADAVA, Y. P. Production, Sintering and Characterization of Ba₂MgWO₆ Ceramics for Ceramic Components for Planar RTD Applications. Proceedings of SBMICRO 2004 - 19TH SYMPOSIUM ON MICROELECTRONICS TECHNOLOGY AND DEVICES, 2004, Ipojuca - PE. (Aceito).

YADAVA, Y. P.; LAPA, C. M.; Aguiar, L. A. R.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F.; SANTOS, E. J. P. Production and development of Tungsten based complex perovskite oxide ceramic components for temperature sensors for petroleum wells. IX ELECTROCERAMICS, 31 de maio a 03 de junho, 2004, Cherbourg.

LAPA, C. M.; AGUIAR, L. A. R.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; YADAVA, Y. P. Produção e Caracterização Estrutural de Uma Nova Cerâmica Tungstato, Ba₂HoWO_{5,5}. Anais do 47º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 15 a 18 de junho de 2003, João Pessoa.

AGUIAR, L. A. R.; LAPA, C. M.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; YADAVA, Y. P. Sinterização e Microestrutura de Cerâmica Ba₂MgWO₆. Anais do 47º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 15 a 18 de junho de 2003, João Pessoa.

LAPA, C. M.; AGUIAR, L. A. R.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F.; YADAVA, Y. P. Production, Sintering and Microstructural characteristics of Ba₂MgWO₆ Ceramics. Proceedings of FOURTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 19 a 21 de novembro de 2003, Guarujá - SP.

LAPA, C. M.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F.; YADAVA, Y. P. Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Ba₂HoWO_{5.5} Ceramics. Proceedings of FOURTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 19 a 21 de novembro de 2003, Guarujá - SP.

Resumos expandidos em anais de eventos

YADAVA, Y. P.; AGUIAR, L. A. R.; LAPA, C. M.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F. MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MICROANALYSIS OF Ba₂DySnO_{5.5} CERAMICS USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND EDX ANALYSIS. Anais do XIX CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE, 21 a 23 de setembro de 2003, Caxambu - MG.

LAPA, C. M.; YADAVA, Y. P.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F. PRODUCTION, SINTERING AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF Ba₂NiWO₆ COMPLEX PEROVSKITE OXIDE CERAMICS. Anais do XIX CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE, 21 a 23 de setembro de 2003, Caxambu - MG.

Artigos completos publicados em periódicos

LAPA, C. M.; AGUIAR, L. A. R.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F.; YADAVA, Y. P. Production, Sintering and Microstructural characteristics of Ba₂MgWO₆. Ceramics. Materials Science Forum, 2003. (Aceito).

LAPA, C. M.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F.; YADAVA, Y. P. Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Ba₂HoWO_{5.5} Ceramics. Ceramics. Materials Science Forum, 2003. (Aceito).

Artigos resumidos publicados em periódicos

YADAVA, Y. P.; AGUIAR, L. A. R.; LAPA, C. M.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F. MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MICROANALYSIS OF Ba₂DySnO_{5.5} CERAMICS USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND EDX ANALYSIS. Acta Microscópica, 2003. (Aceito).

LAPA, C. M.; YADAVA, Y. P.; FERREIRA, R. A. S.; AGUIAR, J. A.; da SILVA, C. L.; de SOUZA, D. P. F. PRODUCTION, SINTERING AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF Ba₂NiWO₆ COMPLEX PEROVSKITE OXIDE CERAMICS. Acta Microscópica, 2003. (Aceito).