**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

***"SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL DE COMPOSTOS
EUTÉTICOS DE ÓXIDOS REFRAATÓRIOS
USANDO O MÉTODO DE FUSÃO A LASER."***

ERIKA REGINA MANOEL ANDREETA

Tese apresentada à área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

São Carlos

2002

USP/IFSC/SBI

Andreeta, Érika Regina Manoel

**Solidificação direcional de compostos eutéticos de
óxidos refratários usando o método de fusão a laser / Erika
Regina Manoel Andreeta. – São Carlos, 2002.**

**Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de
São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto
de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo,
2002 - páginas: 88**

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez.

**1. Eutético. 2. Fusão a laser. 3. Fibras.
4. Óxidos. 5. Compositos. I. Título.**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 – São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ERIKA REGINA MANOEL ANDREETA APRESENTADA À ÁREA
INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16-10-2002.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez (Orientador e Presidente) – IFSC-USP

Prof. Dra. Sônia Licia Baldochi – IPEN

Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues – UFSCar

Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho – UFG

Prof. Dr. Máximo Siu Li – IFSC-USP

À minha irmã Claudia, minha primeira professora.

E também ao meu marido Marcello e meus pais
Carlos e Vera, pelo amor.

Agradeço:

- Ao **Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez**, pela orientação no decorrer do trabalho.
- Ao **Prof. Dr. José Pedro Andreeta**, pela implantação desta técnica no Brasil.
- Ao **Marcello Rubens Barsi Andreeta**, pelo apoio nas horas difíceis, e pela fundamental ajuda nesse trabalho.
- À toda minha família, especialmente **Carlos, Vera, Claudia e Ivan**, por tudo.
- À **M. Claudia C. C. Kajiyama**, pela amizade, apoio e importantes discussões sobre o trabalho.
- À **Katia Regina Duarte Rodrigues** pela amizade e apoio nas horas difíceis.
- A todos os colegas do *Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos*.
- Ao **Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues** pela realização dos ensaios de fratura e valiosas discussões.
- Ao **Dr. Nelson José Heraldo Gallo** pelas medidas de microscopia eletrônica.
- Ao **Prof. Robert S. Feigelson** da Stanford University - EUA, pelos conselhos e valiosas discussões.
- Ao **Prof. Dr. Fernando Agulló-Rueda** e sua aluna **Sonsoles Manotas**, do CSIC – Espanha, pelas discussões de medidas de microRaman nas fibras.
- A todos os meus amigos.
- A *Fapesp, Finep* e ao *CNPq* pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Introdução	1
1.2 Referências bibliográficas	3
Capítulo 2 - Breve histórico: fibras eutéticas de óxidos	4
2.1 Produção de fibras óxidas eutéticas	4
2.2 Relação entre a microestrutura eutética e a velocidade de puxamento	10
2.3 Conclusões parciais	16
2.4 Referências bibliográficas	16
Capítulo 3 - A técnica LHPG e a preparação dos pedestais	19
3.1 A técnica LHPG	19
3.2 A preparação dos pedestais	28
3.3 Conclusões parciais	30
3.4 Referências	30
Capítulo 4 - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$	31
4.1 Introdução	31
4.2 Preparação dos pedestais de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$	32
4.3 Características do puxamento de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$	34
4.4 Gradiente de temperatura axial	35

4.5	Análise da microestrutura	39
4.6	Fases e cristalinidade das fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$	46
4.7	Caracterização estrutural por espectroscopia microRaman	48
4.8	Caracterização mecânica por ensaio de flexão a três pontos	53
4.9	Conclusões parciais	60
4.10	Referências bibliográficas	61
Capítulo 5 - Eutéticos de ZrO_2/MgO , $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ e $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$		62
5.1	Introdução	62
5.2	Preparação dos pedestais	63
5.3	Puxamento e microestrutura de fibras de ZrO_2/MgO	63
5.4	Espectroscopia microRaman fibras de ZrO_2/MgO	73
5.5	Estudo das marcas da interface sólido-líquido nas fibras de ZrO_2/MgO	75
5.6	Solidificação direcional de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$	78
5.7	Solidificação direcional do $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$	80
5.8	Conclusões parciais	81
5.9	Referências bibliográficas	82
Capítulo 6 - Final		84
6.1	Conclusões gerais	84
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	85
6.3	Produção científica	86
6.4	Estágios no exterior	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de fases binário de temperatura por concentração de compostos A e B. O ponto eutético das fases α e β está indicado pela seta. T_e é a temperatura de fusão do material na composição eutética, C_e é a composição do ponto eutético.	04
Figura 2.2 – Microestrutura fibrosa da fibra de ZrO_2/MgO , crescida na Universidade de Zaragoza.	08
Figura 2.3 – Microestrutura do composto $Al_2O_3/GdAlO_3$, crescido por Yoshiharu Waku.	09
Figura 2.4 - Difusão durante o puxamento eutético. a- Esquema da difusão em relação às fases do eutético. b- Variação da concentração do composto B. c- Sub-resfriamento na interface sólido-líquido, causado pela variação de concentração.	12
Figura 2.5 - Esquema do diagrama de fases de equilíbrio, evidenciando as diferenças de composições e temperaturas envolvidas no processo.	14
Figura 2.6 - Curvatura da interface sólido-líquido entre as fases do eutético durante o puxamento.	15
Figura 3.1 - Representação esquemática de nosso sistema de preparação de fibras através da técnica LHPG.	20
Figura 3.2 - Representação esquemática do sistema de focalização usado para crescimento de fibras monocristalinas pelo método LHPG.	21
Figura 3.3 - Sistema de focalização ; a - Reflexicon, b- espelho com furo elíptico, c- espelho esférico, d- fototransistor.	22
Figura 3.4 - Representação esquemática dos principais componentes da técnica denominada LHPG a - Laser de CO_2 , b - Laser de He-Ne, c - Divisor de feixe de ZnSe, d - Janela de ZnSe, e - Câmara de puxamento, f- Sistema de focalização, g e h - respectivamente sistema de puxamento da fibra e elevação do pedestal, i - fototransistor, j - sistema de controle e estabilização da potência do laser, k - esquema da zona fundida, l - sistema de refrigeração do laser de CO_2 , m e n - fontes de RF e alimentação respectivamente.	23

- Figura 3.5 - Etapas do processo de puxamento; A) Alinhamento mecânico entre semente e pedestal, B) Fusão do pedestal seguida do molhamento da semente no material fundido, C) Estabilização da temperatura e D) Início do processo de puxamento. 24
- Figura 3.6 - Laboratório de fibras; a - laser de CO₂, b- laser de He-Ne, c-Beam splitter de ZnSe, d- microscópio, e- câmera CCD, f- câmara de puxamento. 25
- Figura 3.7 - Foto da interface gráfica do sistema de controle do sistema LHPG, para a obtenção de fibras com diâmetros constantes. 27
- Figura 3.8 - Desenho esquemático do extrusor utilizado para a produção de pedestais. 29
- Figura 4.1 – Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Al₂O₃ e Gd₂O₃. O ponto eutético cuja composição foi utilizada na produção das fibras está marcado com uma seta. 32
- Figura 4.2 - Variação do diâmetro de um pedestal de Al₂O₃:Gd₂O₃ obtido por extrusão em função da distância da zona líquida, mostrando que ocorre sinterização do pedestal durante o processo de puxamento. A razão de redução (taxa de elevação do nutriente/taxa de puxamento da fibra) foi de 1,2. 33
- Figura 4.3 – Fibra de Al₂O₃/GdAlO₃ com diâmetro da ordem de 1mm e 60mm de comprimento. 34
- Figura 4.4 – Perfil da temperatura ao longo do comprimento de fibras de Al₂O₃/GdAlO₃ durante puxamento. A linha vertical marca a interface sólido-líquido. Os ajustes das curvas, linhas tracejadas, evidenciam o comportamento do tipo exponencial. A foto da zona líquida está colocada para referência. 39
- Figura 4.5 – Microestrutura das fibras de Al₂O₃/GdAlO₃ para três velocidades de puxamento: *a* – 4,2mm/h, *b* – 9,0mm/h e *c* – 18,0mm/h. A fase escura é Al₂O₃ e a clara é o GdAlO₃. 40
- Figura 4.6 – Microestrutura com arranjo complexo-regular (“escrita-chinesa” mais padrão fibroso) de fibras de Al₂O₃/GdAlO₃. *a* – seção transversal de fibra puxada a 24mm/h. *b* – ampliação do padrão complexo-regular da imagem *a*. *c* – seção longitudinal de fibra puxada a 42mm/h, em que a continuidade da fibra é mais nítida. *d* – ampliação do padrão fibroso da imagem *c*. 41

- Figura 4.7 – Padrão gerado pelo software Densitometria da imagem de uma microestrutura de uma das fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, com velocidade de puxamento igual a 18mm/h. 42
- Figura 4.8 - Espaçamento médio das fases de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ e o inverso da raiz da velocidade de puxamento, obedecendo à relação de Jackson e Hunt: $\lambda^2 v = C = (40 \pm 1) \mu\text{m}^3/\text{s}$. O gráfico inserido ilustra a relação entre o espaçamento e a velocidade de puxamento. A reta foi obtida através de ajuste utilizando-se o software Origin 4.5. 43
- Figura 4.9 - Relação entre o espaçamento médio das fases de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e a velocidade de puxamento, em fibras puxadas pela técnica de micro-pulling down no trabalho de Yoshikawa et al. A relação $\lambda^2 v = C$ não se aplica bem ao $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. 44
- Figura 4.10 - Espaçamento médio das fases de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ e o inverso da raiz da velocidade de puxamento, para fibras mais grossas ($\approx 1\text{mm}$ em diâmetro) juntamente com as fibras com diâmetro da ordem de $550\mu\text{m}$, mostrando que as fibras mais grossas também obedecem à relação de Jackson e Hunt: $\lambda^2 v = C = (40 \pm 1) \mu\text{m}^3/\text{s}$. 46
- Figura 4.11 – Difratoograma de pó obtido para fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Cartões 09-0085 para o GdAlO_3 e 83-2081 para o Al_2O_3 (JPCPDF - ICDD). 47
- Figura 4.12 – Equipamento Raman Renishaw Ramascope 2000, presente no laboratório do Dr. Fernando Agullo-Rueda, CSIC, Madrid, usado para a análise das fibras eutéticas preparadas no IFSC/USP. 50
- Figura 4.13 – Espectros microRaman típicos obtidos para as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Comprimento de onda incidente igual a 633nm, luz não polarizada. 50
- Figura 4.14 – Espectro microRaman de fibra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Laser de 633nm usado na análise. A – Região com microestrutura “escrita chinesa”. B – Região com padrão fibroso. O gráfico inserido é o detalhe do espectro da região A. 52
- Figura 4.15 – Representação esquemática do ensaio mecânico de resistência a flexão a três pontas. L é a distância entre os apoios e r é o raio do corpo cilíndrico. 54
- Figura 4.16 – Força versus deslocamento para fibra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Ensaio de flexão a três pontos. 55

- Figura 4.17 - Relação entre o espaçamento médio entre as fases na região de ruptura e o MOR, para fibras com dois tipos diferentes de microestrutura. As linhas em vermelho indicam a média dos espaçamentos para as duas microestruturas diferentes: $2,75\mu\text{m}$ para "escrita chinesa" e $1,70\mu\text{m}$ para o padrão complexo-regular. 57
- Figura 4.18 - Relação entre o espaçamento médio entre as fases na região de ruptura e o MOR, para todas as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ que sofreram ensaio de fratura. 59
- Figura 4.19 – Superfície fraturada de fibra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. A – vista geral, o início da fratura é indicado. B – microestrutura da superfície fraturada; as setas estão indicando alguns destacamentos entre as fases e uma trinca. 59
- Figura 5.1 - Fibra eutética de ZrO_2/MgO , crescida por LHPG. Taxa de puxamento = 9mm/h . 64
- Figura 5.2 – Difratoograma de pó obtido para fibras de ZrO_2/MgO . Cartões 78-0430 para o MgO , 83-0944 para o ZrO_2 monoclinico e 81-1546 para o ZrO_2 tetragonal. 65
- Figura 5.3 - Detalhe do diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, evidenciando as fases do $\text{ZrO}_2[5]$. O ponto eutético encontra-se em 50 mol%. 66
- Figura 5.4 – Padrão eutético da fibra de ZrO_2/MgO puxada a 18mm/h . a - Padrão fibroso. b - Padrão lamelar, próximo da região de transição. 67
- Figura 5.5 – Regiões circulares observadas na fibra (a) de ZrO_2/MgO , puxada a 9mm/h . Nas regiões escuras foi observada a presença de um padrão eutético fibroso. Nas regiões claras não observamos padrão eutético. 67
- Figura 5.6 - a- Descontinuidade no padrão eutético em fibra de ZrO_2/MgO , puxada a 9mm/h . b- Detalhe das marcas da interface. A seta indica o sentido do puxamento. 68
- Figura 5.7 – Fibra de ZrO_2/MgO puxada a 9mm/h tendo como pedestal uma fibra do mesmo material, ainda apresentando descontinuidades no padrão eutético. A seta indica o sentido do puxamento. 69
- Figura 5.8 – Fibra de ZrO_2/MgO , puxada a 9mm/h , com composição inicial de 53% de MgO e 47% de ZrO_2 , mostrando menor descontinuidade que as fibras puxadas com composição de 1:1 em mol. A seta indica o sentido do puxamento. 71

- Figura 5.9 – Fibras de ZrO_2/MgO . a- seção longitudinal de fibra com taxa de puxamento igual a 9,0mm/h. b- seção longitudinal de fibra com taxa de puxamento igual a 42,0mm/h, com menos marcas de interface. c- detalhe da microestrutura eutética entre as marcas, da fibra ilustrada em a. d- detalhe da microestrutura eutética fibrosa, entre as marcas, da fibra ilustrada em b. As setas em a e b indicam o sentido do puxamento. 73
- Figura 5.10 - Espectro microRaman de fibra de ZrO_2/MgO . Laser de 514,5 nm usado na análise. Luz não polarizada. A seta indica o pico de luminescência obtido para o MgO. 74
- Figura 5.11 - Fibra de ZrO_2/MgO com velocidade de puxamento de 9mm/h. Na figura estão ilustrados os parâmetros z/R das marcas da interface sólido-líquido, que foram medidos a cada 1mm do comprimento da fibra. A seta indica o sentido do puxamento. 76
- Figura 5.12 - Parâmetro z/R máximo da interface sólido-líquido, obtido ao longo do comprimento para fibras de ZrO_2/MgO com taxas de puxamento iguais a 9mm/h e 42mm/h. As linhas presentes no gráfico são para facilitar a visualização. 77
- Figura 5.13 – Fibra de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$, puxada com taxa de 19mm/h. a – seção longitudinal, com as marcas da interface sólido-líquido. b – Detalhe da microestrutura eutética lamelar. c – Detalhe da fronteira entre a parte eutética e uma marca de interface. 78
- Figura 5.14 – Fibra de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$, puxada com taxa de 48mm/h. a – seção longitudinal, sem a presença das marcas da interface sólido-líquido. b – Detalhe da microestrutura eutética lamelar. 79
- Figura 5.15 - Microestrutura de fibra eutética de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ puxada a 24mm/h. a- seção longitudinal com regiões eutéticas separadas por marcas da interface. b- detalhe da microestrutura fibrosa e da marca com o formato da interface sólido-líquido. 80
- Figura 5.16 - Microestrutura de fibra eutética de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ puxada a 48mm/h. Seção longitudinal com marcas da interface. 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Posição dos picos microRaman das fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$.	51
Tabela 4.2 – Módulos de ruptura, MOR, para todas as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ ensaiadas.	56

RESUMO

Compósitos eutéticos de óxidos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ livres de poros foram produzidos na forma de fibras, empregando-se a técnica de fusão a laser denominada laser heated pedestal growth - LHPG. A microestrutura analisada ao microscópio eletrônico de varredura MEV foi denominada como do tipo irregular “escrita chinesa”, com a presença de padrões fibrosos em amostras com taxa de puxamento superior a 24mm/h. A despeito da sua complexidade, a microestrutura desse compósito foi controlada e a relação entre o espaçamento médio entre as fases e a taxa de puxamento $\lambda^2 v = \text{constante} = (40 \pm 1)\mu\text{m}^3/\text{s}$ foi mantida em todo o intervalo de taxas de puxamento utilizado. Resultados de espectroscopia microRaman possibilitaram indexar as fases presentes e revelaram uma maior continuidade da fase GdAlO_3 fibrosa, em comparação à “escrita chinesa”. Ensaio de flexão a três pontos resultaram em valores de módulo de ruptura no intervalo de 490MPa a 1320MPa, superiores aos da alumina policristalina. Também foram puxadas com sucesso através da técnica LHPG, fibras óxidas eutéticas de ZrO_2/MgO , $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ e $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$, utilizando-se diferentes velocidades de puxamento. Essas fibras apresentaram descontinuidades no padrão eutético, em marcas com o formato da interface sólido-líquido, que puderam ser diminuídas, à exceção do $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$, com o aumento da taxa de puxamento das amostras e no caso do ZrO_2/MgO , essas marcas foram diminuídas também com a mudança da composição.

ABSTRACT

Pore-free eutectic oxides fibers of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ were produced using the laser heated pedestal growth technique - LHPG. The microstructure analyzed in the scanning electronic microscope (SEM) was determined as the "Chinese script" irregular type, with the presence of fibrous pattern in samples with pulling rates above 24mm/h. In spite of its complexity, the microstructure of this eutectic was controlled and the relation between the phase spacing and the pulling rate $\lambda^2 v = \text{constant} = (40 \pm 1) \mu\text{m}^3/\text{s}$ was maintained over the entire used pulling rate range. MicroRaman spectroscopy results allowed the phase indexation and revealed a larger continuity of the GdAlO_3 fibrous phase, compared to the "Chinese script" type. Three point bending tests result in modulus of rupture (MOR) in the range of 490MPa to 1320MPa, superior to the polycrystalline alumina. The eutectic oxide fibers of ZrO_2/MgO , $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ and $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ were successful pulled using the LHPG technique, for different pulling rates and their microstructures were observed. These fibers presented discontinuities on the eutectic pattern which turned out to be marks with the solid-liquid interface shape. The frequency of these marks could be decreased with the increase of the pulling rate, except for the $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ fibers. In the case of the ZrO_2/MgO , the continuity of the eutectic pattern was also increased with a change in the pedestal composition.

Capítulo I - Introdução

1.1. Introdução

A demanda de materiais capazes de operar sob condições severas de temperatura, de esforço mecânico ou em ambientes corrosivos estimula a busca de novos materiais ou a otimização das propriedades dos já existentes. Materiais eutéticos obtidos a partir da fase líquida apresentam uma grande estabilidade microestrutural até próximo às suas temperaturas eutéticas, ausência de porosidade e ótima ligação entre fases comparados com as cerâmicas convencionais. Quando comparado com os monocristais, esses materiais mostram uma maior estabilidade térmica e resistência ao choque térmico. A microestrutura eutética impede a progressão de trincas, aumentando assim o trabalho de fratura.

Este trabalho, o primeiro em eutéticos realizado no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos - IFSC - USP, teve como objetivo realizar um estudo do processo de preparação de fibras eutéticas de óxidos refratários do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$; $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$; $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ e ZrO_2/MgO .

A técnica de crescimento pedestal com aquecimento a laser foi utilizada na preparação dos compostos eutéticos de óxidos refratários, uma vez que é uma ferramenta ideal para a solidificação direcional de compostos com altos pontos de fusão. Além disso, o custo do processo de preparação usando essa técnica é aproximadamente duas ordens de grandeza menor do que os processos convencionais.

A solidificação direcional é uma das técnicas que foi mais utilizada, e ainda o é, para a produção de compósitos eutéticos, que dessa maneira são obtidos *in situ*, diretamente da zona fundida. Compósitos eutéticos são de grande interesse na área de metalurgia, pois apresentam alta resistência mecânica e boa estabilidade térmica. Estudos iniciais de solidificação direcional foram realizados na grande maioria em metais e semicondutores, visando o melhoramento de suas propriedades mecânicas e a busca em relacionar a microestrutura e os parâmetros de solidificação[1,2,3,4,5].

A importância do estudo de compósitos eutéticos de óxidos deve-se ao fato de que os mesmos começaram a ser produzidos mais efetivamente somente no final da década de 60. Materiais como $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{CaO}$ e $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, são direcionalmente solidificados até os presentes dias. Estes compostos possuem boas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas[6], e na forma de fibras podem ser utilizados como reforços em matrizes metálicas, vítreas ou cerâmicas estruturais[7].

No capítulo 2, apresenta-se um breve histórico sobre a preparação de compósitos eutéticos de óxidos e também algumas considerações sobre a microestrutura eutética e seus parâmetros de solidificação. No capítulo 3 é descrito detalhadamente o sistema LHPG implantado no Grupo de Crescimento de Cristais e

Materiais Cerâmicos - IFSC- USP, bem como os detalhes da preparação dos pedestais e sementes. No quarto capítulo estão os resultados do puxamento de fibras eutéticas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, onde mostra-se que foi obtido o controle da sua microestrutura e relata-se as condições experimentais para obter-se a escrita chinesa pura no eutético $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ em formato de fibra.

A caracterização estrutural e mecânica também é mostrada. Outros compósitos eutéticos, como o ZrO_2/MgO , $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ e $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ foram produzidos por meio da técnica de LHPG e os resultados desses experimentos bem como a maior continuidade do padrão eutético, obtido com o aumento das velocidades de puxamento, estão descritos no quinto capítulo. No último capítulo, apresenta-se as conclusões gerais, bem como sugestão para novos trabalhos e os artigos produzidos.

1.2 – Referências bibliográficas

- 1 - Chadwick, G.A. – Progress in Materials Science – vol. 12, 2, pg. 99 (1963).
- 2 - Kraft, R.W. – Journal of Metals – pg. 192 (1966).
- 3 - May, J. – Metals and Materials- pg. 44 (1975).
- 4 - Aguiar, M.R.; Caram, R. – Journal of Crystal Growth – vol. 166, pg. 398 (1996).
- 5 - Sridhar, N.; Rickman, J.M.; Srolovitz, D.J. – Acta Materials – vol. 45, 7, pg. 2715 (1997).
- 6 - Kennard, F.L.; Bradt, R.C.; Stubican, V.S. – Journal of the American Ceramic Society – vol. 56, 11, pg. 566 (1973).
- 7 - Sung, Y.; Sung, I. – Journal of Materials Science – vol.31, pg. 4775 (1996).

Capítulo 2 - Breve histórico: fibras eutéticas de óxidos

2.1 – Produção de fibras óxidas eutéticas

Pontos eutéticos em diagramas de fase de equilíbrio, *figura 2.1*, começaram a ser estudados na primeira década do século XX. Apesar disso, estudos fundamentais sobre o mecanismo de solidificação de ligas eutéticas metálicas e suas classes microestruturais características só foram iniciados por volta de década de 1950[1]. A

Figura 2.1 - Diagrama de fases binário de temperatura por concentração de compostos A e B. O ponto eutético das fases α e β está indicado pela seta. T_e é a temperatura de fusão do material na composição eutética, C_e é a composição do ponto eutético.

figura 2.1 ilustra um diagrama de fases de equilíbrio com um único ponto eutético. Em equilíbrio, na temperatura T_e , o sólido formado a partir da diminuição da temperatura do líquido terá as fases α e β . A microestrutura formada então dependerá da cinética do processo de solidificação.

Na década de 1960, Hunt e Jackson[2], dos laboratórios Bell Telephone da Inglaterra, realizaram vários estudos em materiais eutéticos metálicos e não metálicos (orgânicos). Eles classificaram os eutéticos de acordo com sua microestrutura em três grupos principais: *eutéticos com estrutura regular (lamelar ou fibrosa)*, que seriam formados quando as duas fases possuem baixa entropia de fusão ($\alpha < 2$); *eutéticos com estrutura irregular*, formados quando uma fase tem alta ($\alpha > 2$) e a outra fase tem baixa entropia de fusão e, por último, eutéticos em que ambas as fases possuem alta entropia de fusão e cada fase cresce facetada.

Jackson e Hunt também foram os autores de uma teoria geral que relaciona a microestrutura de eutéticos lamelares e fibrosos[3], com um parâmetro cinético, a velocidade de solidificação. Seu resultado mais conhecido é a relação $\lambda^2 v = \text{constante}$, ou seja, o produto do quadrado do espaçamento médio entre as fases (λ) pela velocidade de solidificação do eutético é constante. Essa relação já havia sido predita por Zener, em 1946, e também por Tiller, em 1958, e confirmada experimentalmente em 1963[1]. O método de Jackson e Hunt possibilitou obter-se uma solução simples, justificando as aproximações das teorias anteriores.

Em 1967, Galasso[4] reportou a solidificação de sistemas de halogenetos alcalinos eutéticos, chamando atenção à sua potencialidade em aplicações ópticas. Porém, como o próprio autor relatou, naquela época poucos esforços estavam sendo realizados na produção desses materiais.

Óxidos começaram a ser pesquisados mais efetivamente para a produção de microestruturas eutéticas no final da década de 1960 e começo da de 1970. Neste período, estudos de solidificação direcional de eutéticos de óxidos como por exemplo, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{CaO}$ e $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, foram realizados. Sua principal propriedade é a resistência mecânica a temperaturas elevadas[5], e sua principal aplicação é na forma de fibras, onde podem ser utilizados como reforços em matrizes metálicas, vítreas ou cerâmicas estruturais[6]. Essas fibras, mais comumente a base de óxido de alumínio[7], foram obtidas pela técnica Inviscid Melt Spinning (IMS) e esses estudos ainda são realizados hoje em dia. Em 1974, Kennard et al, da State University of Pennsylvania, realizaram solidificação direcional de ZrO_2/MgO , obtendo uma microestrutura fibrosa, consistindo de fibras de MgO em uma matriz de ZrO_2 . Os autores realizaram somente ensaios mecânicos nesse material e não houve referência sobre uma possível aplicação óptica desse composto[8].

Em 1977, Ashbrook[9] do Lewis Research Center, da NASA, publicou uma revisão sobre os princípios e os parâmetros de controle em solidificação direcional de cerâmicas eutéticas. Ele sugeriu que o processo de solidificação poderia ser realizado a partir das técnicas convencionais de crescimento de monocristais cerâmicos, como por exemplo, fusão zonal e Bridgman. Ashbrook também chamou atenção ao fato de que compostos eutéticos de óxidos podem ser utilizados em dispositivos ópticos, podendo ser usados em transmissão de luz e geração de imagens.

Minford et al[10], da University State of Pennsylvania, em 1979, produziram $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, ZrO_2/MgO , MgO/CaO , $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{SrZrO}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{MgTi}_2\text{O}_5$ por solidificação direcional e mostraram que esses materiais tem

microestrutura fibrosa ou lamelar. O espaçamento entre as fases (λ) foi proporcional ao inverso da raiz quadrada da velocidade de solidificação (v) para a maioria desses óxidos eutéticos, confirmando, então, as predições de Jackson e Hunt para o caso de compósitos óxidos.

Em 1995, Kawakami et al[11], mostraram que a solidificação direcional de eutéticos com microestrutura fibrosa era uma maneira de obter-se fibras monocristalinas, desde que fosse possível remover a matriz sem causar danos na fase fibrosa. Os autores obtiveram fibras de MgAl_2O_4 com diâmetros menores que $2\mu\text{m}$ e comprimentos da ordem de 1mm, através da solidificação de $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Mg}_2\text{SiO}_4$.

A técnica LHPG foi utilizada pela primeira vez na preparação de compostos eutéticos em 1996, por Peña et al [12], da Universidade de Zaragoza, Espanha. Nesse trabalho foram crescidas fibras de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$, que apresentaram estrutura lamelar. Medidas de absorção óptica foram realizadas e revelaram que o material possuía boa transmissão no intervalo de 350nm-2600nm, o que levou os autores a sugerirem a possibilidade da utilização desse material em guias de onda, já que as duas fases possuem diferentes índices de refração.

Em 1997, os pesquisadores da Universidade de Zaragoza utilizaram a técnica LHPG para o crescimento dos eutéticos $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$, MgO/ZrO_2 [13], ZrO_2/CaO e ZrO_2/MgO [14]. Medidas de condutividade elétrica mostraram que o eutético $\text{CaZrO}_3/\text{ZrO}_2$ foi duas ordens de grandeza menos condutor que a zircônia cerâmica estabilizada com ítrio, no intervalo de temperatura de 280 - 980°C. As dimensões das fibras de ZrO_2/CaO e ZrO_2/MgO foram de aproximadamente 2mm de diâmetro e 4cm de comprimento. Resultados de ensaios mecânicos mostraram que o ZrO_2/CaO possui uma excelente resistência ao choque térmico. Novamente, a diferença de

índices de refração entre as fases e a microestrutura ordenada com padrão fibroso desses materiais, *figura 2.2*, levaram os autores a sugerirem possíveis aplicações em óptica, como guias de luz.

Figura 2.2 – Microestrutura fibrosa da fibra de ZrO_2/MgO , crescida na Universidade de Zaragoza [14].

Ainda em 1997, pesquisadores da Universidade McGill do Canadá realizaram o puxamento de fibras óxidas eutéticas de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por LHPG[15]. Pesquisadores da Universidade Birmingham da Inglaterra puxaram fibras eutéticas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ também por LHPG[16].

Até 1997, o mais promissor dos compósitos eutéticos na área de engenharia mecânica era o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ devido a sua estabilidade química, estrutural e mecânica[17]. Em setembro de 1997 surgiu na revista Nature o relato de um novo compósito, o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, produzido por Waku et al[18]. O estudo dos eutéticos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ tornou-se interessante por possuir alta resistência mecânica até 1600°C , temperatura inferior a do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (1800°C), porém sua tensão de

ruptura era doze vezes maior, o que o torna superior no que diz respeito às potencialidades para a engenharia mecânica. A microestrutura observada foi de padrão irregular, denominada "escrita chinesa", *figura 2.3*.

Figura 2.3 – Microestrutura do composto $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, crescido por Yoshiharu Waku[18].

Em 1999, Yoshikawa et al[19] reportaram o puxamento de fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ através da técnica de micro-pulling down, onde o material a ser puxado é completamente fundido em um cadinho de irídio. O puxamento foi feito utilizando-se sementes de safira e o intervalo de velocidades utilizado foi de 0.05 - 10 mm/min. A relação de Jackson e Hunt $\lambda^2 v = \text{constante}$ não se aplicou nas fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ crescidas nesse trabalho. Todas as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ puxadas por Yoshikawa et al. apresentaram uma microestrutura não homogênea com o padrão complexo-regular, ou seja, regiões com padrão eutético fibroso e regiões com “escrita chinesa”.

Ainda sobre a produção de óxidos eutéticos por fusão a laser, fibras eutéticas de $\text{MgTiO}_3/\text{CaTiO}_3$, que é um material utilizado em sistemas de comunicação por microondas, foram crescidas por LHPG por Jiang et al[20], da Universidade da Pennsylvania, Estados Unidos, em 1998.

A produção de compósitos eutéticos por meio de fusão a laser é ainda um aspecto bem recente e pouco estudado na área de ciência e engenharia dos materiais. Além desse presente trabalho, apenas na Universidade de Zaragoza[13,14] registrou-se um estudo de mais de um compósito eutético de óxidos utilizando-se da técnica de *Laser Heated Pedestal Growth*. O controle da microestrutura do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, importante na área de engenharia mecânica, só foi alcançado no estudo aqui descrito, iniciado em 1998.

2.2 – Relação entre a microestrutura eutética e a velocidade de puxamento

A teoria geral de Jackson e Hunt[3] para os compósitos eutéticos relaciona o espaçamento médio entre as fases e a velocidade de solidificação, tendo como resultado a expressão $\lambda^2 v = \text{constante}$. Para a demonstração dessa expressão, os cálculos a seguir, descritos por Kurz e Fisher[21], seguiram o tratamento dado por Jackson e Hunt, mas em uma versão mais simplificada. Ainda que os valores previstos da constante sejam não acurados, eles são adequados e essa expressão mais simplificada pode ser usada com confiança para estudar-se o comportamento qualitativo da solidificação eutética e ajudar no entendimento físico do processo.

Para determinar o comportamento da solidificação de duas fases de um eutético, assumiu-se a morfologia mais simples, isto é, a solidificação de um eutético

com padrão de microestrutura lamelar regular, com as fases α e β , correspondentes aos componentes A e B, respectivamente.

Como a composição média do sólido é igual à composição do líquido, a solidificação eutética é uma questão de transporte de massa difusivo. Primeiramente, imagina-se que as duas fases do eutético estão solidificando separadamente a partir do líquido de composição eutética com uma interface sólido-líquido plana. Durante a solidificação, as fases sólidas rejeitam soluto para o líquido. A fase α rejeitará átomos de B e a fase β vai rejeitar átomos de A para o líquido. Porém um soluto rejeitado por uma fase será necessário para o crescimento da outra e, desse modo, a concentração do líquido próximo à interface vai variar como na *figura 2.4*, sendo expressa como:

$$C_B = (1 - C_A) \quad (2.1)$$

Essa variação de concentração na interface sólido-líquido vai causar uma mudança na temperatura do líquido próximo às fases, de acordo com o diagrama de fases de equilíbrio. Os pontos no líquido onde a composição C_B é igual à composição eutética estão na temperatura eutética. Considerando-se que a temperatura de fusão da fase α é maior que a da fase β , temos que perto da interface α/β , a região do líquido nas vizinhanças da fase α estará a uma temperatura mais alta que a temperatura eutética. Na região na vizinhança da fase β , o líquido estará com uma temperatura menor que a temperatura eutética. Isso porque no primeiro caso o líquido terá uma menor quantidade do componente B e no segundo caso, uma menor quantidade do componente A.

Para calcular a distribuição do soluto, a interface é considerada plana e a variação da concentração na interface pode ser aproximada por uma onda com

gradiente de concentração constante e amplitude $\Delta C = C^\alpha - C^\beta$ (concentrações das fases no líquido), e uma distância de difusão de $\lambda/2$, onde λ é o espaçamento entre as

Figura 2.4 - Difusão durante o puxamento eutético. a- Esquema da difusão em relação às fases do eutético. b- Variação da concentração do composto B. c- Sub-resfriamento na interface sólido-líquido, causado pela variação de concentração[21].

fases do eutético. A equação diferencial que descreve a distribuição do soluto (componente B) no líquido na interface de solidificação é:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (2.2)$$

onde C é a concentração do soluto, V a velocidade de solidificação e D o coeficiente de difusão. A direção longitudinal, paralela ao puxamento é a z . A direção y é

perpendicular à direção de puxamento. A solução da equação (2.2), considerando-se que $\partial C/\partial y=0$ quando $y=\lambda/2$ e também que a taxa de puxamento é desprezível comparada ao número de onda do eutético ($2\pi/\lambda$), o que implica em um baixo valor do número de Peclet, é dada por:

$$C = C_E + A \exp\left(-\frac{Vz}{D}\right) + B \exp\left(-\frac{2\pi z}{\lambda}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \quad (2.3)$$

C_E é a composição do ponto eutético. As constantes A e B são dadas por:

$$A = fC' - C^\beta \quad (2.4)$$

$$B = \frac{f(1-F)V\lambda C'}{2D \sin(\pi f)} \quad (2.5)$$

onde f é a fração volumétrica da fase α , C' é a diferença de composição entre os finais da solubilidade máximas de cada fase e C^β é a diferença de composição entre o eutético e a solubilidade máxima da fase β , como ilustrado na *figura 2.5*. A constante A tem um valor muito pequeno em geral.

As diferenças médias de concentração do líquido na interface ($z=0$), relativa à composição eutética são expressas por:

$$\overline{\Delta C}_\alpha = A + B \frac{\sin(\pi f)}{\pi f} \quad (2.6)$$

$$\overline{\Delta C}_\beta = A - B \frac{\sin(\pi f)}{\pi(1-f)} \quad (2.7)$$

Figura 2.5 - Esquema do diagrama de fases de equilíbrio, evidenciando as diferenças de composições e temperaturas envolvidas no processo[21].

Uma vez que a constante A é muito pequena e B é positiva, pode-se notar que diferença de concentração média do componente B é positiva na interface na frente da fase α , enquanto que na frente da fase β é negativa, como já esperava-se.

O sub-resfriamento médio do soluto, com respeito à temperatura eutética é então encontrado multiplicando-se as diferenças de concentração citadas pelos coeficientes angulares absolutos do líquido no diagrama de fases $|m_\alpha|$ e $|m_\beta|$, e também levando-se em consideração a curvatura da interface entre as fases, como ilustrado na *figura 2.6*. O resultado é então[21]:

$$\Delta T_\alpha = |m_\alpha| \left[A + B \frac{\sin(\pi f)}{\pi f} \right] + \frac{2\Gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha)}{f\lambda} \quad (2.8)$$

$$\Delta T_\beta = -|m_\beta| \left[A - B \frac{\sin(\pi f)}{\pi(1-f)} \right] + \frac{2\Gamma_\beta \sin(\theta_\beta)}{(1-f)\lambda} \quad (2.9)$$

onde Γ_α é o coeficiente de Gibbs-Thomson.

Figura 2.6 - Curvatura da interface sólido-líquido entre as fases do eutético durante o puxamento[21].

Devido à distância entre as fases ser muito pequena, da ordem de microns, e considerando uma condutividade térmica alta no líquido, não deve haver uma diferença de temperatura substancial entre as fases α e β . Igualando-se as expressões anteriores das diferenças de temperatura, equações (2.8) e (2.9), temos então que:

$$\Delta T = K_C V \lambda + \frac{K_R}{\lambda} \quad (2.10)$$

onde K_C e K_R são constantes e valem:

$$K_C = \frac{|m_\alpha| |m_\beta|}{|m_\alpha| + |m_\beta|} \cdot \frac{C'}{2\pi D} \quad (2.11)$$

$$K_R = \frac{2(1-f)|m_\beta|\Gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha) + 2f|m_\alpha|\Gamma_\beta \sin(\theta_\beta)}{f(1-f)(|m_\alpha| |m_\beta| C')} \quad (2.12)$$

Assumindo que o valor de λ para o eutético será aquele que faz o ΔT ser mínimo, temos que:

$$\lambda^2 V = \frac{K_R}{K_C} = cte \quad (2.13)$$

A análise desse mesmo caso para sistemas com alto número de Peclet P leva a uma dependência onde $\lambda^2 V$ não mais seria constante. Uma expressão similar pode ser obtida para eutéticos com padrão fibroso[21].

2.3 – Conclusões Parciais

Nesse levantamento bibliográfico, ficou clara a relevância do estudo de solidificação de eutéticos de óxidos, principalmente usando a técnica LHPG. Também da originalidade desse trabalho, iniciado em 1998, como sendo o primeiro a relatar as condições experimentais para obter-se a escrita chinesa pura no eutético $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ em formato de fibra.

2.4 – Referências bibliográficas

- 1 - Chadwick, G.A. – Progress in Materials Science – vol. 12, 2, pg. 99 (1963).
- 2 - Hunt, J.D.; Jackson K.A. – Transactions of the Metallurgical Society of AIME – vol. 236, pg. 843 (1966).
- 3 - Jackson, K.A.; Hunt, J.D. - Transactions of the Metallurgical Society of AIME – vol. 236, pg. 1129 (1966).
- 4 - Galasso, F.S. – Journal of Metals – pg. 17 (1967).
- 5 - Kennard, F.L.; Bradt, R.C.; Stubican, V.S. – Journal of the American Ceramic Society – vol. 56, 11, pg. 566 (1973).

- 6 - Sung, Y.; Sung, I. – Journal of Materials Science – vol.31, pg. 4775 (1996).
- 7 - Lebeau, T.; Strom-Olsen, J.O.; Gruzleski, J.E.; Drew, R.A. – Materials Characterization – vol. 35, pg. 11 (1995).
- 8 - Kennard, F.L.; Bradt, R.C.; Stubican, V.S. - Journal of the American Ceramic Society – vol. 57, 10, pg. 428 (1974).
- 9 - Ashbrook, R.L. - Journal of the American Ceramic Society – vol. 60, 9-10, pg. 428 (1977).
- 10 - Minford, W.J.; Bradt, R.C.; Stubican, V.S. - Journal of the American Ceramic Society – vol. 62, 3-4, pg. 154 (1979).
- 11 - Kawakami, S.; Yamada, T.; Sakakibara, S.; Tabata, H. – Journal of Crystal Growth – vol. 154, pg. 193 (1995).
- 12 - Peña, J.; Merino, R.I.; Fuente, G.F.; Orera, V.M. – Advanced Materials – vol. 8, 11, pg. 909 (1996).
- 13 - Merino, R.I.; Peña, J.I.; Orera, V.M.; Fuente, G.F. – Solid State Ionics – vol. 100, pg. 313 (1997).
- 14 - Merino, R.I.; Orera, V.M.; Peña, J.I.; Fuente, G.F. – Cerámica y Vidro – vol. 36, 2-3, pg. 336 (1997).
- 15 - Allahverdi, M.; Drew, R.A.I. - Journal of the American Ceramic Society – vol. 80, 11, pg. 2910 (1997).
- 16 - Doleman, P.A.; Butler, E.G. – Key Engineering Materials – vol. 127, parte 1&2, pg. 193 (1997).
- 17 – Yang, J.; Jeng, S.M.; Chang, S., J. Am. Ceram. Soc. 79, 5, 1218 (1996).
- 18 - Waku, Y.; Nakagawa, N.; Wakamoto, T.; Ohtsubo, H.; Shimizu, K.; Kohtoku, Y. – Nature – vol. 389, pg. 49 (1997).

- 19 - Yoshikawa, A.; Epelbaum, B.M.; Hasegawa, K.; Durbin, S.D.; Fukuda, T. –
Journal of Crystal Growth 205, pg. 305 (1999).
- 20 - Jiang, Y.; Guo, R.; Bhalla, A.S. – Journal of Physicd and Chemistry of Solids –
vol. 59, 5, pg. 611 (1998).
- 21 - Kurz, W.; Fisher, D.J. - Fundamentals of Solidification - Trans Tech
Publications (1992).

Capítulo 3 - A técnica LHPG e a preparação dos pedestais.

3.1 – A técnica LHPG[1]

A técnica *Laser Heated Pedestal Growth* (LHPG), empregada neste trabalho para a obtenção das fibras eutéticas, difere dos outros métodos de crescimento, basicamente no sistema de aquecimento, em que um laser de CO₂ (MPB Technologies - 100 Watts nominal e $\lambda=10.6\ \mu\text{m}$) é utilizado. Devido a esta diferença, a técnica é versátil e economicamente interessante quando comparada às convencionais, como por exemplo, a radio-frequência, que necessita de cadinhos, e aquecimento resistivo, que não é localizado o suficiente. O laser de CO₂ é refrigerado a água durante todo o processo de preparação da fibra através de um circulador que mantém a temperatura em $(19.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, para que a potência do laser permaneça estável, mantendo constante o tamanho de sua cavidade.

Como o feixe do laser de CO₂ é invisível a olho nu, faz-se necessário a introdução de outro laser de He-Ne (Opto-eletrônica , 1 mW nominal e $\lambda=632.8\ \text{nm}$), cujo feixe percorre o mesmo caminho óptico do feixe de CO₂, para tornar visível a localização do mesmo e facilitar o alinhamento. Isto é feito utilizando-se um divisor de

feixe de ZnSe, o qual é transparente em ambos os comprimentos de onda utilizados. Um diagrama esquemático de nosso sistema de preparação pode ser visto na *figura 3.1*.

Todo o sistema de crescimento foi construído

Figura 3.1 - Representação esquemática de nosso sistema de preparação de fibras através da técnica LHPG.

sobre uma mesa óptica com o propósito de se eliminar possíveis vibrações mecânicas que poderiam afetar a estabilidade do processo de crescimento e o alinhamento do feixe. O sistema de focalização do feixe situa-se dentro de uma câmara construída em aço inoxidável, o que permite controlar a atmosfera de crescimento.

Os feixes dos lasers utilizados penetram na câmara de crescimento através de uma janela de ZnSe e seguem direto para o sistema de focalização, mostrado nas *figuras 3.2 e 3.3*. O feixe do laser de CO₂ incide no sistema de focalização que é constituído por um *reflaxicon*, um espelho plano com furo elíptico e um espelho esférico com furo circular ao seu centro. Ao incidir no reflaxicon, o feixe é convertido

de um feixe cilíndrico para uma casca cilíndrica, de onde prossegue até encontrar um espelho plano, situado a 45° em relação ao feixe. Finalmente o feixe atinge o espelho esférico, a partir de onde é focalizado sobre o nutriente.

Figura 3.2 - Representação esquemática do sistema de focalização usado para crescimento de fibras monocristalinas pelo método LHPG.

Figura 3.3 - Sistema de focalização ; a - Reflexicon, b- espelho com furo elíptico, c- espelho esférico, d- fototransistor.

O crescimento de cristais usando a técnica LHPG pode ser efetuado a velocidades muito superiores às utilizadas pelas técnicas convencionais, devido ao alto gradiente térmico axial na interface sólido-líquido, da ordem de $10^3 - 10^4$ °C/cm. Além disso, a técnica de LHPG permite o crescimento de materiais com alto ponto de fusão, por volta de 3000°C, e não necessita de cadinhos, evitando assim o contato do material a ser crescido com uma possível fonte de contaminação. Uma representação esquemática dos componentes principais do equipamento construído no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos – IFSC – USP, pode ser visto na *figura 3.4*.

Figura 3.4 - Representação esquemática dos principais componentes da técnica denominada LHPG *a* - Laser de CO₂, *b* - Laser de He-Ne, *c* - Divisor de feixe de ZnSe, *d* - Janela de ZnSe, *e* - Câmara de puxamento, *f* - Sistema de focalização, *g* e *h* - respectivamente sistema de puxamento da fibra e elevação do pedestal, *i* - fototransistor, *j* - sistema de controle e estabilização da potência do laser, *k* - esquema da zona fundida, *l* - sistema de refrigeração do laser de CO₂, *m* e *n* - fontes de RF e alimentação respectivamente.

Na *figura 3.5* apresenta-se as principais etapas envolvidas no puxamento das fibras eutéticas. A primeira é o alinhamento mecânico da semente e do pedestal, seguida pelo aquecimento até que uma pequena região fundida é formada, a semente então é levada em contato com a fase líquida. Após o equilíbrio termodinâmico ser atingido, inicia-se o processo de puxamento. Atingida a condição estável a semente e o pedestal são transladados simultaneamente, com taxas que podem ser iguais ou não, dependendo do diâmetro final da fibra eutética desejada.

Figura 3.5 - Etapas do processo de puxamento; A) Alinhamento mecânico entre semente e pedestal, B) Fusão do pedestal seguida do molhamento da semente no material fundido, C) Estabilização da temperatura e D) Início do processo de puxamento.

Uma visão geral do laboratório de fibras presente no GCCMC - IFSC - USP pode ser vista na *figura 3.6*.

Figura 3.6 - Laboratório de fibras; a - laser de CO₂, b- laser de He-Ne, c-Beam splitter de ZnSe, d- microscópio, e- câmera CCD, f- câmara de puxamento.

Para aumentar a estabilidade do processo, é necessário que se faça um controle da temperatura de crescimento da zona fundida, que neste caso não pode ser feito via termopar, devido a alta temperatura na qual o sistema opera nos puxamentos ($\sim 2000^{\circ}\text{C}$), além das dificuldades introduzidas no alinhamento mecânico e uma limitação quanto ao diâmetro mínimo possível, por influência do mesmo. A fim de aprimorar este controle, um sistema simplificado de visão artificial foi desenvolvido e implantado no laboratório de fibras.

O sistema é constituído de uma placa para aquisição de imagens, Interactive Technology, modelo MVLITE, cuja velocidade de captura é de aproximadamente 0,4

segundos entre duas imagens, incluindo-se também o tempo de processamento da imagem. Com a implantação desta placa de aquisição de imagens, foi desenvolvido um software para acoplar os *drivers* da placa que controlam o laser, motor de puxamento, e os *drivers* da nova placa de aquisição. O ambiente utilizado para o desenvolvimento deste novo software foi o programa Borland Delphi 2.0.

A imagem capturada é em tons de cinza, com dimensões de 460 x 380 pixels, onde os pixels podem assumir valores de 0 a 255, sendo 0 o preto e 255 o branco. Para medirmos a altura da zona fundida foi pré-selecionado uma área constituída por três colunas consecutivas da imagem (colunas que possuem cada uma, um pixel de espessura e 354 pixels de comprimento - linhas). Dentro desta área, os valores dos pixels podem ser determinados e, assim, pixels com um valor pré-definido podem ser contados. Como o material fundido possui coloração perto do branco, devido a emissão de corpo negro em temperaturas acima de 1800 °C, e a fibra coloração cinza/negra, podemos seleccionar o valor do pixel a fim de contar apenas os pixels entre as interfaces de fusão e solidificação. Controlando o número de pixels entre as interfaces estaremos controlando a altura da zona fundida. A estratégia via controle da altura da zona fundida, durante o puxamento, visa estabilizar o processo através da alteração da potência do laser de CO₂, o que acaba por controlar a temperatura do processo diretamente. As interfaces de fusão e solidificação recuam e avançam quase que instantaneamente a um aumento ou decréscimo de potência do laser, respectivamente.

A **figura 3.7** ilustra a interface gráfica do software de controle. Além da estabilização do processo de crescimento, o software possui ainda mais dois

módulos: rampas de resfriamento e aquecimento com taxas que podem ser pré-definidas pelo usuário e flutuações senoidais da temperatura da fase líquida.

Figura 3.7 - Foto da interface gráfica do sistema de controle do sistema LHPG, para a obtenção de fibras com diâmetros constantes.

3.2 - A preparação dos pedestais

Os pedestais utilizados para o puxamento de fibras eutéticas de óxidos podem ser obtidos por meio de cortes em cerâmicas no formato de paralelepípedos ou por extrusão do material no formato cilíndrico. No presente estudo, os pedestais foram preparados via a extrusão a frio da mistura dos óxidos precursores, sem a realização de nenhum tratamento térmico prévio.

À mistura dos pós foi adicionado gradativamente (~ 1 ml a cada 1 min) uma solução aquosa de álcool polivinílico (1g de PVA/10 ml de H_2O) em um almofariz de alumina, até que a mistura adquirisse um aspecto uniforme e bastante maleável. Atingida esta condição, realizava-se o processo de extrusão a frio do material. A extrusão foi realizada em um sistema desenvolvido exclusivamente para este propósito, que consiste de uma prensa manual e um corpo em aço inoxidável com pontas removíveis em que se pode alterar o diâmetro final do pedestal. Um revestimento de teflon interno evita possíveis contaminações devido ao contato com o metal. A *figura 3.8* ilustra um desenho esquemático em corte do corpo do extrusor.

A razão de redução dos diâmetros do extrusor é de 10:1. O processo de extrusão é realizado tentando-se manter constante a velocidade de abaixamento do pistão para que os pedestais produzidos sejam uniformes. Pedestais cilíndricos com 1.0 ou 1.6 mm de diâmetro foram obtidos usando a metodologia descrita. O processo de extrusão apresenta algumas vantagens em relação aos pedestais preparados por processamento cerâmico convencional: a pequena quantidade de material utilizada (~ 3 g) para a produção de vários pedestais da ordem de 50 mm de comprimento, a não necessidade de cortes, uma vez que o pedestal já possui as dimensões desejadas e a

possibilidade da não utilização de tratamentos térmicos nos pedestais, o que reduz o tempo necessário para a sua produção.

Figura 3.8 - Desenho esquemático do extrusor utilizado para a produção de pedestais.

Partes do pedestal, de pequeno comprimento, foram usadas como semente. O uso de um material sem orientação cristalográfica definida como semente, nesta técnica, não deteriora a qualidade cristalina do eutético, como será visto posteriormente.

Quando estes pedestais são submetidos ao puxamento, três processos ocorrem quase simultaneamente. O PVAI é eliminado, quando a temperatura atinge ao redor de 280°C, muito antes de chegar à zona líquida, não contrinuindo então para o surgimento de bolhas dentro da mesma. A medida que o material aproxima-se da zona fundida, ocorre a reação química do composto devido à elevada temperatura em que este está submetido e, finalmente, a sinterização do material cerâmico, pouco antes de sua fusão. Todos estes processos ocorrem in situ[1], dessa maneira nenhum tratamento térmico prévio ao puxamento é necessário nos pedestais, o que diminui o tempo total de preparação das fibras.

3.3 - Conclusões parciais

Neste capítulo foi descrita a técnica de *Laser Heated Pedestal Growth* (LHPG) implantada no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC - USP, sendo essa técnica econômica e ideal para puxamentos de materiais com alto ponto de fusão. Também descreveu-se a preparação dos pedestais utilizados como material fonte no puxamento das fibras eutéticas. A conformação dos pedestais foi realizada utilizando-se um extrusor manual, que resultou na produção de pedestais com geometria cilíndrica com diâmetros iguais a 1,0 ou 1,6 mm e de comprimento da ordem de 50 mm. Os pedestais não sofreram nenhum tipo de tratamento térmico prévio ao puxamento e o solvente orgânico (PVAI) é eliminado antes que o pedestal chegue na zona líquida, durante o processo de solidificação.

3. Referências

- 1 - Andreetta, M.R.B. – Dissertação de Mestrado – IFSC, USP (1996).

Capítulo 4 - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$

4.1 – Introdução

Compósitos eutéticos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, recentemente relatados na literatura [1,2], possuem alta resistência mecânica em alta temperatura (1873K), sofrem deformação plástica devido aos movimentos das discordâncias e possuem ductibilidade igual à dos metais. Por essas características, o material possui várias aplicações na área de engenharia mecânica e espera-se que possa ser utilizado em estruturas de turbinas de gás e sistemas de geração de energia. Particularmente, em sistemas de geração de energia, se a temperatura de operação for aumentada, também o será a eficiência da conversão[2].

Fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ foram solidificadas unidirecionalmente utilizando-se a técnica de LHPG com velocidades de puxamento de 4,2 a 60mm/h e com dimensões variando entre 500 μm a 1mm de diâmetro e até 60mm de comprimento. Uma análise da microestrutura de acordo com os parâmetros de puxamento foi realizada. Usou-se de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de microRaman, difratometria de raios-X e ensaios de flexão a três pontos para caracterizar os eutéticos produzidos.

4.2 - Preparação dos pedestais de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$

Os pedestais, materiais fonte a serem utilizados no puxamento das fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, foram preparados por meio da simples mistura dos pós de Al_2O_3 (6N Materials Research Co.) e Gd_2O_3 (5N Reacton), na proporção de 23:77 em porcentagem molar de Gd_2O_3 para Al_2O_3 , que é a composição eutética, de acordo com o diagrama de fases, *figura 4.1*. O material foi levado ao extrusor para compactação e conformação. Os pedestais obtidos foram cilíndricos de 1mm de diâmetro e comprimento da ordem de 50mm. Eles foram secados na atmosfera ambiente, por um período de aproximadamente 24h.

Figura 4.1 – Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Al_2O_3 e Gd_2O_3 [3]. O ponto eutético cuja composição foi utilizada na produção das fibras está marcado com uma seta.

Como já descrito no capítulo 2, quando os pedestais aproximam-se da zona fundida, após atingir o equilíbrio mecânico no ponto tríplice da interface (sólido/gás; sólido/líquido e líquido/gás), ocorre a reação química do composto e a sua sinterização, pouco antes de sua fusão. Todos estes processos ocorrem continuamente durante o puxamento usando a técnica LHPG. Nessa técnica, para a maioria dos compostos, é desnecessário realizar tratamento térmico prévio ao puxamento. O efeito da sinterização em um pedestal de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3$ *in situ* é ilustrado na **figura 4.2**. A diminuição do diâmetro do pedestal, antes da sua fusão, é associada à sinterização.

Figura 4.2 - Variação do diâmetro de um pedestal de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3$ obtido por extrusão em função da distância da zona líquida, mostrando que ocorre sinterização do pedestal durante o processo de puxamento. A razão de redução (taxa de elevação do nutriente/taxa de puxamento da fibra) foi de 1,2.

4.3 - Características do puxamento do eutético $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$

A produção dos eutéticos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ dividiu-se basicamente em dois grupos, de acordo com o diâmetro das fibras. O primeiro grupo consistiu de fibras mais finas, com diâmetros que variaram de $450\mu\text{m}$ até $650\mu\text{m}$. Para essas amostras realizou-se uma análise detalhada da microestrutura eutética de acordo com os parâmetros de solidificação. Já o segundo grupo, fibras de diâmetros da ordem de $900\mu\text{m}$, foi utilizado na realização de ensaios mecânicos.

A taxa de puxamento das fibras eutéticas variou entre 4.2mm/h a 60.0mm/h e o comprimento de até 65mm . Na *figura 4.3* está ilustrada uma fibra eutética de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, com 60mm de comprimento e aproximadamente 1mm em diâmetro.

Figura 4.3 – Fibra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ com diâmetro da ordem de 1mm e 60mm de comprimento.

A aparência das fibras desse composto eutético sempre se apresentou como visto na *figura 4.3*, com coloração branca e opaca.

A principal dificuldade encontrada no puxamento das fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ foi a presença de bolhas na zona fundida, que levaram a uma instabilidade e flutuações no diâmetro da fibra resultante. A presença das bolhas está associada à metodologia empregada na preparação do pedestal. Entretanto, verificou-se a inclusão de bolhas somente nas fibras puxadas com taxas maior ou igual a 48.0 mm/h. Porém, a estabilidade do processo de puxamento das fibras com diâmetro da ordem de 500 μm (primeiro grupo) foi melhorada através de um sistema simplificado de visão artificial, apresentado no capítulo 2. Para o puxamento das fibras mais grossas, a imagem gerada no sistema era grande demais para permitir um bom controle da altura da zona fundida. A flutuação média de diâmetro nas fibras mais finas foi de 4%, enquanto que no grupo de fibras com maior diâmetro foi de 5%. Apesar de essa diferença não ser grande, nesse conjunto de fibras mais grossas puxadas sem o auxílio do controle da altura da zona fundida, não era raro que bolhas estourando na zona fundida causassem o "descolamento" da mesma com a fibra em puxamento, prejudicando o experimento. No caso das fibras mais finas puxadas com o sistema de controle de diâmetro, isso não ocorreu.

4.4 - Gradiente de temperatura axial

A técnica LHPG é conhecida por possuir elevados gradientes de temperatura axial na interface sólido-líquido, o que permite maiores taxas de puxamento sem que ocorra o superresfriamento constitucional, quando comparadas às técnicas convencionais de solidificação.

No processo de puxamento de fibras pode-se considerar a transferência de calor durante a solidificação ocorrendo de forma unidimensional ao longo da direção de puxamento (eixo z). Para um sólido opaco, isotrópico e movendo-se com uma velocidade v_{fib} , na direção z , a equação de transferência de calor pode ser escrita como[4]:

$$\frac{d^2 Y}{dZ^2} - 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})Y - 2P_t \frac{dY}{dZ} = 2P_t \frac{dY}{d\tau} \quad 4.1$$

onde $Y = (T - T_o)/(T_i - T_o)$, $Z = z/r_{fib}$, $\tau = v_{fib} \cdot t/r_{fib}$, T_o é a temperatura do ambiente de crescimento, T_i é a temperatura da interface de crescimento, r_{fib} é o raio da fibra, Bi_{conv} e Bi_{rad} são os números de Biot convectivo e radiativo, respectivamente, e P_t é o número de Péclet. Os números de Biot e Péclet podem ser expressos por:

$$Bi_{conv} = \frac{h_c}{K} r_{fib} \quad 4.2$$

$$Bi_{rad} \approx \frac{\varepsilon \sigma_{SB} T_m^3}{K} r_{fib} \quad 4.3$$

$$P_t = \frac{v_{fib} \rho c_p r_{fib}}{2K} \quad 4.4$$

sendo h_c a constante de resfriamento, v_{fib} é a velocidade de puxamento, ρ é a densidade do material, c_p é o calor específico, K a condutividade térmica do cristal, ε é a emissividade do material, σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann e T_m é a temperatura de fusão do material.

O número de Biot é uma relação entre o calor dissipado na superfície do cristal em comparação à condução ou irradiação de calor do cristal. O número de Péclet é a razão entre o fluxo de calor devido ao movimento do cristal e o conduzido axialmente. A solução

da equação 4.1 para a temperatura em função da distância axial da zona fundida, é dada por[4]:

$$T(z) = T_o + (T_i - T_o)e^{-\{[P_t^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})]^{\frac{1}{2}} - P_t\} \left(\frac{z}{r_{fib}} \right)} \quad 4.5$$

Simplificando-se a expressão anterior, temos:

$$T(z) = T_o + (T_i - T_o)e^{-Bz} \quad 4.6$$

onde

$$B = \{[P_t^2 + 2(Bi_{conv} + Bi_{rad})]^{\frac{1}{2}} - P_t\} / r_{fib} \quad 4.6a$$

e, logo,

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} = -B(T_i - T_o) \quad 4.7$$

onde $\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0}$ é o gradiente de temperatura na interface sólido-líquido e B é uma constante

dependente de parâmetros como a condutividade térmica, raio da fibra, velocidade de puxamento, densidade do material, calor específico à pressão constante, constante de resfriamento, emissividade do material e temperatura de fusão.

A distribuição da temperatura ao longo da zona fundida e da fibra foi medida durante puxamentos de fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$ por meio de um pirômetro Minolta/Land modelo Cyclop 152A, com resolução espacial de 400 μ m. Por desconhecermos o valor da emissividade do $Al_2O_3/GdAlO_3$, ajustamos o valor da mesma no pirômetro até que a

temperatura na interface sólido-líquido fosse aproximadamente igual à temperatura de fusão do diagrama de fases desse sistema, *figura 4.1*, que é de 1750°C. Esse valor de emissividade foi então determinado como 0,5. A temperatura média da zona fundida foi de $(1810 \pm 20)^{\circ}\text{C}$.

A comparação entre os perfis de temperatura para fibras de diâmetros de 550μm e 900μm é ilustrada na *figura 4.4*.

O ajuste dos resultados experimentais ilustrados na *figura 4.4* determinou os valores de T_0 e B . Esse ajuste foi feito usando-se o software Origin 5.0. A função utilizada foi do tipo exponencial, de acordo com a distribuição da temperatura. Os parâmetros T_0 e B foram colocados como variáveis e ajustados. Os valores obtidos foram: $T_i = (1751 \pm 20)^{\circ}\text{C}$, $T_0 = (220 \pm 20)^{\circ}\text{C}$ e $B = (4,07 \pm 0,06)\text{cm}^{-1}$ para a fibra de 550μm em diâmetro; e $T_i = (1752 \pm 20)^{\circ}\text{C}$, $T_0 = (220 \pm 50)^{\circ}\text{C}$ e $B = (3,1 \pm 0,1)\text{cm}^{-1}$ para a fibra de 900μm em diâmetro. O gradiente de temperatura axial na interface de solidificação para as fibras foram então de $(4,7 \pm 0,2) \times 10^3^{\circ}\text{C/cm}$, para a fibra de 900μm de diâmetro e $(6,1 \pm 0,2) \times 10^3^{\circ}\text{C/cm}$ para a de 550μm. O gradiente de temperatura é menor para a fibra mais grossa, isso ocorre porque essa grandeza é inversamente dependente do raio da fibra, conforme as equações (4.6a) e (4.7).

Figura 4.4 – Perfil da temperatura ao longo do comprimento de fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ durante puxamento. A linha vertical marca a interface sólido-líquido. Os ajustes das curvas, linhas em vermelho, evidenciam o comportamento do tipo exponencial. A foto da zona líquida está colocada para referência.

4.5 - Análise da microestrutura

A microestrutura das fibras eutéticas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ foi analisada por meio de microscopia eletrônica, **figura 4.5**, utilizando um microscópio da Zeiss, modelo DMS 960. Um padrão irregular, similar ao obtido por Waku et. al.[1], e determinada como do tipo "escrita chinesa" foi observado. Análises de composição usando microsonda eletrônica (EDX) mostraram que a matriz (fase escura) é Al_2O_3 e a fase clara é GdAlO_3 .

Figura 4.5 – Microestrutura das fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ para três velocidades de puxamento: *a* – 4,2mm/h, *b* – 9,0mm/h e *c* – 18,0mm/h. A fase escura é Al_2O_3 e a clara é o GdAlO_3 .

Entretanto, padrões fibrosos regulares juntamente com a “escrita chinesa” foram observados em algumas fibras. A observação da microestrutura das fibras com a taxa de puxamento permitiu a determinação de um valor crítico, 24mm/h, para a obtenção de somente microestrutura “escrita chinesa”, para o grupo de fibras mais finas. Na *figura 4.6*, pode-se observar o arranjo “complexo-regular”, que consiste em um padrão fibroso juntamente com a “escrita chinesa”, presente nas fibras com diâmetro da ordem de $550\mu\text{m}$, e taxas de puxamento acima de 24mm/h. As *figuras 4.6a* e *4.6b* ilustram o arranjo complexo-regular em seção transversal de um fibra com taxa de puxamento igual a 24mm/h. Nas *4.6c* e *4.6d* vemos o padrão fibroso em seção longitudinal de uma fibra puxada a 42mm/h, em que se evidencia a

Figura 4.6 – Microestrutura com arranjo complexo-regular (“escrita-chinesa” mais padrão fibroso) de fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. **a** – seção transversal de fibra puxada a 24mm/h. **b** – ampliação do padrão complexo-regular da imagem a. **c** – seção longitudinal de fibra puxada a 42mm/h, em que a continuidade da fibra é mais nítida. **d** – ampliação do padrão fibroso da imagem c.

continuidade longitudinal da fase fibrosa.

Hunt e Jackson[5] reportaram que arranjos regulares, como padrões fibrosos, podem surgir junto com a microestrutura irregular no caso da liga possuir nessa região um pequeno excesso do componente facetado. Análises semi-quantitativas mostraram que nas regiões

com os arranjos complexo-regulares, ou seja, os padrões fibrosos, a fração volumétrica do Al_2O_3 é de 53%; enquanto que nas regiões de “escrita chinesa” a fração volumétrica do Al_2O_3 é de 49%, indicando ser a alumina o componente facetado.

O espaçamento entre as fases foi medido utilizando-se de um software – Densitometria - desenvolvido no GCCMC - IFSC - USP. O princípio de funcionamento do software é baseado em tons de cinza. Em nossa análise, associamos a cor negra ao Al_2O_3 e a branca ao GdAlO_3 . As análises das imagens de microestrutura geraram um padrão do tipo ilustrado na **figura 4.7**. Os pontos de maior intensidade representam as cores mais claras, ou seja, a fase GdAlO_3 . O espaçamento médio entre as fases (λ) foi calculado pela separação média entre os picos de maior intensidade.

Figura 4.7 – Padrão gerado pelo software Densitometria da imagem de uma microestrutura de uma das fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, com velocidade de puxamento igual a 18mm/h.

Análises em fibras com diâmetro de 500 μm a 640 μm mostraram que a relação de Jackson-Hunt[6] entre o espaçamento médio entre as fases eutéticas e a taxa de puxamento, $\lambda^2 v = \text{constante} = (40 \pm 1)\mu\text{m}^3/\text{s}$ foi obedecida em todo o intervalo de velocidades utilizado, permitindo o controle da microestrutura do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, a despeito da complexidade da sua microestrutura, *figura 4.8*.

Figura 4.8 - Espaçamento médio das fases de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ e o inverso da raiz da velocidade de puxamento, obedecendo à relação de Jackson e Hunt: $\lambda^2 v = C = (40 \pm 1)\mu\text{m}^3/\text{s}$. O gráfico inserido ilustra a relação entre o espaçamento e a velocidade de puxamento. A reta foi obtida através de ajuste utilizando-se o software Origin 4.5.

O valor da constante de Jackson e Hunt e o seu desvio padrão, $(40 \pm 1) \mu\text{m}^3/\text{s}$, foram obtidos através da inclinação da reta da **figura 4.8**, ajustada com o auxílio do software Origin 4.5.

Em uma comparação com os resultados reportados na literatura para as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ puxadas por micropulling-down, a relação de Jackson e Hunt ($\lambda^2 v = \text{constante}$) não se aplicou aos resultados das fibras de Yoshikawa et al [7], em nenhuma região do intervalo de velocidade utilizado pelos autores, **figura 4.9**. Todas as fibras de Yoshikawa et al. apresentaram a presença de padrões complexos-regulares, com padrões fibrosos dentro de arranjos celulares.

Figura 4.9 - Relação entre o espaçamento médio das fases de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e a velocidade de puxamento, em fibras puxadas pela técnica de micro-pulling down no trabalho de Yoshikawa et al. A relação $\lambda^2 v = C$ não se aplica bem ao $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ [7].

O elevado gradiente de temperatura axial, típico da técnica LHPG pode ser o responsável pela obtenção de fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ somente com microestrutura “escrita chinesa”. Yoshikawa et al [6] utilizaram a técnica micro pulling-down, que apresenta um gradiente de temperatura axial da ordem de $3\text{-}5 \times 10^3^\circ\text{C}/\text{cm}$ para o puxamento de fibras óxidas com diâmetros da ordem de $150\mu\text{m}$. Uma estimativa para esse gradiente de temperatura em fibras de $150\mu\text{m}$ puxadas por LHPG seria da ordem de $20 \times 10^3^\circ\text{C}/\text{cm}$. Dessa maneira, para o puxamento do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ usando a técnica LHPG, o gradiente de temperatura axial é maior que na técnica micro-pulling down. Yoshikawa et al. concluíram que eutéticos com microestrutura irregular aparentemente não são interessantes de serem produzidos no formato de fibra, uma vez que a microestruturas obtidas sob condições de altas velocidades e altos resfriamentos não são homogêneas. Com a técnica LHPG, por outro lado, conseguimos obter fibras eutéticas com microestrutura homogênea, mesmo usando velocidades de puxamento similares as de Yoshikawa et al..

Dependendo da aplicação a que se dispõe, o controle da homogeneidade torna-se de extrema importância. No caso do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, que é estudado devido às suas boas propriedades mecânicas, deve ser ressaltado que uma microestrutura do tipo "escrita chinesa" homogênea por toda a amostra leva a uma isotropia na sua resistência mecânica, isto é, a resistência mecânica não se modificaria com a direção em que a carga seria aplicada.

Foi medido o espaçamento médio entre as fases em três fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ puxadas com maiores diâmetros (da ordem de 1mm), com velocidades de puxamento distintas. O resultado obtido mostra que a relação de Jackson e Hunt também se aplica no

caso dessas fibras, com o mesmo valor da constante obtido para as fibras de menor diâmetro, como está ilustrado na *figura 4.10*.

Figura 4.10 - Espaçamento médio das fases de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ e o inverso da raiz da velocidade de puxamento, para fibras mais grossas ($\approx 1\text{mm}$ em diâmetro) juntamente com as fibras com diâmetro da ordem de $550\mu\text{m}$, mostrando que as fibras mais grossas também obedecem à relação de Jackson e Hunt: $\lambda^2 v = C = (40 \pm 1)\mu\text{m}^3/\text{s}$.

4.6 - Fases e cristalinidade das fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$

Foram realizadas medidas de difratometria de raios-X (DRX) em amostras desse eutético, usando um difratômetro *Rigaku Rotaflex Rotating Anode Generator*. A *figura 4.11* ilustra o resultado da difratometria de raios-X e sua comparação com padrões, obtidos do

banco de dados do *International Centre of Diffraction Data* (JPCPDF - ICDD). Esse difratograma de raios-X confirma a cristalinidade das fibras e também a formação das fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e GdAlO_3 durante a solidificação das fibras, puxadas a partir de pedestais contendo Al_2O_3 e Gd_2O_3 , sem qualquer processo de reação prévia.

Figura 4.11 – Difratograma de pó obtido para fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Cartões 09-0085 para o GdAlO_3 e 83-2081 para o Al_2O_3 (JPCPDF - ICDD).

Quando reportaram o eutético $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ pela primeira vez, Waku et al[1] produziram o compósito eutético de duas maneiras: solidificação unidirecional e sinterização. Os autores analisaram a cristalinidade das fases eutéticas e por meio de difração de raios-X observaram a presença do plano (214) para o Al_2O_3 e (111) para o GdAlO_3 , concluindo que o eutético unidirecionalmente solidificado consistia de Al_2O_3

hexagonal e GdAlO_3 com estrutura perovskita, ambas as fases sendo monocristalinas. Para os compósitos sinterizados, diversos picos de DRX foram observados, onde os autores concluíram que as fases eram policristalinas. Uma microestrutura homogênea e sem poros ou colônias foi observada por eles no compósito unidirecionalmente solidificado. Ensaios mecânicos realizados pelos autores a 1500°C mostraram que o compósito com fases monocristalinas apresenta um limite de escoamento de 690 MPa, enquanto que o material com fases policristalinas sofreu superplasticidade. Waku et al observaram então a presença de fases amorfas nos contornos de grão entre as fases eutéticas no material sinterizado. A conclusão dos autores é de que o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ possui uma alta resistência mecânica quando as duas fases eutéticas são monocristalinas e não há formação de fases amorfas entre as fases eutéticas. Nestes experimentos de DRX também não observou-se a presença de fase amorfa.

4.7 - Caracterização estrutural por espectroscopia microRaman

O efeito Raman se baseia no espalhamento inelástico de um fóton pelo cristal, com a criação ou anulação de um fônon ou mágnon (ondas de spin). O processo é idêntico ao do espalhamento de raios-X e é semelhante ao espalhamento de neutrons inelásticos pelo cristal. As regras de seleção para o efeito Raman de primeira ordem são[8]:

$$\omega = \omega' \pm \Omega; \quad k = k' \pm K \quad (4.8)$$

onde ω , ω' e Ω são frequências e k , k' e K são os vetores de onda; ω e k se referem ao fóton incidente, ω' , k' se referem ao fóton espalhado e K e Ω são referentes ao fóton criado ou destruído no evento do espalhamento. No efeito Raman de segunda ordem, surgem dois fônons no espalhamento inelástico do fóton.

O efeito Raman se torna possível porque a polarizabilidade eletrônica depende da deformação. Supondo que a polarizabilidade associada ao modo de um fônon possa ser escrita como uma série de potências na amplitude u :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \dots \quad (4.9)$$

e se $u(t) = u_0 \cos(\Omega t)$ e o campo elétrico incidente for $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, então o momento de dipolo elétrico induzido possui o componente:

$$\alpha_1 E_0 u_0 \cos(\omega t) \cos(\Omega t) = \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 u_0 [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t] \quad (4.10)$$

Portanto, os fótons com frequências $(\omega + \Omega)$ e $(\omega - \Omega)$ podem ser emitidos, e não acompanhados pela absorção ou emissão de um fônon com frequência Ω . O fóton resultante para $(\omega - \Omega)$ denomina-se linha Stokes e para $(\omega + \Omega)$, linha anti-Stokes.

Espectros microRaman foram obtidos para as diversas fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, usando um espectrômetro Raman Renishaw Ramascope 2000. Um laser com comprimento de onda igual a 632,8nm foi utilizado como fonte de luz e focado sobre ambas as fases eutéticas com o auxílio de um microscópio óptico. Usamos um sistema de vídeo acoplado ao equipamento microRaman para visualização. Com um sistema de aquisição de dados acoplado a um microcomputador PC coletamos os espectros, *figura 4.12*.

As amostras, tanto para as medidas Raman quanto para as análises de micrografia realizadas ao MEV, consistiram de seções transversais e longitudinais de diversas fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ encapsuladas em resina epoxi, lapidadas e polidas com pasta de diamante, de granulação de 15 μm até 1 μm .

Figura 4.12 – Equipamento Raman Renishaw Ramascope 2000, presente no laboratório do Dr. Fernando Agullo-Rueda, CSIC, Madrid, usado para a análise das fibras eutéticas preparadas no IFSC/USP.

Figura 4.13 – Espectros microRaman típicos obtidos para as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Comprimento de onda incidente igual a 633nm, luz não polarizada. No espectro da linha vermelha pontilhada, a luz foi focada sobre a fase Al_2O_3 , enquanto que no espectro da linha contínua preta, a luz foi focada no GdAlO_3 .

Espectros de microRaman obtidos para as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ estão ilustrados na **figura 4.13**, tanto para a fase Al_2O_3 quanto para o GdAlO_3 . Quando focado o laser na fase Al_2O_3 , verificou-se a presença também dos picos do GdAlO_3 . Uma possível explicação para esse resultado pode ser relacionado a fraca intensidade dos deslocamentos Raman para a fase Al_2O_3 em comparação a da fase GdAlO_3 lateral, prevalecendo a interação da luz laser na superfície no resultado final. Devemos notar, no entanto, que somente quando o laser foi focado na fase Al_2O_3 é que seus respectivos deslocamentos Raman são visivelmente obtidos.

Tabela 4.1 - Posição dos picos microRaman das fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$.

PICO	POSIÇÃO (cm^{-1})	PICO	POSIÇÃO (cm^{-1})
1	$93,0 \pm 0,2$	11*	431 ± 1
2	$111,0 \pm 0,2$	12	$449,0 \pm 0,2$
3	$146,0 \pm 0,2$	13	$474,0 \pm 0,2$
4	$172,0 \pm 0,7$	14	$521,0 \pm 0,2$
5	$222,0 \pm 0,8$	15	$534,0 \pm 0,2$
6	$313,0 \pm 0,2$	16*	$567,0 \pm 0,2$
7	$366,0 \pm 0,2$	17	$617,0 \pm 0,2$
8*	$379,0 \pm 0,2$	18*	$646,0 \pm 0,2$
9	$399,0 \pm 0,2$	19	$704,0 \pm 0,2$
10	416 ± 1	20	$741,0 \pm 0,2$

* Picos referentes à fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os demais picos são referentes ao GdAlO_3 .

Na **tabela 4.1** estão as posições de todos os deslocamentos Raman para as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Os picos assinalados como 8, 11, 16 e 18 são correspondentes à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9]

e sempre se apresentaram com intensidade fraca nos espectros. O restante dos picos são referentes ao GdAlO_3 [10]. Apesar de uma distinção clara entre os espectros obtidos para as fases Al_2O_3 e GdAlO_3 não ter ocorrido nas medidas de microRaman, medidas realizadas para amostras com maior tamanho das fases eutéticas (puxadas com menor velocidade) mostraram um aumento na intensidade dos picos 8 e 18 (referentes à alumina) quando o laser era focado na fase escura (Al_2O_3).

Espectros de microRaman foram também obtidos focalizando-se o laser em regiões com o padrão complexo-regular (região com padrão fibroso). A comparação do espectro

Figura 4.14 – Espectro microRaman de fibra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Laser de 633nm usado na análise. A – Região com microestrutura “escrita chinesa”. B – Região com padrão fibroso. O gráfico inserido é o detalhe do espectro da região A.

Raman para o padrão fibroso e o da microestrutura “escrita chinesa” está ilustrado na *figura 4.14*. Verificou-se que a intensidade Raman é muito maior no padrão fibroso, indicando que houve uma maior quantidade de material analisada no espectro B da *figura 4.14*. Isso é uma evidência de que há uma maior continuidade longitudinal da fase GdAlO_3 nesse padrão fibroso do que na "escrita chinesa".

4.8 - Caracterização mecânica por ensaio de flexão a três pontos

Ensaaios de flexão a três pontos foram realizados nas fibras eutéticas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ para a obtenção do módulo de ruptura. O equipamento utilizado foi um MTS 810 com sensibilidade mínima de 20N presente nos laboratórios do Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos.

Segundo a norma para ensaios de flexão em cerâmicas à temperatura ambiente, ASTM-C-1161-90, a seção transversal recomendada para as amostras seria de 3mm^2 , que é equivalente a fibras com 2mm de diâmetro. Ainda que não tenham sido produzidas fibras com as dimensões mínimas estabelecidas pela norma, pudemos puxar fibras de 1mm de diâmetro até 60mm de comprimento para a realização dos ensaios de flexão a três pontos. Desse modo, estimamos o valor do módulo de ruptura para esse compósito, uma vez que estamos usando esse arranjo e essas dimensões apenas como metodologia comparativa entre as amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$.

A resistência à flexão (módulo de ruptura) representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita ao dobramento (flexão). Este tipo de teste é aplicado em materiais bastante frágeis. Durante o ensaio, o corpo-de-prova fica sujeito a

dois tipos de esforço: tração (superfície inferior em relação àquela do ponto de aplicação da carga) e compressão (na superfície em que a carga é aplicada).

Figura 4.15 – Representação esquemática do ensaio mecânico de resistência à flexão em três pontos. L é a distância entre os apoios e r é o raio do corpo cilíndrico.

O ensaio consiste em apoiar o corpo-de-prova sobre dois suportes e aplicar carga no centro da amostra, flexionando-a, *figura 4.15*.

Determinamos o módulo de ruptura, σ_f [MPa], usando a equação própria para um corpo de prova cilíndrico[11]:

$$\sigma_f = \frac{F_{rup} L}{\pi r^3} \quad (4.11)$$

onde F_{rup} é a força de ruptura, L é a distância entre os apoios e r é o raio do corpo de prova.

Figura 4.16 – Exemplo de um gráfico de força versus deslocamento para fibra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. Ensaio de flexão a três pontos.

A força de ruptura é determinada como a força em que ocorre a fratura na *figura 4.16*. Anteriormente à fratura, a fibra eutética sofre uma deformação flexural do tipo elástica.

Nos primeiros testes, dois ensaios foram realizados para fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, com a distância entre os apoios (L) sendo de 40mm. As forças de ruptura obtidas foram 4,4N e 6,3N, que estão abaixo da sensibilidade do equipamento, o que já era esperado devido às pequenas dimensões dos corpos de provas. As curvas de força x deslocamento obtidas não nos permite calcular a rigidez elástica das fibras, porém podem ser usadas para se obter o valor do ponto de carga máxima, que nos fornece a tensão de ruptura. Para aumentar a tensão necessária para causar a ruptura das amostras, foi realizado um ajuste no equipamento MTS 810, fazendo com que a distância entre os apoios na montagem experimental passasse a ser de 20mm, e não mais 40mm como no caso dos resultados

preliminares. Essa adaptação possibilitou o ensaio de fibras com 25mm de comprimento, o que agilizou e facilitou a produção das fibras destinadas ao ensaio mecânico.

Na **tabela 4.2** apresenta-se os valores médios dos módulos de ruptura (MOR) obtidos para fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ com diâmetro aproximado de 1mm, puxadas com diferentes taxas. O espaçamento médio entre as fases Al_2O_3 e GdAlO_3 foi medido na região de ruptura para um estudo entre a microestrutura do eutético e sua propriedade mecânica.

Tabela 4.2 – Módulos de ruptura, MOR, para todas as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ ensaiadas.

<i>Velocidade (mm/h)</i>	<i>Espaçamento na região da ruptura (μm)</i>	<i>MOR (MPa)</i>	Microestrutura em toda a fibra
36	$2.6 \pm 0,5$	460 ± 30	Escrita chinesa
48	$3,1 \pm 0,6$	490 ± 30	-
30	$2,8 \pm 0,6$	510 ± 30	-
36	$3.4 \pm 0,7$	570 ± 30	Escrita chinesa
*18	$5,9 \pm 0,7$	570 ± 30	-
36	3 ± 1	580 ± 30	Escrita chinesa
36	4 ± 1	670 ± 40	-
24	$2,5 \pm 0,4$	720 ± 50	-
*18	$4,8 \pm 0,9$	730 ± 40	-
36	$2.0 \pm 0,3$	750 ± 40	Escrita chinesa
48	$1,8 \pm 0,2$	760 ± 50	Complexo-regular
36	$1.6 \pm 0,3$	850 ± 50	Complexo-regular
36	$2,8 \pm 0,6$	940 ± 60	-
36	$2,4 \pm 0,8$	950 ± 50	Complexo-regular
60	$1,2 \pm 0,2$	1240 ± 80	Complexo-regula
30	$1,5 \pm 0,4$	1320 ± 80	Complexo-regular

* ensaios realizados com $L=40\text{mm}$ no arranjo experimental.

Em algumas das fibras ensaiadas, foi observado o padrão microestrutural não só na região de ruptura, mas na fibra toda. Notou-se que as fibras com os maiores valores de módulo de ruptura (acima de 750 MPa) eram as que apresentavam os padrões complexo-regular. Uma vez que os padrões fibrosos (complexo-regular) formam-se alinhados com o sentido de puxamento das fibras e o esforço do ensaio mecânico é aplicado perpendicularmente a essa direção, isso parece ser um indicio de que o padrão fibroso do $GdAlO_3$, posicionado na mesma direção de puxamento das fibras, serve como reforço mecânico às amostras, aumentando então a resistência mecânica das mesmas na direção transversal à de puxamento.

Figura 4.17 - Relação entre o espaçamento médio entre as fases na região de ruptura e o MOR, para fibras com dois tipos diferentes de microestrutura. As linhas em vermelho indicam a média dos espaçamentos para as duas microestruturas diferentes: 2,75 μm para "escrita chinesa" e 1,70 μm para o padrão complexo-regular.

O resultado da relação do MOR com o tipo de padrão microestrutural está ilustrado na **figura 4.17**. Para as fibras de diâmetro da ordem de 1mm, a velocidade limite abaixo da qual só se obteve a estrutura "escrita chinesa" homogênea foi de 30mm/h. Entre as fibras com diferentes tipo de microestrutura, pode-se perceber que a média entre espaçamento médio entre as fases (λ), sinalizada pelas linhas vermelhas no gráfico, é um pouco menor para as fibras com maior valor de MOR. A média dos espaçamentos para as fibras com microestrutura "escrita chinesa" foi de 2,75 μ m e a média para as fibras com padrão complexo-regular foi 1,70 μ m.

A comparação entre o MOR e o espaçamento médio entre as fases na região de ruptura de todas as fibras ensaiadas está na **figura 4.18**. Os valores determinados de MOR estão no intervalo de 490MPa a 1316MPa, e são superiores aos relatados para a alumina policristalina, que variam de 100 até 650MPa, para distintos processamentos e diferentes tamanhos de grãos[12]. Ainda que com uma grande dispersão, pode-se notar uma tendência à uma diminuição do espaçamento médio entre as fases na região de ruptura para maiores valores de MOR.

Figura 4.18 - Relação entre o espaçamento médio entre as fases na região de ruptura e o MOR, para todas as fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ que sofreram ensaio de fratura.

Figura 4.19 – Superfície fraturada de fibra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$. A – vista geral, o início da fratura é indicado. B – microestrutura da superfície fraturada; as setas estão indicando alguns destacamentos entre as fases e uma trinca.

As regiões de fratura foram cuidadosamente observadas usando a técnica de microscopia eletrônica, *figura 4.19*, onde é possível identificar o início da fratura. Nas superfícies fraturadas foi possível observar que as fibras sofreram fratura plana. Alguns destacamentos entre as fases estão presentes, porém com pequena ocorrência e em somente poucas regiões das superfícies, o que indica uma boa ligação entre as fases.

4.9 - Conclusões parciais

Produzimos eutéticos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ pela técnica LHPG, em um intervalo de velocidade de 4,2 a 48mm/h. O padrão “escrita chinesa”, típico desse material foi encontrado em todas as fibras. A microestrutura desse compósito foi controlada, a despeito da sua complexidade. Fibras da ordem de 550 μm em diâmetro puxadas com velocidades acima de 24mm/h apresentaram arranjo complexo-regulare, enquanto que a microestrutura cem por cento “escrita chinesa” foi observada em fibras puxadas com taxas abaixo de 24 mm/h. O espaçamento médio entre as fases foi medido em função da taxa de puxamento e o resultado obtido teve boa concordância com a relação de Jackson e Hunt, sendo que $\lambda^2 v = C = (40 \pm 1) \mu\text{m}^3/\text{s}$. No *Consejo Superior de Investigaciones Cientificas* na Espanha, realizamos medidas microRaman nos eutéticos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ e pudemos comprovar a composição das fases, a boa qualidade cristalina e a continuidade do padrão complexo-regular fibroso em relação ao padrão "escrita chinesa". O gradiente de temperatura axial foi determinado para as fibras de 550 μm e 900 μm em diâmetro e os valores foram $(6,1 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ e $(4,7 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$, respectivamente. Valores para o módulo de ruptura (MOR) foram obtidos entre 490 e 1320MPa, que são superiores aos da alumina

policristalina, atestando a boa resistência mecânica das fibras. Os maiores valores de MOR (acima de 750 MPa) ocorreram nas fibras com padrão eutético complexo-regular.

4.10 - Referências bibliográficas

- 1- Waku, Y.; Nakagawa, N.; Wakamoto, T.; Ohtsubo, H.; Shimizu, K.; Kohtoku, Y. – Nature – vol. 389, pg. 49 (1997).
- 2 - Waku, Y. – Advanced Materials – vol. 10, 8, pg. 615 (1998).
- 3 - Levin, E.M.; McMurdie, H.F - Phase Diagrams for Ceramists – The American Ceramic Society (1975).
- 4 - Andreeta, M.R.B. - Dissertação de Mestrado, IFSC, USP (1996).
- 5 - Hunt, J.D.; Jackson K.A. - Transactions of the Metallurgical Society of AIME **236**, 843 (1966).
- 6 - Jackson, K.A.; Hunt, J.D. - Transactions of the Metallurgical Society of AIME **236** , 1129 (1966).
- 7 - Yoshikawa, A.; Epelbaum, B.M.; Hasegawa, K.; Durbin, S.D.; Fukuda, T. - J. Cryst. Growth **205**, 305 (1999).
- 8 - Kittel, C. – Introdução à Física do Estado Sólido – 5ª edição, Ed. Guanabara Dois S.A. (1978).
- 9 - Yao, H.; Yan, H. - J. Applied Phys. **85**, 9, 6717 (1999).
- 10 - Bagnato, V. S. - Dissertação de Mestrado, IFSC/USP (1983).
- 11 - Callister Jr., W.D. - Materials Science and Engineering: An Introduction. – 3ª edição, Ed. John Wiley & Sons (1994).
- 12 - Dörre, E.; Hübner, H. - Alumina: Processing, Properties, and Applications – Springer-Verlag, Berlin (1984).

Capítulo 5 - Eutéticos de ZrO_2/MgO , $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ e $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$.

5.1 – Introdução

Óxidos a base de zircônia são muito utilizados como eletrólitos sólidos, sensores de oxigênio e materiais refratários. Quando monocristalinos, possuem excelentes propriedades ópticas e valor elevado de dureza, porém têm uma grande fragilidade mecânica e pouca resistência a choques térmicos. Quando cerâmicos são mais fáceis de produzir, mas têm baixa estabilidade estrutural a altas temperaturas, devido à sua porosidade e deficiente união entre os grãos. Já os materiais eutéticos a base de zircônia possuem baixa porosidade, alta estabilidade estrutural e boa ligação entre as fases, o que torna o compósito eutético mais vantajoso que os monocristais e cerâmicas. Materiais com ZrO_2/MgO e $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ possuem padrão eutético bem ordenado e por esse motivo é possível a utilização desses compósitos em dispositivos elétricos e ópticos [1, 2].

O compósito refratário $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ foi produzido, pela primeira vez durante a realização desse trabalho. A sua potencialidade em óptica foi a motivação.

5.2 - Preparação dos pedestais

Os pedestais cilíndricos, com seção transversal de 1mm de diâmetro, que foram utilizados no puxamento das fibras eutéticas relatadas neste capítulo, foram produzidos utilizando-se a mesma metodologia do compósito eutético $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$.

No caso dos pedestais para o puxamento de ZrO_2/MgO , a mistura dos pós foi feita utilizando-se ZrO_2 da Merck, de pureza 4N, e MgO , Merck, de pureza 97%, na proporção de 1:1 em mol, correspondente à composição eutética [1]. Para a produção das fibras de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ os pedestais usados foram preparados através da mistura dos pós de Eu_2O_3 , 4N da Sigma e Al_2O_3 com grau de pureza 5N da Materials Research Co., na composição do ponto eutético de 71:29 em porcentagem molar para Eu_2O_3 e Al_2O_3 , respectivamente[3]. Finalmente, pedestais foram preparados a partir da mistura dos óxidos ZrO_2 da Merck com grau de pureza 4N e CaO da Vetec com 95% de pureza, na composição eutética 1:1 em mol[4], para a produção de fibras eutéticas de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$.

5.3 - Puxamento e microestrutura de fibras de ZrO_2/MgO

As fibras eutéticas de ZrO_2/MgO foram puxadas pela técnica de LHPG, na atmosfera ambiente e a taxas de 9mm/h a 42 mm/h. Assim como o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, essas fibras também apresentaram uma coloração branca opaca no seu exterior, *figura 4.1*.

Figura 5.1 - Fibra eutética de ZrO₂/MgO, crescida por LHPG. Taxa de puxamento = 9mm/h.

Fibras de ZrO₂/MgO foram trituradas em um almofariz de alumina e levadas à difração de raios-X (DRX). O controle das dimensões do pó não foi feito, uma vez que essa medida tinha somente a intenção de confirmar a formação das fases ZrO₂ e MgO na amostra eutética. Na **figura 5.2**, está ilustrada a difratometria de raios-X e a comparação com padrões, obtidos do *International Centre of Diffraction Data* (JPCPDF - ICDD). Esse DRX confirma a cristalinidade das fibras e também a formação das fases MgO cúbica, ZrO₂ monoclinica e ZrO₂ tetragonal.

Figura 5.2 – Difratoograma de pó obtido para fibras de ZrO_2/MgO . Cartões 78-0430 para o MgO , 83-0944 para o ZrO_2 monoclinico e 81-1546 para o ZrO_2 tetragonal.

De acordo com o diagrama de fases do sistema ZrO_2 - MgO , *figura 5.3*, nota-se que as fases monoclinica e tetragonal do ZrO_2 podem estar presentes no composto eutético, cuja composição é próxima do ponto 50 mol% no diagrama de fases.

Figura 5.3 - Detalhe do diagrama de fases do sistema ZrO₂-MgO, evidenciando as fases do ZrO₂[5]. O ponto eutético encontra-se em 50 mol%.

A microestrutura das fibras de ZrO₂/MgO foi observada através de microscopia óptica, utilizando-se de um microscópio óptico Olympus, modelo BHA-751-P-LS. O padrão observado foi, na sua maioria, uma estrutura fibrosa, *figura 5.4*. Na fibra com taxa de puxamento de 18mm/h (*b*), observou-se regiões com tendências a uma transição para o padrão lamelar. Essa transição já foi observada em fibras desse

Figura 5.4 – Padrão eutético da fibra de ZrO_2/MgO puxada a 18mm/h. a - Padrão fibroso. b - Padrão lamelar, próximo da região de transição fibrosa-lamelar.

mesmo material e, também em outros compostos eutéticos, e tem sido relacionada com a variação da taxa de solidificação [1,2].

As fibras com taxas de puxamento de 9mm/h a 18 mm/h apresentaram nas seções transversais franjas claras e escuras, *figura 5.5*.

Figura 5.5 – Franjas observadas na fibra (a) de ZrO_2/MgO , puxada a 9mm/h. Nas regiões escuras foi observada a presença de um padrão eutético fibroso. Nas regiões claras não observamos padrão eutético.

Nos dois tipos de região, ilustradas na *figura 5.5*, notou-se nas franjas escuras a presença do padrão eutético fibroso e uma fase única nas franjas claras. Medidas de composição realizadas por EDX mostraram que essa região clara é constituída de cerca de 70% de Zr e 30% de Mg, indicando ser óxido de zircônia estabilizado com magnésio. Essa mesma composição foi encontrada na matriz da região eutética, ou seja ZrO_2 , evidenciando a presença de Mg para a estabilização da zircônia.

Essas regiões diferenciadas (eutético/fase única) foram observadas em seções transversais das fibras, como ilustrado na *figura 5.6*. Verificou-se que as discontinuidades apresentam o formato da interface de solidificação, convexa para o líquido.

Figura 5.6 - a- Descontinuidade no padrão eutético em fibra de ZrO_2/MgO , puxada a 9mm/h. b- Detalhe das marcas da interface. A seta indica o sentido do puxamento.

Devido à sua estrutura bem ordenada, o composto eutético ZrO_2/MgO possui um grande potencial para utilização em dispositivos elétricos e ópticos, como mencionado

anteriormente. Porém, para que haja uma efetiva utilização deste material em sensores, a microestrutura deste eutético do tipo fibroso, deve apresentar uma maior continuidade ao longo da fibra.

Duas hipóteses poderiam ser responsáveis pelas marcas da interface presentes nessas fibras. A primeira seria que o pedestal a “verde”, produzido pela simples mistura dos óxidos seguida de extrusão, poderia possuir inomogeneidades na sua densidade relativa, o que causaria inomogeneidades na fibra. A segunda seria que a composição 1:1 em mol dos óxidos poderia não ser a composição eutética. Um excesso de óxido de zircônia no material fonte, poderia gerar regiões com ZrO_2 intercaladas com as regiões de padrão eutético.

Figura 5.7 – Fibra de ZrO_2/MgO puxada a 9mm/h tendo como pedestal uma fibra do mesmo material, ainda apresentando descontinuidades no padrão eutético. A seta indica o sentido do puxamento.

Na investigação dessas duas hipóteses, puxou-se fibras com composição ainda de 1:1 em mol, mas utilizando as próprias fibras deste eutético já puxadas como pedestais, e não mais um pedestal a “verde”. O resultado obtido foi que as interrupções no padrão eutético ainda estavam presentes, *figura 5.7*.

Em 1997, Merino et al da Universidade de Zaragoza reportaram o puxamento de fibras deste eutético por meio da técnica de LHPG, utilizando-se a proporção de 1:1 em mol como composição eutética[1]. Neste trabalho não foi discutida a continuidade do padrão eutético ao longo das fibras. Mais tarde no mesmo ano, a equipe de Zaragoza publicou um trabalho sobre fibras de ZrO_2/MgO puxadas com composição de 53% de MgO e 47% de ZrO_2 , ao invés da proporção 1:1 dada pelo diagrama de fases. Neste trabalho, os autores relataram que as fibras possuíam padrões eutéticos sem descontinuidades por muitos milímetros[7]. Merino et al. observaram um padrão eutético fibroso nesse composto, formado por fibras de MgO e a matriz de ZrO_2 cúbica estabilizada com 20% de Mg.

Realizou-se então, neste trabalho, a solidificação de fibras de ZrO_2/MgO a partir de pedestais produzidos com uma composição de 47% em mol de ZrO_2 para 53% em mol de MgO. Usando microscopia óptica e eletrônica, observou-se que ainda há descontinuidades no padrão eutético, porém em menor número que as existentes nas fibras com composição de 1:1 em mol, como ilustrado na *figura 5.8*.

Figura 5.8 – Fibra de ZrO_2/MgO , puxada a 9 mm/h, com composição inicial de 53% de MgO e 47% de ZrO_2 , mostrando menor descontinuidade que as fibras puxadas com composição de 1:1 em mol. A seta indica o sentido do puxamento.

A maior continuidade observada na fibra da *figura 5.8* em relação à *figura 5.6*, sugere que a composição 53% de MgO para 47% de ZrO_2 é mais próxima ao ponto eutético do que 1:1 em mol, encontrado na literatura [8,9].

Em 1991, Du e Jin[10] publicaram um trabalho sobre a otimização do diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{ZrO}_2:\text{MgO}$, com uma revisão sobre os estudos já realizados. Sistemas de zircônia dopada com materiais do tipo CaO , Y_2O_3 e MgO apresentam a possibilidade de estabilização de mais de uma fase, tornando os diagramas de fases destes materiais alvos de muitos estudos e muita discrepância de resultados, inclusive quanto ao valor da composição referente ao ponto eutético. Du e Jin reportaram a existência de artigos

que mostram que a composição eutética varia desde 49mol% à 55mol% de MgO e sugerem que a melhor estimativa seria a composição ser (52 ± 3) mol% de MgO.

Essas marcas de interface presentes nas fibras são uma evidência de que parte do óxido de magnésio é usado para a estabilização da zircônia, gerando um excesso de ZrO_2 na interface sólido-líquido durante a solidificação, o que causaria um afastamento cada vez maior da composição eutética, culminando na solidificação somente da zircônia estabilizada (marcas). Após essa solidificação, a composição novamente estaria próxima da composição eutética e o padrão eutético voltaria a ser formado até que o excesso de ZrO_2 voltasse a gerar uma nova marca.

Em resultados posteriores, observou-se que na microestrutura de uma fibra com taxa de puxamento aproximadamente cinco vezes maior (9mm/h para 42mm/h), ocorreu um aumento da continuidade das fases eutéticas, como ilustrado na *figura 5.9*.

Na *figura 5.9* também é possível notar que o espaçamento entre as marcas da interface sólido-líquido foi da ordem de 4 vezes maior na fibra com a maior taxa de puxamento. Também a distribuição das marcas na seção longitudinal dessa fibra foi mais homogênea. Uma possível explicação para este resultado seria que a maior taxa de puxamento gerou um aumento da segregação do magnésio pela zircônia, o que manteria a composição eutética por um maior tempo, diminuindo a frequência das marcas longitudinalmente.

Figura 5.9 – Fibras de ZrO_2/MgO . a- seção longitudinal de fibra com taxa de puxamento igual a 9,0mm/h. b- seção longitudinal de fibra com taxa de puxamento igual a 42,0mm/h, com menos marcas de interface. c- detalhe da microestrutura eutética entre as marcas da fibra ilustrada em a. d- detalhe da microestrutura eutética fibrosa, entre as marcas, da fibra ilustrada em b. As setas em a e b indicam o sentido do puxamento.

5.4 - Espectroscopia microRaman fibras de ZrO_2/MgO

As amostras das fibras de ZrO_2/MgO foram encapsuladas e polidas, de maneira semelhante às fibras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, para a realização de medidas de microRaman no mesmo equipamento presente na Espanha que foi descrito no capítulo 3.

Os espectros foram obtidos focando-se o laser de argônio ($\lambda = 514,5\text{nm}$) nas fases ZrO_2 e MgO nas fibras eutéticas de ZrO_2/MgO e são vistos na **figura 4.10**.

O MgO, por possuir estrutura cúbica, não apresenta efeito Raman de primeira ordem. Os espectros obtidos para o ZrO_2/MgO , *figura 5.10*, mostram uma banda predominante. Esse resultado é encontrado na literatura como típico para o ZrO_2 amorfo[11,12]. Nas fibras eutéticas, resultados de DRX confirmam a sua cristalinidade. Desse modo, a banda no espectro Raman é associada a material policristalino com grãos pequenos. Nos espectros obtidos focalizando-se o laser na fase MgO notamos a presença de um pico em 595cm^{-1} , sendo provavelmente um pico de luminescência, devido a impurezas

Figura 5.10 - Espectro microRaman de fibra de ZrO_2/MgO . Laser de 514,5 nm usado na análise. Luz não polarizada. A seta indica o pico de luminescência obtido para o MgO.

presentes em maior quantidade na estrutura do MgO. Análises de composição por EDX, entretanto, não revelaram impurezas presentes nessas fibras, o que indica estas estarem presentes em quantidades pequenas, sendo detectadas, no entanto, em medidas de luminescência.

5.5 - Estudo das marcas da interface sólido-líquido nas fibras de ZrO₂/MgO

O formato macroscópico da interface de solidificação de um material sendo puxado é extremamente importante porque influencia na qualidade cristalina do material e também na variação de concentração radial dos dopantes. O formato planar de interface é o mais apropriado tanto do ponto de vista da qualidade cristalina como da distribuição de dopantes.

Em 1966, W. R. Wilcox e R. L. Duty[13] calcularam o formato da interface sólido-líquido usando considerações de transferência de calor em um material de geometria cilíndrica sendo puxado a partir da fase líquida. A solução encontrada por ele foi:

$$\frac{z}{R} = -\frac{1}{a_1} \ln \left[\frac{a_1(a_1^2 + H^2) J_0(a_1) \sum_{a_i > 0} 1/[a_i(a_i^2 + H^2)]}{J_0(a_i r / R)} \right] \quad 5.1$$

onde z é a altura da interface de solidificação, R é o raio do cristal, J₀ é a função de Bessel com os índices a_i e r é a direção do raio do cristal. Quanto menor z/R na equação (5.1), mais plana será a interface sólido-líquido.

A grandeza z/R foi medida ao longo do comprimento em duas fibras de ZrO_2/MgO com diferentes taxas de puxamento: 9mm/h e 42mm/h. Para essas medidas, utilizou-se micrografias tomadas a cada 1mm do comprimento das fibras, usando microscopia óptica. Uma das micrografias da fibra com taxa de puxamento igual a 9mm/h utilizada na medição de z/R , está ilustrada na *figura 5.11*.

Figura 5.11 - Fibra de ZrO_2/MgO com velocidade de puxamento de 9mm/h. Na figura estão ilustrados os parâmetros z/R das marcas da interface sólido-líquido, que foram medidos a cada 1mm do comprimento da fibra. A seta indica o sentido do puxamento.

O resultado, ilustrado na *figura 5.12*, mostra que z/R tende a diminuir ao longo do comprimento da fibra, principalmente na fibra de maior taxa de puxamento, o que significaria que o formato da interface é mais plano ao final da fibra. Em outras palavras, em uma primeira análise dos resultados da *figura 4.12*, há uma "transição" bem definida no

valor de z/R , o que significa uma mudança no formato da interface, em função da taxa de puxamento.

Figura 5.12 - Parâmetro z/R máximo da interface sólido-líquido, obtido ao longo do comprimento para fibras de ZrO_2/MgO com taxas de puxamento iguais a 9 mm/h e 42 mm/h . As linhas presentes no gráfico são para facilitar a visualização.

De acordo com a equação 5.1, o parâmetro z/R é regido pelo número de Biot (H). O número de Biot é uma relação entre o calor dissipado na superfície do material em comparação a condução de calor pelo material. Uma interface mais plana (z/R menor) quanto mais comprida a fibra, significaria que a fibra está perdendo menos calor através da sua superfície, em comparação ao calor por ela conduzido ao longo de seu puxamento.

5.6 – Solidificação direcional de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$

Para a produção de fibras eutéticas de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ por LHPG, a taxa inicial de puxamento utilizada foi de 19mm/h. Esse eutético também apresentou as marcas de interface como nas fibras eutéticas de ZrO_2/MgO . As marcas da interface e a microestrutura eutética do $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ estão ilustradas na **figura 5.13**.

Figura 5.13 – Fibra de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$, puxada com taxa de 19mm/h. a – seção longitudinal, com as marcas da interface sólido-líquido. b – Detalhe da microestrutura eutética lamelar. c – Detalhe da fronteira entre a parte eutética e uma marca de interface.

A composição da fibra de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$, analisada por MEV/EDX revelou-se ZrO_2 estabilizada com CaO nas lamelas, e tanto a matriz eutética quanto as marcas da interface sólido-líquido são compostas por CaZrO_3 .

Fibras eutéticas de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ foram produzidas em 1996 por Peña et al.[2] usando a técnica de LHPG, com taxa de puxamento de 50 mm/h. As fibras obtidas por Peña possuem continuidade das fases lamelares e boa transmissão óptica, indicando que uma maior velocidade de puxamento poderia tornar as fases eutéticas mais contínuas, a exemplo

do eutético ZrO_2/MgO . Dessa maneira, uma fibra com taxa de puxamento igual a 48 mm/h foi produzida e sua microestrutura está ilustrada na *figura 5.14*.

Figura 5.14 – Fibra de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$, puxada com taxa de 48mm/h. a – seção longitudinal, sem a presença das marcas da interface sólido-líquido. b – Detalhe da microestrutura eutética lamelar.

A fibra de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$, apresentada na *figura 5.14*, apresentou continuidade do padrão eutético em praticamente todo o seu comprimento (~2,5cm). As duas únicas marcas formadas nessa fibra foram logo no início e final do puxamento, sendo que essas marcas ficaram posicionadas no início e logo antes da ponta da fibra. Na preparação da amostra para a análise da sua micrografia no microscópio eletrônico, ou seja, durante o seu polimento axial, houve uma quebra justamente nas regiões que continham as marcas no formato da interface sólido-líquido. Dessa maneira não foi possível realizar imagens das duas marcas nessa amostra.

5.7 – Solidificação direcional do $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$

Fibras eutéticas de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ foram puxadas usando a técnica de LHPG, com taxas de puxamento primeiramente de 24mm/h, **figura 5.15**. Em pesquisa bibliográfica realizada na base de dados *Institute for Science Information* (ISI) não foi possível encontrar nenhum relato prévio desse eutético, até o presente momento.

Figura 5.15 - Microestrutura de fibra eutética de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ puxada a 24mm/h. a- seção longitudinal com regiões eutéticas separadas por marcas da interface. b- detalhe da microestrutura fibrosa e da marca com o formato da interface sólido-líquido.

A microestrutura do compósito $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ foi identificada como fibrosa. Análises de composição (EDX Zeiss modelo DMS 960) revelaram que a matriz (fase escura na **figura 5.15**) é EuAlO_3 e a fase fibrosa clara é Eu_2O_3 . Assim como no caso das fibras de ZrO_2/MgO , instabilidades durante o processo de solidificação geraram marcas com a forma da interface sólido-líquido, com composição igual a da matriz eutética (EuAlO_3).

A exemplo dos eutéticos à base de zircônia, uma fibra de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ com maior taxa foi puxada, com a intenção de aumentar a continuidade do padrão eutético. A taxa utilizada foi de 48 mm/h, mas a análise do padrão eutético da fibra com taxa de puxamento mais alta mostrou que ainda ocorrem as marcas de descontinuidade, *figura 5.16*.

Figura 5.16 - Microestrutura de fibra eutética de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ puxada a 48mm/h. Seção longitudinal com marcas da interface.

5.8 - Conclusões Parciais

As fibras eutéticas de ZrO_2/MgO , $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ e $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ foram crescidas com sucesso através da técnica LHPG, utilizando-se diferentes taxas de puxamento, e suas microestruturas foram observadas. Essas fibras apresentaram descontinuidades no padrão eutético, produzindo marcas com o formato da interface sólido-líquido, que puderam ser

diminuídas, à exceção do $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$, com o aumento da taxa de puxamento das amostras e no caso do ZrO_2/MgO também com a mudança da composição.

5.9 - Referências bibliográficas

- 1 - Merino, R.I.; Orera, V.M.; Peña, J.I.; Fuente, G.F. – *Cerámica y Vidro* – vol. 36, 2-3, pg. 336 (1997).
- 2 - Peña, J.I.; Merino, R.I.; Fuente, G.F.; Orera, V.M. – *Advanced Materials* – vol. 8, 11, 909 (1996).
- 3 - Levin, E. M.; McMurdie, H. F., - *Phase Diagrams for Ceramists volume III - The American Ceramic Society*, 131 (1975).
- 4 - Levin, E. M.; McMurdie, H. F., - *Phase Diagrams for Ceramists volume III - The American Ceramic Society*, 106 (1975).
- 5 - Viechnicki, D.; Stubican, V.S. - *Journal of American Ceramic Society* - vol. 48, 6, pg. 296 (1965).
- 6 - Kawakami, S.; Yamada, T.; Sakakibara, S.; Tabata, H. – *Journal of Crystal Growth* – vol. 154, pg. 193 (1995).
- 7 - Merino, R.I.; Peña, J.I.; Orera, V.M.; Fuente, G.F. – *Solid State Ionics* – vol. 100, pg. 313 (1997).
- 8 - Kennard, F.L.; Bradt, R.C.; Stubican, V.S. - *Journal of the American Ceramic Society* – vol. 57, 10, pg. 428 (1974).
- 9 - Kennard, F.L.; Bradt, R.C.; Stubican, V.S. - *Journal of the American Ceramic Society* – vol. 57, 10, pg. 428 (1974).
- 10 - Du, Y; Jin, Z. – *Calphad – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* – vol. 15, 1, pg. 59 (1991).

- 11 - Keramidas, V.G.; White, W.B. – Journal of The American Ceramic Society 57 (1), pg. 22 (1974).
- 12 - Schild, C.; Wokaun, A.; Köppel, R.A.; Baiker, A. – Journal of Catalisys 130, pg. 657 (1991).
- 13 - Wilcox, W.R.; Duty, R.L. - Journal of Heat Transfer, C88, pg. 45 (1997).
- 14 - Prokhorov, A.M.; Kuz'minov, Y.S. – Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate – IOP Publishing Ltd. (1990).
- 15 - Andreetta, M.R.B. – Dissertação de Mestrado – IFSC, USP (1996).
- 16 - Sidorov, N.V.; Palatnikov, M.N.; Serebryakov, Yu.A.; Lebedeva, E.L.; Kalinnikov, V.T. – Inorganic Materials 33 (4), pg. 419 (1997).

Capítulo 6 - Final

6.1 - Conclusões gerais

Foram produzidos eutéticos de óxidos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, ZrO_2/MgO , $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ e $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ pela técnica LHPG.

Para o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, o padrão “escrita chinesa” foi encontrado em todas as fibras. A microestrutura desse eutético foi controlada, o que permitiu a produção de fibras com um único tipo de microestrutura e com a característica de serem isotrópicas. O espaçamento médio entre as fases foi medido em função da taxa de puxamento com boa concordância com a relação de Jackson e Hunt, sendo que $\lambda^2 v = C = (40 \pm 1) \mu\text{m}^3/\text{s}$. Valores para o módulo de ruptura (MOR) foram obtidos entre 490 e 1320MPa, sendo que os maiores valores (acima de 750 MPa) foram encontrados em fibras com microestrutura com padrão complexo-regular.

As fibras óxidas eutéticas de ZrO_2/MgO , $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ e $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$ apresentaram descontinuidades no padrão eutético, em marcas com o formato da interface sólido-líquido, que puderam ser diminuídas, à exceção do $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$, com o aumento

da taxa de puxamento das amostras e no caso do ZrO_2/MgO também com a mudança da composição.

6.2 - Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar uma análise mais aprofundada do comportamento de z/R , das marcas de interface presentes no ZrO_2/MgO , ao longo do comprimento, bem como estender esse estudo aos eutéticos $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$ e $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$.
- Realizar um estudo sistemático da composição e taxas de puxamento do $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$, visando a diminuição das marcas de interface e, conseqüentemente, o aumento da continuidade do padrão eutético.
- Verificar a aplicabilidade das fibras de $\text{ZrO}_2/\text{CaZrO}_3$, obtidas com grande continuidade do padrão eutético, como transmissores ópticos.
- Estudar a aplicação odontológica do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, visando a utilização desse eutético na confecção de próteses dentárias (projeto de doutoramento em andamento, financiado pela Fapesp).

6.3 - Produção científica

PUBLICAÇÕES

- 1 - Andreeta, E.R.M.; Andreeta, M.R.B.; Hernandez, A.C. – “*Laser heated pedestal growth of $Al_2O_3/GdAlO_3$ eutectic fibers*” – **Journal of Crystal Growth** vol. 234, pg. 782, 2002..
- 2 - Andreeta, M. R. B.; Andreeta, E. R. M.; Hernandez, A. C.; Feigelson, R. – “*Thermal gradient control at the solid-liquid interface in the laser-heated pedestal growth technique*” - **Journal of Crystal Growth** vol. 234, pg. 759, 2002.
- 3 - Andreeta, E. R. M.; Rodrigues, J. A.; Andreeta, M. R. B.; Agullo-Rueda, F.; Hernandez, A. C. - “*Solidificacao direcional do eutetico $Al_2O_3/GdAlO_3$ por fusao a laser*” - **Cerâmica** vol. 48, 305, p. 29-33, 2002 - artigo premiado com a capa da revista.
- 4 - Santos, I. A.; Garcia, D.; Eiras, J.A.; Manoel, E.R.; Hernandez, A.C. – “*Field Induced Sharp Ferroelectric Phase Transition in $Sr_{0.66}Ba_{0.34}Nb_2O_6$ Ferroelectric Relaxor*” – **Applied Physics Letters** vol. 79, 17, pg. 2800, 2001.
- 5 - Santos, I. A.; Spínola, D.U.; Garcia, D.; Eiras, J.A.; Manoel, E.R.; Hernandez, A.C.; Carrio, J.A.G.; Mascarenhas, Y.P. - “*Dielectric characterisation of SBN single-crystal fibers and non-doped and La doped ceramics*”, **Ferroelectrics** vol. 238, pg. 147, 2000.
- 6 - Manoel, E.R.; Custódio, M.C.C, Guimarães, F.E.G.; Bianchi, R.F. Hernandez, A.C. – “*Growth and characterization of HgI_2 , PbI_2 and $PbI_2:HgI_2$ layered semiconductors*” – **Materials Research** vol. 2, 2, pg. 75, 1999.

RESUMOS ESTENDIDOS E COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS

1 - **Manoel, E.R.**; Andreeta, M.R.B.; Hernandes, A.C. – Solidificação direcional de fibras eutéticas usando-se o método de LHPG – XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – Livro de resumos, pg. 222, Caxambú-MG, junho de 1998.

2 - **Manoel, E.R.**; Andreeta, M.R.B.; Hernandes, A.C. - "Solidificação direcional de fibras eutéticas a partir da técnica de fusão a laser", I Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais (SICEM 98), 2 a 4 de setembro de 1998. Livro de resumos estendidos, pg. 56, São Carlos – SP.

3 - **Manoel, E.R.**; Andreeta, M.R.B.; Hernandes, A.C. - "Solidificação Direcional de Fibras Óxidas Eutéticas"; II Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais (SICEM 99), 11 a 12 de novembro de 1999. Livro de resumos estendidos, pg. 96, São Carlos - SP.

4 - Santos, I.A.; Spínola, D.U.; Garcia, D.; Eiras, J.A.; **Manoel, E.R.**; Hernandes, A.C.; Carrio, J.A.G.; Mascarenhas, Y.P. – “Dielectric characterisation of SBN single-crystal fibers and non-doped and La doped ceramics” – 9th European Meeting on Ferroelectricity, 12-16 de julho de 1999, Praga, República Checa.

5 - Santos, I.A.; Garcia, D.; Eiras, J.A.; **Manoel, E.R.**; Hernandes, A.C.; Mascarenhas, Y.P. – “Field-induced sharp ferroelectric phase transition in $\text{Sr}_{0.66}\text{Ba}_{0.34}\text{Nb}_2\text{O}_6$ relaxor ferroelectric” – XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – Livro de Resumos, pg. 267, São Lourenço – MG, 2000.

6 - **Andreeta, E.R.M.**; Hernandes, A.C.; Agullo-Rueda, F. – “Análise da microestrutura de materiais óxidos eutéticos através de espectroscopia Raman” – III Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia dos Materiais (SICEM 2000), 23 e 24 de novembro de 2000. Livro de resumos estendidos, pg. 117. São Carlos – SP.

7 - **Andreeta, E.R.M.**; Hernandes, A.C.; Rodrigues, J.A. e Agullo-Rueda, F. - “Materiais cerâmicos eutéticos com microestrutura controlada usando a técnica de fusão a laser”, XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 15 a 19 de maio de 2001, São Lourenço, MG, Livro de Resumos pag. 276.

8 - **Andreeta, E.R.M.**; Hernandes, A.C.; Rodrigues, J.A. – “Propriedades mecânicas de fibras eutéticas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ ” - IV Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia dos Materiais (SICEM 2001), 22 e 23 de novembro de 2001. Livro de resumos estendidos, pg. 159. São Carlos – SP.

6.4 - Estágios no exterior

1 - ***Laboratorio de Microscopia Raman – Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - Consejo Superior de Investigaciones Cientificas – Espanha.***

Prof. Responsável: Fernando Agullo-Rueda.

Período: 18/02/00 à 18/06/00

2 - ***Advanced Materials Processing Laboratory – Materials Science Engineering – Stanford University – EUA.***

Prof. Responsável: Robert S. Feigelson.

Período: 18/06/00 à 18/08/00