



BR01G0826

INIS - BR - 3806

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Resistividade elétrica de materiais compósitos do tipo cerâmica-metal na região de percolação: aplicação em cadinhos para fornos de indução.

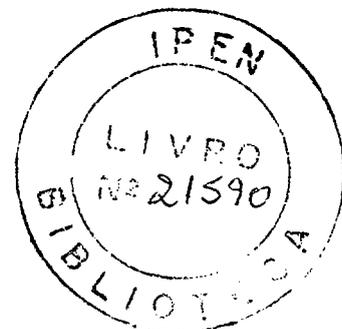
Frank Ferrer Sene

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível.

Orientador: Dr. José Roberto Martinelli

São Paulo

1997



32 / 14

*Ao meu pai.*

*À minha mãe.*

*Ao meu irmão Cássio.*

*À Andrea.*

## Agradecimentos

Ao Dr. José Roberto Martinelli pela permanente orientação, colaboração e dedicação no desenvolvimento e execução deste trabalho.

Ao IPEN-CNEN/SP pelo suporte técnico e financeiro.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

Aos amigos Carlos Renato Rambo, Signo Tadeu dos Reis e Andrea Cecília Dorión Rodas pelas proveitosas discussões e colaborações durante as realizações experimentais.

Ao colega Valter Ussui pela cooperação durante a obtenção da PSZ.

À Chieko Yamagata, Cristiane Menezes e Fredner Leitão pelo fornecimento da PSZ.

Aos Técnicos Celso de Moraes e Nildemar Ferreira pelo auxílio prestado durante a operação do microscópio eletrônico de varredura.

Ao Técnico Glauson A. F. Machado pelo auxílio durante a execução dos trabalhos fotográficos.

Às colegas Marjorie Löw e Marilene Serna pela operação do difratômetro de raios-X.

Ao Dr. Reginaldo Mucillo pela manutenção do espírito científico na Divisão de Materiais Cerâmicos e pelos proveitosos comentários.

À Dra. Elíria M.J.A. Pallone pela colaboração durante a caracterização física das amostras.

Aos colegas da Divisão de Materiais Cerâmicos: Donis Perini, Rosa M. Pasotti, Dra. Ivana C. Consentino, Dra. Ana Helena Bressiani, Dra. Eliana N.S. Muccillo, Yone V. França, Jorge Marcelino, Daniela Moraes, Luis A. Gênova e Vanderlei Ferreira.

# Resistividade elétrica em materiais compósitos do tipo cerâmica-metal na região de percolação: aplicações em cadinhos para fornos de indução.

Frank Ferrer Sene

## RESUMO

Materiais compósitos do tipo PSZ contendo inclusões metálicas de Ti, Nb e Ni, e cristobalita contendo Ti, foram produzidos a partir da mistura de pós. A conformação desses materiais na forma de pastilhas foi feita através de compactação uniaxial, seguida de prensagem isostática a frio e sinterização em atmosfera de argônio a 1600 °C/1,5 h. Variou-se o teor das inclusões metálicas entre 0 e 40%. Medidas de resistividade elétrica na faixa de temperaturas de 25°C a 700°C mostraram que amostras contendo inclusões em concentrações superiores a 25%, apresentam condução elétrica predominantemente eletrônica. Para amostras contendo inclusões em concentrações inferiores a 25%, observou-se um comportamento típico de condução iônica, semelhante ao da matriz cerâmica. Amostras de PSZ-Ti e PSZ-Ni contendo 25% de inclusões metálicas apresentam uma transição isolante-condutor numa faixa de temperatura. Amostras de cristobalita-Ti contendo 30% de inclusões metálicas apresentam uma transição condutor-isolante numa faixa de temperatura. Testes realizados em um forno de indução mostraram que amostras com inclusões metálicas superiores a 25% se auto-aquecem quando expostas a campos eletromagnéticos na faixa de rádio frequência (r.f). Foram confeccionados cadinhos de PSZ-Ti por colagem de barbotina, sinterizados a 1600 °C/1,5 h em atmosfera de argônio. Esses cadinhos foram submetidos a campos eletromagnéticos na faixa de r.f e a temperatura máxima atingida foi de 1350 °C. A caracterização microestrutural dos materiais foi realizada através de análises de difratometria de raios-X, EDS, microscopia ótica e eletrônica de varredura.

Electrical resistivity of ceramic-metal composite materials in the percolation region: application in crucibles for induction furnaces.

Frank Ferrer Sene

ABSTRACT

Ceramic composite materials were produced by mixing powders of Partially Stabilized Zirconia (PSZ) with titanium, niobium or nickel, and cristobalite with titanium. Pellets were produced by uniaxially pressing the material followed by cold isostatic pressing and finally sintering at 1600 °C for 1.5 hours in argon. The metal content was varied in the range of 0 - 40 volume percent (%). Electrical resistivity measurements were performed in the temperature range of 25 - 700°C. Samples containing metallic inclusions above 25 % show the predominance of electronic type conduction. For samples with metallic inclusion below 25 %, a typically ionic conduction behavior has been observed. PSZ-Ti and PSZ-Ni samples containing 25 % of metallic inclusions show an insulator - conductor transition in a given temperature range. Cristobalite samples containing 30 % of titanium show a conductor - insulator transition also in a specific temperature range. Tests performed in an induction furnace showed that samples containing metallic inclusions above 25 % had self-heated when exposed to electromagnetic fields in the range of radio frequency (r.f.). Crucibles of PSZ-Ti were made by slip casting followed by sintering at 1600 °C for 1.5 hours in argon. These crucibles were exposed to electromagnetic fields in the r.f. range and the maximum temperature reached was 1350 °C. Microstructure characterization was performed on those materials by X-ray diffraction, EDS, optical and scanning electron microscopy.

## ÍNDICE

	página
<b>1 - Introdução</b> .....	01
Materiais Compósitos.....	01
Aplicações .....	03
Condutividade Elétrica.....	05
Métodos para a Medida da Resistividade Elétrica.....	09
Coprecipitação de Hidróxidos.....	10
Estabilização da Zircônia.....	11
Cristobalita ( $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> ).....	13
Sinterização.....	14
Aquecimento Indutivo.....	16
Objetivos.....	23
<b>2 - Parte Experimental</b> .....	24
2.1-Preparação das Amostras.....	24
2.2-Characterização Química e Física.....	28
2.3-Characterização Microestrutural.....	30
2.4-Análises Dilatométricas.....	31
2.5-Medidas da Resistividade Elétrica.....	32
2.6-Medidas da Resposta em Função do Campo Eletromagnético...35	
2.7-Confeção de Cadinhos de Materiais Compósitos e Testes de Desempenho.....	36

	página.
<b>3 - Resultados e Discussão</b> .....	38
<b>3.1</b> -Caracterização Química e Física dos Pós.....	38
<b>3.2</b> -Caracterização Física das Pastilhas.....	45
<b>3.3</b> -Análises Dilatométricas.....	49
<b>3.4</b> -Análise Microestrutural.....	51
<b>3.5</b> -Propriedades Elétricas.....	54
<b>3.5.1</b> -Resistividade Elétrica em Função da Fração Volumétrica do Metal.....	54
<b>3.5.2</b> -Medidas da Resistividade Elétrica em Função da Temperatura.....	57
<b>3.5.3</b> -Medidas da Resposta em função do Campo Eletromagnético.....	71
<b>3.5.4</b> -Testes de Desempenho dos Cadinhos.....	73
<b>4 - Conclusões</b> .....	75
Referências Bibliográficas.....	77

## 1 - Introdução.

### **Materiais Compósitos.**

O processo de adição de partículas cerâmicas a ligas metálicas, a fim de se obter um material que detenha uma combinação de propriedades superiores em relação aos materiais cerâmicos e metálicos, teve origem na década de 30 quando metais duros do tipo WC-Co foram utilizados como ferramentas de corte. Estes materiais foram denominados *cermets*, termo derivado das abreviações *cer* de cerâmica e *met* de metais. Um *cermet* é definido como um material obtido por metalurgia do pó e que consiste de partículas cerâmicas ligadas por um metal. Atualmente o termo *cermet* é utilizado, por especialistas de ferramentas de corte, para materiais constituídos de partículas de carbonitreto de titânio ligadas a níquel ou cobalto, com possíveis adições de outros carbeto [1]. Para outros materiais constituídos de matrizes cerâmicas ou ligas metálicas reforçadas com partículas, *whiskers* ou fibras cerâmicas, tem-se adotado a terminologia de materiais compósitos [2]. Esses materiais também são elaborados para apresentarem propriedades preferencialmente superiores às dos seus constituintes. No caso de materiais cerâmicos com inclusões metálicas, utiliza-se a terminologia "materiais compósitos com matriz cerâmica" ou "compósitos do tipo cerâmica-metal".

Materiais compósitos têm como vantagem a combinação de propriedades distintas de seus constituintes. O grande número de funções otimizadas torna esse tipo de material atrativo para investigações no campo da Engenharia e Ciência dos Materiais.

Atualmente há grande ênfase no desenvolvimento de materiais compósitos para fins estruturais, combinando matrizes com densidades relativamente baixas, com reforços rígidos na forma de fibras ou *whiskers*, resultando num material leve e resistente. A adição de partículas, *whiskers* e fibras em materiais cerâmicos ou metálicos tem sido feita para promover a tenacificação ou melhorar a resistência mecânica dos materiais[3].

Os métodos de obtenção de compósitos cerâmica-metal incluem processos que envolvem sinterização com reação [4], síntese auto-propagável a altas temperaturas (denominado SHS do acrônimo derivado do inglês: Self-Propagating High Temperature Synthesis) [5,6], elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*) [7], processos envolvendo tratamentos superficiais com laser [8] e métodos que utilizam partículas cerâmicas recobertas com metal [9].

As propriedades elétricas dos materiais compósitos são também relevantes e devem ser investigadas, possibilitando a ampliação do campo de aplicações. O principal fenômeno observado neste caso é uma transição do caracter isolante para condutor observada numa faixa de percolação que depende da concentração, da forma e da orientação cristalográfica de seus constituintes.

O aumento substancial da condutividade elétrica de materiais isolantes contendo inclusões metálicas quando expostos a campos eletromagnéticos foi relatado pela primeira vez por Brandy em 1890 [10]. Verificou-se na época que se um material fosse exposto a um campo eletromagnético na faixa de rádio frequência ( r.f. ), novos caminhos condutores de eletricidade em seu interior aumentavam drasticamente a condutividade.

Materiais compósitos obtidos através da combinação de materiais metálicos e isolantes são sistemas similares aos estudados por Brandy. Também neste caso, características próprias podem ser obtidas a partir da combinação de materiais com propriedades elétricas distintas.

Medidas elétricas realizadas em compósitos cerâmica-metal do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$  [11],  $\text{ZrO}_2\text{-TiCN}$ [12],  $\text{ZrO}_2\text{-Ti}$  e  $\text{ZrO}_2\text{-Nb}$  [13] à temperatura

ambiente mostram que há uma redução da resistividade elétrica em relação aos valores originais da cerâmica monolítica e em função da fração volumétrica das inclusões metálicas adicionadas.

### **Aplicações.**

O alto ponto de fusão da zircônia, aliado a sua boa resistência química, tem conduzido ao uso desse material em diferentes aplicações a temperaturas acima de 1000°C. Na produção de energia, zircônia tem sido utilizada como elemento de aquecimento em fornos elétricos que trabalham em atmosferas oxidantes na faixa de temperatura de 1500 -2500 °C, como material de catodo em fontes plasmáticas, e como eletrodos em dispositivos MHD. Além disso, zircônia é utilizada na fabricação de sensores de oxigênio e como eletrodos para a produção de H<sub>2</sub> a partir da termohidrólise da água [14].

Materiais compósitos constituídos de uma matriz dielétrica e inclusões metálicas são de grande interesse tecnológico, podendo ser utilizados na fabricação de cadinhos empregados na indústria metalúrgica para o refino, fabricação e lingoteamento de ligas metálicas, através da fusão a vácuo por indução, em substituição a cadinhos de grafite. A principal vantagem dessa substituição é a eliminação da contaminação do elemento carbono proveniente da erosão das paredes dos cadinhos de grafite ou mesmo a solubilização e a conseqüente precipitação de carbeto na carga. Estes cadinhos podem ser uma alternativa para a realização de tratamentos térmicos ("*etchings*") utilizados na revelação de características microestruturais de materiais cerâmicos.

Os materiais compósitos podem ser ainda utilizados como dispositivos protetores sensíveis a variação de temperatura quando apresentam resistência elétrica com coeficiente de temperatura positivo [15], varistores quando apresentam comportamento não linear na região de percolação [16] e eletrodos em "fuel cell" [17].

Estudos objetivando a utilização da liga TRIBOCOR 532N\* para a fabricação de cadinhos utilizados na fusão de ligas de urânio em fornos de indução foram também realizados. Os resultados são aparentemente promissores [18], mas este desenvolvimento ainda não foi atingido no país.

Pesquisas realizadas no Oak Ridge Nacional Laboratory, EUA, indicam a possibilidade da utilização da combinação de materiais cerâmicos e metálicos na fabricação de cadinhos utilizados em fornos de indução a vácuo [19], mas não temos conhecimento que os detalhes destas experiências tenham sido divulgados.

---

\* Liga metálica (50%p Nb, 30%p Ti e 20%p W) produzida pela Fansteel, Inc. USA.

## Condutividade Elétrica.

O movimento de portadores de carga em um material submetido a um campo elétrico resulta numa corrente elétrica, que dependendo do tipo do portador, pode ser iônica, eletrônica ou uma combinação de ambas. A condutividade elétrica total de um sólido ( $\sigma_T$ ) é a soma das componentes eletrônica ( $\sigma_e$ ) e iônica ( $\sigma_i$ ):

$$\sigma_T = \sigma_e + \sigma_i \quad (1.1)$$

Elétrons livres e buracos apresentam maior mobilidade que íons, e mesmo em pequenas concentrações, eles contribuem significativamente para a condução elétrica.

A concentração de elétrons livres na banda de condução de materiais estequiométricos depende da valência e da diferença de energia entre as bandas de condução e de valência.

Os íons contribuem efetivamente para a condução elétrica intrínseca em sólidos iônicos, principalmente através da criação e movimento de defeitos do tipo pares Schottky e/ ou Frenkel. A elevação da temperatura proporciona a energia necessária para que os íons possam transpor uma barreira de potencial que separa duas posições vizinhas na rede (energia de ativação); nesse caso, quando um campo elétrico externo é aplicado, haverá condução iônica. Os defeitos puntiformes mais comuns encontrados em um sólido do tipo MX, onde M e X representam cátions e ânions respectivamente, são vacâncias aniônicas e catiônicas representadas por  $V'_X$  e  $V^\bullet_M$  e impurezas substitucionais ou intersticiais. Neste trabalho será adotada a notação de Kröger e Vink para a representação de defeitos em um sólido.

A condutividade iônica em função da temperatura é classificada em três regiões [20]:

Região I: (Temperaturas mais elevadas) denominada região intrínseca. Nessa região predominam defeitos intrínsecos gerados termicamente.

Região II: (Temperaturas intermediárias) denominada região extrínseca. Nessa região predominam os defeitos gerados pela presença de impurezas.

Região III: (Temperaturas mais baixas). Nessa região ocorre a precipitação de impurezas e a formação de complexos que diminuem a concentração de portadores de carga livres.

A condutividade iônica de um sólido em função da temperatura é representada pela equação (1.2), onde  $\eta$  é a concentração de portadores de carga,  $S_m$  a entropia do defeito,  $E_m$  a energia de ativação,  $q$  a carga do portador,  $a$  a distância média inter-atômica,  $f$  a frequência de Debye,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

$$\sigma_i(T) = \frac{2\eta \cdot (q^2 \cdot a^2 \cdot f)}{kT} \exp(S_m/k - E_m/kT) \quad (1.2)$$

Na região extrínseca,  $\eta$  pode ser considerado constante, o que possibilita simplificar a equação (1.2) para:

$$\sigma_i(T) = \frac{\sigma_0 \cdot \exp(-E_m/kT)}{T} \quad (1.3)$$

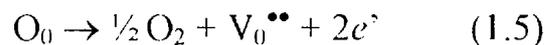
onde  $\sigma_0 = \frac{2 \cdot \eta \cdot (q^2 \cdot a^2 \cdot f)}{k} \exp(S_m/k)$ , considerado constante.

Diferentes tipos de íons podem se comportar como portadores de carga num condutor iônico, tais como  $O^{2-}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Pt^+$ ,  $K^+$  entre outros. Os íons de oxigênio são os mais estudados, pois sólidos inorgânicos na forma de óxidos têm sido utilizados em diversas aplicações.

Nos metais a condutividade elétrica é predominantemente eletrônica, sendo os elétrons livres responsáveis pela condução. A equação (1.4) apresenta a condutividade eletrônica de um metal em função da temperatura, onde  $m$  e  $e$  são a massa e a carga do elétron respectivamente,  $v_f$  a velocidade de Fermi e  $\alpha$  uma constante de proporcionalidade.

$$\sigma_c = \alpha(\eta e^2) / m v_f T \quad (1.4)$$

Na zircônia ou quartzo com alto grau de pureza, os portadores de carga são criados a partir da geração térmica de defeitos. No aspecto termodinâmico, cada tipo de defeito puntiforme é considerado uma espécie química diferente e o equilíbrio de defeitos pode ser representado na forma de uma equação química. A equação (1.5) mostra um balanço da criação de vacâncias de oxigênio:

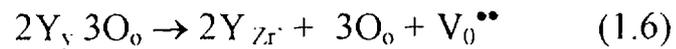


onde  $O_0$  representa um átomo de oxigênio na rede cristalina,  $V_0^{\bullet\bullet}$  uma vacância de oxigênio duplamente ionizada e  $e'$  um elétron.

A condutividade da zircônia pura é apreciável somente em temperaturas acima de 1500°C. Com a adição de íons aliovalentes, tais como  $Y^{3+}$  e  $Ca^{2+}$ , substituindo  $Zr^{4+}$  na rede cristalina, ocorre a criação de vacâncias de oxigênio para que seja mantida a neutralidade elétrica do material. A condutividade elétrica da zircônia dopada com ítria aumenta substancialmente a temperaturas

acima de 600°C, em consequência do aumento da mobilidade das vacâncias [21]. A cristobalita pura apresenta condutividade elétrica da ordem da zircônia dopada com impurezas aliovalentes.

A equação (1.6) apresenta um balanço da criação de vacâncias de oxigênio para o sistema zircônia-íttria:



onde  $Y_Y$  representa um átomo de ítrio na rede cristalina do óxido de ítrio e  $Y_{Zr}$  o íon de ítrio substitucional ao zircônio na rede cristalina da zircônia. Forma-se um par de defeitos: impureza substitucional e vacância aniônica.

Em materiais compósitos do tipo metal-cerâmica, constituídos de inclusões metálicas (fase condutora) distribuídas em uma matriz cerâmica (fase dielétrica), a condutividade elétrica não depende somente da soma da contribuição eletrônica e iônica de cada uma das fases, mas da geração de defeitos na matriz cerâmica e da interconectividade das dispersões metálicas e de sua correspondente fração volumétrica na matriz cerâmica.

O aumento da fração volumétrica de partículas metálicas proporciona contato entre essas partículas possibilitando uma redução significativa da resistividade elétrica. A fração volumétrica crítica é o ponto de inflexão na curva dos valores de condutividade (ou resistividade) em função da fração volumétrica das inclusões metálicas e estabelece a transição do caráter de isolante elétrico para condutor ou vice-versa. Essa transição é denominada percolação.

O modelo de Landauer [22] é um dos modelos teóricos utilizados para a descrição da condutividade elétrica de um compósito em função da fração volumétrica do metal. Esse modelo considera um compósito bifásico, onde

grãos metálicos são circundados por grãos de ambas as fases, e permite o cálculo da condutividade média uniforme ( $\sigma_c$ ) do compósito. A equação (1.7) representa a condutividade elétrica de um compósito de acordo com o modelo de Landauer.

$$\sigma_c = 0,25 [ A + (A^2 + 8.\sigma_1\sigma_2)^{0,5} ] \quad (1.7)$$

onde:

$$A = (3V_1 - 1)\sigma_2 + (3V_2 - 1)\sigma_1$$

$\sigma_1$  = condutividade elétrica da fase 1.

$\sigma_2$  = condutividade elétrica da fase 2.

$V_1$  = fração volumétrica da fase 1.

$V_2$  = fração volumétrica da fase 2.

Uma desvantagem do modelo de Landauer para  $\sigma_1 \gg \sigma_2$  é a imprecisão envolvida no cálculo da condutividade elétrica para frações abaixo do limiar de percolação.

Em materiais com frações volumétricas de partículas metálicas ligeiramente abaixo da fração crítica, o efeito de percolação só é observado quando o material é submetido a campos eletromagnéticos, diferenças de potencial elétrico e variações de temperatura.

## **Métodos para a Medida da Resistividade Elétrica.**

As medidas de resistividade elétrica em materiais compósitos podem ser realizadas pelos métodos d.c e a.c, ambos com duas, três ou quatro pontas. Esses métodos apresentam vantagens e desvantagens de acordo com a natureza do processo de condução. Em medidas utilizando-se duas e três pontas, o parâmetro medido é a corrente elétrica, mantendo-se a tensão constante. Em

medidas utilizando-se quatro pontas, os parâmetros medidos são a corrente que atravessa a amostra e a diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos. O tipo de material utilizado como eletrodo é um fator importante para evitar o bloqueio de portadores de carga, efeitos não lineares durante a medida e um perfeito acoplamento entre a amostra e os terminais. As possíveis transformações de fase ou ainda o coeficiente de expansão térmica, temperatura de fusão e oxidação e variação da resistividade em função da temperatura, são fatores que devem ser considerados para a escolha dos eletrodos. Com estas técnicas pode-se medir a resistividade da amostra em função da fração volumétrica das inclusões metálicas, da temperatura, do campo elétrico aplicado entre os eletrodos e durante a exposição a campos eletromagnéticos.

A determinação da resistividade elétrica pelo método das duas pontas pode ser realizada isotermicamente, medindo-se a resistência entre dois eletrodos posicionados na superfície do material. Para a determinação da resistividade elétrica pelo método das quatro pontas, injeta-se uma corrente “I” entre dois eletrodos, determina-se o valor da tensão “V” entre os outros dois eletrodos e utiliza-se a equação (1.8) para o cálculo da resistividade elétrica  $\rho$ , onde  $s$  é a área seccional perpendicular à direção da corrente elétrica e  $l$  a espessura da amostra [23].

$$\rho = (V.s) / (I.l) \quad (1.8)$$

## **Coprecipitação de Hidróxidos.**

A coprecipitação de hidróxidos é um método bastante apropriado para a preparação de pós cerâmicos finos. Esse método pode ser utilizado para a síntese de pequenas quantidades de pós, a partir de um arranjo experimental

montado num laboratório químico convencional. Esse método é também utilizado em escala industrial.

A técnica de coprecipitação envolve a preparação de uma solução homogênea contendo cátions formadores dos óxidos e o agente precipitador, utilizado para exceder a solubilidade de algumas espécies contendo os cátions desejados. A separação do precipitado é feita através de filtração e posterior decomposição térmica, para obtenção do produto final, em nosso trabalho, um pó cerâmico. Os produtos dependem substancialmente das condições de filtragem, lavagem, secagem, da pureza dos materiais de partida e da temperatura de calcinação, podendo influenciar na distribuição do tamanho das partículas, na fase cristalina estabilizada e no grau de pureza. As principais vantagens da utilização desta técnica estão relacionadas com o grau de pureza, o controle da forma e da distribuição do tamanho das partículas e sua composição [24].

## **Estabilização da Zircônia**

A zircônia exibe três formas cristalográficas distintas. A partir da temperatura de fusão ( $2680^{\circ}\text{C}$ ) até  $2370^{\circ}\text{C}$  a zircônia apresenta-se na fase cúbica de face centrada (tipo fluorita). Abaixo desta temperatura, a zircônia apresenta uma estrutura tetragonal até  $1150^{\circ}\text{C}$ . Em temperaturas inferiores a essa, a zircônia apresenta estrutura monoclinica. A transformação cúbica-tetragonal é controlada por difusão. A transformação tetragonal-monoclinica é do tipo martensítica. Essa denominação abrange não somente aços, mas também todos os materiais que apresentem transformações similares à martensítica nos aços [25]. Na zircônia, essa transformação ocorre por meio de uma mudança brusca da posição atômica através do cisalhamento e dilatação da estrutura original. Entre os ciclos de aquecimento e resfriamento, a transformação apresenta uma histerese térmica. A Figura 1.1 mostra o gráfico

da histerese da transformação monoclinica-tetragonal para a zircônia pura. Este fenômeno é atérmico, não ocorrendo em uma temperatura fixa, mas numa faixa de temperaturas.

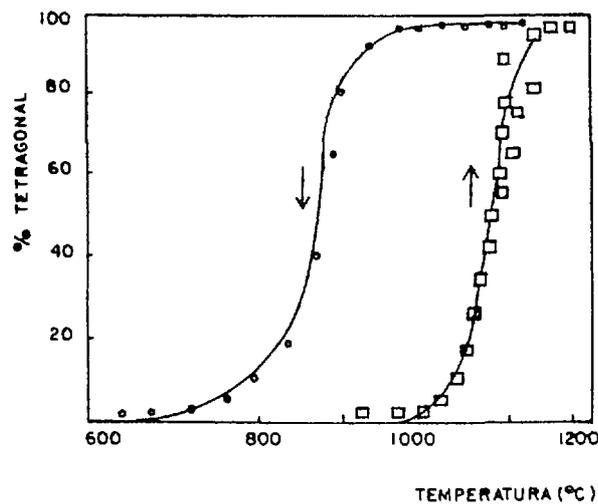


Figura 1.1 - Transformação monoclinica-tetragonal no ciclo de aquecimento-resfriamento para a zircônia pura [25].

A expansão térmica da zircônia monoclinica é fortemente anisotrópica, ocasionando uma grande variação dos parâmetros de rede na transição de fase e conseqüentemente, uma substancial expansão volumétrica durante a transição de fase de tetragonal para monoclinica (3% a 5%), o que causa a ruptura de corpos densos de zircônia pura. Esta inconveniência pode ser contornada com a estabilização parcial da estrutura cristalina tetragonal (denominada PSZ do acrônimo derivado do inglês: Partially Stabilized Zirconia), através da adição de óxidos estabilizantes, tais como MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO. A Figura 1.2 apresenta o diagrama de fases binário zircônia-íttria, no qual evidencia-se que teores de ítria em torno de 3% mol propiciam a estabilização da fase tetragonal [26].

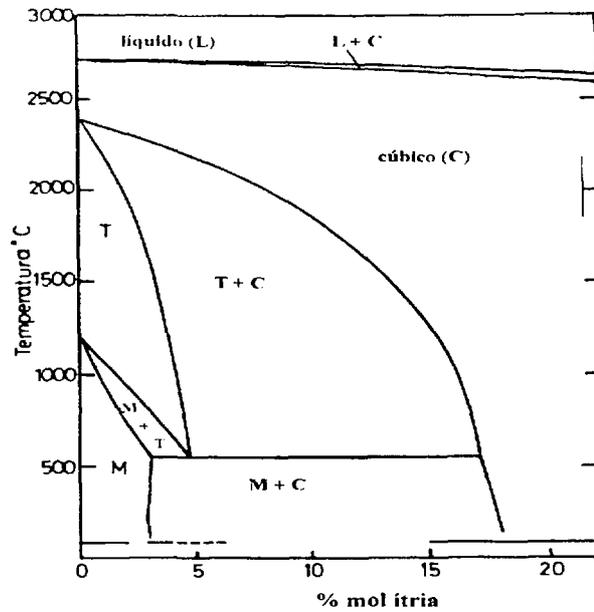


Figura 1.2 - Diagrama de fases binário zircônia-ítria [26].

### Cristobalita ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>).

A cristobalita é uma das possíveis fases cristalinas do óxido de silício, podendo apresentar duas estruturas cristalográficas ( $\alpha$  e  $\beta$ ). A primeira é denominada baixa cristobalita e a segunda alta cristobalita, a qual só ocorre em temperaturas relativamente altas. A cristobalita na fase  $\alpha$  pode ser obtida através da adição de íons aliovalentes ao quartzo. Exemplos de óxidos utilizados como aditivos são K<sub>2</sub>O e CaO, ambos em concentrações entre 2 e 3 % em volume. Esses óxidos proporcionam a estabilização da cristobalita entre a temperatura ambiente e 250° C, acima da qual ocorre uma transição de fase para uma estrutura de menor densidade e que apresenta maior coeficiente de expansão térmica. A Figura 1.3 apresenta a expansão térmica desse material em função da temperatura durante a transição de fase denominada “transição baixo-alto”. Observa-se um comportamento de histerese durante o ciclo de aquecimento e resfriamento ocasionado pela transição de fase [20].

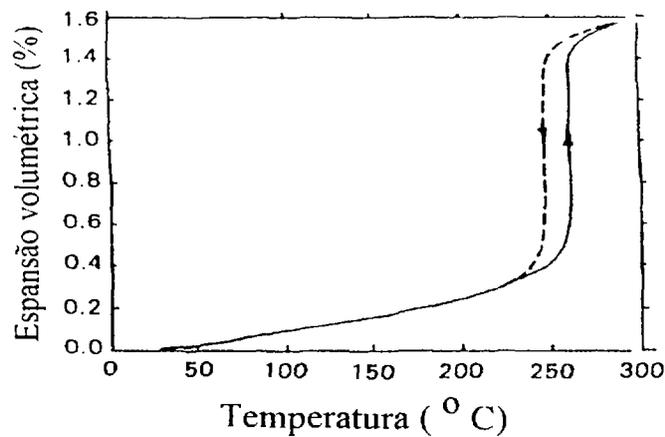


Figura 1.3 - Expansão volumétrica da cristobalita em função da temperatura [15].

## Sinterização.

A sinterização é um processo termodinâmico que resulta na diminuição da energia do sistema por meio da redução da área de superfície das partículas pela formação de contornos de grão, crescimento de pescoços entre as partículas e finalmente a densificação.

A redução da porosidade durante a sinterização aumenta a densificação do material, que possui, no estado a verde, cerca de 25% a 60% em volume de porosidade. Para otimizar propriedades como resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica, é desejável eliminar ao máximo a porosidade do material. Portanto, para que ocorra a sinterização é necessário um mecanismo para o transporte de matéria e uma fonte de energia para ativar e manter esse transporte. Os mecanismos primários para o transporte são a difusão e o fluxo viscoso, e a fonte de energia é o calor juntamente com os gradientes térmicos causados pelo contato entre partículas e a tensão superficial.

A sinterização pode ocorrer por diversos mecanismos que podem atuar isolados ou conjuntamente para promover a densificação do material. Entre

estes mecanismos são citados: sinterização por fase vapor, sinterização de estado sólido, sinterização por fase líquida [27]. A Figura 1.4 apresenta os diagramas esquemáticos dos seguintes mecanismos de sinterização: a) fase vapor e b) de estado sólido.

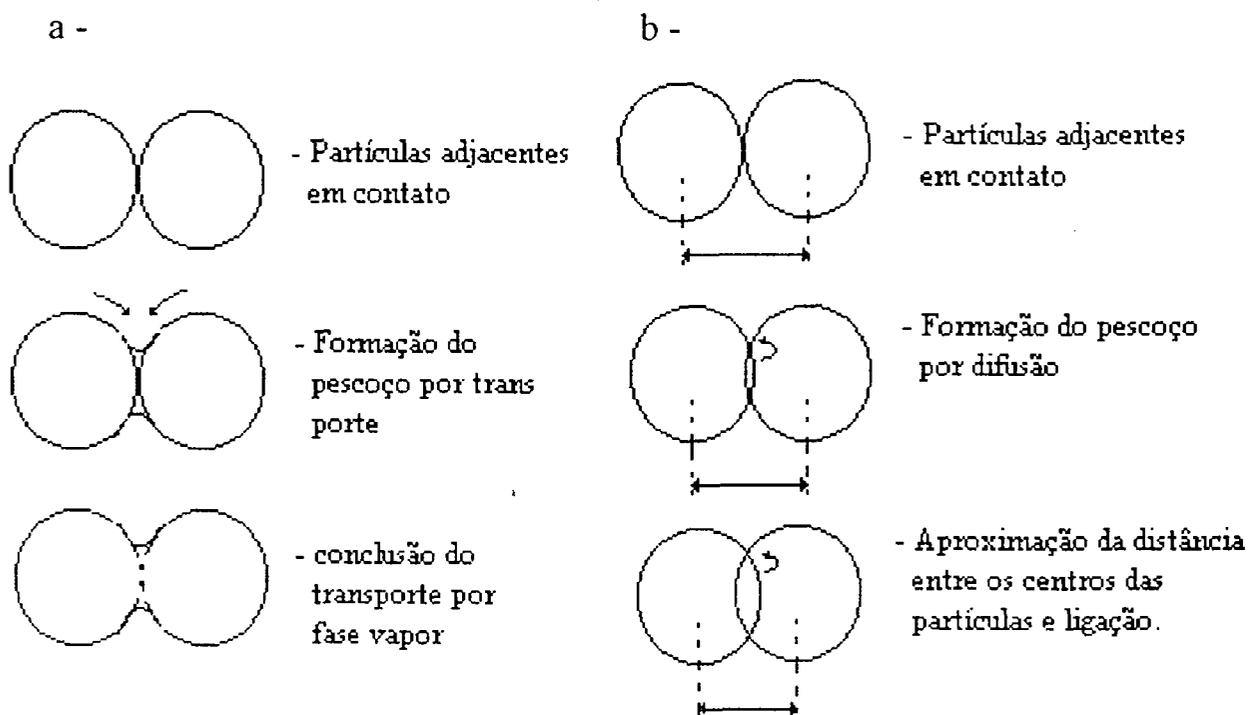


Figura 1.4 - Diagrama esquemático do transporte de material por: a) fase vapor  
b) processos de estado sólido.

## Aquecimento Indutivo

A principal característica do aquecimento por rádio frequência é a geração de calor, como resultado direto da conversão da energia fornecida pelo campo eletromagnético e não por convecção, condução ou radiação.

O fenômeno do auto-aquecimento ocorre em geral por um processo indutivo. O aquecimento indutivo se baseia na produção de calor através da geração de correntes de Foucault (correntes parasitas) e das perdas por histerese. As perdas por histerese não são relevantes e ocorrem apenas para materiais ferromagnéticos. As perdas por corrente de Foucault são determinantes para o aquecimento indutivo na maioria dos casos.

A corrente de Foucault é gerada em materiais condutores eletrônicos ou iônicos que apresentam alta condutividade relativa quando expostos a campos eletromagnéticos variáveis. As correntes parasitas circulam no interior do material envolto pelo indutor. Esse material deve apresentar uma determinada resistência elétrica ( $R$ ), para que uma potência ( $P = R.I^2$ ) possa ser dissipada por efeito Joule, proporcionando o aquecimento do material. A Figura 1.5 apresenta um desenho esquemático das correntes parasitas geradas em um núcleo condutor posicionado no interior de uma bobina indutora.

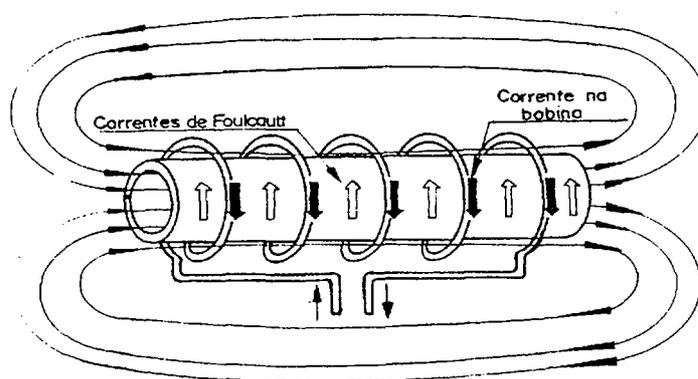


Figura 1.5 - Correntes de Foucault induzidas em um material circundado por um indutor.

Quando uma onda eletromagnética incide na superfície de um condutor elétrico, a amplitude da densidade de correntes parasitas  $I_x$  diminui em função da penetração no interior do material de acordo com a seguinte equação:

$$I_x = I_0 e^{-(2\pi/c)x \sqrt{(\mu f / \rho)}} \quad (1.9)$$

onde  $I_0$  é a amplitude da densidade de corrente na superfície,  $x$  é a penetração,  $\mu$  é a permeabilidade magnética,  $\rho$  é a resistividade do material,  $f$  é a frequência da onda e  $c$  é a velocidade da luz. A Figura 1.6 apresenta a intensidade das correntes parasitas em função da penetração no material (núcleo do indutor).

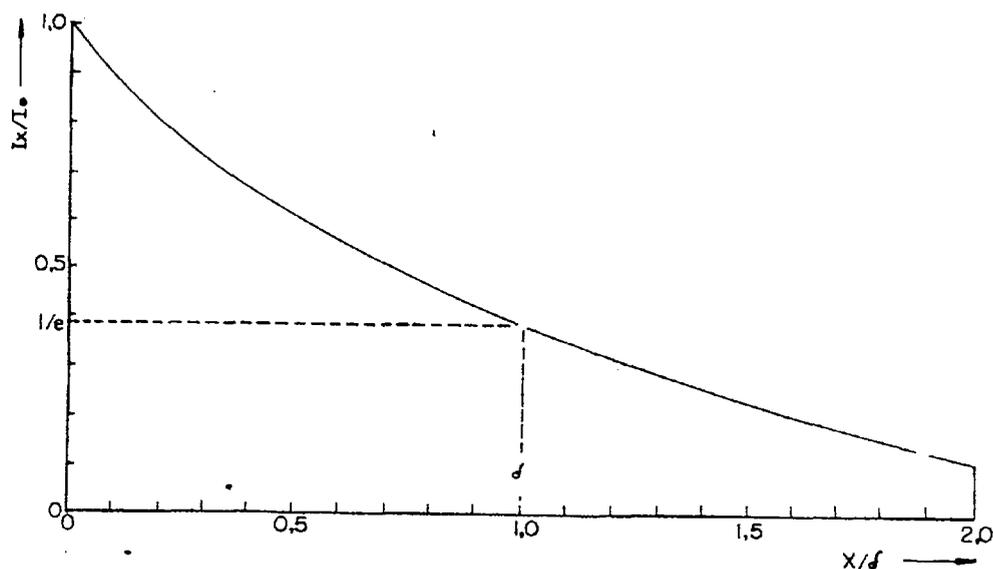


Figura 1.6 - Distribuição da intensidade das correntes parasitas no material circundado por um indutor.

A profundidade no interior do material onde a amplitude da intensidade de correntes parasitas decai para 0.38 do seu valor inicial, pode ser obtida através da equação (1.10). Esta profundidade é denominada profundidade de penetração ( $\delta$ ).

$$\delta = (1/2\pi) \sqrt{\rho/\mu f} \quad (1.10)$$

A potência dissipada por indução em um material com formato cilíndrico varia com o quadrado da corrente que flui no indutor. É possível substituir a resistência do indutor e o núcleo por uma resistência equivalente, na qual circule a mesma corrente da bobina [28]. A Figura 1.7 apresenta o circuito equivalente para esta transformação, onde  $I_c$  é a corrente no indutor,  $I_w$  é a corrente no material do núcleo,  $P_w$  a potência dissipada no núcleo e  $R_{weq}$  a resistência equivalente percorrida por uma corrente  $I_c$  e que dissipa uma potência  $P_w$ .

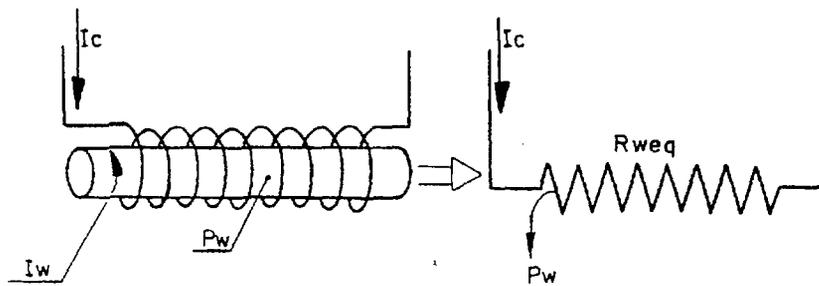


Figura 1.7 - Circuito equivalente da resistência do indutor e núcleo.

A amostra com formato cilíndrico tem o comportamento similar ao de um tubo de espessura  $\delta$ . A potência neste tubo será a mesma da amostra cilíndrica, para um dado valor de corrente no indutor. Este tubo fictício é denominado “tubo equivalente para uma amostra cilíndrica”. A Figura 1.8 apresenta o desenho deste tubo, onde  $d_w$  e  $l_w$  são o diâmetro externo e o comprimento da amostra, respectivamente  $\rho_w$  é a resistividade da amostra,  $\mu_w$  e  $\delta_w$  são a permeabilidade e a profundidade de penetração na amostra, respectivamente.

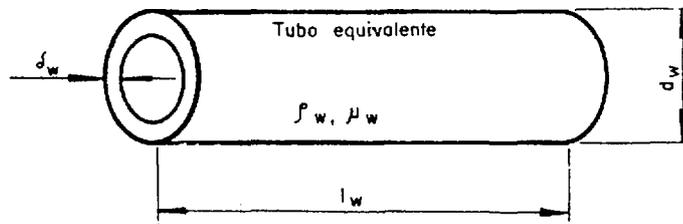


Figura 1.8 - Tubo equivalente da amostra cilíndrica.

Transformando-se o tubo equivalente numa barra retangular através de um corte longitudinal como mostra a Figura 1.9, é possível calcular a resistência desse tubo através da equação (1.11), onde  $L_w$  e  $A_w$  são o comprimento e a área da superfície da barra retangular, respectivamente.

$$R_w = \rho_w L_w / A_w \quad (1.11)$$

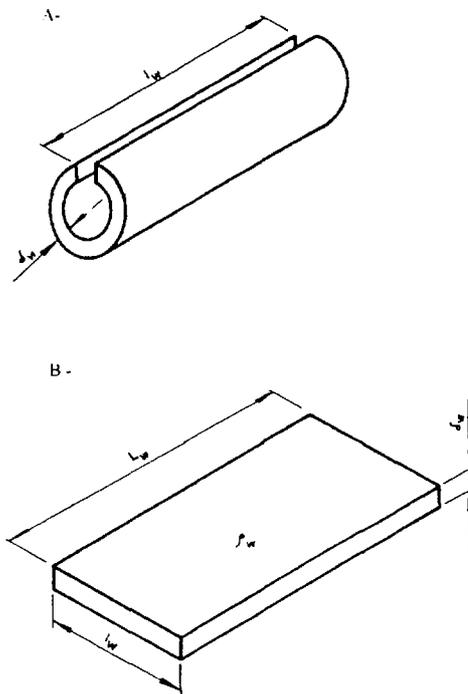


Figura 1.9 - Barra retangular representando o tubo equivalente utilizada para o cálculo da resistência do tubo.

A densidade de corrente é maior próximo à superfície do tubo equivalente. Deve-se obter o comprimento do caminho da corrente ( $L'_w$ ) no tubo equivalente como representado na Figura 1.10.  $L'_w$  será o valor efetivo para o comprimento do material.

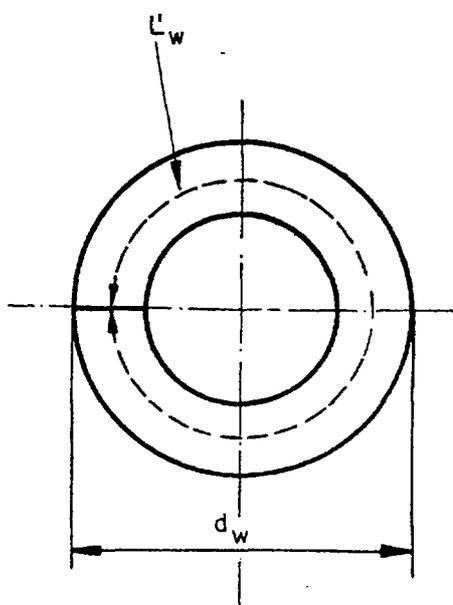


Figura 1.10 - Comprimento do caminho equivalente da corrente,  $L'_w$ .

O comprimento do caminho elétrico no tubo equivalente é o comprimento da circunferência externa multiplicada por um fator  $K_{rw}$ , conhecido como fator de resistência do material, que é obtido no gráfico da Figura 1.11. Portanto o caminho da corrente ( $L'_w$ ) é:

$$L'_w = L_w \cdot K_{rw} = \pi d_w \cdot K_{rw} \quad (1.12)$$

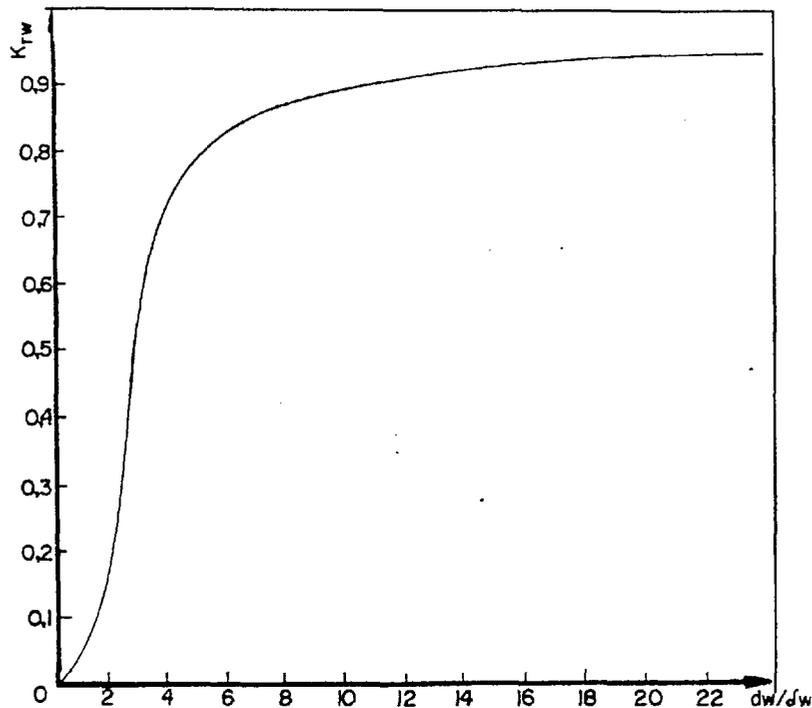


Figura 1.11 - Fator de resistência da peça em função da razão  $d_w/\delta_w$  [28].

A razão  $(d_w/\delta_w)$  é denominada de tamanho elétrico do núcleo. Outro efeito a ser considerado é o efeito de bordas. O campo magnético nas bordas do indutor é menos intenso que no interior. As linhas de campo no interior do indutor são paralelas e nas bordas são curvas. Este efeito de borda do campo magnético faz com que uma tensão menor seja induzida nas bordas do núcleo, com a conseqüente redução na potência. Para corrigir este efeito introduz-se um fator  $K_{sw}$ , que é chamado fator de tamanho de indutor. A Figura 1.12 apresenta um gráfico contendo diversas curvas (uma para cada razão  $d_c/l_w$ ) que relacionam o fator  $K_{sw}$  com a razão  $d_w/d_c$ , onde  $d_c$  é o diâmetro interno do indutor. Assim a resistência efetiva do tubo equivalente, levando-se em consideração o fator de resistência e o fator de tamanho do núcleo, será:

$$R'_w = \rho_w (\pi d_w K_{rw} K_{sw}) / (l_w \delta_w) \quad (1.13)$$

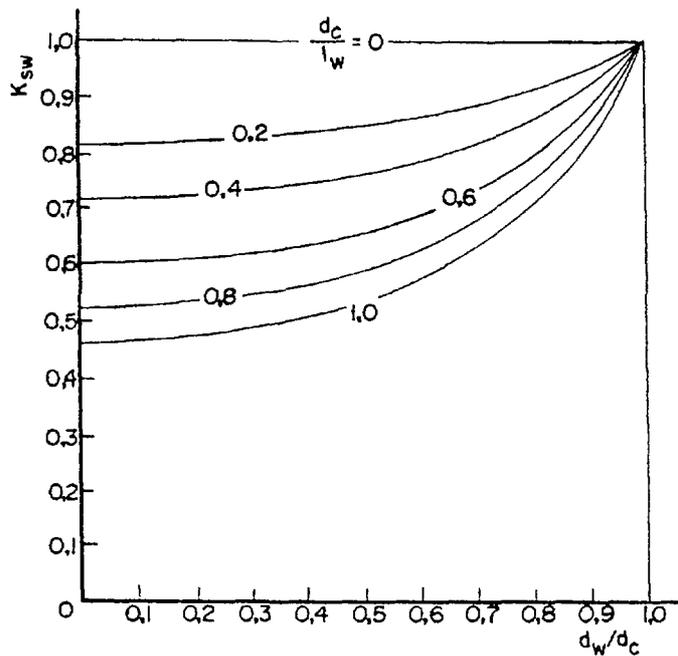


Figura 1.12 - Fator para correção do efeito de borda do indutor na peça em função da razão  $d_w/d_c$  [28].

O núcleo condutor pode ser considerado como o enrolamento secundário de um transformador contendo apenas uma espira em curto circuito [29]. Pela equação (1.12), que é a equação do transformador, tem-se:

$$R_{weq} / R_w = (N_c / N_w)^2 \quad (1.14)$$

onde  $N_c$  é o número de espiras do indutor (primário do transformador) e  $N_w$  é o número de espiras do núcleo e é igual a 1 (secundário do transformador).

A resistência equivalente dos terminais do indutor será:

$$R_{weq} = \rho_w \pi d_w N_c^2 K_{rw} K_{sw} / (l_w \delta_w) \quad (1.15)$$

A potência dissipada no secundário é dada pela Lei de Ohm:

$$P_w = N_c^2 R_{weq} \quad (1.16)$$

Substituindo nesta equação o valor de  $R_{weq}$  da equação (1.14) tem-se:

$$P_w = \rho_w \pi d_w N_c^2 I_c^2 K_{rw} K_{sw} / (l_w \delta_w) \quad (1.17)$$

A corrente de Foucault ( $I_w$ ) será então:

$$I_w = \sqrt{(P_w / R_w)} = (I_c N_c) \quad (1.18)$$

## Objetivos

Este trabalho tem como objetivos a investigação dos mecanismos de condução elétrica nos materiais compósitos do tipo PSZ-Ti, PSZ-Nb, PSZ-Ni e  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Ti, a identificação dos caminhos condutores, a determinação do comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura e quando os materiais são submetidos a campos eletromagnéticos na faixa de r.f. Cadinhos elaborados com esses materiais são também avaliados em relação a seus desempenhos durante o aquecimento em fornos de indução.

## 2 - Parte Experimental.

### 2.1 - Preparação de Amostras.

Hidróxido de zircônio foi obtido pela técnica de coprecipitação, utilizando como material de partida oxiclreto de zircônio ( $ZrOCl_2$ ) com grau de pureza de 99,85%\* em solução aquosa e cloreto de ítrio ( $YCl_3$ ) com teor de pureza de 76%\*\*.

Para a obtenção de hidróxido de zircônio, preparou-se inicialmente uma solução contendo oxiclreto de zircônio e cloreto de ítrio. Hidróxido de amônio (*P.A. - Merck*) foi utilizado como agente precipitador. O precipitado foi filtrado e lavado com água até a eliminação dos cloretos, desidratado em álcool etílico (*P.A. - Merck*) e posteriormente em acetona (*P.A. - Merck*), formando uma “torta”. Utilizou-se nitrato de prata como indicador da presença de cloretos. A secagem foi realizada em uma estufa a 100°C durante 24 horas.

Zircônia parcialmente estabilizada (denominada PSZ do acrônimo derivado do inglês: Partially Stabilized Zircônia), foi obtida a partir de hidróxido de zircônio contendo 3% mol de ítria calcinado a 850°C durante duas horas.

A seqüência para elaboração da PSZ é apresentada na Figura 2.1.

---

\*Produzido na Usina Piloto de Produção Experimental de Óxido de Zircônio do IPEN

\*\*Fornecido pela Nuclemon

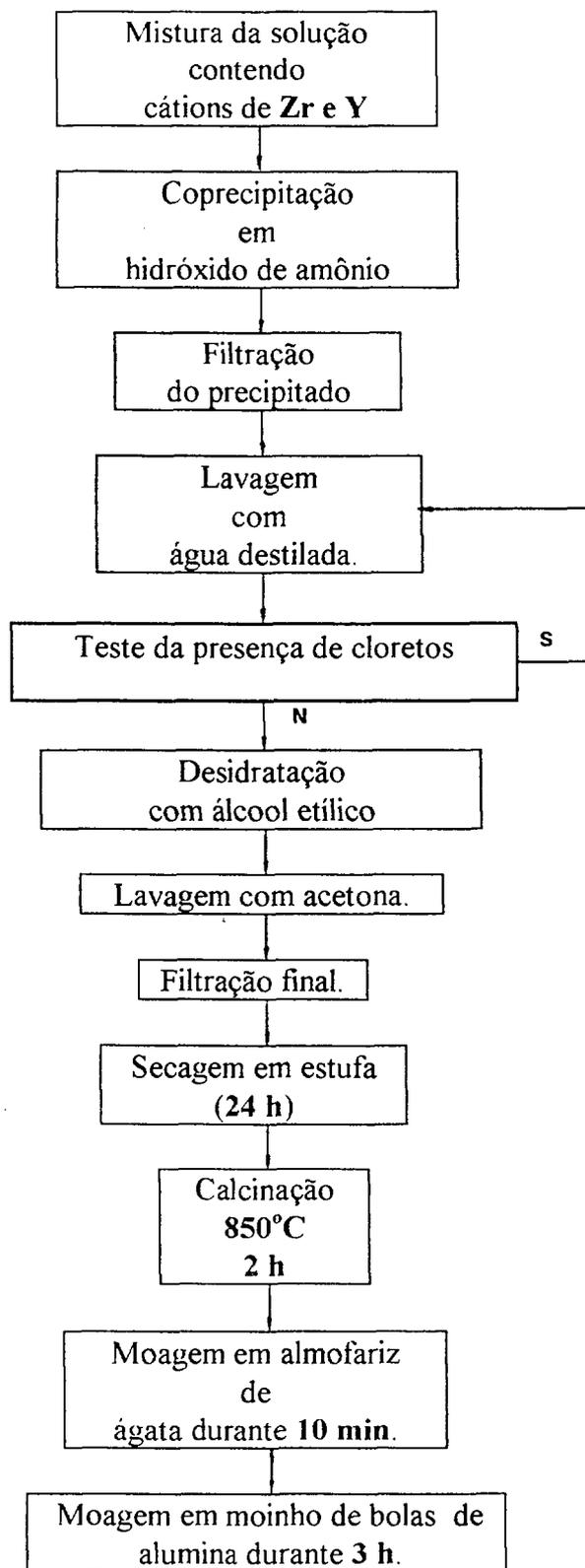


Figura 2.1 - Fluxograma contendo as etapas de preparação da PSZ

Amostras de materiais compósitos na forma de pastilhas com diâmetro de 14 mm foram confeccionadas a partir da mistura de pós de PSZ e nióbio, PSZ e titânio ou PSZ e níquel com concentrações de inclusões metálicas que variaram de 10 a 45% em volume.

Para a preparação de materiais compósitos foram utilizados pós metálicos de nióbio<sup>\*</sup>, titânio<sup>\*\*</sup> e níquel<sup>#</sup> com teores de pureza de 99,5%, 98,5% e 99,8%, respectivamente.

Foram preparadas também amostras de compósitos do tipo cristobalita-Ti a partir de SiO<sub>2</sub><sup>##</sup> e Ti em concentrações na faixa de 10 a 45% em volume. A cristobalita utilizada apresenta pureza de 99,85% (determinada através da análise quantitativa por fluorescência de raios-X).

A compactação foi realizada através de dois processos distintos, com a finalidade de se avaliar a eficiência da densificação: compactação apenas uniaxial e uniaxial seguida de prensagem isostática. A preparação das amostras foi realizada de acordo com a metodologia apresentada na Figura 2.2.

---

<sup>\*</sup> Procedência *I.T.I Lorena*, <sup>\*\*</sup> Procedência *Fluka*,

<sup>#</sup> Procedência *Becto Chemical*, <sup>##</sup> Similar ao produzido pela *Ceramus Brasil*.

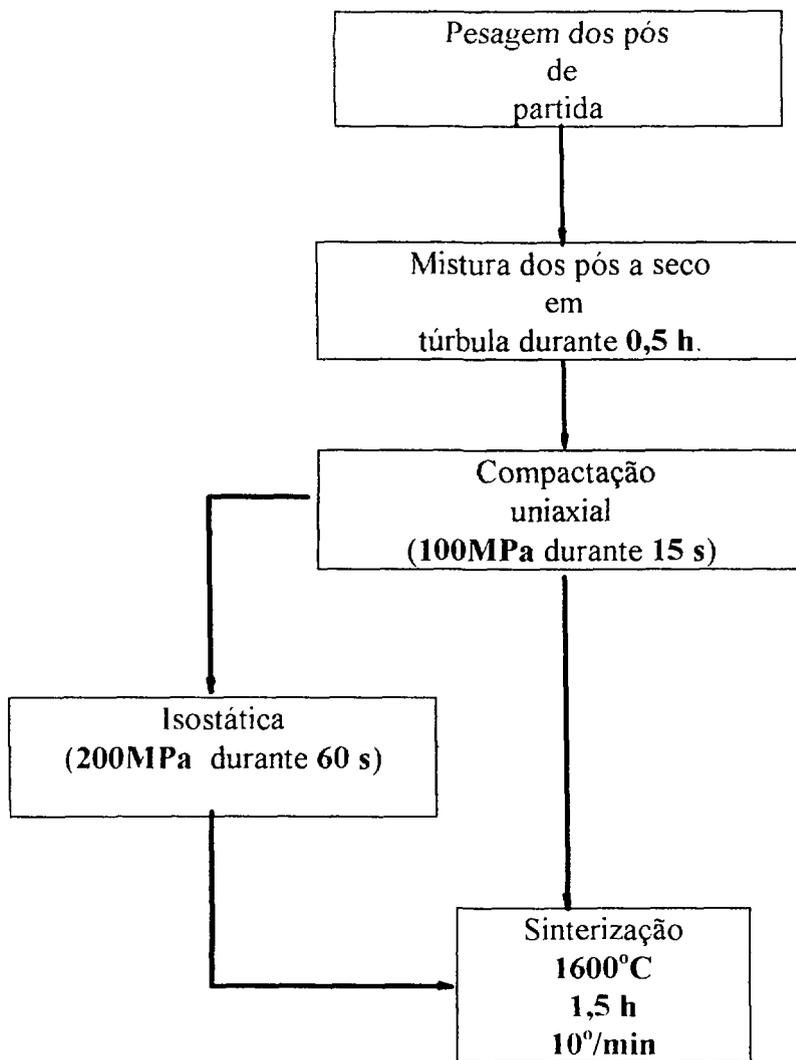


Figura 2.2 - Fluxograma contendo as etapas de processamento dos compósitos.

As amostras de PSZ contendo inclusões metálicas de nióbio ou titânio foram sinterizadas em quatro condições distintas em função da disponibilidade dos fornos, sistemas de vácuo e para critério de comparação da densificação final, em função da atmosfera de trabalho.

Na primeira condição utilizou-se um forno elétrico com resistência de molibdênio marca *Barfield*, sob vácuo de  $8 \times 10^{-5}$  torr a  $1600^{\circ}\text{C}$  durante 1,5 h e taxa de aquecimento de  $10^{\circ}/\text{min}$ . Na segunda condição utilizou-se um forno elétrico com resistência de superkantall muflado, marca *Lindberg*, sob vácuo de  $4 \times 10^{-5}$  torr a  $1600^{\circ}\text{C}$  durante 1,5 h e taxa de aquecimento de  $10^{\circ}/\text{min}$ . Em ambas condições o vácuo foi obtido através da utilização de um sistema composto por

uma bomba rotativa acoplada a uma bomba difusora. Na terceira condição utilizou-se um forno de indução marca *H.W.G.*, mantido em atmosfera de argônio através de um fluxo contínuo de 0,2 l/min a 1550°C durante 0,5 h e taxa de aquecimento de 20°/min, num cadinho de grafite posicionado no centro de uma bobina acoplada a um gerador de r.f. Na quarta configuração, utilizou-se um forno elétrico tubular, marca *MC*, mantido em atmosfera de argônio com fluxo de 0,2 l/min a 1600°C, durante 1,5 h e taxa de aquecimento de 10°/min..

Para amostras de PSZ-Ni e cristobalita-Ti utilizou-se a quarta configuração.

A temperatura utilizada para a sinterização das amostras de PSZ-Ni foi de 1450°C, para que não fosse excedida a temperatura de fusão deste material. As condições de sinterização dos compósitos contendo cristobalita são as mesmas utilizadas para os compósitos contendo PSZ.

## **2.2 - Caracterização Química e Física.**

Análises de espectroscopia de emissão foram realizadas em amostras de zircônia parcialmente estabilizada, nióbio, titânio, níquel e cristobalita, utilizando-se um espectrógrafo marca *Jarrell*, modelo S 800, com a finalidade de se determinar os teores de impurezas metálicas. Esse tipo de análise permite a determinação do teor de cada elemento presente com sensibilidade de 1 ppm.

A determinação da distribuição do tamanho das partículas depende da técnica, do parâmetro de medição e do formato das partículas. Estes fatores, em geral, influenciam os resultados obtidos. Os métodos por sedimentação geralmente utilizam instrumentos que possibilitam a determinação da velocidade de sedimentação das partículas em um meio líquido, monitorando a mudança de concentração das partículas em uma dada posição na célula de sedimentação ou a

velocidade com a qual as partículas sedimentam-se no fundo do recipiente. O parâmetro medido é o diâmetro de Stokes e admite-se que a lei de Stokes apresentada na equação (2.1) seja obedecida. A velocidade de Stokes (final) é dada por  $\mu_0$ .  $\rho_s$  é a densidade da partícula,  $\rho_l$  é a densidade do líquido,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $d$  é o diâmetro equivalente esférico da partícula e  $\nu$  a viscosidade do fluido.

$$\mu_0 = (\rho_s - \rho_l) \cdot g \cdot d^2 / 18 \cdot \nu \quad (2.1)$$

O sedígrafo é um equipamento utilizado para a realização de análises granulométricas através do princípio da sedimentação gravitacional. Este equipamento possui uma fonte de raios-X que permite relacionar o espalhamento dessas ondas com a concentração e tamanho das partículas em função da altura na célula de sedimentação.

As distribuições do tamanho de partículas da PSZ, nióbio, titânio, níquel e cristobalita foram determinadas utilizando-se um sedígrafo marca *Micromeritics*, modelo 5100. Para a PSZ e a cristobalita, foi utilizada água destilada como meio líquido e para o nióbio, níquel e titânio foi utilizado etileno glicol em concentração de 70%.

A fração molar de ítria em amostras de zircônia-ítria na forma de pó obtidas através do processo de coprecipitação foi determinada por meio da técnica de fluorescência de raios-X, utilizando-se um difratômetro marca Rigaku, modelo DMAX 100.

O teor da fase tetragonal da zircônia e a quantidade de fases cristalinas presentes nas amostras sinterizadas de PSZ-Nb, PSZ-Ti, PSZ-Ni e  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, foram determinadas através da técnica de difratometria de raios-X. As amostras foram analisadas na forma de pós (1g). Estes pós foram adequadamente compactados, possibilitando o posicionamento no suporte do goniômetro do difratômetro.

Através da equação (2.2) foi determinado o teor da fase tetragonal e da fase monoclinica [30], onde  $V_T$  representa a fração volumétrica da fase

tetragonal,  $I_T$  e  $I_M$  são os valores das intensidades dos picos característicos da estrutura tetragonal e monoclínica respectivamente

$$V_T = I_{T(111)} / \{ I_{T(111)} + I_{M(111)} \} \quad (2.2)$$

A densidade é definida como sendo a massa do corpo dividida pelo seu volume externo. Medidas da densidade aparente utilizando-se o método geométrico (determinação do volume) apresentam erros sistemáticos consideráveis quando os formatos das amostras são complexos. Este problema pode ser solucionado para amostras sinterizadas, através da determinação da densidade utilizando-se o princípio de Arquimedes que é expresso pela equação (2.3), onde  $\rho$  é a densidade da amostra,  $M_s$ ,  $M_u$  e  $M_H$  são as massas seca, úmida e hidrostática da amostra, respectivamente e  $\rho_a$  a densidade da água na temperatura de realização da medida.

$$\rho = M_s \cdot \rho_a / (M_u - M_H) \quad (2.3)$$

A densidade geométrica, que utiliza o método de medidas geométricas e hidrostática, que utiliza o princípio de Arquimedis, foram determinadas para amostras antes da sinterização (densidade a verde) e após a sinterização, respectivamente.

### **2.3 - Caracterização Microestrutural.**

Para verificar a distribuição e formato das inclusões metálicas e as interconexões entre elas na matriz, utilizou-se um microscópio ótico marca *Olimpus*. Técnicas de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para a determinação do tamanho médio de grãos e localização das inclusões metálicas nos grãos cerâmicos. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca

*Philips* modelo XL30 acoplado a um equipamento para análise de energia dispersiva (EDS) foi utilizado para esse propósito.

O microscópio eletrônico de varredura possui um canhão eletrônico com filamento de tungstênio. Esse filamento é aquecido e os elétrons da sua superfície são acelerados numa coluna com tensão entre 20kV e 30kV, formando um feixe eletrônico que passa por lentes condensadoras que o colimam, de modo a interagir com uma pequena área da amostra produzindo elétrons secundários ou retroespalhados, que são coletados por um sistema detector. Bobinas de varredura varrem o feixe sobre a superfície da amostra em um padrão retangular. A informação do detector de elétrons modula o sinal de um feixe de elétrons, formando uma imagem em um tubo de raios catódicos, que é varrido por bobinas defletoras sincronizadas com as bobinas de varredura do microscópio.

É necessária a preparação das amostras para determinação das características microestruturais. As amostras foram cortadas longitudinalmente utilizando-se um disco de diamante acoplado a um cortador marca *Isomet* modelo 2000. As amostras foram previamente embutidas a frio e polidas numa politriz marca *Panambra* modelo DP9U, utilizando-se pastas de diamante com granulometria que variou de 15 $\mu$ m a 1 $\mu$ m. Foi realizado um tratamento térmico a 1500°C durante 20 minutos, em argônio, com a finalidade de se revelar os contornos de grãos. As amostras para análise em MEV foram recobertas com ouro por *sputtering*.

## **2.4 - Análises Dilatométricas.**

Estudos para a determinação dos parâmetros relacionados à densificação, transformação de fase e oxidação das amostras foram realizados utilizando-se um dilatômetro marca *Netsch* modelo DIL 402 E/7. Um transdutor detecta a variação do comprimento da amostra e um termopar mede a temperatura.

Amostras de PSZ sem inclusões metálicas e outras contendo 10% em volume de nióbio ou titânio foram posicionadas no interior de uma mufla de alumina de alta pureza. A temperatura variou da ambiente até 1600°C em atmosfera de argônio. Foi registrada a variação da espessura da amostra em função da temperatura e tempo.

## 2.5 - Medidas da Resistividade Elétrica.

Amostras para medidas de resistividade elétrica foram preparadas com espessuras variando entre 2mm e 5mm. A deposição dos eletrodos de platina foi feita por *sputtering*. Estabeleceu-se uma pressão de argônio de aproximadamente 0,05 mbar no interior da câmara, permitindo que ocorra aceleração dos íons de argônio entre o anodo (base de posicionamento das amostras) e o catodo (platina). Os íons de argônio colidem com o alvo de platina, possibilitando a deposição desse elemento na superfície das amostras.

A fim de se obter uma estimativa da condição elétrica das amostras de material compósito imediatamente após a preparação e determinar a fração crítica para a percolação, foram realizadas medidas da resistência elétrica à temperatura ambiente em função da fração volumétrica das inclusões metálicas.

A resistividade elétrica é dada pela equação (2.4), onde  $\rho$  é a resistividade da amostra,  $R$  a resistência elétrica,  $l$  a espessura e  $S$  a área da seção normal à direção da corrente elétrica. Estas medidas permitem verificar se as frações das inclusões metálicas nas amostras são inferiores à fração crítica e determinar preliminarmente se são condutoras ou dielétricas à temperatura ambiente ou se ocorreu oxidação das superfícies das amostras condutoras durante o processo de densificação.

$$\rho = (R \cdot S) / l \quad (2.4)$$

A resistência elétrica das amostras condutoras foi medida com um multímetro marca *Fluke* modelo 8050A e das amostras dielétricas com um eletrômetro marca *Keithley* modelo 610C . Duas placas circulares de platina de 0.3 mm de espessura foram utilizadas como contatos. Na Figura 2.3 é mostrado um diagrama esquemático da montagem adotada para a realização de medidas da resistência elétrica à temperatura ambiente.

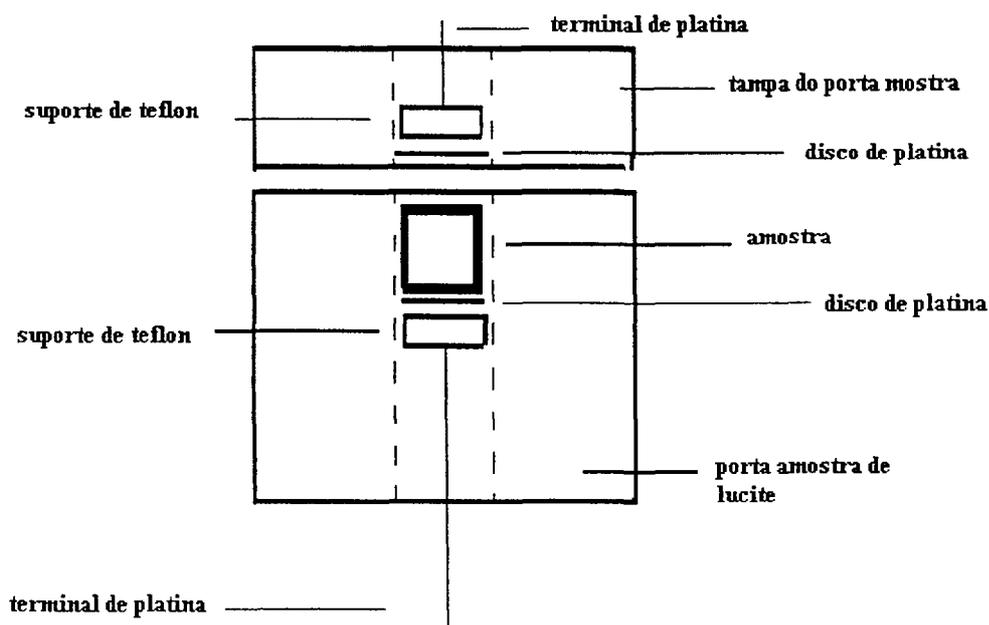


Figura 2.3 - Diagrama esquemático da montagem adotada para a realização de medidas de resistência elétrica em função da fração volumétrica das inclusões metálicas.

Medidas da resistividade elétrica em função da temperatura na faixa de 25 a 800° C foram realizadas através do método d.c de duas pontas para amostras de PSZ contendo nióbio, níquel ou titânio em concentrações de 10 a 45 % em volume de inclusões metálicas e amostras de  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Ti em concentrações de 0 a 45% em volume de titânio. A Figura 2.4 mostra um diagrama esquemático do dispositivo utilizado para medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, no qual os eletrodos são de platina depositada por *sputtering* [31] ou prata coloidal e a atmosfera de argônio, no interior do dispositivo, com fluxo

de 1 l/min. Um termopar tipo K localizado próximo à amostra é utilizado para monitorar a temperatura durante a medida. Os terminais para medida da resistência elétrica são constituídos de fios de platina com diâmetro de 0,5 mm.

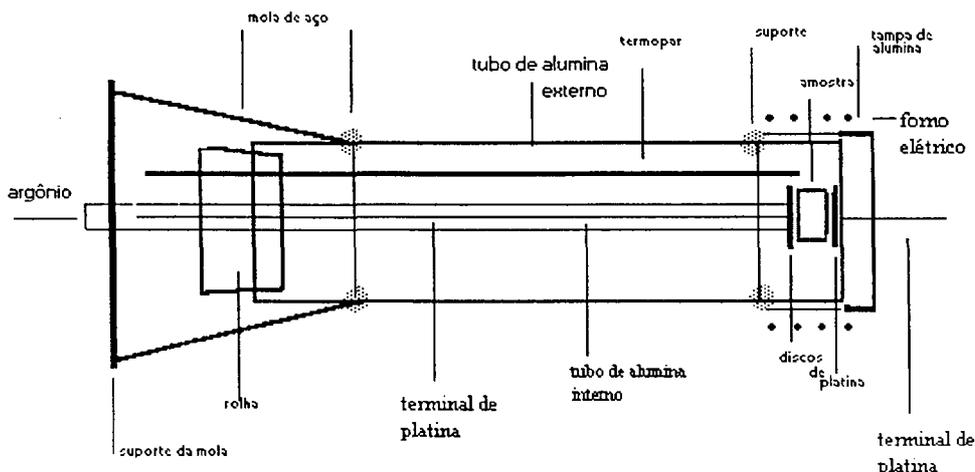


Fig 2.4 - Esquema do dispositivo para medida da resistividade elétrica em função da temperatura em um forno tubular.

Os mesmos equipamentos foram utilizados tanto para as medidas preliminares da resistência elétrica das amostras, quanto para as medidas da resistência elétrica em função da fração volumétrica do metal. O valor da resistividade elétrica foi calculado através da equação (2.4). Uma chave inversora foi utilizada para a realização de medidas com o fluxo de corrente elétrica em ambos os sentidos, eliminando-se o efeito de forças eletromotrizes parasitas que possam ocorrer devido ao gradiente térmico entre as conexões. Na Figura 2.5 é mostrado um diagrama do sistema de medida da resistência elétrica em função da temperatura.

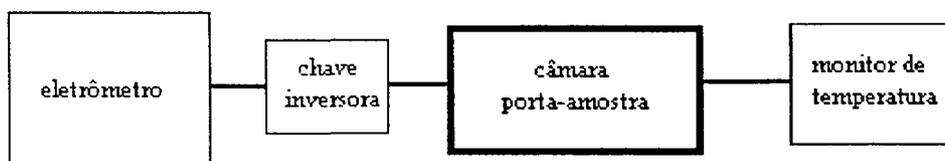


Figura 2.5 - Diagrama simplificado do dispositivo para medida da resistividade elétrica em função da temperatura.

## 2.6 - Medida da Resposta em Função do Campo Eletromagnético.

Medidas da temperatura de materiais compósitos expostos à r.f. em função da potência e tensão na bobina de um forno de indução foram realizadas com a finalidade de se determinar as correntes de Foucault no interior das amostras de PSZ-Ti, PSZ-Nb, PSZ-Ni e  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Ti. Utilizou-se um forno de indução marca H.W.G. As temperaturas foram medidas através de um pirômetro marca *Minolta* modelo S40 e os valores da tensão e potência foram determinados através dos próprio medidores do forno de indução. A Figura 2.6 mostra uma fotografia do dispositivo utilizado para a realização dessas medidas.

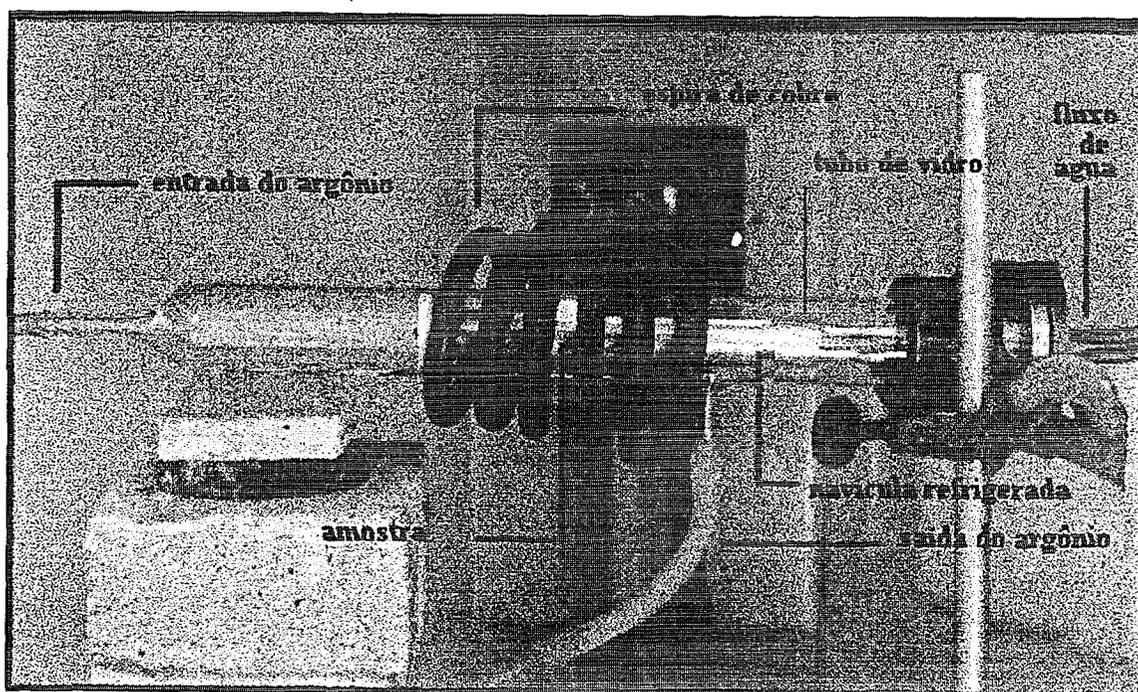


Figura 2.6 - Dispositivo utilizado para o aquecimento do material e medida da temperatura, tensão e potência no forno de indução H.W.G.

## 2.7- Confeção de Cadinhos de Materiais Compósitos e Testes de Desempenho.

Cadinhos de PSZ-Ti foram preparados através da técnica de colagem por barbotina. Foi escolhido o material PSZ-Ti, pois seus componentes apresentam densidades compatíveis e permitem a elaboração de uma barbotina homogênea. Variou-se a fração volumétrica do titânio na faixa de 10 a 30 % em volume. A Figura 2.7 apresenta a metodologia utilizada para a preparação dos cadinhos de PSZ-Ti. Barbotinas foram preparadas a partir da mistura de pós de Ti com PSZ em 30% de água em volume. Foi utilizado como agente defloculante o produto comercial *Lambra*. A barbotina foi despejada em moldes de gesso. O excesso foi retirado e o molde foi seco durante 24 h. Finalmente o material, já com o formato de cadinho, foi cuidadosamente sacado. Após a secagem em estufa a 100°C durante 24 h, os cadinhos foram pré-sinterizados a 1000°C em atmosfera de argônio durante 1 hora, com a finalidade de se aumentar a resistência mecânica e possibilitar a usinagem. A sinterização foi feita em 1600°C durante 1,5 horas em atmosfera de argônio.

Os cadinhos foram submetidos a um campo eletromagnético, no interior de uma bobina do forno de indução, conforme apresentado na Figura 2.6. A temperatura foi monitorada com o auxílio de um pirômetro e após o resfriamento, foi realizada uma inspeção visual da superfície dos cadinhos.

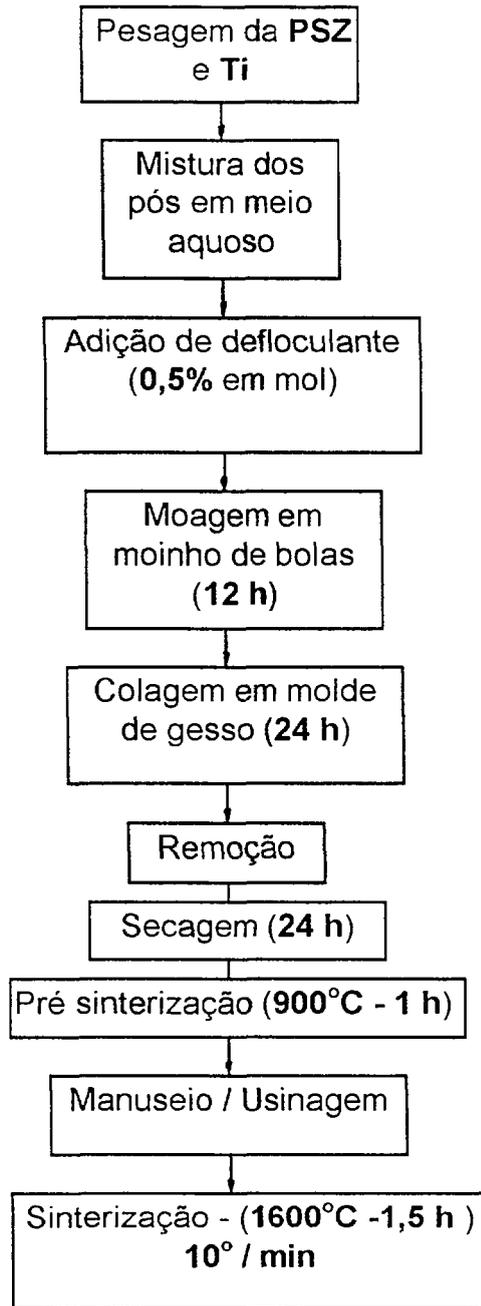


Figura 2.7 - Fluxograma para preparação de cadinhos de PSZ-Ti.

### **3 - Resultados e Discussão.**

#### **3.1- Caracterização Química e Física dos Pós.**

As impurezas metálicas podem substituir íons na rede cristalina e conseqüentemente gerar defeitos que contribuem para o transporte de carga. Impurezas podem ser introduzidas durante o processamento do material ou constituírem a matéria prima utilizada.

A Tabela I apresenta os teores das impurezas metálicas presentes nos pós de PSZ, nióbio, titânio, níquel e cristobalita.

A análise de impurezas contidas na PSZ revelou a presença de alumínio e silício. O processo de moagem realizado em almofariz de ágata e moinho de bolas de alumina pode ter contribuído para a introdução desses elementos nas amostras analisadas.

O pó de nióbio apresenta alto teor de tântalo. A presença desse elemento é devido a dificuldade de separação durante o processo de purificação do nióbio.

As impurezas metálicas, apesar de geralmente se localizarem no contorno de grão, modificando algumas propriedades elétricas dos materiais cerâmicos, não provocam alterações substanciais das propriedades elétricas dos materiais compósitos quando presentes em baixas concentrações, como é o caso deste trabalho [32].

Tabela 1 - Concentração de impurezas detectadas por espectrografia de emissão para: PSZ, nióbio, titânio, níquel e cristobalita (em µg/g).

Elemento	PSZ	Nb	Ti	Ni	α-SiO <sub>2</sub>
Fe	40	3	6	75	75
Cr	10	6	300	45	45
Ni	2	6	150	-	45
Zn	20	200	9	150	150
Si	160	8	9	60	
Al	20	3	300	60	200
Mn	1	2	10	20	20
Mg	100	6	10	45	45
Pb	2	6	9	45	45
Sn	2	4	6	30	30
Bi	2	2	6	15	15
Cu	5	-	9	45	45
Na	30	-	-		-
Ba	-	-	-	150	150
Co	-	6	-	45	45
Ca	-	3	20	75	75
Sb	-	-	-	45	45
V		100	9	30	30
Ta		13000	-		-
Ti				45	-

A determinação da fração molar equivalente de ítria permite verificar se a zircônia possui as condições necessárias para se manter estabilizada na fase tetragonal.

A fração molar equivalente de ítria determinada na PSZ foi de  $2,8 \pm 0,1$  % mol. Esse valor, apesar de ser inferior em relação ao valor nominal (3% mol), não invalida as amostras, pois esta concentração de ítria mantém a zircônia parcialmente estabilizada. Sabe-se através de experimentos anteriores que a fração molar de ítria entre 2 e 8 % mol pode manter a zircônia parcialmente estabilizada [26].

Através dos resultados obtidos pela técnica de difratometria de raios-X, pode-se determinar as possíveis estruturas cristalinas presentes no material. Estes resultados são importantes para a avaliação dos mecanismos de condução elétrica e para o cálculo da densidade teórica do material.

Para amostras de PSZ obteve-se o difratograma típico apresentado na Figura 3.1, através do qual e com auxílio da equação (2.2), determinou-se os

teores das fases tetragonal e monoclinica. A faixa angular utilizada foi de 20 a 65°. Nesta faixa encontram-se os principais picos característicos e necessários para o cálculo do teor das fases tetragonal e monoclinica. O resultado obtido indica a presença de aproximadamente **96,4 % de fase tetragonal** e o restante de fase monoclinica.

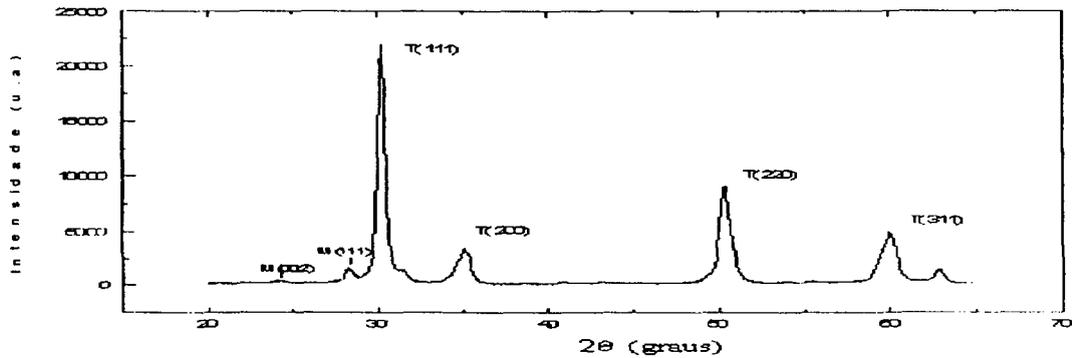


Figura 3.1 - Difratoograma de raios-X obtido para uma amostra de zircônia estabilizada com ítria.

A Figura 3.2 apresenta os difratogramas obtidos para amostras sinterizadas de PSZ-(Nb-10%) e PSZ-(Ti-10%).

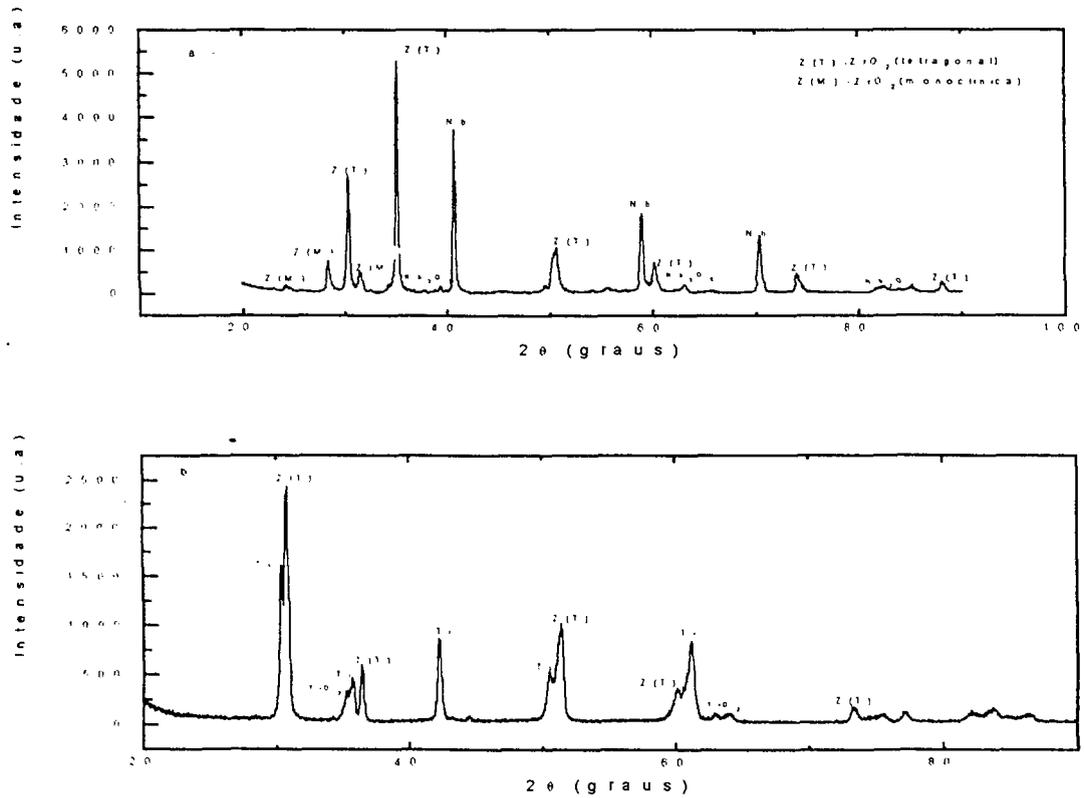


Figura 3.2 - Difratoograma de raios x para amostra de: a) PSZ-Nb e b) PSZ-Ti.

Observa-se que além de picos correspondentes aos elementos metálicos, há a presença de picos relativos a óxidos metálicos, originados da oxidação em pequena escala das inclusões metálicas. A Figura 3.3 apresenta os difratogramas obtidos para amostras sinterizadas de cristobalita-(Ti-10%) e PSZ-(Ni-10%).

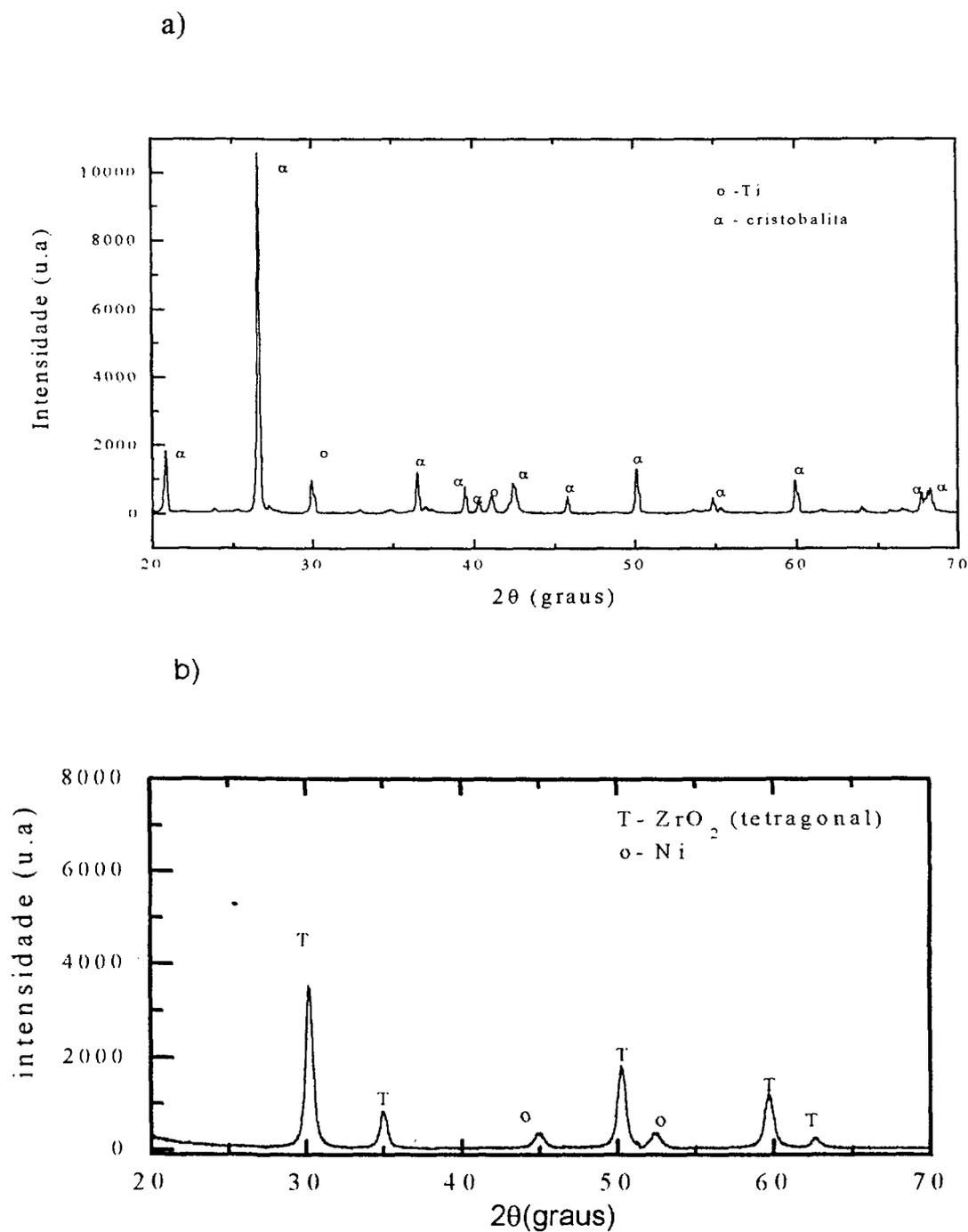


Figura 3.3 - Difratograma de raios x para amostras sinterizadas de: a) SiO<sub>2</sub>-Ti e b) PSZ-Ni.

Para a amostra de PSZ-Ni não foi observada a formação de óxidos de Ni. Para a amostra de cristobalita-Ti não foi observada a formação de óxidos de Ti.

A faixa angular utilizada foi de 20 a 90°. Nessa faixa encontram-se os principais picos característicos e necessários para o cálculo do teor das fases da zircônia (tetragonal e monoclínica), cristobalita, Ti, Nb, Ni e os principais óxidos correspondentes.

A Tabela II apresenta resultados que relacionam a fase identificada e seu teor em % em volume.

Tabela II - Teor dos compostos presentes em amostras sinterizadas de: a) PSZ-Ti. b) PSZ-Nb. c) PSZ-Ni e d) SiO<sub>2</sub>-Ti.

a - PSZ-Ti		b - PSZ-Nb	
fase	teor (%vol)	fase	teor (%vol)
ZrO <sub>2</sub> (T)	92,0	ZrO <sub>2</sub> (T)	85,0
ZrO <sub>2</sub> (M)	0,2	ZrO <sub>2</sub> (M)	4,2
Ti	7,5	Nb	9,0
TiO <sub>2</sub>	< 1,0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 1,0

c - PSZ-Ni		d - SiO <sub>2</sub> -Ti	
fase	teor (%vol)	fase	teor (%vol)
ZrO <sub>2</sub> (T)	89,0	SiO <sub>2</sub> (α)	92,0
ZrO <sub>2</sub> (M)	0,2	Ti	7,5
Ni	9,4	TiO <sub>2</sub>	-
NiO	-	-	-

A Figura 3.4 apresenta a distribuição do tamanho de partículas para PSZ e cristobalita. A Figura 3.5 apresenta a distribuição do tamanho de partículas para níquel, titânio e nióbio.

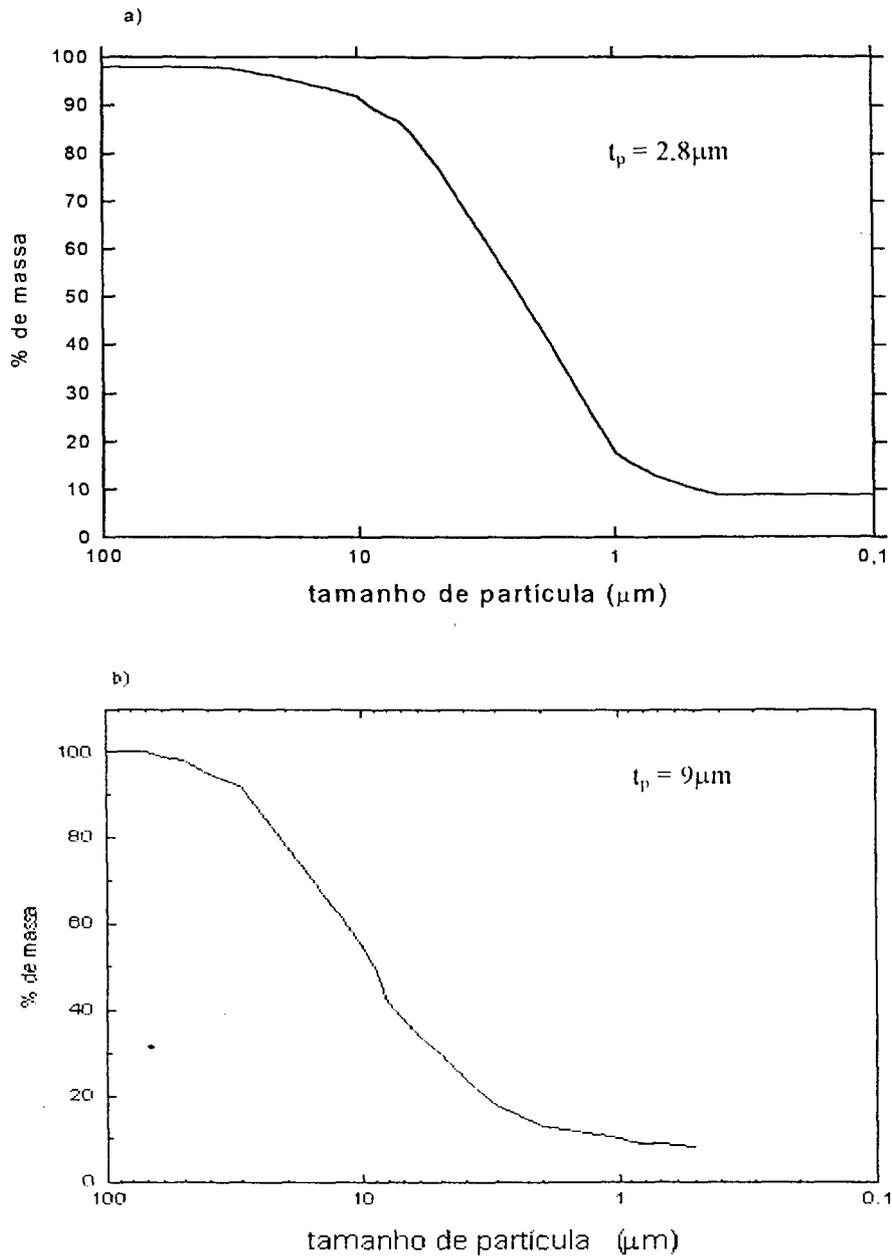


Figura 3.4 - Distribuição do tamanho de partícula para pós de: a) PSZ. e b) cristobalita.

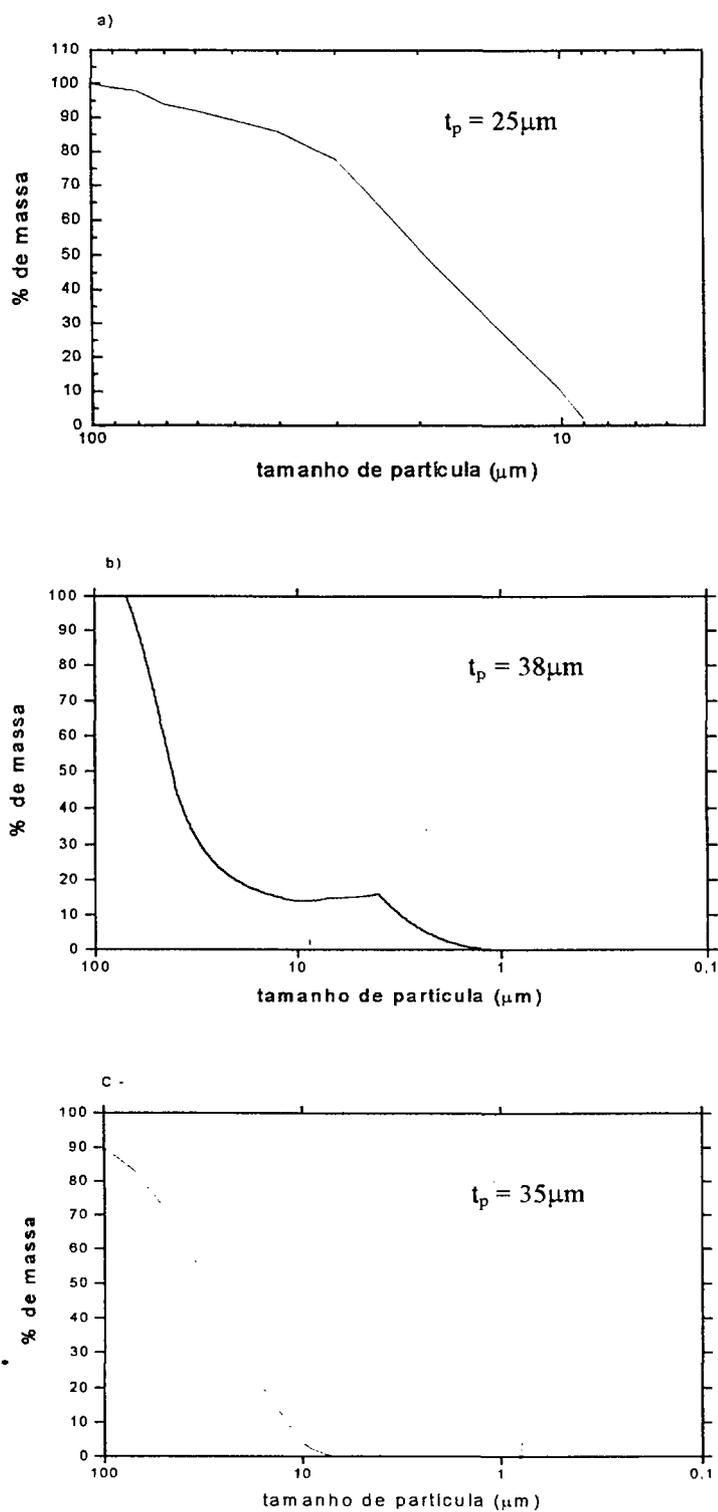


Figura 3.5 - Distribuição do tamanho de partícula para pós de: a) níquel, b) titânio, c) nióbio.

As análises da distribuição do tamanho de partículas (DTP) para os pós de PSZ, nióbio, titânio, níquel e cristobalita revelam que as partículas metálicas apresentam tamanho médio ( $t_p$ ) de aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que o tamanho médio das partículas cerâmicas. A partir destes resultados confirma-se que estes pós são adequados para serem utilizados como constituintes dos materiais compósitos propostos neste trabalho, pois a probabilidade de se encontrar inclusões metálicas no interior dos grãos cerâmicos é pequena [33].

### **3.2- Caracterização Física das Pastilhas.**

As densidades teóricas dos compósitos foram calculadas a partir da lei das misturas. Considerou-se para amostras constituídas de PSZ com inclusões de nióbio, níquel ou titânio, as respectivas frações volumétricas. Para amostras constituídas de cristobalita, considerou-se a fração volumétrica da  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> e do titânio. Os valores de densidade determinados experimentalmente são bem inferiores em relação aos calculados teoricamente, pois a lei das misturas não considera o fenômeno de aprisionamento de poros durante a aglomeração das partículas metálicas ao longo do processo de sinterização [34,35] e as inclusões metálicas dificultam o movimento dos contornos de grãos durante a densificação [36].

A Tabela III apresenta a densidade geométrica relativa a verde e a densidade hidrostática de amostras obtidas em condições diferenciadas de sinterização: em vácuo com forno elétrico com resistência de superkantel, em vácuo no forno elétrico com resistência de molibdênio e em atmosfera de argônio no forno tubular de resistência de superkantel.

Este trabalho preliminar foi realizado para avaliar o melhor processo de preparação de amostras, considerando a densidade como parâmetro a ser otimizado.

Tabela III - Valores de densidade geométrica relativa a verde ( $\rho_v$ ), densidade hidrostática relativa após sinterização ( $\rho_s$ ), fração volumétrica de Nb ( $F_{Nb}$ ) e fração volumétrica de Ti ( $F_{Ti}$ ) para amostras sinterizadas em: a) vácuo no forno elétrico *Lindberg*, b) vácuo no forno *Barfield* e c) atmosfera de argônio no forno elétrico *MC*.

a-

Amostra	$F_{Nb}$ (%)	$F_{Ti}$ (%)	$\rho_v$ (%DT)	$\rho_s$ (%DT)
1	20	-	57	79
2	25	-	59	82
3	30	-	58	80
4	35	-	56	79
5	40	-	60	79
6	-	20	57	81
7	-	25	56	79
8	-	30	60	80
9	-	35	56	78
10	-	40	60	78

b-

Amostra	$F_{Nb}$ (%)	$F_{Ti}$ (%)	$\rho_v$ (%DT)	$\rho_s$ (%DT)
1	25	-	57	76
2	30	-	59	79
3	30	-	60	79
4	-	25	59	77
5	-	30	58	79
6	-	30	58	78

c-

Amostra	$F_{Nb}$ (%)	$F_{Ti}$ (%)	$\rho_v$ (%DT)	$\rho_s$ (%DT)
1	25	-	59	77
2	30	-	60	80
3	-	25	58	82
4	-	30	59	81

Amostras adicionais de PSZ-Nb e PSZ-Ti foram compactadas uniaxialmente seguidas de prensagem isostática. A Tabela IV apresenta a densidade geométrica relativa a verde e a densidade hidrostática relativa para amostras compactadas uniaxialmente e isostaticamente, e após sinterização em atmosfera de argônio no forno elétrico de resistência de superkantal.

Tabela IV - Densidade geométrica relativa a verde ( $\rho_v$ ), densidade hidrostática relativa após sinterização ( $\rho_s$ ), fração volumétrica de Nb ( $F_{Nb}$ ) e fração volumétrica de Ti ( $F_{Ti}$ ) para amostras compactadas uniaxialmente seguidas de compactação isostática e sinterizadas em atmosfera de argônio no forno elétrico *M/C*.

Amostra	$F_{Nb}$ (%)	$F_{Ti}$ (%)	$\rho_v$ (%DT)	$\rho_s$ (%DT)
1	25	-	61	82
2	25	-	62	82
3	30	-	62	83
4	-	25	60	81
5	-	30	61	80
6		30	61	81

Os resultados da densidade das amostras após a sinterização em atmosfera de argônio no forno elétrico de resistência de superkantal (Tabela III-c), foram comparados com os resultados da Tabela IV. As amostras compactadas com pressão isostática apresentaram maior densidade a verde, o que resultou em uma pequena elevação da densidade após a sinterização para as amostras contendo Nb.

A partir dos resultados acima obtidos adotou-se o processamento em forno elétrico tubular e atmosfera de argônio como metodologia para a preparação de amostras utilizadas para as medidas de resistividade elétrica.

A Tabela V apresenta a densidade geométrica relativa a verde e densidade hidrostática relativa após sinterização em forno elétrico de resistência de superkantal e atmosfera de argônio para as amostras de PSZ-Ti, PSZ-Nb, PSZ-Ni e SiO<sub>2</sub>-Ti com diferentes concentrações de inclusões metálicas.

Tabela V - Densidade geométrica relativa ( $\rho_{gr}$ ) a verde e densidade hidrostática relativa após sinterização ( $\rho_{hr}$ ) para amostras de: A- PSZ-Ti, B- PSZ-Nb, C - PSZ-Ni e D - SiO<sub>2</sub>-Ti.

a-

Amostra	fração met vol (%)	$\rho_{gr}$ %DT	$\rho_{hr}$ %DT
1	10	58	89
2	20	58	84
3	25	59	81
4	30	57	79
5	35	58	79
6	40	60	76

b-

Amostra	fração met vol (%)	$\rho_{gr}$ %DT	$\rho_{hr}$ %DT
1	10	56	82
2	20	56	80
3	25	55	80
4	30	57	78
5	35	59	79
6	40	60	72

c-

Amostra	fração met vol (%)	$\rho_{gr}$ %DT	$\rho_{hr}$ %DT
1	10	52	92
2	20	56	89
3	25	60	85
4	30	60	82
5	35	61	80
6	40	62	78

d-

Amostra	fração met vol (%)	$\rho_{gr}$ %DT	$\rho_{hr}$ %DT
1	10	76	84
2	20	77	82
3	25	77	81
4	30	78	81
5	35	79	80
6	40	79	79

Observa-se que com o aumento da fração volumétrica das inclusões metálicas ocorre o decréscimo da densidade das amostras. Este resultado é consistente com o modelo para a densificação de amostras cerâmicas contendo inclusões metálicas, que considera diferentes velocidades de sinterização das partículas cerâmicas e metálicas e a pequena difusão entre seus átomos [37].

A densidade a verde aumenta em função da fração volumétrica das inclusões metálicas. As inclusões contribuem para o aumento da ductilidade das amostras e a elevação da deformação durante a compactação.

### 3.3 - Análises Dilatométricas.

A Figura 3.6 apresenta resultados obtidos através de análises dilatométricas em amostras de PSZ pura, PSZ-Nb 10% em vol e PSZ-Ti 10% em vol. Nesta figura  $\Delta L$  representa a variação do comprimento da amostra e  $L_0$  o comprimento inicial em função do tempo e conseqüentemente da temperatura.

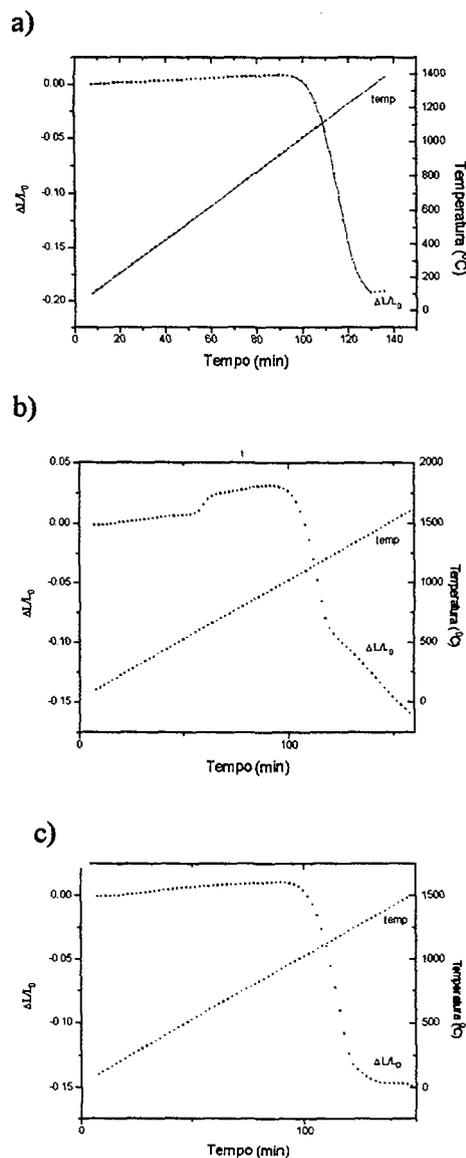


Figura 3.6 - Análises dilatométricas que expressam  $\Delta L/L_0$  em função do tempo e da temperatura para amostras de: a) PSZ pura, b) PSZ-Nb (10) e c) PSZ-Ti (10) .

Para a amostra de PSZ pura, o processo de densificação inicia-se em torno de 1100°C, não sendo observadas transformações de fase. Este resultado já é conhecido na literatura, mas foi reproduzido no presente trabalho para efeito de comparação. O resultado para a amostra de PSZ-Nb indica que há oxidação do nióbio a 580°C, como também indicado pela presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos difratogramas de raios-X. O processo de densificação tem início à 1100°C, é menos intenso que para a PSZ pura, não observando-se transformações de fase. A presença de dois estágios de densificação no gráfico da Figura 10-b é um artefato do sistema de aquisição de dados. A amostra de PSZ-Ti apresenta os mecanismos de sinterização semelhantes ao da PSZ-pura diferindo-se apenas quanto ao processo de densificação, que é menos pronunciado.

### 3.4 - Análise Microestrutural.

As micrografias apresentadas na Figura 3.7 foram obtidas por microscopia óptica e mostram a distribuição das inclusões metálicas em função da fração volumétrica do metal. As inclusões e a matriz são mostradas como regiões brancas e cinzas, respectivamente. Os poros estão representados pelas regiões pretas. Nas amostras observadas nas micrografias A e B (amostras dielétricas a temperatura ambiente) pode-se verificar um aumento do número de inclusões metálicas, mas sem que se observe conexões entre si. A amostra apresentada na micrografia C (amostra condutora à temperatura ambiente) apresenta conexões contínuas entre as partículas metálicas, provavelmente formando caminhos condutores. Na amostra apresentada na micrografia D (amostra condutora) estes caminhos estão saturados. As amostras contendo nióbio e níquel apresentam microestruturas semelhantes.

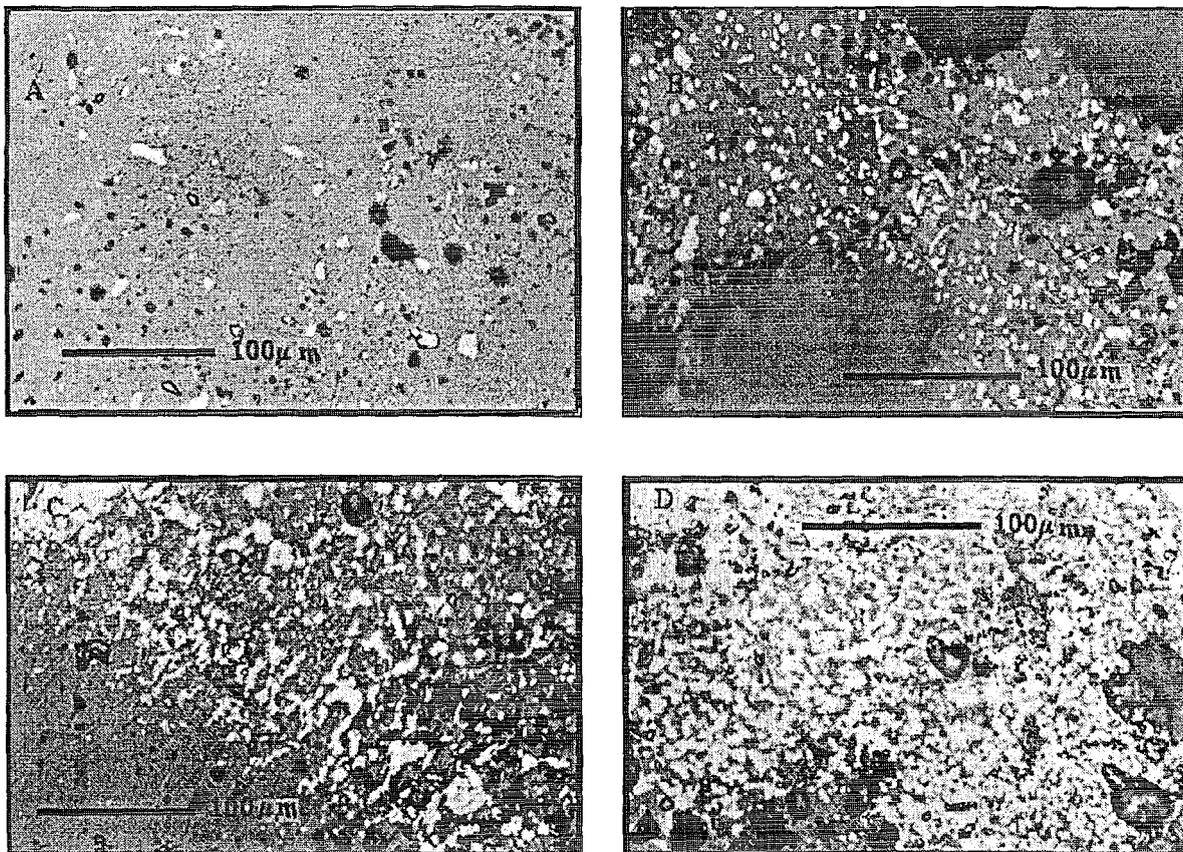


Figura 3.7 - Micrografias obtidas por M.O: A) PSZ-Ti 10, B) PSZ-Ti 20, C) PSZ-Ti 30 e D) PSZ-Ti 45.

A Figura 3.8 apresenta micrografias obtidas por MEV para amostras de PSZ contendo inclusões de titânio ou nióbio. Imagens de EDS foram utilizadas para auxiliar a determinação e localização das inclusões metálicas de Nb e Ti.

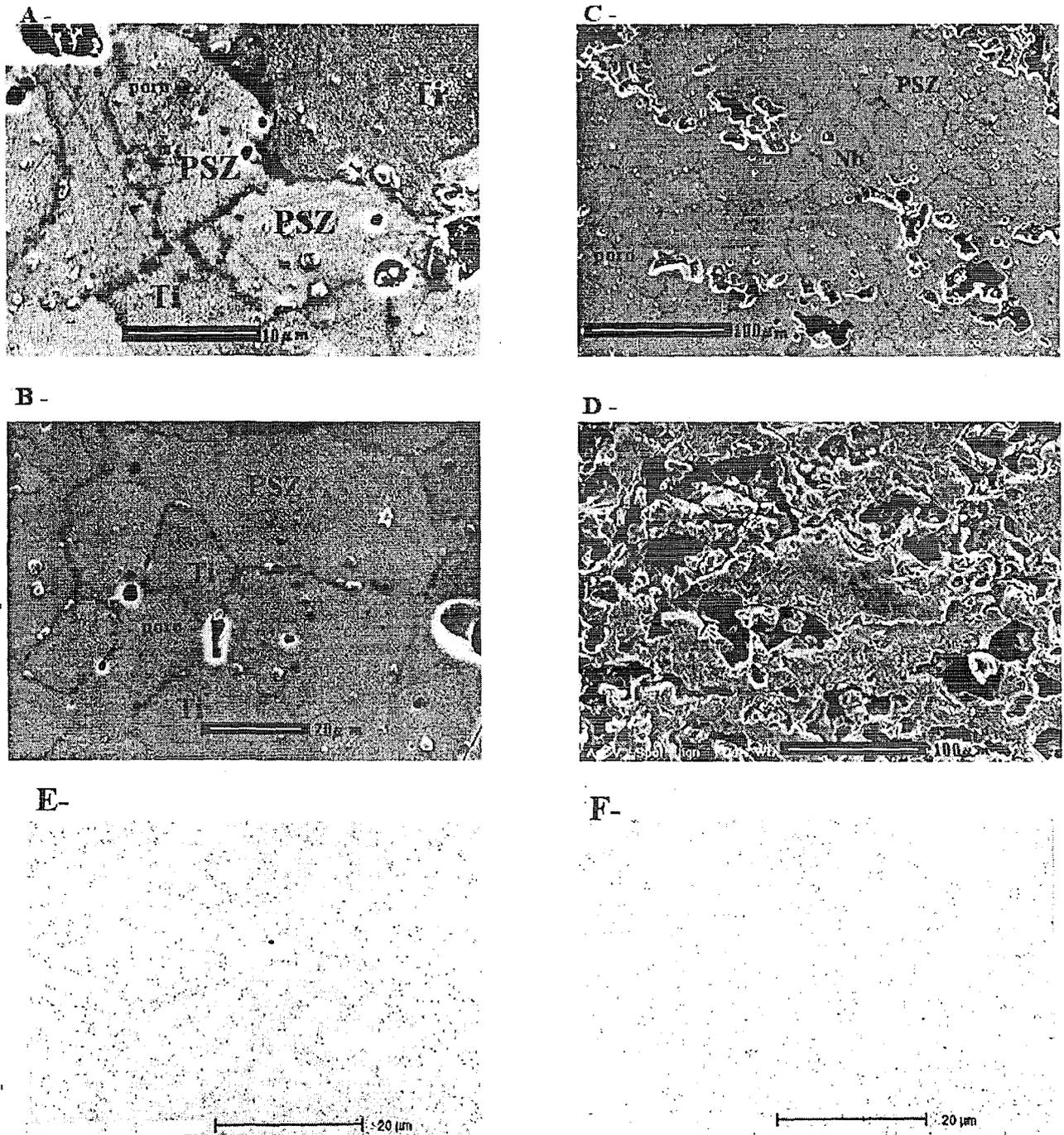


Figura 3.8 - Micrografias obtidas por MEV: a) PSZ-Ti 10, b) PSZ-Ti 30, c) PSZ-Nb10, d) PSZ-Nb45 e) PSZ-Ti 10 (mapeamento por EDS do elemento Ti) e f) PSZ-Nb10 (mapeamento por EDS do elemento Nb).

Por meio da comparação do mapeamento dos elementos Nb e Ti com os aspectos microestruturais observados nas micrografias da Figura 3.8, as inclusões metálicas estão presentes nos contornos de grão e minoritariamente no interior de grão de PSZ e também formam aglomerados metálicos. Estes aglomerados aumentam sensivelmente com o acréscimo das inclusões e são responsáveis pela condução eletrônica, provavelmente formando os caminhos condutores eletrônicos. O tamanho médio dos grãos cerâmicos é de  $30\pm 5\mu\text{m}$  e é praticamente constante em função da fração volumétrica de Nb e Ti. A porosidade aumenta com o aumento da fração das partículas metálicas, como confirmado pelos valores determinados para as densidades.

## **3.5 - Propriedades Elétricas.**

### **3.5.1 - Resistividade Elétrica em Função da Fração Volumétrica do Metal.**

A Figura 3.9 apresenta valores de resistividade elétrica em função da fração volumétrica de inclusões metálicas para amostras de PSZ-Nb e PSZ-Ti. A Figura 3.10 apresenta valores de resistividade elétrica em função da fração volumétrica de inclusões metálicas para amostras de PSZ-Ni e cristobalita-Ti. Mediu-se também a resistividade de amostras a verde e observou-se que, mesmo em concentrações acima da fração crítica, a resistividade média calculada é da ordem de  $10^{10}$  ohm.cm. Este valor é muito superior ao valor obtido com amostras sinterizadas e pode ser explicado considerando o envolvimento das partículas metálicas pelas partículas cerâmicas que ocorre na fase de acomodação durante a prensagem. As partículas cerâmicas, por serem bem menores, acomodam-se em torno das partículas metálicas e impedem o contato entre suas superfícies.

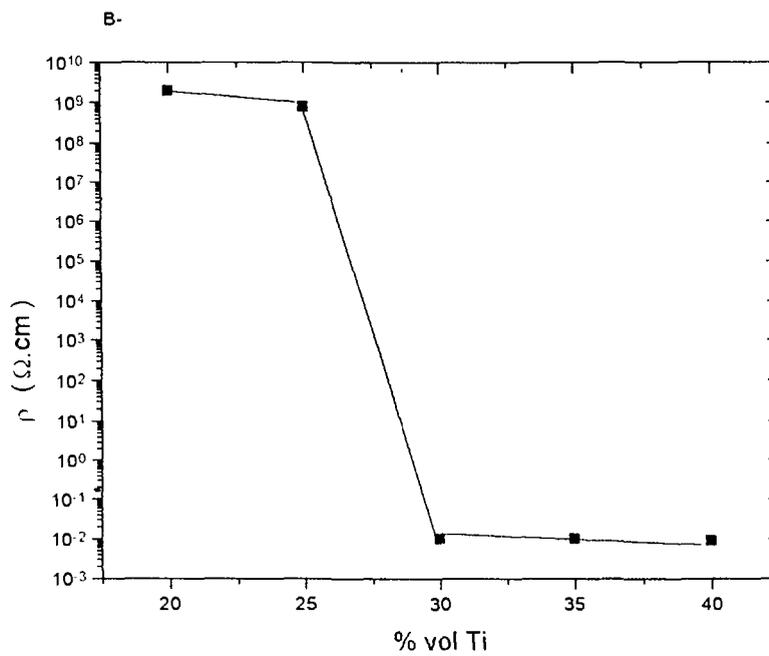
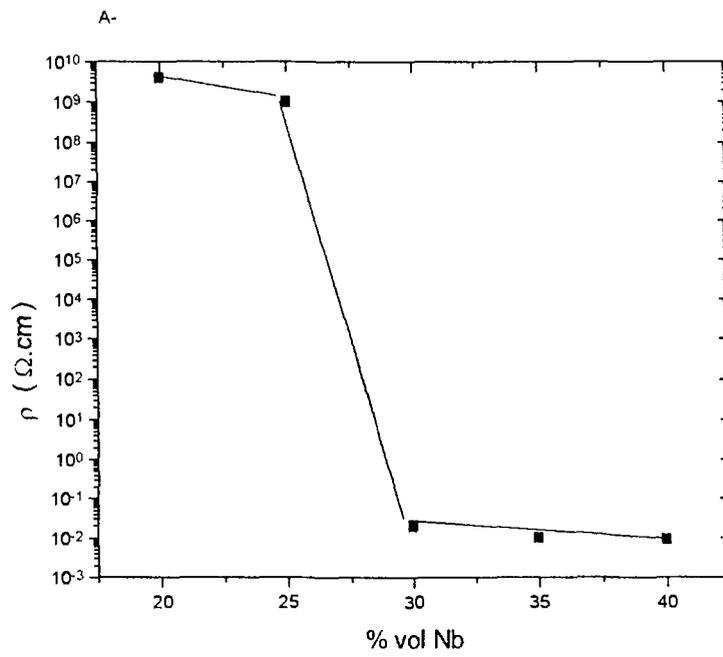


Figura 3.9 - Resistividade elétrica em função da fração volumétrica de inclusões metálicas para amostras de: A)PSZ-Nb e B) PSZ-Ti.

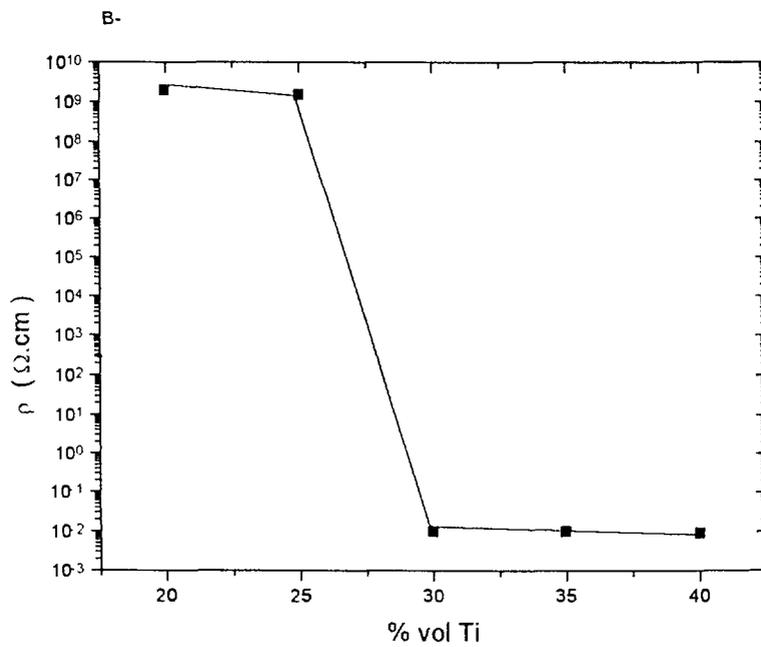
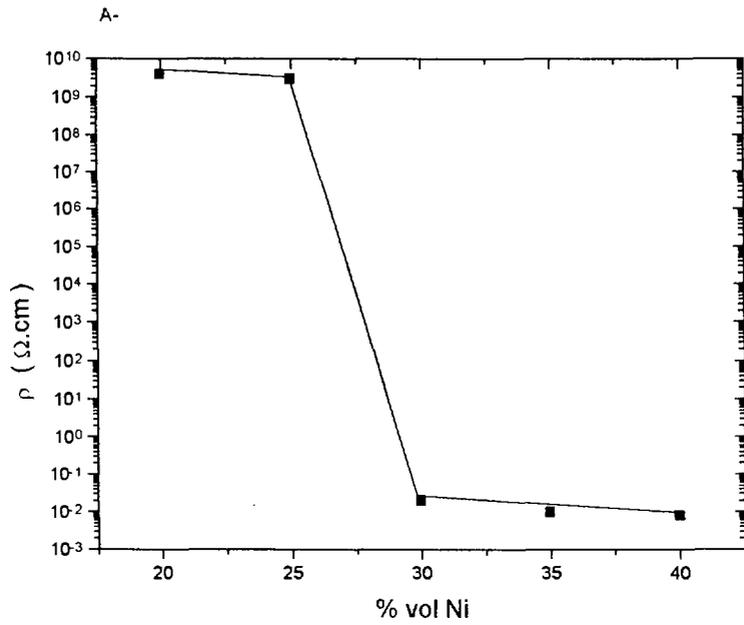


Figura 3.10 - Resistividade elétrica em função da fração volumétrica de inclusões metálicas para amostras de: A)PSZ-Ni e B)SiO<sub>2</sub>-Ti.

Os resultados obtidos através das medidas de resistividade elétrica em função da fração volumétrica de inclusões de nióbio e titânio estão de acordo com o modelo para a percolação de Landauer [20].

Observa-se que com o aumento da fração volumétrica do metal ocorre uma substancial redução da resistividade do compósito, passando de isolante para condutor. A fração crítica observada é de  $28 \pm 2$  %. A incerteza do valor da fração crítica foi determinada baseando-se na homogeneidade do material e na quantidade e intervalo de frações volumétricas estudadas.

Estes resultados permitem classificar a amostra como condutora ou isolante à temperatura ambiente.

### **3.5.2- Medidas da Resistividade Elétrica em Função da Temperatura.**

A Figura 3.11 apresenta as resistividades elétricas em função da temperatura das amostras de PSZ-Ti, PSZ-Nb, PSZ-Ni e  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Ti contendo 30 % vol de inclusões metálicas cada uma. A resistividade elétrica aumenta linearmente em função da temperatura evidenciando-se que a condução elétrica nestas amostras é predominantemente eletrônica e ocorre através dos caminhos metálicos formados durante o processo de sinterização. A resistividade elétrica do compósito difere da resistividade do metal em três ordens de grandeza. Esta diferença pode ser explicada pela participação de alguns íons Zr ou Si presentes como impureza na rede cristalina das inclusões metálicas. É conhecido que algumas ligas apresentam variação da resistividade elétrica de até 3 ordens de grandeza, quando comparadas com a do metal puro [38]. Outros fatores relevantes que podem reduzir a condutividade nestas amostras são: a) a área de contato entre as partículas

condutoras, que em geral não é homogênea e inferior a do metal puro, e b) a formação de regiões oxidadas durante o processo de sinterização, como mostrados nos difratogramas de raios-X.

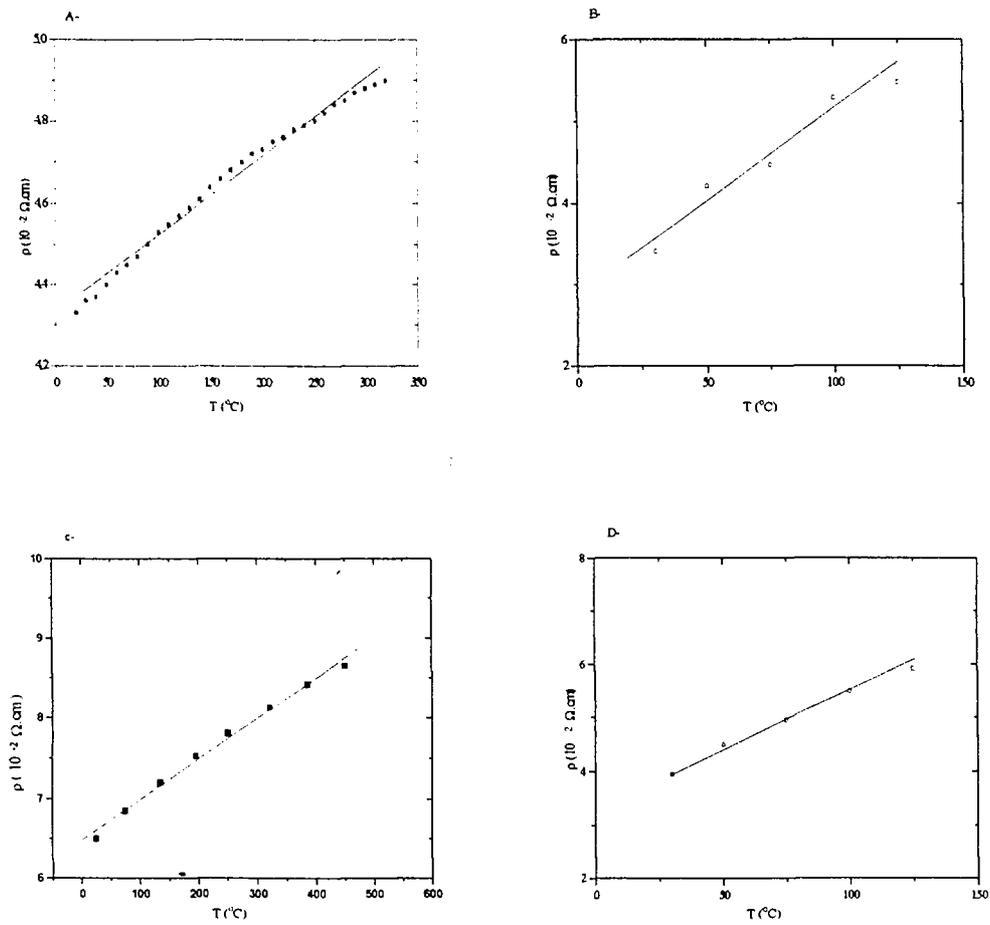


Figura 3.11 - Resistividade elétrica em função da temperatura em amostras de: A) PSZ-Nb(30%vol), B) PSZ- Ti(30%vol), c) PSZ-Ni(30%vol) e D) cristobalita-Ti(30%vol).

As Figuras 3.12 e 3.13 apresentam valores de resistividade elétrica em função do inverso da temperatura na forma de um gráfico de Arrhenius para amostras de PSZ contendo 10 e 20% em volume de Nb. A energia de ativação foi determinada através da equação de Arrhenius sendo 0,78eV e 0,72eV, respectivamente.

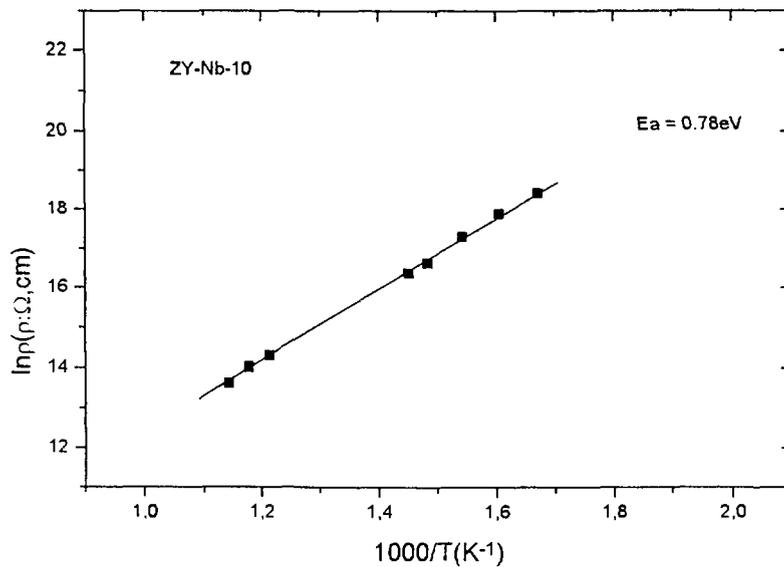


Figura 3.12 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de PSZ-Nb(10%vol).

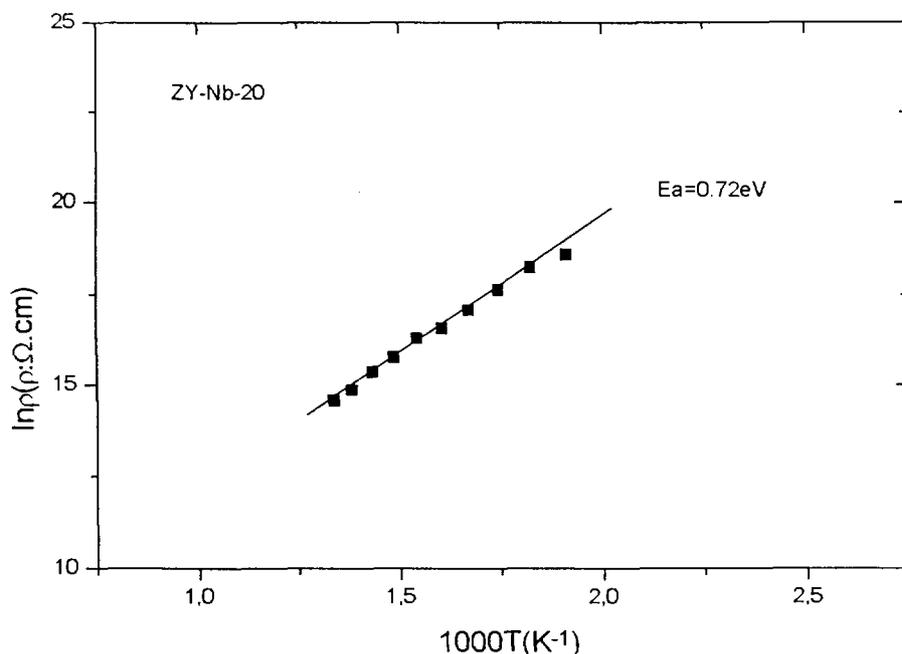


Figura 3.13 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de PSZ-Nb(20%vol).

A resistividade elétrica das amostras contendo 10 e 20% de nióbio, titânio ou níquel em volume, inicialmente apresentando carácter dielétrico, decresce exponencialmente em função da temperatura. Os mecanismos de condução são similares aos da PSZ pura, mas a energia de ativação ( $E_a$ ) e resistividade inicial ( $\rho_0$ ) são distintas [39]. A condução elétrica nestas amostras é predominantemente iônica e ocorre na matriz de PSZ.

O aumento dos valores da resistividade dos compósitos de PSZ-Nb em relação à PSZ pura pode ser explicado através do mecanismo de substituição de alguns íons de  $Zr^{4+}$  da rede cristalina da PSZ por íons de  $Nb^{5+}$ . Para compensar a carga positiva de cada impureza substitucional é necessária a presença de um elétron quase livre e 1 átomo de oxigênio. O elétron contribui para a condução eletrônica, mas o átomo de oxigênio ocupa a posição de uma vacância de oxigênio normalmente presente em óxidos não estequiométricos, promovendo o aumento da resistividade. O decréscimo da

energia de ativação em relação a PSZ pura, demonstra que os íons de oxigênio possuem maior facilidade de locomoção. A mobilidade dos portadores de carga está relacionada com a microestrutura da cerâmica. A presença de defeitos na rede cristalina, como contornos de grão, contribui para o aumento da mobilidade. A introdução de inclusões de Nb possibilita o aumento na formação destes defeitos microestruturais [36]. As medidas foram realizadas por uma técnica dc que não permite a separação das diferentes contribuições para a condutividade elétrica (condutividade do contorno do grão ou do grão). Foi observado que com aumento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que é função da fração de Nb, ocorre o decréscimo da energia de ativação, devido ao aumento dos defeitos microestruturais. A equação (3.1) mostra um balanço de compensação de cargas para promover a neutralidade elétrica quando ocorre a substituição de Zr por Nb.



Evidencia-se a presença de elétrons quase livres e 1 átomo de oxigênio como resultado deste balanço.

As Figuras 3.14 e 3.15 apresentam valores de resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para amostras de PSZ contendo 10 e 20% em volume de Ti. As energias de ativação foram determinadas através do gráfico de Arrhenius e são iguais a 0,98eV e 0,93 eV, respectivamente.

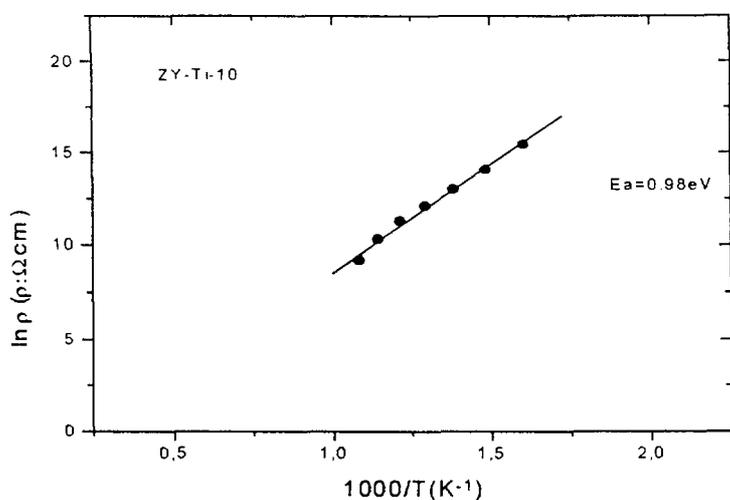


Figura 3.14 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de PSZ-(Ti-10%vol).

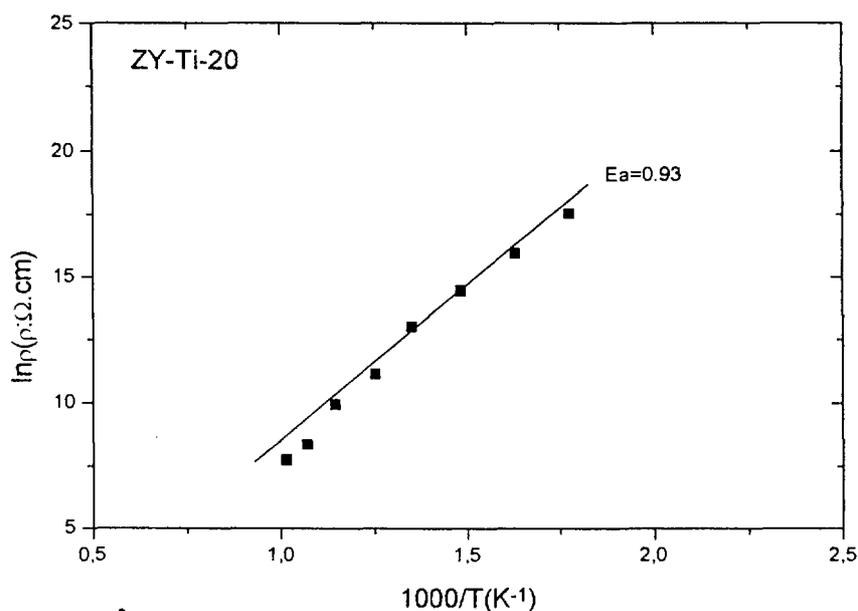


Figura 3.15 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de PSZ-(Ti-20%vol).

Os valores das energias de ativação e resistividade são próximos aos da PSZ pura. O  $Ti^{4+}$  tem valência idêntica ao do  $Zr^{4+}$  e caso haja a substituição, não ocorre desbalanceamento elétrico na rede cristalina, não havendo necessidade para a geração de defeitos puntiformes para compensar

esse defeito.

As Figuras 3.16 e 3.17 apresentam valores de resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para amostras de PSZ contendo 10 e 20% em volume de Ni. As energias de ativação foram determinadas através do gráfico de Arrhenius e são iguais 1,00eV e 0,98 eV, respectivamente.

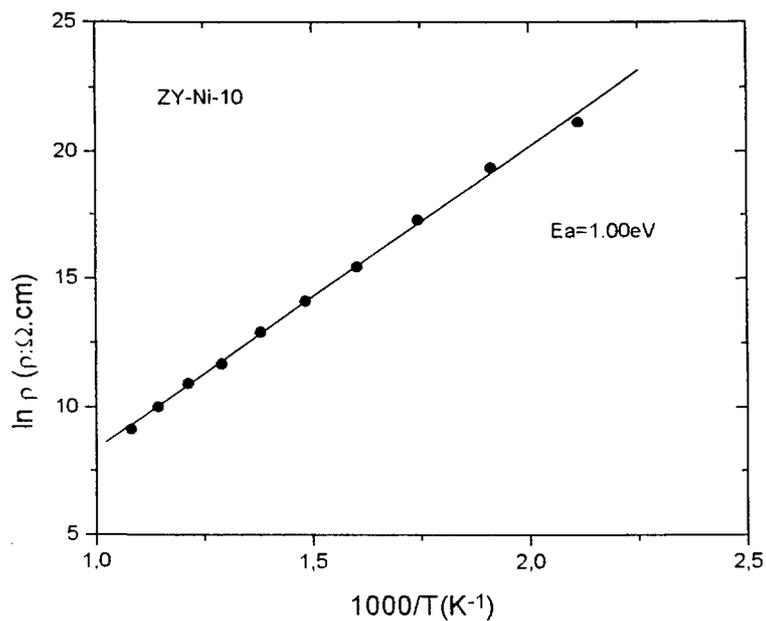


Figura 3.16 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de PSZ- (Ni-10%vol).

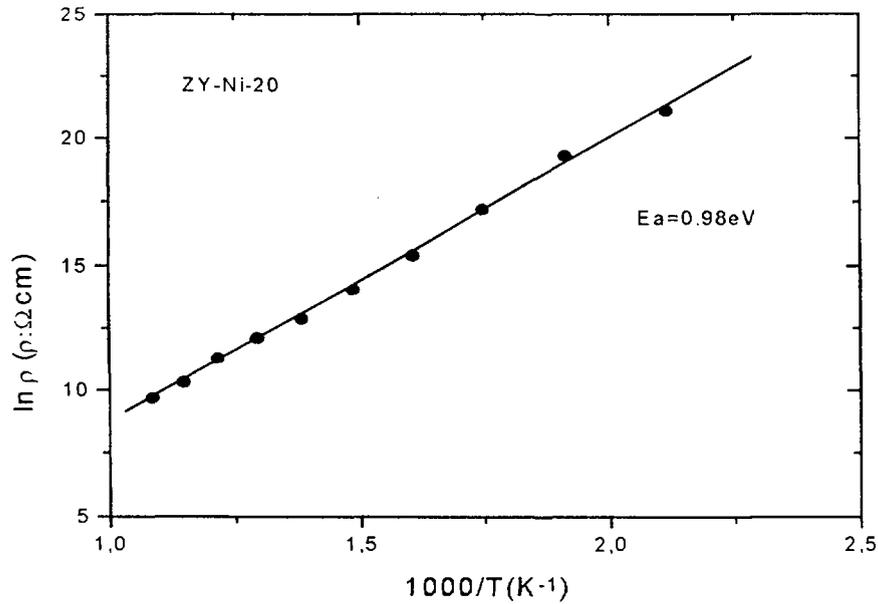
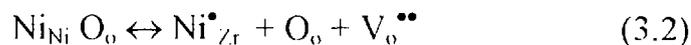


Figura 3.17 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de PSZ-(Ni20%vol).

A diminuição dos valores de resistividade para os compósitos de PSZ-Ni em relação à PSZ pura, pode ser explicado pela substituição de alguns íons de  $\text{Zr}^{+4}$  da rede cristalina da PSZ por íons  $\text{Ni}^{+2}$ . Para compensar a carga negativa de cada impureza substitucional é necessária a criação de uma vacância de oxigênio duplamente ionizada. A mobilidade dos íons nestes materiais é semelhante à da PSZ nominalmente pura. A equação (3.2) mostra um balanço na compensação de cargas para promover a neutralidade elétrica quando ocorre a substituição de Zr por Ni.



As Figuras 3.18 e 3.19 apresentam valores de resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para amostras de cristobalita nominalmente pura e contendo 20% em volume de Ti. As energias de ativação foram

determinadas através do gráfico de Arrhenius e são iguais a 0,73eV e 0,64 eV, respectivamente.

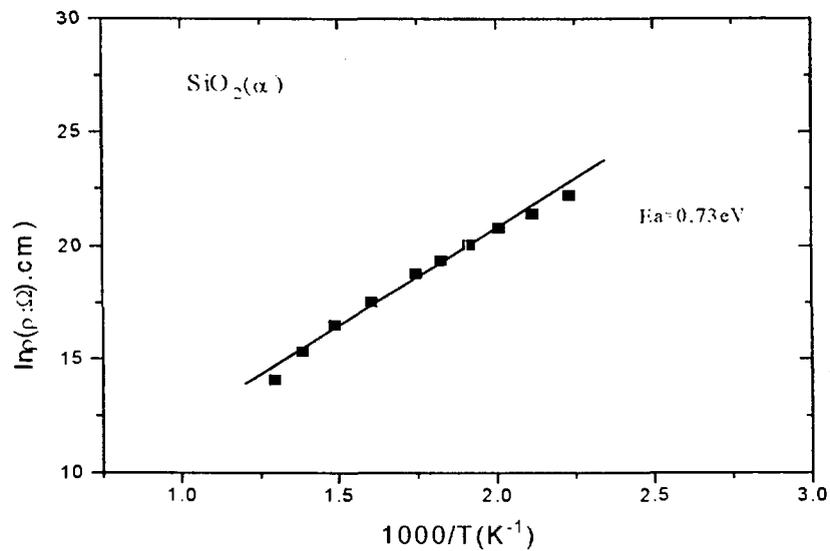


Figura 3.18 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de cristobalita nominalmente pura.

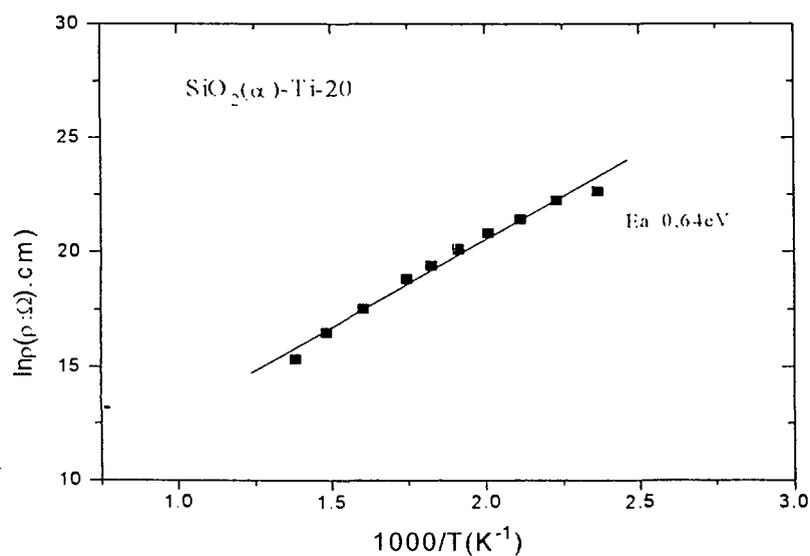


Figura 3.19 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de cristobalita (Ti 20%vol).

No caso da cristobalita com adição de Ti, os mecanismos de

condução elétrica são semelhantes aos da PSZ-Ti. O  $Ti^{4+}$  tem valência idêntica a do  $Si^{4+}$  e durante uma possível substituição, não ocorre desbalanceamento elétrico na rede cristalina, não havendo geração de defeitos puntiformes para compensação de cargas.

As Figuras 3.20 e 3.21 apresentam os valores de resistividade elétrica em função da temperatura para amostras de PSZ contendo 25% em volume de titânio e níquel, respectivamente.

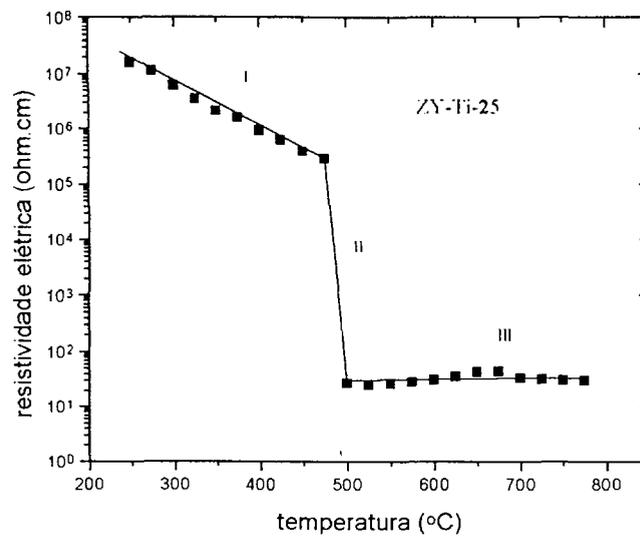


Figura 3.20 - Resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra de PSZ - Ti (25% vol).

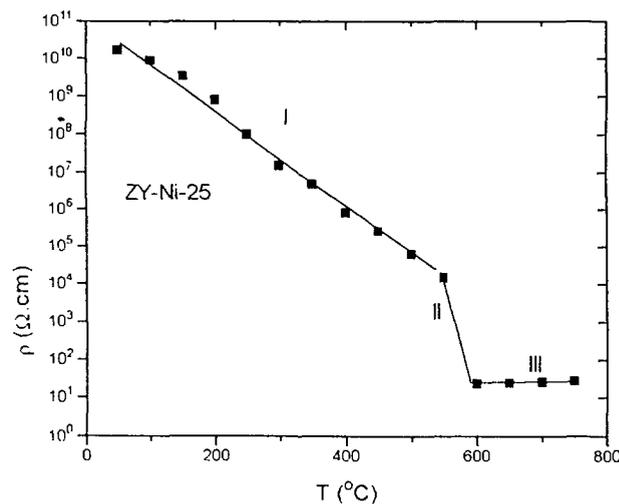


Figura 3.21 - Resistividade elétrica em função da temperatura para amostra de PSZ - Ni(25% vol).

Amostras de PSZ contendo 25% em volume de titânio e níquel apresentam três regiões distintas relacionadas à condução elétrica. Na região I a resistividade elétrica decresce exponencialmente em função da temperatura num dado intervalo, sendo observada em todas as amostras. Na região II ocorre uma transição brusca típica do fenômeno da percolação. A região III pode apresentar um decréscimo exponencial da resistividade elétrica em função da temperatura ou permanecer praticamente constante.

O modelo de Landauer expressa a condutividade elétrica em função da fração volumétrica de cada um de seus componentes. Para materiais compostos, cujos constituintes apresentam diferentes coeficientes de expansão térmica ou transições de fase em pelo menos um deles, pode ocorrer o fenômeno da percolação, pois ocorre a variação volumétrica dos componentes de forma complementar.

Este tipo de transição ocorreu para amostras contendo 25% vol de Ti e Ni. Os coeficientes de expansão térmica do Ti e Ni são  $8,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  e  $13,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores são superiores ao da zircônia monoclinica e tetragonal, cujos coeficientes de expansão térmica são  $2,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  e  $7,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , respectivamente. Com o aumento da temperatura, as amostras passaram a ter fração volumétrica das inclusões metálicas superior à fração crítica, favorecendo a interconexão entre as partículas metálicas.

Amostras de PSZ-Nb não apresentam este comportamento, pois os valores dos coeficientes de expansão térmica para a PSZ e para o Nb são próximos.

A Figura 3.22 apresenta os valores de resistividade elétrica em função da temperatura para amostras de cristobalita contendo 30% em volume de titânio.

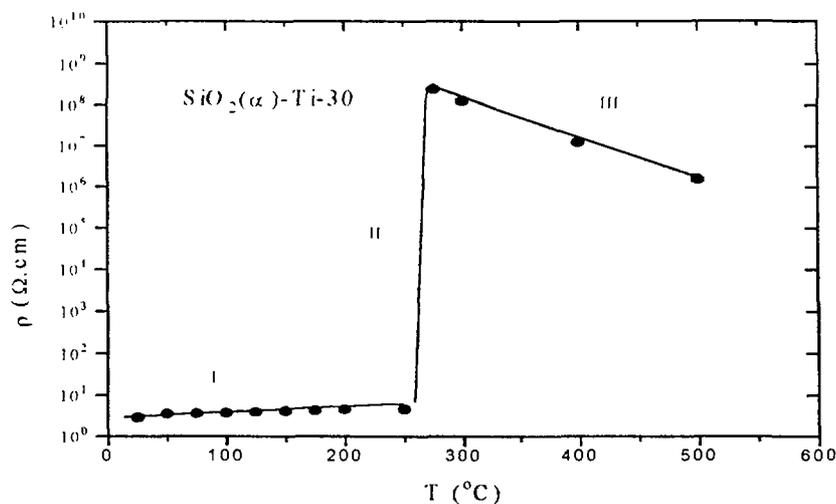


Figura 3.22 - Resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra de cristobalita - Ti (30% vol).

Pode-se observar nesta figura três regiões distintas relacionadas ao comportamento de resistividade. A região I apresenta um aumento linear da resistividade elétrica em função da temperatura. Na região II ocorre um aumento brusco típico do fenômeno da percolação. Na região III a resistividade elétrica decresce exponencialmente em função da temperatura.

Com o aumento da temperatura, as amostras contendo 30%vol de Ti, passaram a ter fração volumétrica de inclusões metálicas inferior à fração crítica, devido a uma transformação de fase que ocorre na cristobalita em torno de 250°C. Há uma variação volumétrica durante a transformação de fase de cerca de 1,6 % em volume.

As Figuras 3.23 e 3.24 apresentam valores de resistividade elétrica em função do inverso da temperatura na região I (ver Figuras 3.20 e 3.21) para amostra de PSZ contendo 25% em volume de Ti e Ni. As energias de ativação foram determinadas através do gráfico de Arrhenius e são iguais a 0,89eV e 0,96 eV, respectivamente.

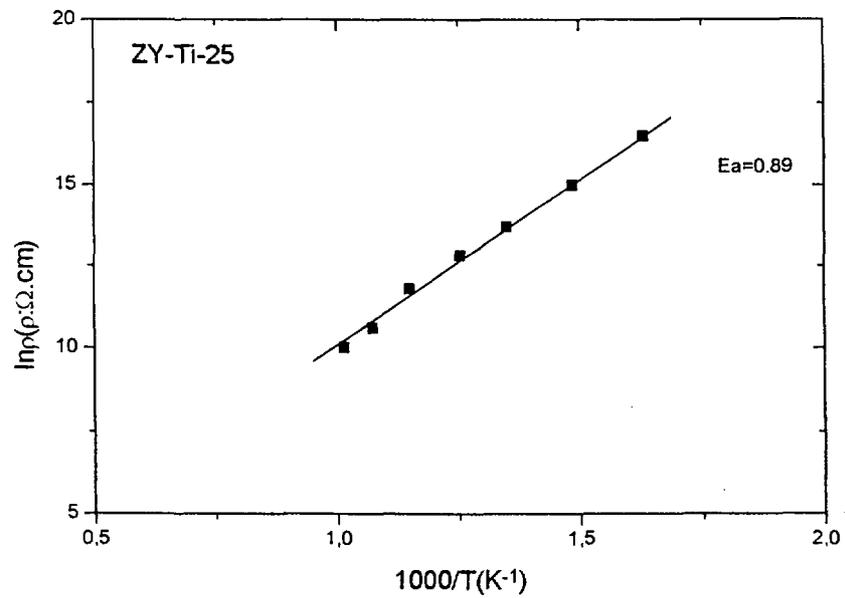


Figura 3.23 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura de para amostra de PSZ - (Ti-25%vol), na região I.

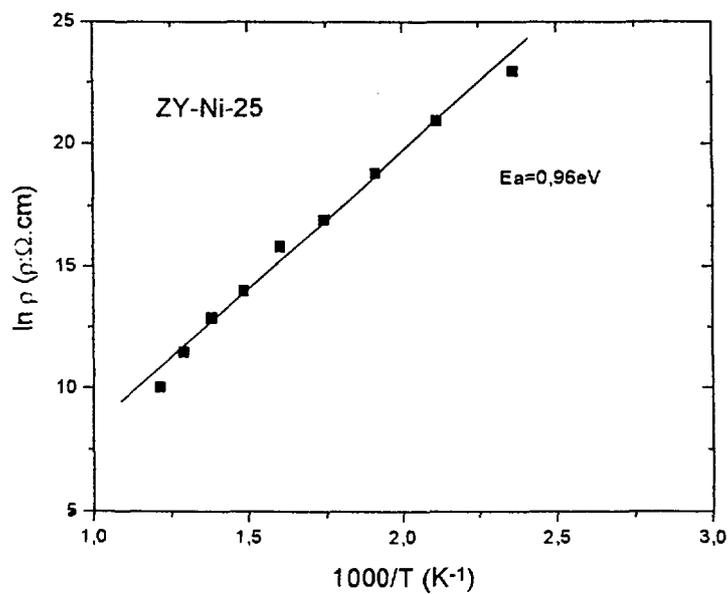


Figura 3.24 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de PSZ (Ni-25%vol), na região I.

Os mecanismos de condução são equivalentes ao das amostras de PSZ contendo 10 e 20% de Ti e Ni respectivamente.

A Figura 3.25 apresenta valores de resistividade elétrica em função do

inverso da temperatura na região III (ver Figura 3.22) para a amostra de cristobalita contendo 30% em volume de Ti. A energia de ativação foi determinada através do gráfico de Arrhenius e é igual a 0,63eV.

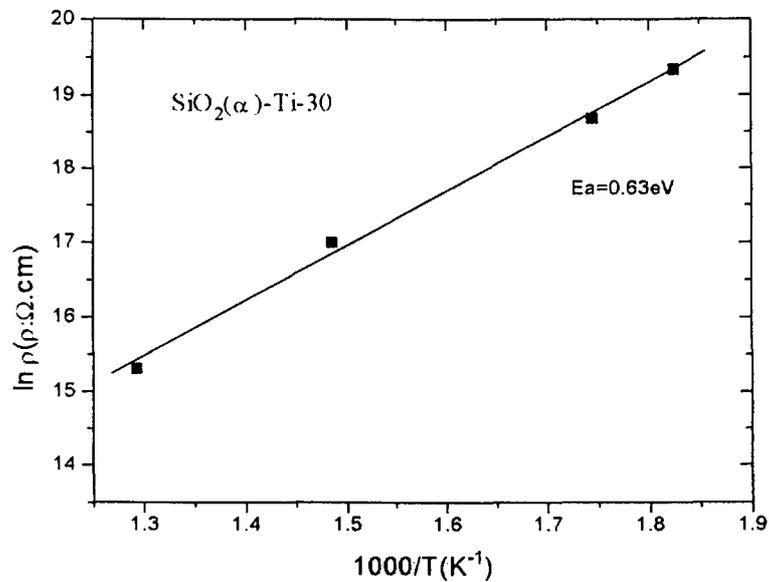


Figura 3.25 - Resistividade elétrica em função do inverso da temperatura para uma amostra de  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ -(Ti-25%vol), na região III.

Os mecanismos de condução são equivalentes ao das amostras de cristobalita contendo 20% de Ti.

### 3.5.3- Medida da Resposta em Função do Campo Eletromagnético.

Os gráficos da Figura 3.26 apresentam as temperaturas medidas nas superfícies de amostras de cristobalita contendo inclusões de titânio e em amostras de PSZ contendo inclusões de titânio, nióbio ou níquel, expostas a um campo eletromagnético, em função da tensão elétrica aplicada entre os terminais de uma bobina indutora com diâmetro interno de 50 mm. A concentração de inclusões metálicas é de 30% em volume.

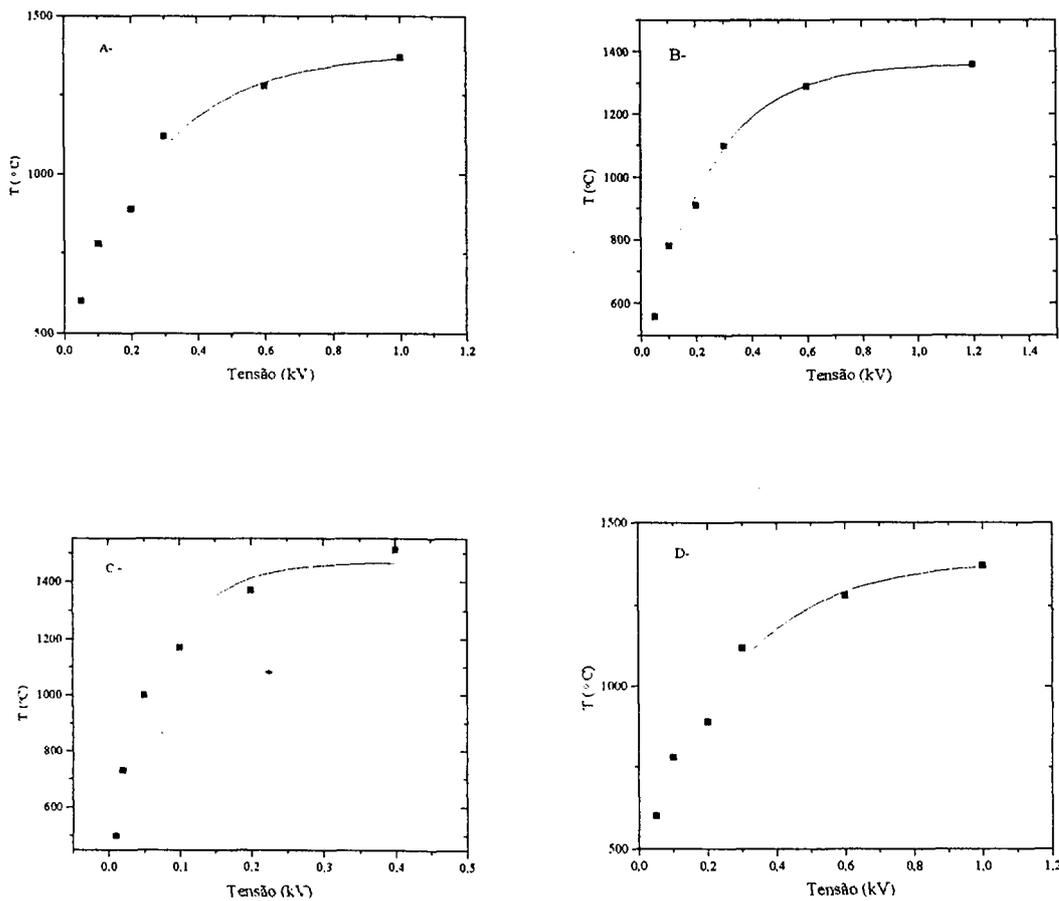


Figura 3.26 - Temperatura na superfície das amostras em função da tensão na bobina indutora do forno de indução H.W.G. para: A) PSZ-Ti, B) PSZ-Nb, C) PSZ-Ni e D) SiO<sub>2</sub>-Ti.

O comportamento assintótico para altos valores de tensão é causado pela grande perda de calor por meio de radiação, convecção e condução. Esta perda varia aproximadamente com a quarta potência da temperatura [40]. Essas perdas podem ser reduzidas utilizando-se materiais refletores, que reduzem perdas por radiação e materiais refratários capazes de reduzir as perdas por condução e convecção.

A Tabela VI apresenta, para cada amostra, a temperatura quando a tensão na bobina indutora é fixada em 0,4 KV. As amostras de PSZ-Ni apresentam melhor resposta, seguida pelas amostras de PSZ-Nb, PSZ-Ti e SiO<sub>2</sub>-Ti.

Tabela VI - Valores de temperaturas em amostras cerâmicas contendo inclusões metálicas em 30% vol. O valor da tensão (V) nos terminais da bobina indutora é fixado e 0.4KV.

Amosta	temperatura (°C)
PSZ-Ti	1130
PSZ-Nb	1190
PSZ-Ni	1500
SiO <sub>2</sub> -Ti	1100

Este comportamento pode ser explicado considerando que a temperatura medida é proporcional ao fluxo de correntes parasitas induzidas no interior da amostra, que por sua vez é proporcional à condutividade elétrica e à permeabilidade magnética do material. As resistividades elétrica para os elementos Ti, Nb e Ni à temperatura de 20 °C são  $47,8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $15,2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  e  $6,84 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivamente. Portanto confirma-se o mecanismo proposto para explicar os valores mostrados na Tabela VI.

A temperatura atingida para a amostra de PSZ-Ti é levemente

superior à da amostra de  $\text{SiO}_2\text{-Ti}$ , pois a condutividade iônica da PSZ é superior à da cristobalita, o que aumenta o número de portadores de carga na PSZ-Ti em relação ao da cristobalita-Ti.

Amostras contendo inclusões abaixo de 30% em volume não apresentaram auto-aquecimento apreciável pois a intensidade das correntes parasitas nesses materiais é muito pequena.

### 3.5.4 - Testes de Desempenho dos Cadinhos.

Na Figura 3.27 é apresentada uma fotografia de dois cadinhos obtidos por colagem de barbotina de PSZ-Ti, contendo 30 % e 35 % de titânio em volume.

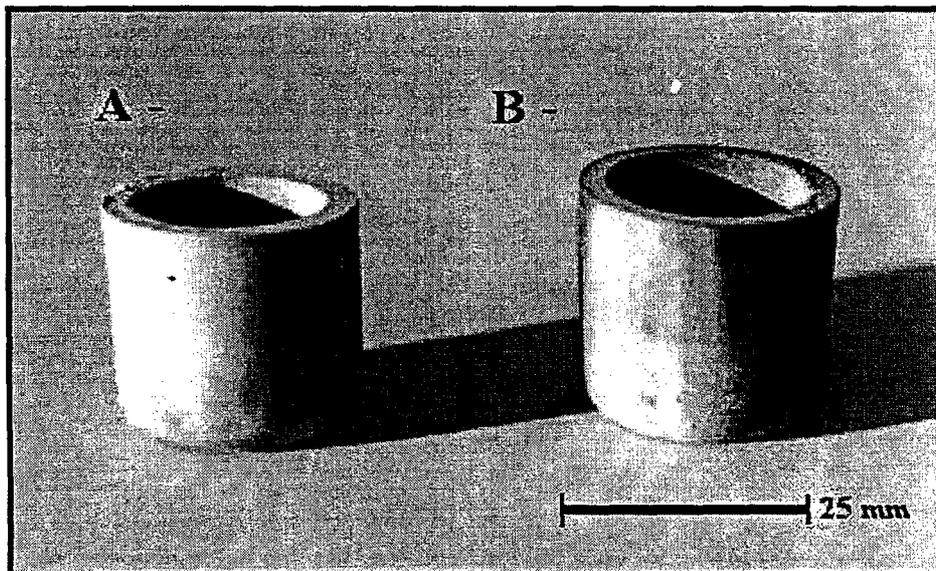


Figura 3.27 - Cadinhos de PSZ-Ti obtidos por colagem de barbotina para frações volumétricas de Ti: a) 30% e b) 35 %.

A Tabela VII apresenta a temperatura atingida em função da fração volumétrica de titânio para cadinhos de PSZ-Ti sem carga, submetidos a campos eletromagnéticos em um forno de indução H.W.G. A potência na bobina foi fixada em 2 KW.

Tabela VII - Fração volumétrica de titânio e temperatura atingida nos cadinhos de PSZ-Ti sem carga utilizados no forno H.W.G.

cadinho	% vol de Ti	temp (° C)
1	25	30
2	30	1250
3	35	1350

A temperatura atingida no cadinho 3 foi a mais elevada. Este resultado já era esperado, pois a resistividade efetiva e a permeabilidade magnética neste material são superiores em relação aos outros materiais estudados neste trabalho. As temperaturas nos cadinhos 2 e 3 foram limitadas pelo acoplamento inadequado entre o cadinho e a bobina indutora do forno. A confecção de cadinhos com dimensões maiores ou a utilização de bobinas menores poderá elevar ainda mais a temperatura atingida durante a exposição ao campo eletromagnético.

#### 4 - Conclusões.

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

1 - Os materiais de partida utilizados foram adequados para a preparação de materiais compósitos do tipo cerâmica-metal propostos neste trabalho.

2 - As inclusões metálicas adicionadas à PSZ estão localizados principalmente nos contornos de grão e minoritariamente no interior dos grãos e formam aglomerados metálicos, os quais são responsáveis pela condução eletrônica.

3 - A microestrutura destes materiais revela a formação de caminhos condutores para compósitos com concentrações metálicas acima de 25 % em volume e está de acordo com as microestruturas previstas pelo modelo de percolação.

4 - Os resultados das medidas da resistividade elétrica em função da temperatura permitem classificar as amostras em três grupos, de acordo com a fração de inclusões metálicas: amostras de PSZ contendo até 20% em volume de inclusões metálicas apresentam condução elétrica da mesma ordem de grandeza e comportamento similar ao de amostras nominalmente puras. amostras de PSZ contendo 25% apresentam uma transição brusca da resistividade elétrica passando do comportamento dielétrico para condutor e

amostras contendo 30% ou mais em volume apresentam condução com comportamento similar a de um metal.

5 - A formação de óxidos a partir das inclusões metálicas durante a sinterização modifica a resistividade, a microestrutura e a energia de ativação do defeito em amostras de PSZ. Amostras contendo inclusões de Nb apresentam resistividade iônica superior à da PSZ pura, amostras contendo inclusões de Ti apresentam resistividade iônica similar a da PSZ pura e amostras contendo inclusões de Ni apresentam resistividade iônica superior a da PSZ pura.

6 - Amostras de cristobalita contendo Ti e de PSZ contendo Nb, Ti ou Ni com frações volumétricas superiores a 25 % em volume, permitem o auto aquecimento quando submetidas a um campo eletromagnético. As amostras de PSZ-Ni demonstraram melhor desempenho em relação ao auto-aquecimento, mas são limitadas para aplicações que requerem temperaturas de trabalho acima do ponto de fusão do Ni.

7 - Os cadinhos de PSZ-Ti obtidos por colagem de barbotina contendo frações de Ti superiores a 25 %vol permitiram o auto-aquecimento até 1350 °C sem apresentar danos estruturais visíveis durante vários ciclos de aquecimento e resfriamento.

## Referências Bibliográficas

[1] - P. Ettmayer & W. Lengauer, Powder Metallurgy Intern. 21 (20) 37 (1989).

[2] - E. Hage Jr, "Materiais Compósitos: Uma Necessidade de Conjugação de Propriedades", Engenharia de Materiais - Ano 1 - [1] 22 (1989).

[3] - P.F. Becher and T.N. Tiegs, Adv. Ceram. Soc. 74 255 (1991).

[4] - Y.M. Chiang, J.S. Haggerty, R.P. Messner and C. Demetry, Ceram. Bull. 68[2] 420 (1989).

[5] - W.J. Botta Filho, V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues, R. Tomasi, R. Stevens, S. Derby and R.J. Brook, J. European Ceram Soc 9 [1] 67 (1992).

[6] - J.A. Rodrigues, V.C. Pandolfelli, W.J. Botta Filho, R. Tomasi, S. Derby, R. Stevens and R.J. Brook, J. Mat. Sci. Lett. 10, 819 (1991).

[7] - B.N. Sant'anna, M.N.R.V. Perdigão, E.M.J.A Pallone, R. Tomasi e W.J. Botta Filho, "Compósitos Cerâmica-Metal Obtidos por Elaboração Mecânica de Ligas", trabalho apresentado no 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, (1995).

[8] - J.H. Abboud and D.R.F. West, Materials Science and Technology, 5 725 (1989).

[9] - W.H. Tuan, H.H. Wu and T.J. Yang, J. Mater. Sci 30, 855 (1995).

[10] - E. Brandy, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris [11], 785 (1890).

[11] - G. Brauchotte and G. Cizeron, J. Mater. Sci. 24, 3123 (1989).

- [12] - E. Barbier and F. Thevenot, *J. Mater. Sci.* 27, 2383 (1992).
- [13] - J.R. Martinelli e S.T. Reis, *Ceramic Transactions 38: Ceramic-Matrix Composites*, 521 (1993).
- [14] - A. M. Anthony, "High Temperature Refractory Applications of Zirconia", In *Science and Technology of Zirconia*, eds. A.H. Heuer and L.W. Hobbs, 1, 147 (1981).
- [15] - D.W. Fang, T. Xu and D. Qing, *J. Mater. Sci.* 29, 1097 (1992).
- [16] - G. Hohenberger, G. Tomandl, R.Ebert and T. Taube, *J. Am. Ceram. Soc* 74 [9] 2097 (1991).
- [17] - J. Koger, C.E. Holcombe and J.G. Banker, "Coating on Graphite Crucibles Used in Melting Uranium", *Proceedings of the Internacional Conference on Metallurgical Coating: Thin Solid Films*, 5-8 April 1976, S. Francisco, Ca p. 297.
- [18] - C. E. Holcombe Jr, R.H. Reiner, N.L. Dykes, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 1353 (1987).
- [19] - N.C. Jessen Jr, C.E. Holcombe Jr and A. B. Townsend, "Aplication of Metal Oxide Refractories for Melting and Casting Reactive Metals", *Proceedings of 6<sup>th</sup> International Vacuum Metallurgy Conference on Special Melting*, 23-27 April 1979, San Diego, Ca 31 p. 381.
- [20] - - W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York, USA (1976).
- [21] - A.M. Anthony, "La Conductibilité Électrique des Oxides Refractaires a Haute Température", *Ver. Int. Hautes Temper. Et Refract.*, 7, 365 (1970).
- [22] - R. Landauer, "The Electrical Resistance of Binary Mettalic Mixtures", *J. Appl. Phys.*, 23, 779 (1952).

[23] - R.W. Vest, "The Electrical Conductivity of Ceramics: Its Measurement and Interpretation", Office of Aerospace Research, USAF (1966).

[24] - V. Ussui, D.R.R. Lazar, J.S.M. Nobre, S.M. Cunha, R.B. Ticianelli, F. Leitão e J.O.A. Paschoal, "Pós Cerâmicos à Base de Zircônia e Terras Raras Com Características Físicas Controladas", Anais do 11º Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais, Vol II, 885 (1994).

[25] - C.M. Wayman, "Martensitic Transformations", Advances in Ceramics-Science and Technology of Zirconia, Eds. A.H.Heuer and L.W.Hobbs, American Ceramic Society, 1-24 (1981).

[26] - R. Stevens, "An Introduction to Zirconia", Magnesium Elektron Publication n.113, 2<sup>nd</sup> edition (1986).

[27] - J.A. Varela e E. Longo, "Princípios de Sinterização em Estado Sólido", Cerâmica, 30 (172): 95-102 (1984).

[28] - C.A. Tudbury, "Basics of Induction Heating", J.F.Rider, New York, (1960).

[29] - L. Stasi, "Fornos Elétricos", Hemus, São Paulo (1981).

[30] - R.C. Garvie, R.H.J. Hannink and M.V. Swain, "X-ray analysis of transformed zone in partially stabilized zirconia (PSZ), J.Mat. Sci. Lett 1, 437 (1982).

[31] - R. Muccilo, Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, 57 (1990).

[32] - S. Bondt, L. Froyen and A. Deruyttere, "Electrical Conductivity of Composites: a Percolation Approach", J. Mat. Sci, 27, 1983 (1992).

[33] - J. Kieffer and J.B. Wagner Jr, "Electrical Conductivity of Metal-Metal Oxide Composites", J. Electrochem. Soc, 135, 1, 198 (1988).

[34] - R.M. German, "Powder Metallurgy Science", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey (1984).

[35] - C. Fan and N. Rahaman, "Factores Controlling the Sintering of Ceramic Particulate Composites: Convencional Processing" - J. Am Ceram. Soc, 75 [8] 2056 (1992).

[36] - O.Sudre and F.F. Lange, "Effect of Inclusions on Densifications", J. Am. Ceram. Soc, 75 [1] 519 (1992).

[37] - E.M.J.A. Pallone, "Sinterização de Compósitos de Matriz Cerâmica de Alumina e Alumina-Zircônia com Inclusões Metálicas de Níquel e Nióbio", Dissertação de Doutorado, UFSCar, Brasil, (1995).

[38] - C.R. Barret, W.D. Nix and A.S. Tetelman, "Engineering Materials", Prince-Hall, Inc, New Jersey, USA, (1973).

[39] - P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Difusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley, Intrescience, New York, (1972).

[40] - H. Sobokta, "Equipos Industriales para Calentamiento por A.F.", Paraninfo, Madrid (1968).

## Document Control Sheet

1. ISBN oder ISSN ---	2. Type of Report Final Report
3a. Report Title Reproducible Synthesis of YBCO HighTemperature Superconducting Ceramics (Step1) and Parameters and Optimized Design of Superconducting Magnetic Bearings (Step 2)	
3b. Title of Publication ---	
4a. Authors of the Report(Family Name, First Name) Flögel-Delor, Uta; Rothfeld, Rolf; Wippich, Dieter; Werfel, Frank	5. End of the Project 30.09.1999
4b. Authors of the Publication (Family Name, First Name) ---	6. Publication Date December 1999
8. Performing Organization Adelwitz Technologiezentrum GmbH (ATZ), Rittergut Adelwitz, 04886 Adelwitz, Germany	7. Form of the Publication ---
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)  53170 Bonn	9. Originators Report No. ---
	10. Reference No. 13N7247/0
	11a. No of Pages Report 56
	11b. No. of Pages Publication ---
	12. No. of References 17
	14. No. of Tables 2
	15. No. of Figures 30
16. Supplementary Notes ---	
17. Presented at (Title, Place, Date) ---	
18. Abstract  In the present project a synthesis method of precise and economical fabrication of large - scale polycrystalline YBCO components has been developed (CCG – ceramo crystal growth). The growing method is working without seeding in the melt texture procedure and a macroscopic grain texture with a high intrinsic current density of 30 kA/cm <sup>2</sup> is achieved by applied temperature gradients. YBCO components up to 150 mm in size and 2 kg in weight are grown. Monolithic melt textured YBCO rings and cylinders are basic requisite for the construction of superconducting magnetic bearings (smb). Due to a preferred grain orientation of the polycrystalline rings, e.g. a radial –like domain texture relative to the direction of the B magnetization higher fields are trapped in the superconductor resulting in larger stiffnesses in axial and radial direction. Demonstrator magnetic bearings in the high – speed region with more than 100 000 rpm are constructed and tested. The friction- and contactless magnetic rotation design using HTS provides advantages compared to the present status of conventional mechanical bearings, like the magnetic self-centering at high rotational speeds and the stabilization of unbalanced rotors.	
19. Keywords High temperature superconductor, melt texture, current density, passive magnetic bearing	
20. Publisher ---	21. Price ---

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN ---	2. Berichtsart Abschlußbericht
3a. Titel des Berichts Reproduzierbare Synthese von YBCO – Hochtemperatur – Supraleiterkeramik (Stufe I) und Kenngrößen und Optimierung von supraleitenden Magnetlagern (Stufe II)	
3b. Titel der Publikation ---	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Flögel-Delor, Uta, Rothfeld, Rolf, Wippich, Dieter, Werfel, Frank	5. Abschlußdatum des Vorhabens 30.09.1999
	6. Veröffentlichungsdatum Dezember 1999
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n)) ---	7. Form der Publikation ---
	9. Ber. Nr. Durchführende Institution ---
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Adelwitz Technologiezentrum GmbH (ATZ), Rittergut Adelwitz, 04886 Adelwitz	10. Förderkennzeichen *) 13N7247/0
	11a. Seitenzahl Bericht 56
	11b. Seitenzahl Publikation ---
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)  53170 Bonn	12. Literaturangaben 17
	14. Tabellen 2
	15. Abbildungen 30
16. Zusätzliche Angaben ---	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) ---	
18. Kurzfassung  Im Rahmen des Vorhabens ist eine Synthese - Methode der zielgenauen und wirtschaftlichen Herstellung von großen HTSL – Körpern auf Basis polykristallinen YBCO – Materials (CCG – Ceramo – Crystal – Growth) aufgebaut worden. Das Verfahren verzichtet auf Schritte der Keimsetzung im Schmelztextur - Prozeß und erzielt über Temperaturgradienten eine makroskopische Kornausrichtung bei hohen intrinsischen Stromdichten von 30 kA/cm <sup>2</sup> (Eigenfeld). Formkörper bis 150 mm Durchmesser und 2 kg Masse wurden gezüchtet. Schmelztexturierter YBCO – Komponenten wie Ringe und Zylinder als Monolithe erlauben den Aufbau von supraleitende Magnetlagern (SMB). Über die Kornausrichtung des Multi – Domänenmaterials in Hohlzylindern wird z.B. in Radialgeometrie eine hohe Flußverankerung und damit die industriell erforderlichen großen Lagersteifigkeiten in axialer und radialer Richtung erzeugt. Demonstratoren supraleitender Magnetlager mit Drehzahlen bis über 100 000 1/min sind aufgebaut und getestet worden. Die reibungs- und berührungslose magnetische Lagerung mit HTS zeigt Vorteile gegenüber dem bisherigen Stand der Technik, z.B. wie Erzielung extrem hoher Drehzahlen und der Lagerung unwuchtiger Rotoren.	
19. Schlagwörter Hochtemperatursupraleiter, Schmelztextur, kritische Stromdichte, Magnetlager,	
20. Verlag ---	21. Preis ---

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.