

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTRUTURAS TIPO GRANADA SOB**  
**ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA**

*Pablo Roberto Rovani*

Porto Alegre

Agosto/2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTRUTURAS TIPO GRANADA SOB**  
**ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA**

*Pablo Roberto Rovani*

Dissertação orientada pelo Prof. Dr. Altair Sória Pereira e apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para obtenção do grau de Mestre em Física.

Porto Alegre

Agosto/2010

**DEDICO ESTE TRABALHO**

Ao meu querido pai: Seu Valdir Rovani.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Doutor Altair Sória Pereira, porque me orientou e me dedicou sua atenção durante este tempo de mestrado.

Ao Professor Doutor Andrea Paesano Júnior, pela cooperação assídua desde minha graduação.

Aos verdadeiros amigos, pelos incentivos e conversas transcendentais. Em especial, às famílias Piccinini (Montenegro), Pires (Sapiranga) e Schuster (Charqueadas).

Aos companheiros do LAPMA, tantos foram os momentos vividos lado a lado.

Aos companheiros da UEM, me foram confiável suporte.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica, ao Laboratório de Conformação Nanométrica e à oficina mecânica do IF-UFRGS, pela disposição de seus técnicos e equipamentos.

Agradeço, também, a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para realização deste trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Após o cansaço da busca,  
aprendi o encontro.  
Após afrontar vento frontal,  
navego com todos os ventos.  
(Friedrich Wilhelm Nietzsche)

## RESUMO

No presente trabalho, amostras monofásicas de granada ( $\text{TR}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , onde  $\text{TR} = \text{Y}$ , ou  $\text{Eu}$ , ou  $\text{Gd}$ ) foram obtidas por moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico, de misturas estequiométricas de sesquióxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ). Essas amostras foram pré compactadas e processadas em altas pressões, essencialmente nos patamares de 2,5 e 7,7 GPa. Em alguns casos, simultaneamente à aplicação da alta pressão, foram feitos tratamentos térmicos moderados, em 500 e 1000°C. Os produtos desses processamentos, corpos cilíndricos com boa resistência mecânica, foram analisados por difratometria de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e medidas de microdureza Vickers. Nessas análises, foi verificado um comportamento sistemático para os sistemas de diferentes constituições químicas. Salvo pequenas variações da faixa de estabilidade, foi observada, em alta pressão e temperatura, a decomposição da fase granada em uma mistura de fases óxidas mais simples. Os parâmetros de processamento podem ser ajustados para obtenção de peças sinterizadas, altamente densificadas, constituídas puramente da fase granada ou de uma mistura homogênea de fases do tipo perovskita e hematita.

## ABSTRACT

In this work, monophasic garnet samples ( $\text{TR}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , where TR = Y, or Eu, or Gd) were synthesized by high energy ball milling followed by thermal treatment of stoichiometric mixtures of sesquioxides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ). The obtained garnet samples were pre-compacted and processed under high pressure (2,5 and 7,7 GPa). In some cases, the samples were submitted to moderate thermal treatments (500 and 1000°C) simultaneously to the application of high pressure. The obtained cylindrical bodies with good mechanical resistance were analysed by X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and Vickers micro-hardness. Except by small variations in the stability range, a systematic behavior was verified for the different garnet samples. The high pressure/high temperature treatment induced the decomposition to a mixture of simpler oxide phases. The processing parameters can be chosen to produce highly densified sintered bodies containing only the garnet phase or an homogeneous mixture of hematite and a perovskite-type phase.

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	12
2.1	<b>GRANADAS</b> .....	12
2.1.1	<b>Propriedades Estruturais</b> .....	12
2.1.2	<b>Processos de Síntese</b> .....	13
2.1.3	<b>Moagem de Alta Energia</b> .....	15
2.1.4	<b>Granadas e Alta Pressão</b> .....	18
2.2	<b>PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO</b> .....	20
3	<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	22
3.1	<b>PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	24
3.1.1	<b>Síntese das Fases Granada</b> .....	24
3.1.2	<b>Processamentos em Alta Pressão e Temperatura</b> .....	24
3.1.2.1	Conjunto Gaxeta e Célula de Reação .....	25
3.1.2.2	Prensa Hidráulica e Sistema de Aquecimento .....	28
3.1.2.3	Calibração de Pressão e de Temperatura .....	29
3.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	32
3.2.1	<b>Difração de Raios X</b> .....	32
3.2.1.1	Princípios Gerais de Difractometria de Raios X .....	32
3.2.1.2	Análise do Alargamento dos Picos dos Padrões de DRX .....	33
3.2.2	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	35
3.2.3	<b>Microdureza Vickers</b> .....	37
3.2.4	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	38
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
4.1	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X</b> .....	40
4.1.1	<b>Amostras de Partida</b> .....	40
4.1.2	<b>Amostras Processadas em Alta Pressão</b> .....	45
4.1.3	<b>Análise do Alargamento dos Picos de DRX</b> .....	49
4.2	<b>ESPECROSCOPIA RAMAN</b> .....	51
4.3	<b>MICRODUREZA VICKERS</b> .....	55
4.4	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</b> .....	60



4.5	PROCESSAMENTOS EXTRAORDINÁRIOS .....	67
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	72
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	73
	<b>APÊNDICES</b> .....	78
	<b>APÊNDICE A</b> - Refinamentos Rietveld.....	78
	<b>APÊNDICE B</b> - Calibração do instrumento para análise do alargamento de picos.....	86
	<b>APÊNDICE C</b> - Marcas típicas de indentação nos ensaios de microdureza Vickers.....	87
	<b>APÊNDICE D</b> - Exemplos de Micrografias .....	89

## 1 INTRODUÇÃO

Historicamente, sabe-se que o desenvolvimento das sociedades está intimamente associado à sua capacidade de desvendar a constituição da matéria. De fato, as civilizações antigas foram designadas pelo seu nível de desenvolvimento em relação aos materiais (Idade da Pedra, do Bronze, do Ferro...). Esse interesse, demonstrado desde a antiguidade, é mantido até os dias de hoje, levando a comunidade científica a criar novos métodos e técnicas que caracterizem e tragam novas informações sobre os materiais.

Nas últimas décadas, houve um particular avanço na aplicação de materiais cerâmicos como materiais magnéticos e dielétricos. Alguns dos motivos que levam a isso são suas propriedades de alta estabilidade química e baixos custos de obtenção. Certas categorias de óxidos mistos, como os espinélios e as granadas, tem sido intensivamente investigadas. As ferritas, nome que designa ambos os grupos, são utilizadas como ímãs permanentes, em dispositivos de altas frequências (microondas), como absorvedores de campos magnetostáticos, como materiais para gravação magnética. De forma geral, são componentes importantes na construção de diferentes equipamentos eletrônicos (radares, telefones celulares, rádio, televisão, etc) [01-03].

Uma rotina para a síntese completa de uma determinada granada envolve, além de reações do estado sólido induzidas por moagem de alta energia, também longos tratamentos térmicos em altas temperaturas. Estes tratamentos são imprescindíveis para que a reação seja completa e para produção de peças altamente densificadas. Em face disso, ocorre um efeito não controlado de aumento do tamanho de grão, que muitas vezes implica em retenção de porosidade [01-03]. Por sua vez, o emprego de altas pressões é uma alternativa interessante para produção de compactos de alta densidade e resistência mecânica, permitindo o controle da microestrutura produzida. Apesar de existirem vários trabalhos na literatura sobre sua utilização para uma ampla gama de materiais, são poucos os trabalhos que reportam a aplicação dessa técnica em granadas sintéticas. Nesses, há uma controvérsia sobre o comportamento estrutural de granadas de ferro sob altas pressões e temperatura. Mais recentemente, foi identificado um fenômeno de amorfização sob pressões ultra elevadas em granadas de ferro-ítrio.

A compreensão dos fenômenos apresentados por esta estrutura tipo, induzidos pela ação de processamentos em pressões e temperaturas extremas, além de ser um estudo de interesse geral da física de altas pressões, tem ainda um viés importante em geociências, uma vez que a

observação desta fase ou produtos de sua decomposição é usada como parâmetro das condições de formação de algumas rochas encontradas, tipicamente, na região do manto superior terrestre. Nesse sentido, o estudo em granadas sintéticas pode ser interessante para se observar fenômenos físicos similares aos descritos em granadas naturais, porém em faixas de pressão e temperatura mais fáceis de serem atingidas com os recursos experimentais existentes.

Apropriado para investigações dessa natureza, o LAPMA - Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, do Instituto de Física da UFRGS, conta com recursos e condições que permitem não só a síntese completa da granada, como também submetê-las a processamentos em altas pressões, com a liberdade de utilização de temperaturas e/ou tempos de tratamento térmico *in situ*. Assim, neste trabalho, foi realizado um estudo sobre o efeito de processamentos em condições extremas em granadas do tipo  $TR_3Fe_5O_{12}$ , onde TR é ou Gadolínio, ou Európio ou Ítrio. De particular interesse, foram o esclarecimento sobre as faixas de estabilidade de fases e a verificação da potencialidade de obtenção de corpos bem sinterizados e com microestrutura controlada desses materiais com o emprego destes processamentos.

O presente trabalho, por questão didática, foi dividido em 5 capítulos: uma revisão bibliográfica no capítulo 2; uma descrição dos métodos experimentais no capítulo 3; a apresentação e discussão dos resultados no capítulo 4; por fim, as conclusões no capítulo. Detalhes complementares dos procedimentos de análise e calibração são expostos nos Apêndices.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é destinado a uma revisão bibliográfica acerca das granadas, sua estrutura cristalina, usuais processos de síntese desse material, em particular, a vantagem do uso de moagem de alta energia como uma etapa, e também estudos em alta pressão reportados na literatura científica. Este capítulo aborda, ainda, os fundamentos gerais da técnica de altas pressões.

### 2.1 GRANADAS

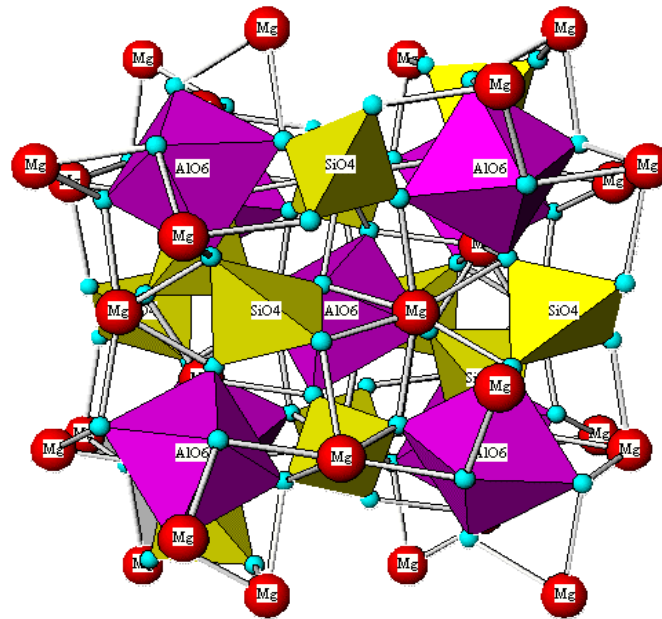
As granadas ocorrem na natureza como uma família de rochas ígneas isomórficas de diferentes silicatos com estrutura complexa, apresentam composições químicas diversas e diferentes colorações. Estes compostos são utilizados pelos geólogos como um indicador das condições de temperatura e pressão em que a rocha se solidificou [04,05].

O sucesso na síntese da granada  $Y_3Fe_5O_{12}$ , conhecida abreviadamente por YIG (*Yttrium Iron Garnet*), que é isomórfica ao mineral  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ , abriu novas possibilidades de estudos em função de suas propriedades magnéticas e dielétricas [02]. Isso ocorreu devido sua alta aplicabilidade em dispositivos eletrônicos que funcionam como um filtro microondas em circuitos de alto desempenho. Os parâmetros de desempenho desses dispositivos dependem fortemente da granada utilizada, tanto no que diz respeito à sua composição química em particular, como do tamanho de grão, da densidade e do grau de porosidade [06,07]. Ou seja, as aplicações tecnológicas específicas dependem fortemente da microestrutura apresentada pela granada, podendo-se afirmar que o atual desenvolvimento da comunicação microondas depende da qualidade de obtenção destes óxidos [08,09].

#### 2.1.1 Propriedades Estruturais

Em 1956, foi sintetizado pela primeira vez um óxido com a fórmula química  $Y_3Fe_5O_{12}$  (ou  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ ), e mesma estrutura cristalina das granadas naturais e, por isso, classificado como tal. Posteriormente, valendo-se de Ítrio ou Terras Raras e não necessariamente contendo Ferro, verificou-se que muitos outros compostos isoestruturais poderiam ser sintetizados. Como  $Eu_3Fe_5O_{12}$  (EuIG),  $Gd_3Fe_5O_{12}$  (GdIG),  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAlG),  $Y_3Ga_5O_{12}$  (YGaG), e outros [02].

A figura 2.01 representa a estrutura cristalina de uma granada natural do tipo  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ .



**Figura 2.01** – Representação da estrutura da granada natural  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$  [10].

De forma geral, as granadas têm simetria cúbica (Ia-3d), com 8 fórmulas por célula unitária, totalizando 160 átomos. Os íons metálicos estão distribuídos entre três sítios cristalográficos de diferentes coordenações. Os íons maiores, como o Magnésio na granada natural e os Terras Raras em muitas das granadas sintéticas, ocupam 24 posições em sítio dodecaedral, enquanto os íons de raio atômico menor, como o  $Fe^{3+}$  por exemplo, estão distribuídos em 16 posições em sítio tetraedral, e em 24 posições em sítio octaedral. Os dois últimos tipos de sítio são representados por poliedros com a simetria correspondente na figura 2.01 [10-15].

Cada um dos octaedros, quando regulares, apresenta 4 eixos rotacionais de ordem 3 ( $C_3$ ) como eixos principais de simetria, paralelos às direções [111], [-111], [1-11] e [11-1] da célula cristalina cúbica. Os tetraedros apresentam cada um, 3 eixos de ordem 4 ( $S_4$ ) paralelos às direções [100], [010] e [001] [10].

### 2.1.2 Processos de Síntese

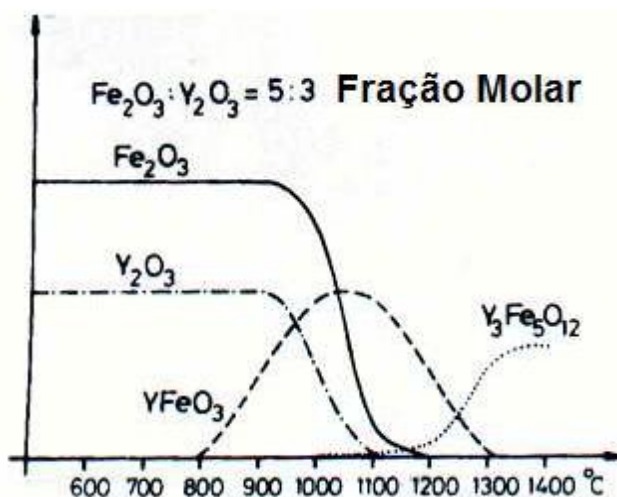
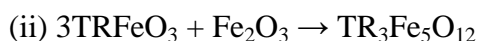
As propriedades físicas das granadas e das ferritas, em geral, dependem do processo utilizado em sua obtenção. O processo de síntese de uma granada comercial não é revelado pelas indústrias, porém, de acordo com a literatura, a reação de estado sólido convencional é um processo amplamente utilizado; tal processo envolve tratamentos térmicos cujos parâmetros

dependem da granada em particular. Muitos trabalhos na literatura reportam diferentes rotas, com tratamentos térmicos subsequentes, em altas temperaturas por diferentes e, em regra, longos tempos, o que causa um aumento não controlado do tamanho do grão da fase resultante e eleva os custos de produção em escala industrial. Este fato tem levado pesquisadores a investigarem meios alternativos de obtenção destes materiais, como por processos químicos via-úmida, co-precipitação e sol-gel, mesmo o uso de tratamentos à radiação de microondas é reportado [16-22].

Na literatura é apresentado um grande número de métodos para produção de granadas. Em particular, os processos que envolvem moagem de alta energia como alguma etapa desse processo são os de maior interesse para este trabalho.

Muitos cientistas investigaram a cinética de formação das fases granadas por reação do estado sólido a partir da mistura dos óxidos precursores, respeitando as devidas razões molares. Valendo-se da moagem de alta energia, fizeram um levantamento das condições favoráveis de síntese desse material [23-26].

Um exemplo característico desses trabalhos foi realizado por **Sztanislav *et al.***, cujo estudo foi sobre a cinética de formação das fases obtidas por reação de estado sólido no sistema  $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 - x\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), representado na figura 2.02. Os precursores foram submetidos à moagem por 3 horas e verificou-se que uma fase do tipo perovskita ( $\text{TRFeO}_3$ ) é precedente a formação da granada [25]. Os autores sugerem como mecanismo de reação, onde  $\text{TR} = \text{Y}$  e elementos Terra Rara:



**Figura 2.02** – Frações molar do sistema  $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 - x\text{Y}_2\text{O}_3$  em função da temperatura do tratamento térmico de 3h em atmosfera livre [25].

Em linhas gerais, diante de um apanhado de trabalhos sobre a moagem como um fator de ativação na síntese das granadas [23-28], pode-se definir como algumas regras que:

- i- A eficiência da produção de granada é absolutamente sensível ao processo de síntese ou condições de tratamento térmico;
- ii- A 800<sup>0</sup>C a granada não é verificada para nenhuma condição de síntese;
- iii- Para formação da granada, a moagem é mais efetiva com o tratamento térmico conduzido a 1100<sup>0</sup>C;
- iv- A quantidade de granada independe do tempo empregado na moagem para os tratamentos térmicos acima de 1300<sup>0</sup>C;
- v- A fração molar de granada obtida através da moagem prévia das amostras é superior a quantidade verificada no caso das amostras não moídas.

### **2.1.3 Moagem de Alta Energia**

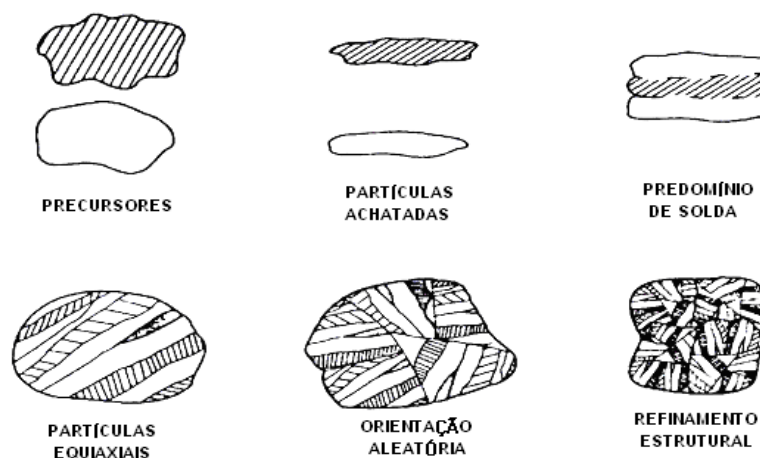
A técnica de moagem em altas energias foi desenvolvida em 1968 pela International Nickel Company (INCO), mas somente por volta de 1980 investigações foram feitas visando à síntese de fases estáveis e não-estáveis, incluindo soluções sólidas supersaturadas, fases intermediárias cristalinas e quase-cristalinas, e ligas amorfas. Em 1981, foi sintetizada uma fase amorfa de um composto intermetálico Y-Co; em 1983, reconheceu-se que o método é um processo de não-equilíbrio. Assim, foi na década de 80 que a aplicação comercial da técnica realmente se desenvolveu e os fenômenos físicos envolvidos no processo foram mais bem entendidos. Hoje, a Moagem em Altas Energias (MAE) tornou-se uma técnica laboratorial internacionalmente conhecida. Esta consiste, basicamente, no processamento de materiais na forma de pós, inseridos em um recipiente conhecido como vaso (cadinho), com esferas de aço ou outro material duro, e levados a enérgico movimento. Este movimento, que pode ser por vibração ou rotação do vaso, produz um número muito grande de impactos envolvendo as esferas, as paredes do frasco, e o pó. A cada impacto, o material é submetido a um intenso processo de transferência de energia, o qual possibilita mudanças estruturais de várias classes, chegando até mesmo na nanoestruturação dos pós, finalidade para qual é amplamente usada [28-39].

No processo de MAE são introduzidas grandes deformações nas partículas, tais como vacâncias, deslocamentos e outros defeitos na estrutura cristalina, além de uma maior área de contornos de grão, aumentando desta forma a difusividade dos elementos sólidos na matriz. Assim, a microestrutura refinada que é produzida diminui as distâncias percorridas pelos elementos de difusão e, por isso, tem sido utilizada com sucesso como uma etapa do processo de

obtenção de muitos óxidos complexos, uma vez que este processo frequentemente promove uma diminuição significativa da temperatura necessária para a síntese da fase resultante [40].

O primeiro ponto a se destacar da moagem de alta energia é que a maior parte da energia transferida no processo é transformada em calor. O máximo da energia transformada em trabalho útil é da ordem de unidades percentuais da energia transferida.

Associado aos impactos esfera-pó-esfera (vaso-pó-esfera), ocorrem repetidamente soldagem, fratura e ressoldagem, gerando deformação plástica e trituração do material. Na figura 2.03 pode-se observar a representação esquemática dos efeitos sobre as partículas da mistura devido à repetição sistemática do mecanismo de fratura e solda a frio derivado das colisões [28-39].



**Figura 2.03** – Evolução da microestrutura das partículas no processamento por moagem [39].

Muitos parâmetros influenciam no produto final da moagem, tais como:

- i- Razão massa da amostra/massa das bolas;
- ii- Velocidade de revolução do cadinho;
- iii- Tempo de moagem;
- iv- Atmosfera interna do cadinho;
- v- Temperatura de moagem e contaminação do pó;
- vi- Agentes aditivos controladores de processo;
- vii- Intensidade de Moagem.

Este último item é função de alguns dos fatores acima descritos. De acordo com experimentos realizados, verificou-se que a intensidade de moagem (I) aumenta diretamente com a massa (Mp) das bolas, a velocidade (v) e a frequência de impacto (f) das bolas, e de maneira inversamente proporcional com a massa (Mp) do pó. Como um resultado empírico, obteve-se a equação 1 [40]:



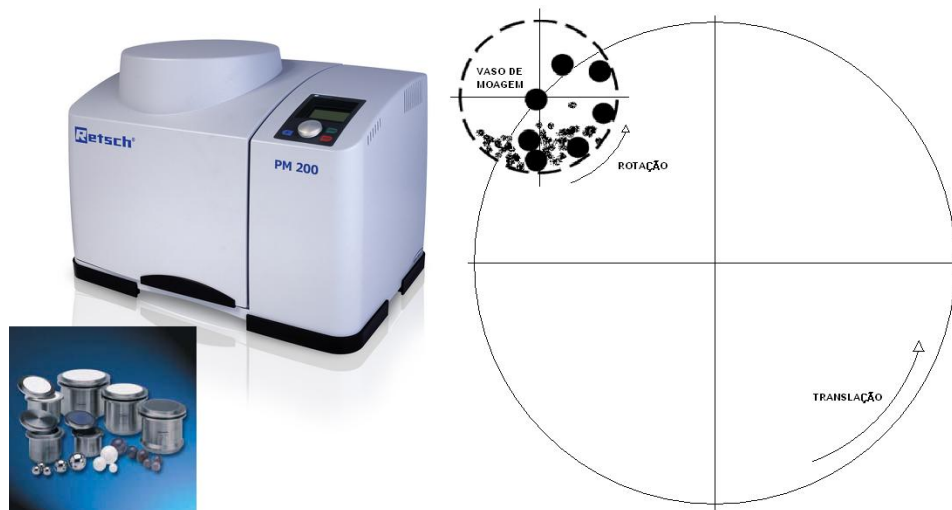
$$I = M_b.v.f / M_p \quad (1)$$

Quanto maior o fator de intensidade I, menor será o tempo de moagem, e, conseqüentemente, a contaminação do pó pode ser bastante reduzida. Diferentes tipos de moinho apresentam eficiências de intensidade de moagem de ordem variada, então estes parâmetros devem ser dimensionados levando em conta o aparelho em particular.

Os tipos de moinhos diferem-se, basicamente, em suas capacidades de carga, velocidades operacionais, habilidades de controle de temperatura e em suas eficiências para inibir a contaminação da amostra. Priorizando diferentes combinações desses fatores, os modelos mais utilizados em pesquisa são [28-40]:

- i- Planetário;
- ii- Vibratório;
- iii- Attritor;
- iv- Drummil e
- v- Simoloyer.

No caso de peculiar interesse, o modelo de moinho usado, tipo planetário, o vaso rotaciona com velocidade angular  $\omega$ , e em movimento combinado ao de um suporte, que lhe imprime uma velocidade w. O termo planetário originou-se devido ao uso combinado desses dois movimentos: rotação e translação. O modelo exibido na figura 2.04 é o Retsch PM200, utilizado em muitos laboratórios de pesquisas.



**Figura 2.04** – Moinho Retsch com seus acessórios de moagem e esquema do movimento planetário imprimido ao cadinho [41-43].

Como o vaso não dispõe de um sistema de refrigeração, se faz necessário o uso de funções eletrônicas onde se pode programar o tempo de moagem, a velocidade de rotação e também as pausas e seus respectivos ciclos, possibilitando desta forma um controle do aquecimento do sistema de moagem e suas conseqüências sobre a amostra.

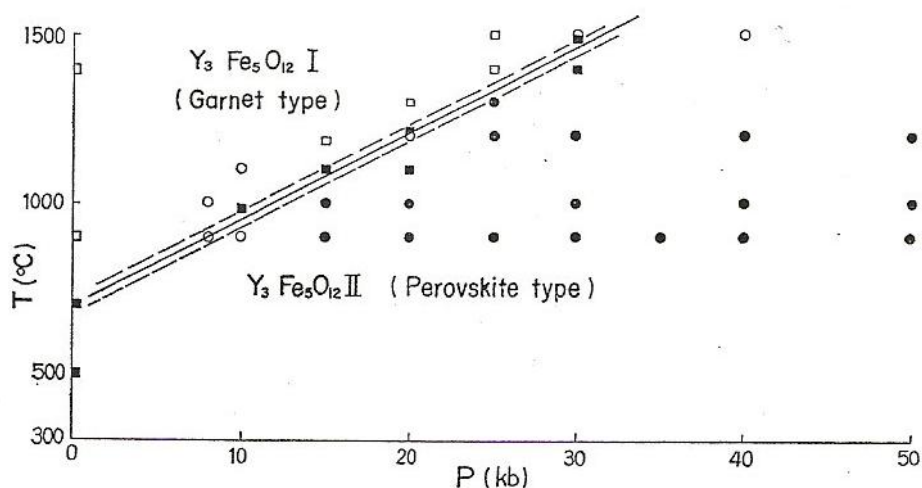
#### 2.1.4 Granadas e Alta Pressão

Como já mencionado brevemente, as condições em que as granadas são encontradas na natureza trazem informações sobre as configurações da formação geológica local. Por isso, parâmetros como a composição química específica, o estágio da reação, as faixas de estabilidade e coexistência de outras fases, enfim, a compreensão geral do diagrama de fases desse mineral é de grande interesse e investigação constante em geociência.

O estudo sob altas pressões de granadas naturais redundou em um das contribuições mais importantes para a compreensão da estrutura do nosso planeta, que foi possível pelo desenvolvimento das modernas técnicas de análise de materiais sob condições extremas. A partir da análise por DRX e MEV é possível verificar que a fase granada tem um limite de estabilidade sob altas pressões, em torno de 30 GPa, a partir do qual sofre uma transformação para uma fase tipo perovskita e fases minoritárias [44].

Por outro lado, estudos sobre o comportamento de granadas sintéticas sob altas pressões são de número reduzido. Esses trabalhos se concentram no final da década de sessenta, focados na discussão da existência ou não de um possível processo de decomposição. Apenas recentemente esses estudos foram retomados, agora com interesse em propriedades ópticas e magneto-ópticas ou em processos de amorfização sob ultra alta pressão. Esses estudos são majoritariamente sobre a granada de Ferro-Ítrio.

Processamentos sob alta pressão e alta temperatura foram reportados por **Shimada**, 1969, como uma alternativa na síntese de granadas de Ferro, a partir da mistura dos sesquióxidos precursores [45]. Com descrições experimentais pouco precisas, o autor constrói o diagrama de fase para 3 sistemas: Y, Gd e TbIG. Os sistemas reportados apresentam um comportamento perfeitamente sistemático. O diagrama obtido para granada com Ítrio, representativo dos obtidos para demais granadas, é mostrado na figura 2.05. O autor afirma que ocorre a formação de uma fase granada densificada, que apresentaria a estequiometria da granada, mas com uma estrutura alterada tipo perovskita, representada por  $Y_3Fe_5O_{12}II$  no diagrama de fases.



**Figura 2.05** – Diagrama de fase proposto por **Shimada** [45] para YIG em alta temperatura e pressão. Os círculos representam resultados de processamento partindo da mistura dos sesquióxidos precursores. Os quadrados indicam resultados obtidos pelo processamento de amostra de perovskita convencional. Os símbolos vazios indicam a obtenção da fase granada e os cheios da estrutura proposta como sendo tipo perovskita alterada.

Em oposição aos resultados de Shimada, **Geller et al.** [46], reportam, nas mesmas condições de pressão e temperatura, a decomposição da fase granada e a consequente recristalização do material em duas fases óxidas mais simples: a perovskita e a hematita. Esse resultado confirmaria aqueles obtidos por **Marezzio et al** [47]. Segundo Geller, os resultados obtidos por Shimada são atribuídos a contaminações de suas amostras com alumina, introduzidas na célula de reação pelo dispositivo termopar usado. Mas, apesar disso, não houve um consenso sobre a descrição precisa dos fenômenos.

**A. G. Gavriliuk et al.**, 2005, estudaram transições de fase da granada de Ítrio sob altas pressões. As amostras foram processadas em uma câmara de bigornas de diamante e em temperatura ambiente. Como principal resultado, os padrões de DRX típico da granada são observados até pressões da ordem de 50 GPa. Para valores acima deste, os padrões são característicos de fases amorfas, amorfização relatada pelos autores como irreversível com a descompressão [48].

A partir de processamentos em câmaras de Bridgman e pressões de 9 GPa, **B. A. Gizhevskii et al** estudaram o efeito do tamanho de cristalito nas propriedades ópticas e óptico-magnéticas da granada de Ferro-Ítrio. Das análises de absorção óptica, efeito Faraday e efeito Kerr transversal, concluíram que suas propriedades dependem não só do tamanho de cristalito como também do grau de defeitos da microestrutura. Para cristalitos de tamanhos maiores que 2  $\mu\text{m}$ , os efeitos são característicos dos observados para um monocristal de granada [49].

Fenômenos de decomposição induzidos por alta pressão, embora não tão comuns, podem ser encontrados na literatura. O principal critério termodinâmico, para ocorrência de uma

transformação de fase devido ao efeito da pressão, é que a soma dos volumes molares das fases produto deve ser menor que o volume molar da fase inicial. Como um exemplo desse processo, está a transformação da fase  $\text{H}_3\text{BO}_3$  para  $\text{HBO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , em pressões da ordem de 6 GPa à temperatura ambiente [50]. Para alguns outros óxidos, são reportadas variações do efeito induzido pela aplicação de altas pressões, dependendo das condições particulares do processamento. Para óxidos tais como  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuGeO}_3$ , é identificada a decomposição da fase original para fases óxidas mais simples, se, simultaneamente à aplicação de alta pressão, forem feitos tratamentos térmicos. Para os processamentos em temperatura ambiente, é reportada uma amorfização, cujo mecanismo estaria associado a uma reação de decomposição cineticamente impedida [51].

## 2.2 PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO

Muitas experiências em Física, Ciência dos Materiais e Geociências precisam da capacidade de se processar materiais em pressões elevadas, muitas vezes combinada com o uso de temperaturas elevadas. Por experiência em alta pressão se entende processamentos de materiais em condições de pressão extremas. Embora não haja um valor formal, convencionalmente são ditos de valores da ordem de gigapascal acima ( $> 1 \text{ GPa} \approx 9800$  Atmosferas), podendo alcançar valores de centenas de GPa.

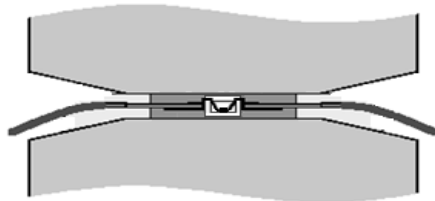
A maneira usual de submeter uma substância simultaneamente à alta pressão estática e alta temperatura é confiná-la numa câmara construída com um material de alta resistência mecânica e propriedades térmicas adequadas. A pressão, idealmente, é transmitida por um meio que deve ter as seguintes propriedades:

- i- Resistência ao cisalhamento nula;
- ii- Taxa de compressibilidade nula;
- iii- Estabilidade térmica e condutividade térmica adequada;
- iv- Não ser susceptível a transformações de fase quando submetido ao aumento de pressão e temperatura;
- v- Ser inerte quimicamente.

Outras características podem ser exigidas também, como transparência aos raios X, por exemplo, para medidas de difração sob alta pressão *in situ*. Na prática, é virtualmente impossível encontrar um material para o qual todas as exigências acima descritas sejam cumpridas de maneira simultânea, logo, nenhum material é um transmissor ideal de pressão. Então, de forma

alternativa, como meios transmissores de pressão são usados sólidos macios, como a pirofilite, o talco e o nitreto de boro hexagonal (h-BN). Usualmente são empregados meios sólidos para transmissão de pressão porque a grande parte dos líquidos sofre solidificação na faixa de altas pressões.

Um dispositivo capaz de produzir pressões da magnitude de GPa é conhecido pelo nome de Bigornas de Bridgman (figura 2.05), e leva o nome do seu criador, Percy Williams Bridgman. Esse dispositivo é constituído de duas bigornas opostas com forma de cone truncado, pressionadas mecanicamente entre pistões de uma prensa hidráulica [52].



**Figura 2.05** – Bigornas de Bridgman [53].

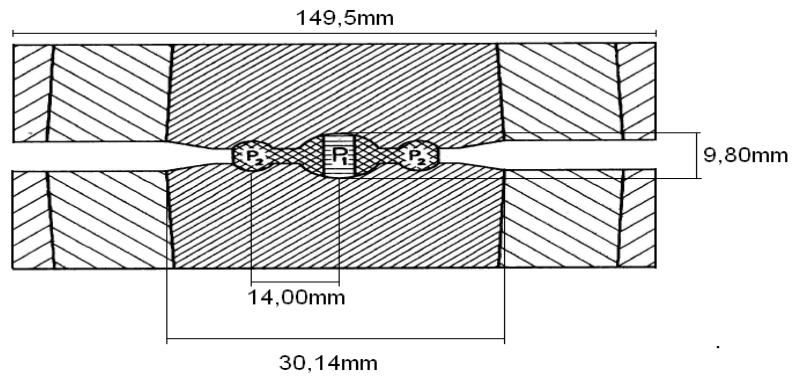
O funcionamento das Bigornas de Bridgman baseia-se no princípio de “suporte massivo”. Segundo este princípio, se houver um suporte grande de material, uma área pequena pode ser submetida a uma tensão maior que o limite de resistência mecânica usual [54].

Esta configuração, para reproduzir um meio isostático de pressão, utiliza-se extensivamente da deformação plástica de certos materiais cerâmicos ou metálicos, que tem uma função original de selo mecânico. Denominados de gaxeta, estes selos tem como intuito minimizar os gradientes de pressão nas peças mais solicitadas [55].

Ao se deformar, o material da gaxeta oferece sustentação lateral adicional, que é um fator de grande importância para produção de pressões elevadas. Sendo assim, a gaxeta é um elemento crítico, que além das já referidas funções de selo mecânico e suporte, atua como limitador da espessura e, portanto, do volume do material a ser comprimido. Isso será determinado pelo coeficiente de atrito interno do material da gaxeta e pelo atrito entre a gaxeta e as bigornas.

As principais limitações para a utilização das bigornas de Bridgman são o pequeno volume útil de processamento e o baixo nível de hidrostaticidade ao qual a amostra é submetida. Com o objetivo de corrigir esses problemas, variações em seu “*design*” original foram desenvolvidas em diferentes câmaras. Foi usada, na realização deste trabalho, uma variante das bigornas de Bridgman, conhecida como Toroidal. Câmaras desse tipo são, basicamente, dois pistões construídos em metal-duro, com um cintamento feito com anéis concêntricos (Figura 2.06). O cintamento é feito para submeter os pistões a um estado de tensões compressivo suficientemente alto para que eles não atinjam seu baixo limite de ruptura à tração, mesmo sob as altas pressões de processamento. Os pistões possuem uma reentrância no centro com a forma de

uma calota esférica, circundada por outra toroidal, concêntrica à primeira. Esse perfil permite uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara e um maior volume de processamento comparado com outros desenhos que empregam pistões planos. Com o uso dessas câmaras pode-se atingir até aproximadamente 8 GPa de pressão [55,56].



**Figura 2.06** – Desenho esquemático em corte vertical de uma câmara de Bridgman Toroidal [56].

### 3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo descreve os procedimentos utilizados na preparação e análise das amostras. A preparação levou em conta rotinas descritas na literatura para síntese de amostras monofásicas de granada [10] e rotinas para processamentos em alta pressão. Para as análises, foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia Raman, medidas de microscopia eletrônica de varredura e mapeamentos de raios X característicos e, como caracterizações complementares, também foram feitas medidas de microdureza Vickers. Detalhes sobre estas técnicas, conceitos básicos, princípios teóricos, equipamentos utilizados e sobre as manipulações em laboratório são apresentados a seguir.

Neste trabalho, foram utilizados como precursores os seguintes pós: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Gadolínia ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), Európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) e Ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), todos com o mínimo de 99,9% de pureza.

Baseado nos valores da massa molar destes precursores, foram calculadas as quantidades relativas em massa de hematita para cada um dos três outros sesquióxidos em separado, de modo a obter a estequiometria  $\text{TR}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , onde “TR” foi Gd, Eu ou Y. Esses pós foram misturados a mão e levados ao moinho de bolas de alta energia e, então, foram tratados termicamente.

Após a obtenção comprovada por DRX da fase granada, as amostras foram pré compactadas para os processamentos sob alta pressão e temperatura. A tabela 3.01 resume as diferentes condições de processamento a que as amostras dos 3 tipos de granada foram submetidas.

**Tabela 3.01** – Diferentes condições de processamentos sob alta pressão.

Pressão (GPa)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (min)
2,5	Ambiente	10
7,7	Ambiente	10
2,5	500	10
7,7	500	10
2,5	1000	10

As amostras resultantes dos processamentos em alta pressão são corpos íntegros, com formato cilíndrico levemente distorcido, dimensões próximas de 2,3 mm de altura e 2,7 mm de diâmetro, eventualmente fraturadas. Para a realização das medidas de difratometria de raios X, as amostras foram limpas dos resíduos da célula de alta pressão e pulverizadas.

Para as medidas de MEV e para as impressões de microdureza Vickers, as amostras foram embutidas em “*stubs*” de acrílico e polidas com pasta diamantada de tamanhos de grãos decrescentes, variando numa faixa de 12 a ½ µm. Em função das diferentes durezas apresentadas pelas amostras, não houve uma rotina geral de polimento, sendo o procedimento adaptado a cada amostra de forma a obter uma superfície plana e aspecto especular. Para o uso do MEV, depois de feitas as medidas de espectroscopia Raman e de microdureza, as amostras foram desembutidas e recobertas por uma película de carbono para tornar sua superfície condutora.

Os espectros Raman, por suas características de obtenção, puderam ser feitos tanto para as amostras em pó quanto para as polidas, não apresentando diferenças significativas mesmo em espectros obtidos com o feixe de excitação mantido em um ponto fixo das amostras dos espectros adquiridos com o feixe varrendo áreas de aproximadamente 1 mm<sup>2</sup>.

### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.1.1 Síntese das Fases Granada

Para síntese completa das fases granadas, as misturas estequiométricas dos sesquióxidos precursores foram processadas em duas etapas. A primeira num moinho de bolas do tipo planetário, da marca Retsch, modelo 200PM. O tempo de moagem foi de 3 horas, com uma razão entre a massa das amostras e a massa das esferas utilizadas no vaso de moagem (ambos de aço 1.4034) de 1:20, a atmosfera de moagem foi livre (ar). Esses parâmetros foram mantidos constantes para toda série [10].

Como segunda etapa, reportada na literatura como fundamental para síntese, os pós como-móidos foram sujeitos a um tratamento térmico em forno resistivo, da marca Sanshis, com atmosfera livre (ar atmosférico), na temperatura de 1100°C e com duração de 3h [10].

As caracterizações por padrões de difração de raios X, para rota seguida através da moagem de alta energia, confirmam a formação monofásica da granada nos 3 sistemas de composição diferentes.

#### 3.1.2 Processamentos em Alta Pressão e Temperatura

Para a realização dos processamentos em alta pressão, as granadas, oriundas dos tratamentos térmicos, precisaram ser conformadas com dimensões adequadas ao volume útil de



processamento da célula de reação. Para tal, as amostras foram pré compactadas por um “*bushing*” de aço em pressões tipicamente de 0,2 GPa.

Os processamentos se deram através do uso de câmaras de Bridgman toroidais em uma prensa hidráulica, a última com capacidade de aplicação de 400 tonf de carga. O produto típico de um processamento é mostrado na figura 3.01, imagem feita após a descompressão e retirada da câmara do interior da prensa.



**Figura 3.01** – Foto do conjunto de câmaras de Bridgman após a realização um processamento, em branco e no centro da câmara os resíduos da gaxeta contendo o material pressionado [54].

Detalhes da geração de altas pressões e de altas temperaturas, características instrumentais da prensa, das câmaras, do sistema de aquecimento e dos demais aparatos usados, bem como as formas e os resultados das calibrações de pressão e temperatura adotados neste trabalho, são expostos a seguir.

### 3.1.2.1 Conjunto Gaxeta e Célula de Reação

Como já foi referido, o uso de gaxetas compressíveis, pistões cônicos ou outros componentes nos aparatos de alta pressão, foram estabelecidos desde os trabalhos de P.W Bridgman. Existem diferentes variáveis que permitem à gaxeta cumprir com suas funções, que são essencialmente:

- i- Transmissão e distribuição da força externa aplicada, o que ocorre pelo movimento do material da gaxeta, por sua simples compressão e pelo seu escoamento plástico;
- ii- Atuação como selo mecânico, para confinamento do material que está sendo comprimido pelas bigornas que avançam. Sendo as forças de compressão e confinamento antagônicas, estas devem ser equilibradas;

iii- Fornecimento de suporte lateral adequado para as bigornas. Adequando-se à borda interna da gaxeta, as superfícies dos componentes do aparato de alta pressão estão sujeitas a toda a pressão gerada no interior da câmara. Por outro lado, as superfícies que não estão em contato com a gaxeta estão expostas só à pressão atmosférica. Idealmente, a pressão exercida pela gaxeta contra os componentes do aparato deveria decrescer gradualmente, desde um valor máximo, na superfície em contato com o material a ser comprimido, até a pressão atmosférica na borda da gaxeta. Dessa forma, seria evitada uma linha demarcadora rígida entre a pressão no interior da câmara e a pressão atmosférica, resultando num gradiente não abrupto de tensão sobre o material das bigornas [55,56].

A gaxeta deve ter um desenho que permita cumprir com as funções acima especificadas e operar sem absorver uma parcela significativa do trabalho mecânico que é realizado para acionar o dispositivo. Qualquer absorção de energia deveria ser usada para fornecer um gradiente de pressão mais gradual desde o interior até as bordas da gaxeta, fornecendo uma componente de suporte adequada para as bigornas.

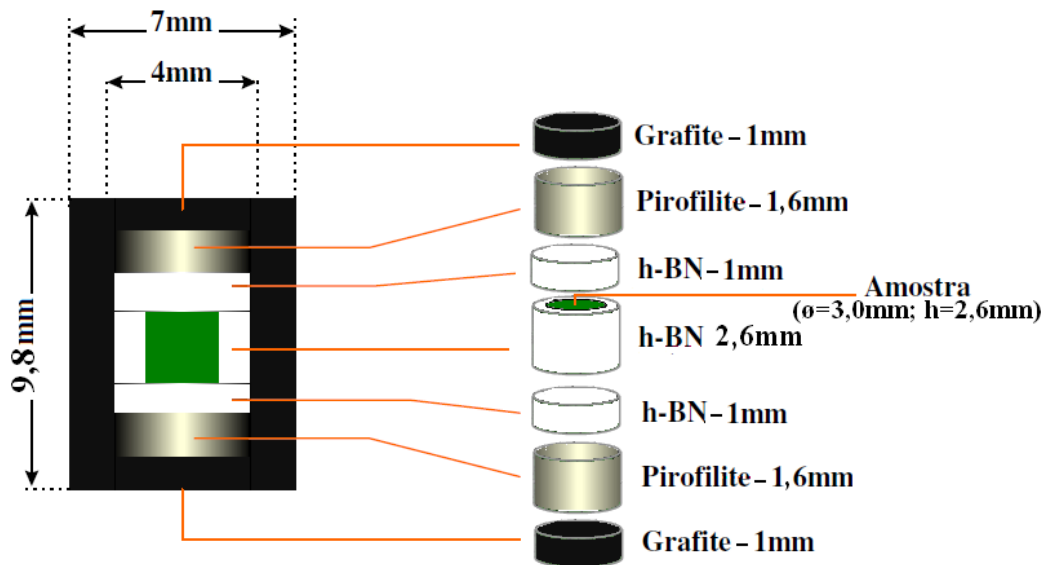
Para cumprir esse tipo de função, o material de que é feita a gaxeta deveria ser extremamente compressível ou deveria escoar com muita facilidade. Essa última condição é cumprida pelos materiais que tem baixo coeficiente de atrito interno. Por outro lado, para confinar o material no interior da câmara, o material da gaxeta não pode ser expelido ou demasiadamente extrudado pelas altas componentes laterais da tensão imposta sobre ela. Para tanto, a gaxeta não deveria ser construída com um material que apresenta baixo coeficiente de atrito interno, ou baixo coeficiente de atrito contra as componentes do aparato de pressão, ou os dois casos. Na obtenção de um compromisso adequado, entre essas exigências de propriedades antagônicas para o material da gaxeta, reside boa parte do esforço de desenvolvimento da tecnologia de câmaras de alta pressão de bigornas e da produção das gaxetas.

As gaxetas, usadas nas câmaras toroidais do LAPMA, portanto nesse trabalho, são fabricadas usando como matéria base  $\text{CaCO}_3$  misturado com 15% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tomando como referência o peso destes materiais, agrega-se 20% de PVA. O PVA é adicionado na forma de solução aquosa com concentração de 10%. Depois de passar por um processo de secagem numa temperatura de até  $60^\circ\text{C}$ , até atingir uma umidade de 4% em relação à massa da matéria seca contida na solução, é pesada uma quantidade de material que permita compactar, numa matriz apropriada, uma gaxeta com 9,8 mm de altura na parte central. A pressão de compactação usada é de 0,2 GPa. Depois deste passo, as gaxetas são queimadas a  $100^\circ\text{C}$  durante uma hora.

No interior das gaxetas é montado um conjunto de elementos especiais, que permitirá o processamento adequado do material escolhido. A configuração dessa célula de

reação/processamento (Figura 3.02) permite o isolamento do material do meio externo e a transmissão da pressão para a amostra. Além disso, no nosso caso, ela dará condições para o aquecimento da amostra, pela passagem de corrente elétrica através de um elemento resistivo em carbono.

As formas e dimensões da configuração devem permitir uma montagem apropriada e um ajuste tal em seu encaixe no lugar adequado, que elimine movimentos de acomodação durante a aplicação da pressão. Com exceção da amostra, todos os materiais que fazem parte da configuração são usinados em torno mecânico.



**Figura 3.02** – Esquema da configuração de processamento.

A configuração, mostrada na figura 3.02, é formada por um cilindro oco com suas bases circulares separadas, feitos em grafite. Em contato com cada uma das bases de grafite, e na parte interna, encontram-se dois discos de pirofilite. No espaço interior, delimitado pelos discos de pirofilite e a parede interna do cilindro de grafite, coloca-se um cilindro oco feito em nitreto de boro hexagonal (h-BN) com suas bases circulares livres. No interior desse cilindro de h-BN é que é colocada a amostra a ser processada.

Devido a sua alta condutividade elétrica e térmica, o grafite participa como elemento aquecedor do material confinado no interior da configuração. O aquecimento é feito eletricamente pela passagem de uma corrente elétrica alternada através do cilindro de grafite.

O h-BN é usado por ser um sólido macio (garantindo boas condições de hidrostaticidade sobre a amostra), que adicionalmente possui uma alta inércia química e boa condutividade térmica. Isso evita a contaminação da amostra e permite uma distribuição homogênea de temperatura e pressão sobre a mesma até um valor limite em torno de 9 GPa, aproximadamente o valor máximo de resistência mecânica dos materiais constituintes dos dispositivos de alta pressão.

A pirofilite, que tem uma dureza razoável, quando queimada em 1000°C, melhora as condições de hidrostaticidade e a eficiência na geração de altas pressões, pois diminui a variação total do volume do conjunto. Ao mesmo tempo, sua baixa condutividade térmica facilita o isolamento térmico, melhorando a eficiência de aquecimento e a homogeneidade da temperatura sobre o material confinado dentro do h-BN [56].

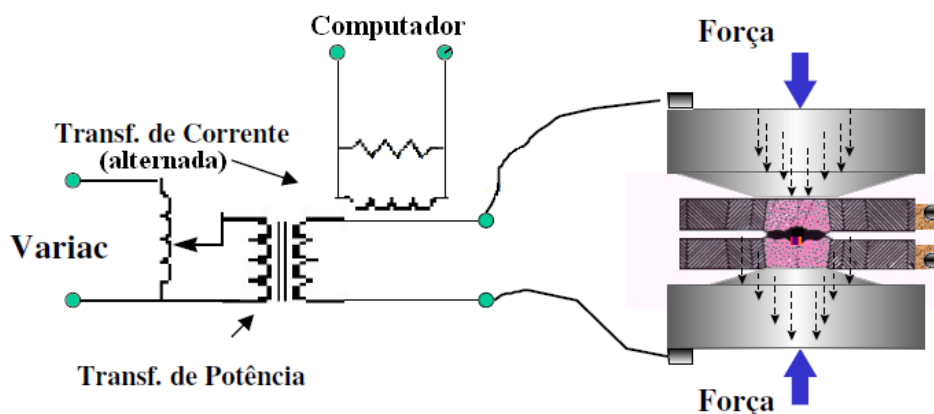
### 3.1.2.2 Prensa Hidráulica e Sistema de Aquecimento

Para o processamento das amostras, foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de atingir 400 tonf. A força aplicada pela prensa, que é proporcional à pressão de óleo, é obtida a partir do sinal de um transdutor tipo LVDT (“*linear variable differential transformer*”), acoplado ao sistema hidráulico. Por razões de segurança, a pressão de óleo também é monitorada diretamente através de um manômetro.

O sistema de acionamento da prensa permite o controle da força aplicada. É possível ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, bem como manter uma força constante sobre a câmara durante o período de tempo necessário ao processamento em alta pressão.

O sistema de aquecimento é controlado mediante um transformador tipo Variac, com seu secundário acoplado ao primário de um transformador de potência. A corrente elétrica do secundário do transformador de potência, que é controlada pelo Variac, é a corrente que circula pelo forno de grafite, por meio de uma conexão elétrica feita através dos pistões da prensa.

Os valores da voltagem e da corrente registradas no secundário do transformador de potência são usados para o cálculo da potência elétrica requerida para o aquecimento. Na figura 3.03 observa-se o diagrama elétrico do sistema [56].



**Figura 3.03** – Diagrama elétrico do sistema de aquecimento [56].

Esse sistema de aquecimento permite atingir temperaturas até valores da ordem de 2000°C. Para minimizar o aquecimento dos pistões da prensa, emprega-se um sistema de

refrigeração que usa um fluxo de ar comprimido permanente durante o processo de aquecimento, estabilização e resfriamento da amostra.

### 3.1.2.3 Calibração de Pressão e de Temperatura

Em função da geometria da câmara toroidal, a medida da pressão a que a amostra está submetida não pode simplesmente ser obtida a partir de uma razão simples entre a força e a área em que é aplicada. Nesses casos, a calibração de pressão é feita com materiais apropriados, que vão formar parte da configuração para o processamento. O material empregado como calibrante deve ter a característica de apresentar mudanças bruscas na resistividade elétrica pelo efeito da pressão, como consequência de uma transição de fase. A idéia básica da calibração é estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara, que possa ser usada em processamentos posteriores.

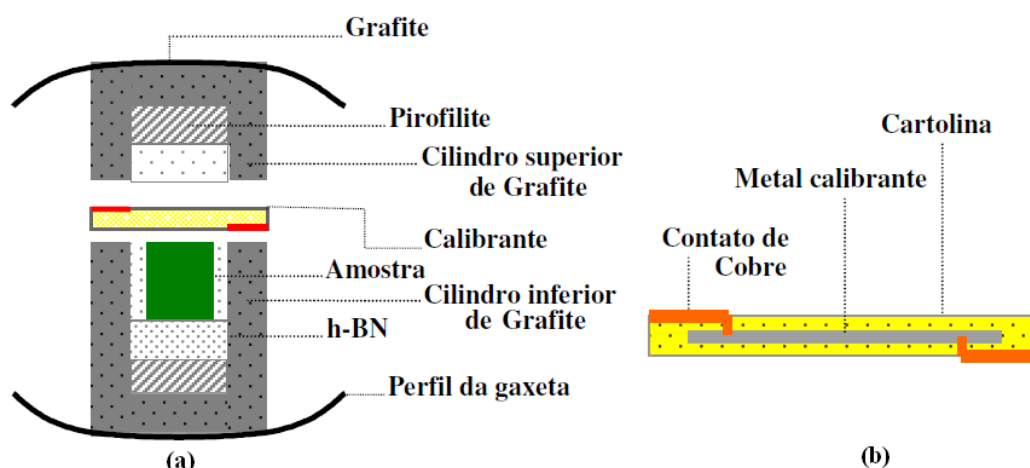
A Tabela 3.02 mostra os valores de pressão de mudança de fase para alguns materiais utilizados na calibração de pressão [56]. No presente trabalho, foi usado o bismuto como calibrante de pressão. A forma da configuração na célula usada para monitorar a resistência elétrica do calibrante é mostrada na figura 3.04.

**Tabela 3.02** – Pressão aproximada da transição dos diferentes compostos usados para calibração de pressão a temperatura ambiente.

<b>Composto</b>	<b>Pressão (GPa)</b>
Bi-I-II	2,55
Bi II-III	2,67
Tálio	3,66
Itérbio	4,0
Seleneto de Pb	4,33
Telureto de Pb	5,1
Bário	5,5
Bi V-VII	7,7

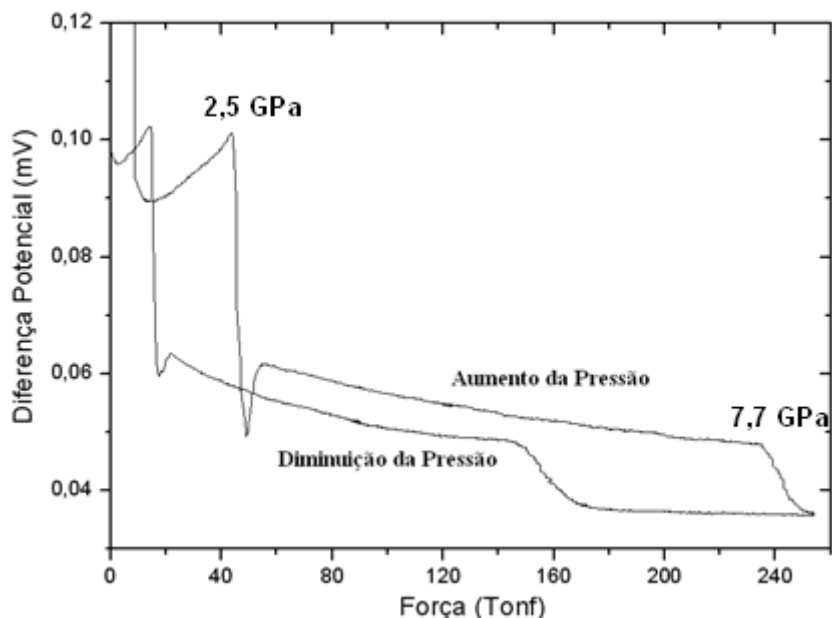
Em relação à configuração usual, a principal alteração é o seccionamento do cilindro de grafite em duas metades, que servirão como eletrodos, para a medida elétrica. Sendo o calibrante

um condutor, é necessário construir um sistema de medida isolado eletricamente, deixando dois terminais de cobre livres para contato com as metades superior e inferior do cilindro de grafite.



**Figura 3.04** – (a) Esquema montagem da calibração de pressão (b) Detalhe do isolamento do calibrante [56].

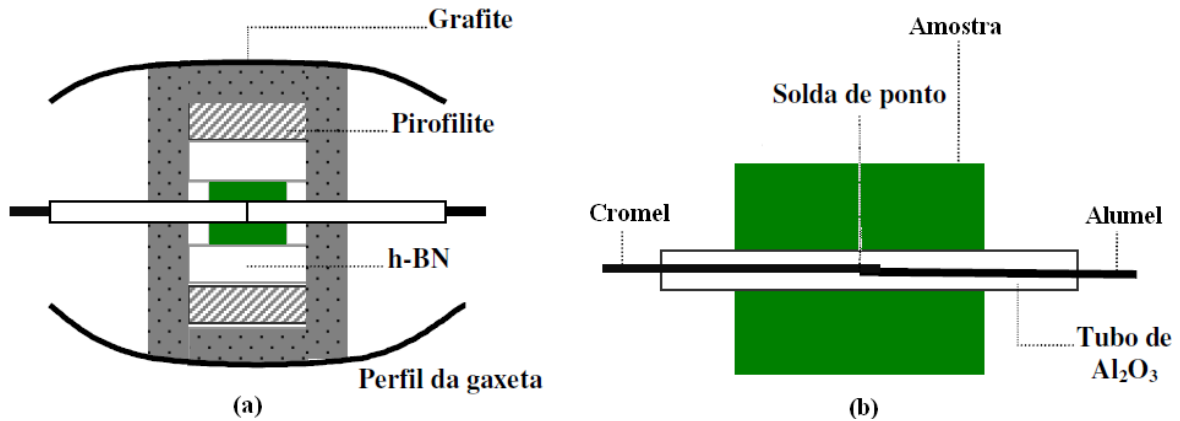
Usando o circuito, é feito passar uma corrente elétrica constante gerando uma tensão que vai variar com a mudança da resistência elétrica do calibrante. A mudança na resistência é um indicador formal das transições de fase, que ocorrerão em pressões características. A figura 3.05 mostra um gráfico usado para a calibração de pressão, em temperatura ambiente, usada neste trabalho, reproduzido para cada novo lote de gaxeta.



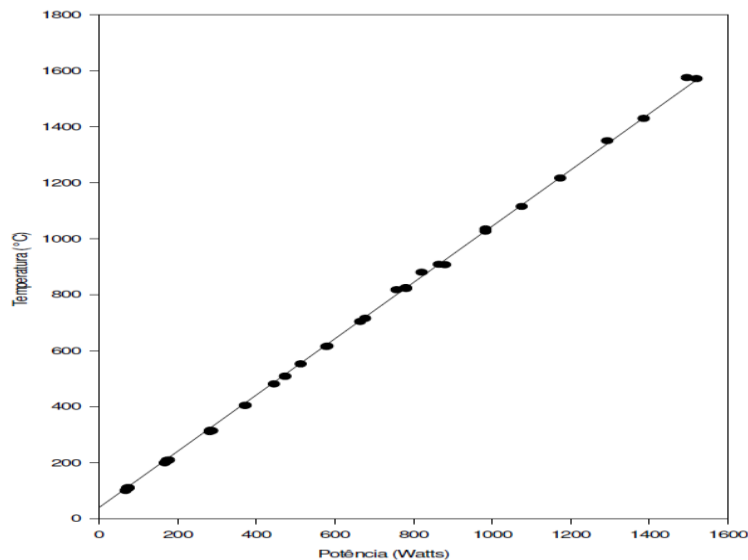
**Figura 3.05** – Variação do potencial elétrico do Bismuto em relação à força aplicada, curva de calibração usada como referência neste trabalho.

Para a calibração de temperatura, é usado um termopar inserido diametralmente no interior do conjunto gaxeta-célula de reação. O termopar é confinado em um tubo fino de alumina, que assegura seu isolamento elétrico (figura 3.06).

A leitura da tensão gerada pelo termopar permite que seja estabelecida uma correlação entre a potência elétrica fornecida para o aquecimento e a temperatura na região central da amostra, onde fica a junção de medida do termopar. Após a obtenção de curvas de calibração de pressão e temperatura, uma calibração particular para cada patamar de pressão, as amostras podem ser processadas, mantendo-se o controle somente da força e da potência elétrica aplicadas. Isso simplifica enormemente a montagem experimental e o controle do processamento. A Figura 3.07, representa uma curva de calibração de temperatura utilizada neste trabalho.



**Figura 3.06** – Esquema montagem da calibração de temperatura [56].



**Figura 3.07** – Curva de calibração da temperatura usada como referência neste trabalho.

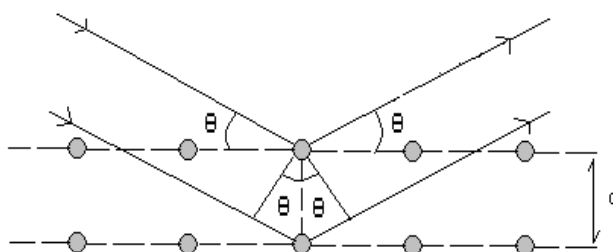
Em geral, é recomendável realizar calibrações de pressão e temperatura para cada lote de gaxetas fabricadas. Isso vai garantir que os processamentos sejam feitos com maior confiabilidade e reprodutibilidade.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 Difração de Raios X

#### 3.2.1.1 Princípios Gerais de Difractometria de Raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas que possuem energias elevadas e comprimentos de onda curtos, da ordem de  $1\text{\AA}(10^{-10}\text{m})$  aproximadamente, a mesma grandeza dos espaços entre os átomos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe é espalhado em todas as direções pela estrutura cristalina do mesmo. Esse processo de espalhamento gera um padrão de difração característico da estrutura que o produziu. [57, 58].



**Figura 3.08** – Difração de raios X por planos de átomos [55].

A figura 3.08 mostra a representação esquemática desse fenômeno, onde um feixe incidente de raios X sofre difração pela estrutura cristalina. Ela representa planos paralelos de átomos que são separados por uma distancia  $d$ . O comprimento de onda dos raios X é  $\lambda$  e o ângulo entre o feixe incidente e o feixe refletido com relação ao plano de átomos é  $\theta$ . Assim, a condição necessária para que haja ocorrência de máximos de difração é dada pela seguinte equação:

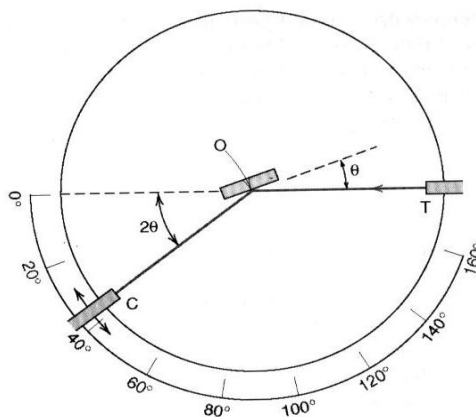
$$2.d.\text{sen } \theta = m.\lambda \quad (2)$$

Essa relação é conhecida como lei de Bragg, relacionando o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico (espaço  $d$ , entre os planos de átomos) com ângulo do feixe difratado. Na equação 2 tem-se também  $m$ , que é definido como o número de ordem (inteiro) do máximo de intensidade da difração dos raios X [57].

Entre os diferentes instrumentos que podem ser usados para análises DRX, pode-se destacar aqui o difratômetro, que é um aparelho usado para determinar o ângulo no qual ocorrem nos máximos de difração em amostras policristalinas (constituídas de muitas partículas finas e orientadas de maneira aleatória entre si) [57].



O difratômetro de geometria  $\theta$ - $2\theta$  está representado na figura 3.09. O retângulo no ponto O é a amostra a ser analisada. Em T são gerados os feixes de raios X e em C temos um contador onde os raios difratados são detectados.



**Figura 3.09** – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X [58].

Neste modelo de equipamento, a amostra gira em torno do eixo O, já o contador está montado sobre uma plataforma, mas que também gira em torno desse eixo. Essa amostra e o contador estão acoplados de tal forma que quando a rotação da amostra é  $\theta$  o contador rotaciona de igual forma, mas com um ângulo  $2\theta$ , assegurando assim que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais entre si.

A velocidade angular do contador é mantida constante para que um registrador construa o gráfico automaticamente da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração  $2\theta$ . Surgirão picos de alta intensidade quando a condição de difração de Bragg (equação 2) for satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos [57,58].

Foi usado no presente trabalho um difratômetro da marca Siemens, modelo D500, com tubo de Cu e monocromador de grafite no feixe secundário. Para as medidas neste equipamento as amostras processadas em alta pressão foram previamente pulverizadas.

### 3.2.1.2 Análise do Alargamento dos Picos dos Padrões de DRX

Os alargamentos dos picos num padrão de DRX podem ser devidos a contribuições de diferentes naturezas. Pode haver alargamentos introduzidos pelo instrumento e condições de medida e, também, por circunstâncias intrínsecas do material analisado (conhecido como alargamento de linha pura).

Uma forma de se aferir o alargamento instrumental de um dado difratômetro é através da medida, nas configurações instrumentais usuais, de materiais padrões. Neste trabalho, foi usado

pó de hexaboreto de Lantânio (LaB<sub>6</sub>), certificado pelo NIST (“*National Institute of Standards and Technology – Standard Reference Material 660*”). O padrão de difração deste material está no Apêndice B.

Quanto aos alargamentos introduzidos por características particulares da amostra, ou largura de linha pura, as contribuições se devem a dois fatores: o tamanho de cristalito e deformações de rede. A contribuição para o alargamento por tamanho de cristalito é dada pela conhecida expressão de Scherrer:

$$\Delta 2\theta_{TC} = \frac{K\lambda}{L \cos\theta}. \quad (3)$$

E, da diferenciação da Lei de Bragg, a contribuição por deformação de rede é definida como:

$$\Delta 2\theta_{DR} = 4 \tan \theta \epsilon. \quad (4)$$

Onde  $\Delta 2\theta_{TC}$  é o alargamento devido ao tamanho de cristalito, K é uma constante cujo valor depende do formato da partícula,  $\lambda$  é o comprimento de onda de excitação e L o tamanho de cristalito.  $\Delta 2\theta_{DR}$  é o alargamento devido à deformação de rede ( $\epsilon$ ).

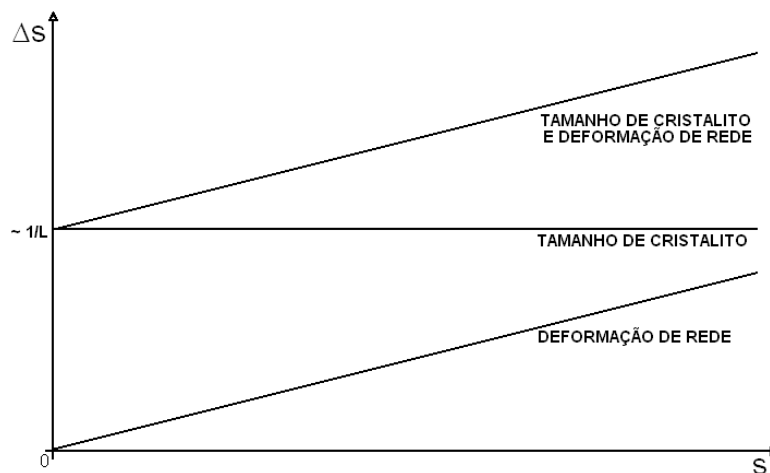
Essas duas expressões podem ser convenientemente expressas em termos do vetor de espalhamento (s),

$$s = \frac{2 \sin\theta}{\lambda}. \quad (5)$$

Tal que:

$$\Delta s_{TC} = \frac{K}{L}; \quad (6) \quad \Delta s_{DR} = (2\epsilon)s. \quad (7) \quad [59]$$

Sendo assim, o comportamento esperado para as contribuições de alargamento de linha pura devido às diferentes contribuições, tamanho de cristalito pequeno e deformação de rede, são apresentadas na figura 3.10.



**Figura 3.10** – Dependência ilustrativa de alargamento de picos de DRX.

Visando o que se tinha por objetivo, apenas identificar a possível origem de alargamento dos picos, sem uma preocupação maior com a determinação quantitativa de valores de deformação ou de tamanho de cristalito, duas hipóteses simplificadoras foram utilizadas na análise, como qualitativa:

i- Todas as possíveis contribuições para o alargamento foram consideradas introduzir um perfil Lorentziano para os picos, pois assim, o alargamento total é a soma simples das diversas contribuições, ou seja, as larguras de linha pura podem ser obtidas subtraindo diretamente do valor do alargamento total o obtido com o  $\text{LaB}_6$ .

ii- O material foi considerado isotrópico com cristais equiaxiados. Assim, os alargamentos associados a diferentes famílias de planos cristalográficas podem ser analisados conjuntamente.

Os valores de largura de linha foram estimados a partir de refinamentos Rietveld [60], para explorar a capacidade de ajuste individual de picos Lorentzianos atribuídos às radiações  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ . Na análise foi considerado apenas o alargamento dos picos associados à  $K_{\alpha 1}$ .

O método adotado neste trabalho para a determinação do tamanho de cristalito e do grau de deformação de rede, através da análise de alargamento dos picos dos padrões de DRX, foi um método simplificado e indireto de se obter estas grandezas físicas. Os valores obtidos com essa técnica não devem ser considerados valores absolutos; mas apenas parâmetros que permitem estabelecer correlações entre os sistemas estudados e os efeitos do processamento.

### **3.2.2 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é um método de análise não destrutivo, no qual se faz incidir um feixe de luz monocromática de um laser sobre a amostra. Uma fração muito pequena dessa luz sofre um espalhamento com mudança na sua frequência (espalhamento inelástico). O conjunto dessas frequências modificadas vem a ser o que se chama Espectro Raman.

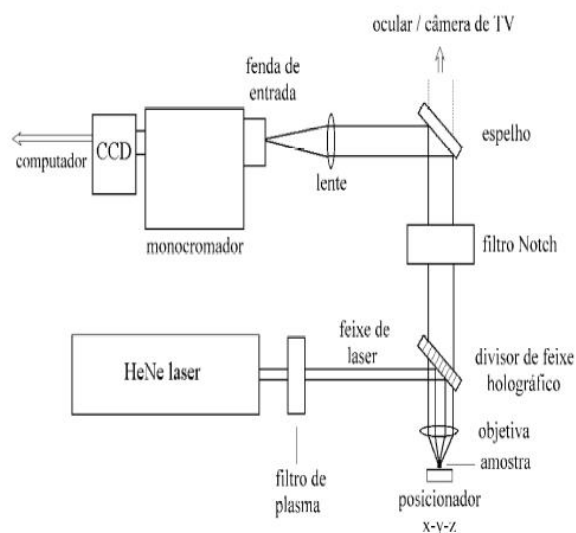
Quando espectrômetros de alta sensibilidade são usados para medidas Raman, é possível acoplar um microscópio óptico, com a finalidade de analisar regiões muito pequenas (da ordem de  $1\mu\text{m}$ ) da superfície de um material. Esse tipo de instrumento é conhecido como uma microsonda Raman. Classicamente, e de forma simplificada, pode-se visualizar o espalhamento Raman como resultado da interação do campo elétrico da radiação incidente com os átomos de um meio espalhador, gerando um momento de dipolo induzido nestes átomos. O momento de dipolo induzido oscila com frequências,  $\nu_0$ ,  $\nu_0+\nu_k$  e  $\nu_0-\nu_k$ ; onde  $\nu_0$  é a frequência da radiação incidente e  $\nu_k$  a frequência de vibração do átomo. Isto quer dizer que um átomo excitado por um

campo elétrico espalharia radiação com três frequências, sendo uma igual à da radiação incidente (espalhamento Rayleigh). As outras duas frequências envolvem deslocamentos em relação a essa frequência de excitação, associados às frequências de vibração do átomo. Esse processo de espalhamento inelástico constitui o efeito Raman, e o deslocamento em frequência é normalmente chamado de deslocamento Raman. A espectroscopia Raman também pode ser usada para distinguir níveis de tensões internas, a partir da análise do deslocamento dos picos, em relação ao observado para o material não tensionado.

Em um sólido cristalino, os deslocamentos Raman estarão tipicamente correlacionados aos modos normais de vibração, o que faz com que o espectro Raman possa ser usado para caracterizar uma dada estrutura cristalina. Nem todos os modos de vibração serão Raman ativo. As regras de seleção são definidas a partir das propriedades de simetria das funções de onda dos diferentes estados vibracionais.

Os deslocamentos Raman podem ainda estar associados a modos rotacionais (especialmente em gases e líquidos), bem como a modos vibracionais envolvendo um número restrito de átomos, o que faz com que a técnica possa também ser usada para caracterização de materiais não cristalinos. Nesse caso, poderão ser observados espalhamentos Raman que seriam proibidos pelas regras de seleção válidas para materiais cristalinos. Uma das consequências dessa possibilidade é o alargamento de picos Raman, ou mesmo a observação de espalhamento inelástico em faixas amplas de frequência [61].

Neste trabalho, os espectros Raman foram obtidos em uma microsonda Raman, construída no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (figura 3.11), baseada em um microscópio OLYMPUS BH-2, com óptica corrigida para o infinito. Como fonte de excitação foi usada a linha de 632,8nm de um laser de He-Ne de 10mW. O feixe laser é inserido alinhadamente na coluna óptica do microscópio com o uso de espelhos ajustáveis e um separador de feixe (“*beam-splitter*”) holográfico. Isso permite que os espectros de uma pequena região da amostra sejam adquiridos em uma geometria de retroespalhamento usando a objetiva do microscópio. A luz espalhada pela amostra é coletada pela objetiva e filtrada por filtros tipo “*super-notch*”, adaptados na coluna do microscópio, que permitem uma atenuação extremamente forte e seletiva da linha de excitação. A composição espectral dessa luz filtrada é, então, analisada, usando um monocromador Jobin-Yvon HR320, que possui acoplado na sua saída um detector tipo CCD de 1024 canais (EG&G Princeton Applied Research), refrigerado a nitrogênio líquido. A calibração do instrumento é realizada usando uma lâmpada espectroscópica de Ne.

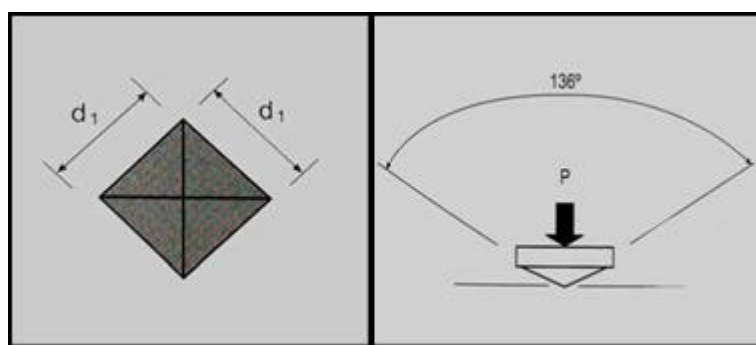


**Figura 3.11** – Arranjo do microespectrômetro Raman do LAPMA [61].

### 3.2.3 Microdureza Vickers

Uma forma usual de definir dureza é como uma propriedade mecânica relacionada à resistência que um material, quando pressionado por outro material ou por marcadores padronizados, apresenta ao risco ou à formação de uma marca permanente. A dureza depende diretamente da força de ligação entre os átomos, íons ou moléculas.

Ensaio de microdureza por indentação foram propostos em 1925, por Smith e Sandland. Nos ensaios de microdureza Vickers, o indentador (ou ponteira) tem o formato de uma pirâmide de base quadrada, construída com um monocristal de diamante, com ângulos de  $136^\circ$  entre as faces opostas, como esquematizado na figura 3.12.



**Figura 3.12** – Detalhes da ponteira Vickers.

A ponteira é posta em repouso sobre a superfície da amostra com uma carga definida e por um intervalo determinado de tempo. No caso de microdurômetros, são utilizadas cargas menores que 1 kgf, das quais resultam impressões com a forma de um losango, quando observadas ao microscópio. Assim, para uma medida realizada com uma carga ‘P’, que tenha

deixado uma impressão com uma diagonal média ‘d’, a dureza Vickers ‘HV’ (expressa em GPa) [62]:

$$HV = 2 \operatorname{sen}\left(\frac{136}{2}\right) \frac{P}{d^2} \approx 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (8)$$

O microdurômetro usado neste trabalho (figura 3.13) foi um Shimadzu, tipo M. A carga usada foi 1,96 N (0,200 kgf) aplicada por 15 segundos. Foram feitas 10 impressões em cada amostra, distribuídas ao longo do seu diâmetro. As medidas dos comprimentos das diagonais deixados pelas indentações foram feitas utilizando-se microscopia ótica para a aquisição das imagens e de um *software* ImageJ [63] para as medidas das diagonais.

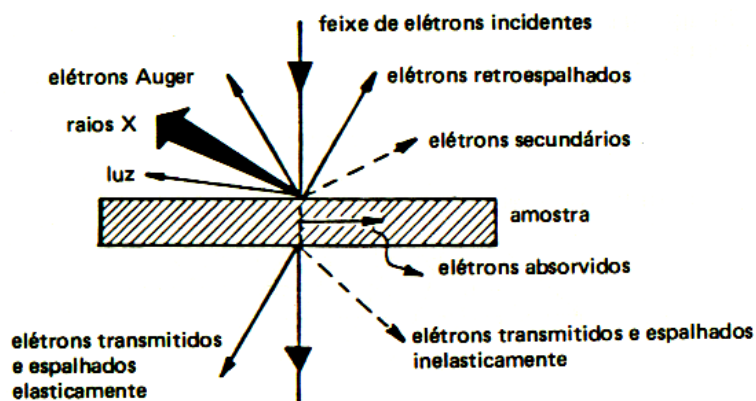


**Figura 3.13** – Microdurômetro Shimadzu M e seus acessórios, disponíveis no LAPMA.

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), disponível no Laboratório de Conformação Nanométrica do IF-UFRGS, pode ser utilizada para verificar a microestrutura de um composto e seus constituintes, como defeitos, porosidades, morfologia, tamanho, orientação, composição, entre outros.

Na técnica de MEV, elétrons comumente provenientes de um filamento de tungstênio são acelerados por tensões de 1 a 30 kV, em uma câmara de vácuo. Em seu percurso, esses elétrons passam através de lentes eletromagnéticas que direcionam e colimam fortemente o feixe (tipicamente 50Å de diâmetro), o qual atinge a superfície da amostra varrendo-a num formato retangular. A interação de um feixe de elétrons com uma amostra, assim como os tipos de sinais gerados desta interação, está ilustrada na Figura 3.14 [64].



**Figura 3.14** – Interação de um feixe de elétrons com uma amostra qualquer e respectivos sinais gerados [64].

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza-se de dois dos sinais provenientes da interação elétrons-amostra para gerar a imagem: os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários, por possuírem baixa energia, dependem sensivelmente da topografia da superfície da amostra e apresentam imagem com boa profundidade de foco para grandes ampliações, centenas de milhares de vezes.

A emissão dos elétrons retroespalhados apresenta estreita relação de dependência com o número atômico do elemento espalhador e a energia dos elétrons. Esses parâmetros permitem a distinção química de fases através de contraste de tons de cinza em função do número atômico médio ( $Z$ ) da região analisada.

Uma terceira análise pode ser obtida em um microscópio eletrônico de varredura, a análise composicional da amostra, realizada a partir do sinal de raios X característicos emitidos pela amostra durante a interação com o feixe de elétrons. Para tanto, se faz necessário a utilização de um espectrômetro de raios X característico, normalmente utilizando a técnica de espectroscopia por dispersão em energia (EDX). Este espectrômetro permite uma análise qualitativa e semi-quantitativa da composição da amostra analisada, possibilitando a identificação dos elementos químicos presentes na amostra, e conseqüentemente, a determinação da proporção entre eles. Equipamentos mais sofisticados, permitem que se faça análise de mapeamento de intensidade de raios X característicos, sendo possível assim determinar a distribuição espacial das diferentes elementos [64].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos pelas técnicas experimentais anunciadas, para os materiais precursores e para os produtos das diferentes condições de processamento em alta pressão e temperatura. A partir dos resultados dessas análises, são feitas as discussões sobre os possíveis efeitos das condições de processamento sobre os compostos amostrados. A apresentação é feita para os 3 sistemas químicos estudados (Gd-Eu-Y) e está dividida por técnicas de análise, segundo a sequência: difração de raios X, espectroscopia Raman, dureza e MEV.

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

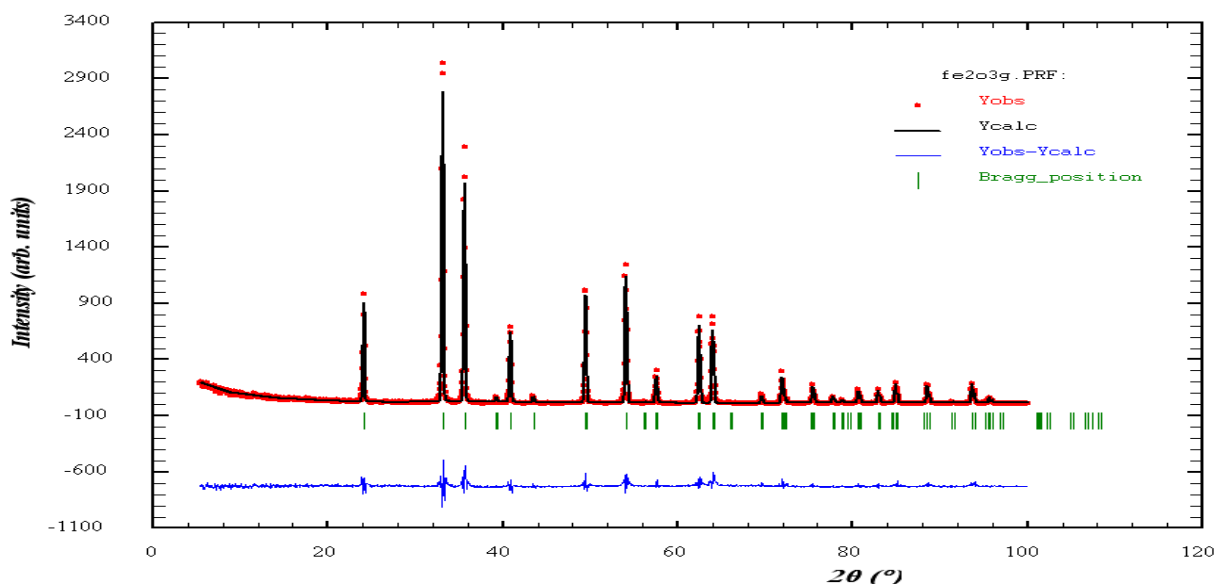
#### 4.1.1 Amostras de Partida

Os pós precursores como recebidos, bem como as diferentes misturas ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como-móidas foram analisadas por difração de raios X. Para os sesquióxidos como recebidos, foram feitos refinamentos pelo Método de Rietveld, através do “software” FullProf.

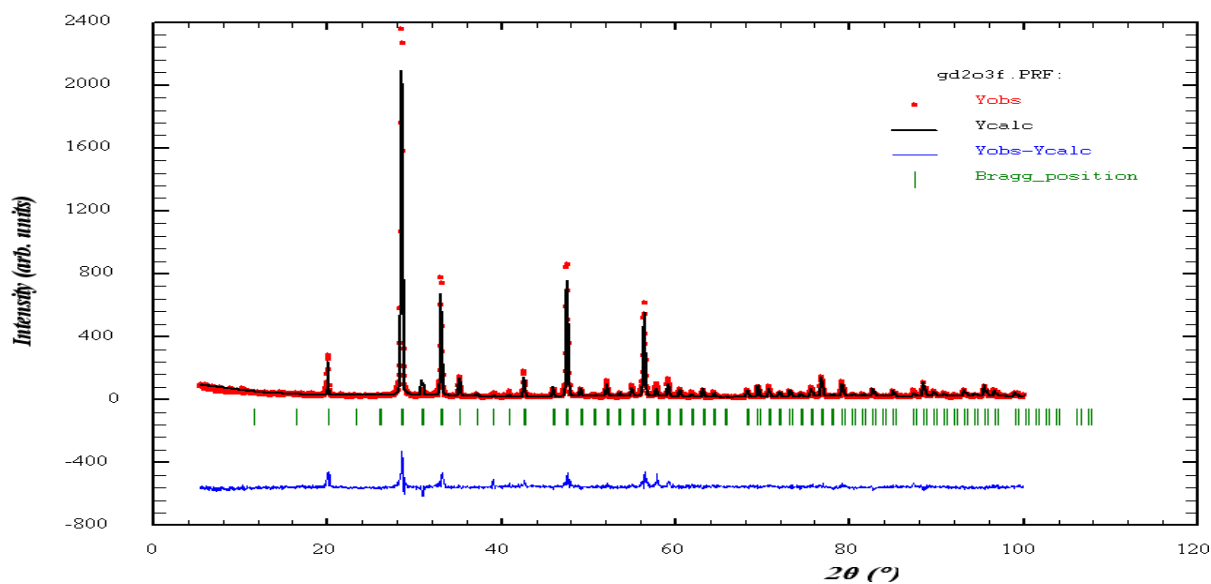
Os padrões refinados dos pós precursores, assim como os padrões obtidos para as misturas como-móidas, são exibidos nas figuras 4.01 a 4.05.

Em todos os refinamentos há um bom ajuste quanto às fases simuladas e dados medidos. Com exceção da Euróbia, nos demais óxidos precursores não há indícios da existência de fases amorfas. Os padrões apresentam “backgrounds” planos e de baixas intensidades.

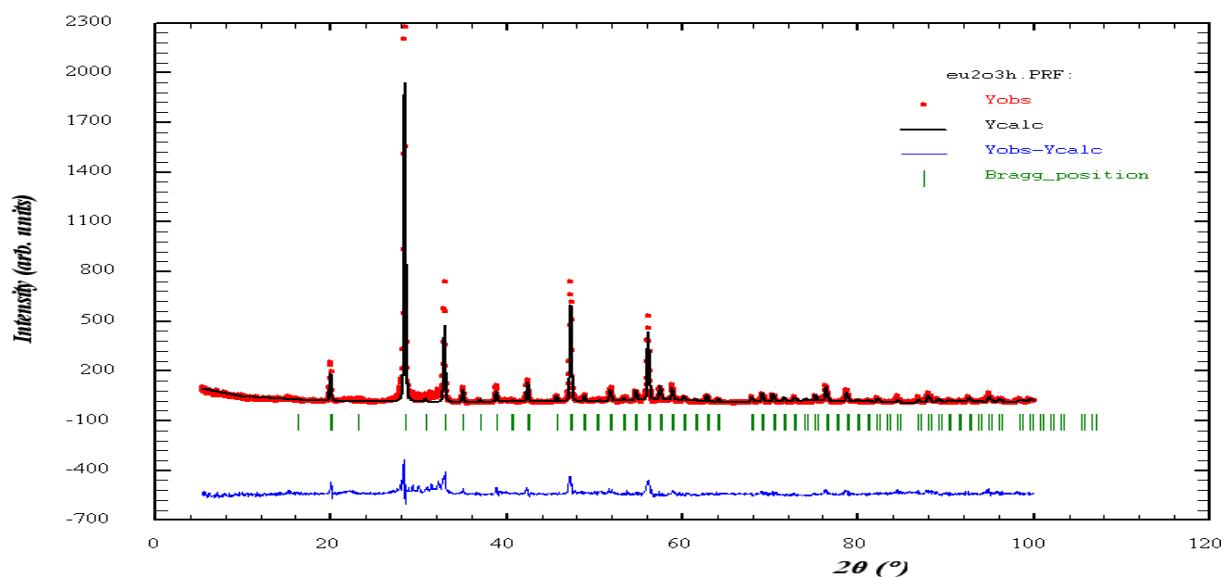




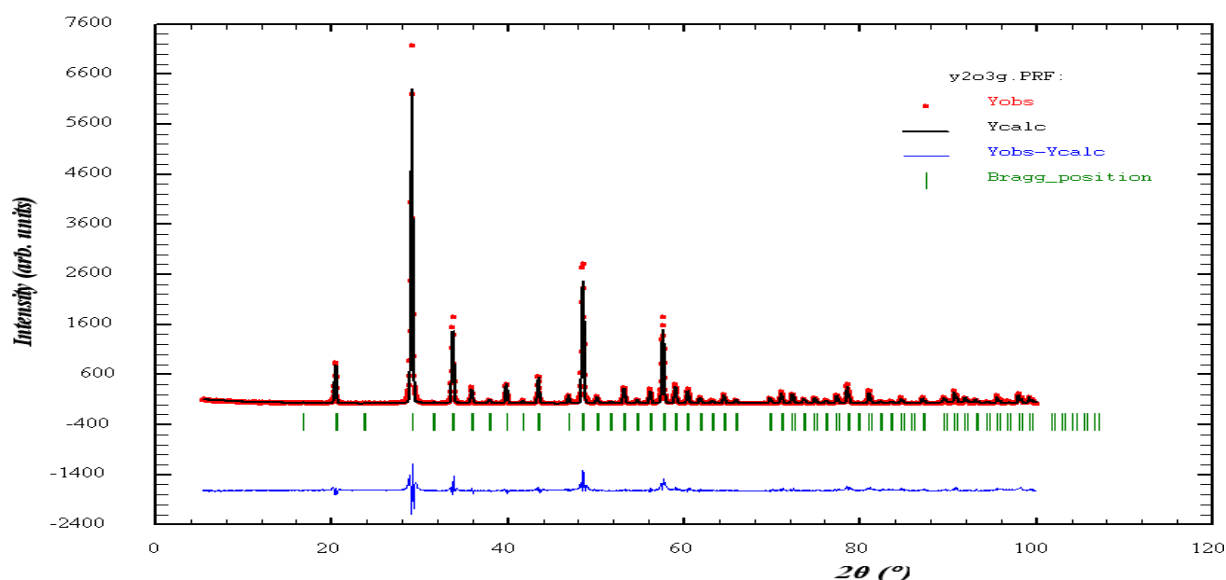
**Figura 4.01** – Refinamento Rietveld do óxido precursor Hematita, considerando unicamente a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



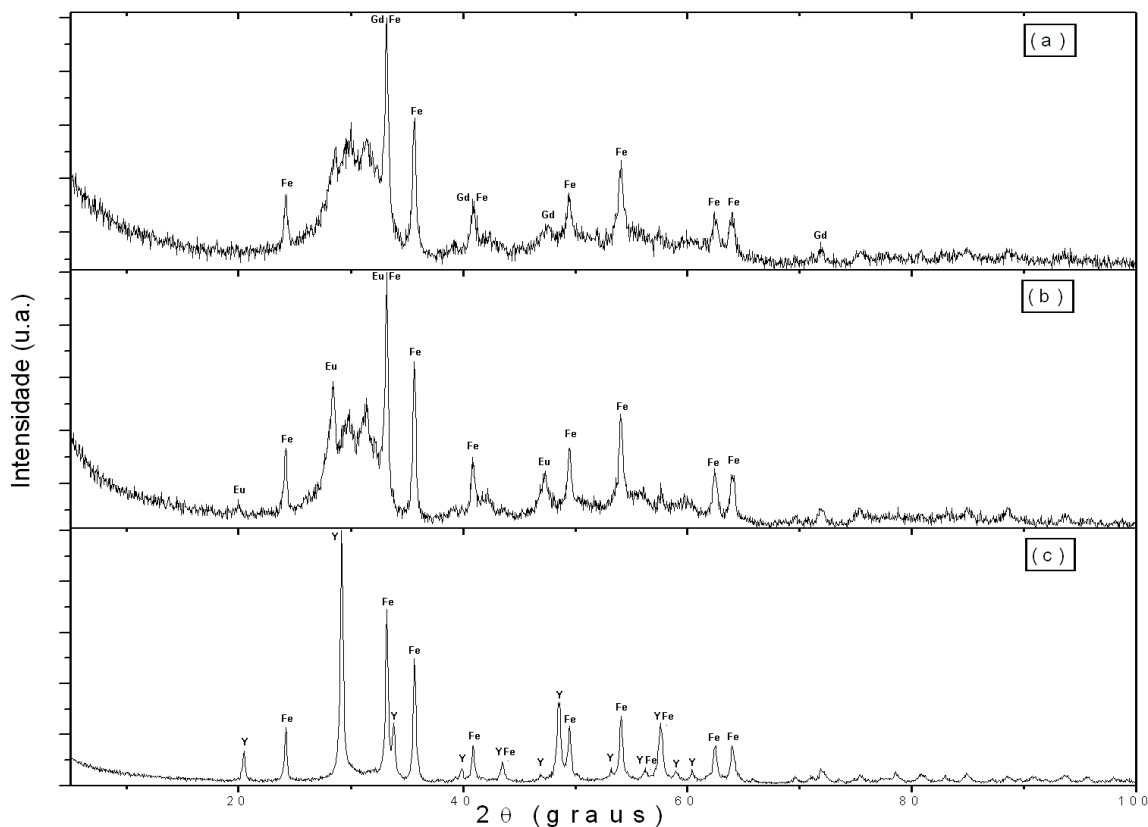
**Figura 4.02** – Refinamento Rietveld do óxido precursor Gadolínia, considerando unicamente a fase  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



**Figura 4.03** – Refinamento Rietveld do óxido precursor Európio, considerando unicamente a fase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



**Figura 4.04** – Refinamento Rietveld do óxido precursor Ítria, considerando unicamente a fase  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



**Figura 4.05** – Difratomogramas das amostras como-moídas correspondentes às misturas de (a)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os picos correspondentes às fases cristalinas estão indexadas pelo elemento químico constituinte do seu sesquióxido. Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

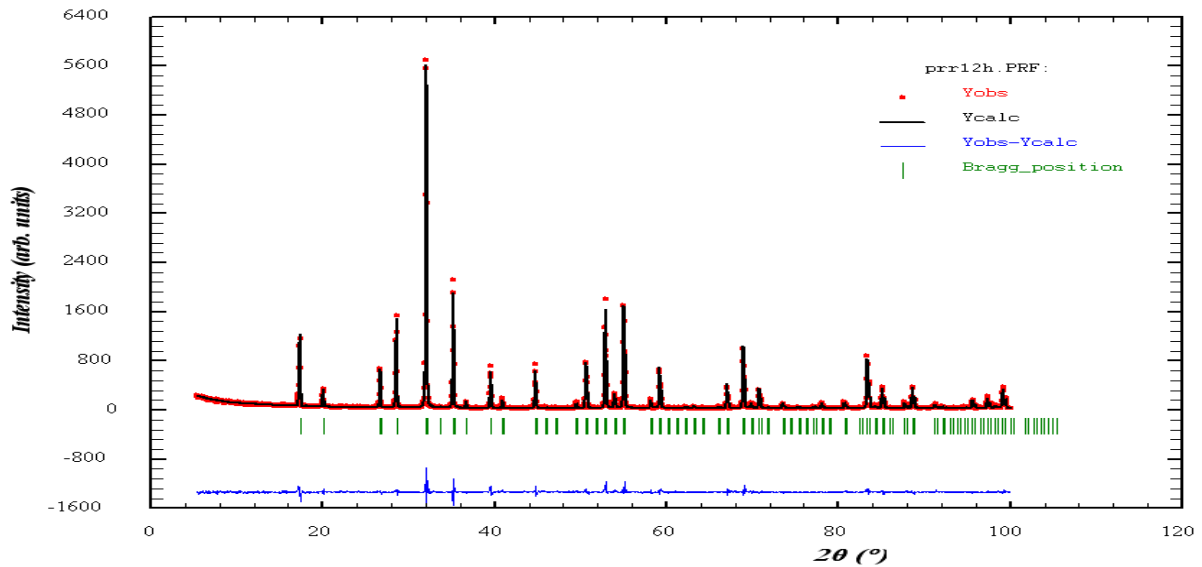
A mistura por moagem de alta energia produziu uma significativa amorfização nas misturas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com óxidos de Ítrio e de Terra Raras (Gd e Eu). Nesses casos, também é observada a formação de uma terceira fase cristalina, mas fortemente deformada, que foi identificada como sendo tipo perovskita, em concordância com estudos anteriores de **S. C. ZANATA et al** [10].

A fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bem como o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preservam relativamente sua cristalinidade após o processo de moagem. O difratograma da mistura desses dois sesquióxidos, essencialmente, corresponde à soma dos picos cristalinos dos óxidos individuais. A produção de uma fase não cristalina foi significativamente menor que a observada para as misturas com os óxidos de Terras Raras. Nas misturas com esses dois últimos, os picos finos observados nos difratogramas correspondem ao  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na mistura com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apenas os seus dois picos mais intensos são claramente observados. No caso da mistura Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mesmo os picos mais intenso do Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são pouco evidentes.

Os refinamentos Rietveld dos difratogramas das amostras de partida, obtidas após tratamento térmico, revelam a presença única das fases do tipo granada: GdIG - Gd<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(FeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, EuIG - Eu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(FeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e YIG - Y<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(FeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Para os três compostos, todos os picos de difração

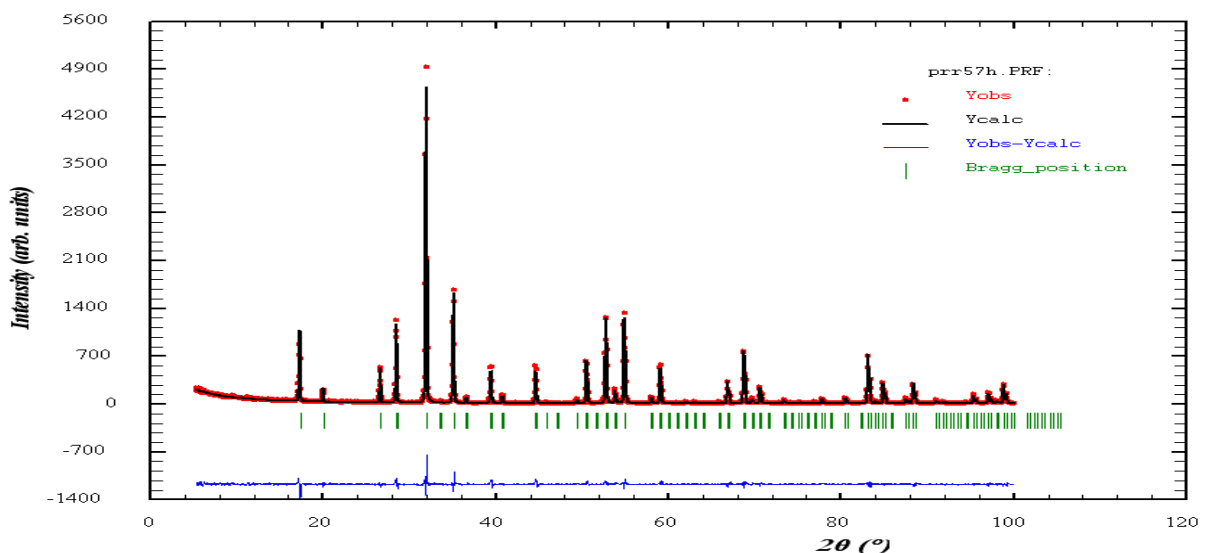
são devidamente ajustados e devido aos "backgrounds" planos e de baixas intensidades, não há indícios da existência de fases amorfas. Os refinamentos são exibidos nas figuras 4.06, 4.07 e 4.08.

- Sistema com Gd:



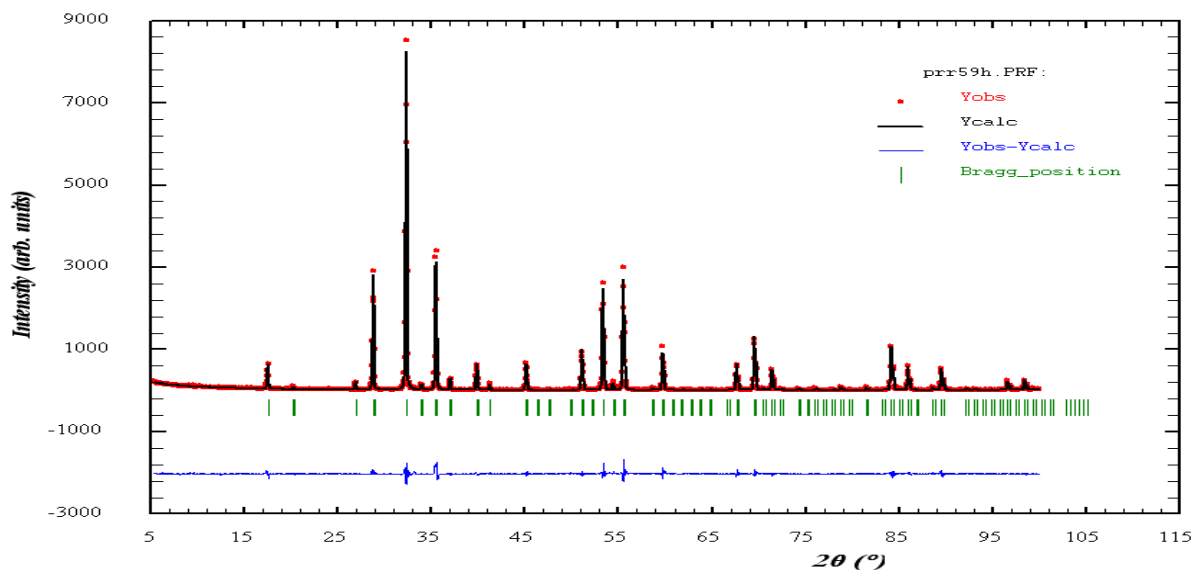
**Figura 4.06** – Refinamento Rietveld da amostra de partida do sistema com Gadolínio, considerando unicamente a fase  $Gd_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados. Parâmetros de rede:  $a = 12.474 \pm 0,003 \text{ \AA}$ .

- Sistema com Eu:



**Figura 4.07** – Refinamento Rietveld da amostra de partida do sistema com Európio, considerando unicamente a fase  $Eu_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados. Parâmetros de rede:  $a = 12.501 \pm 0,003 \text{ \AA}$ .

- Sistema com Y:

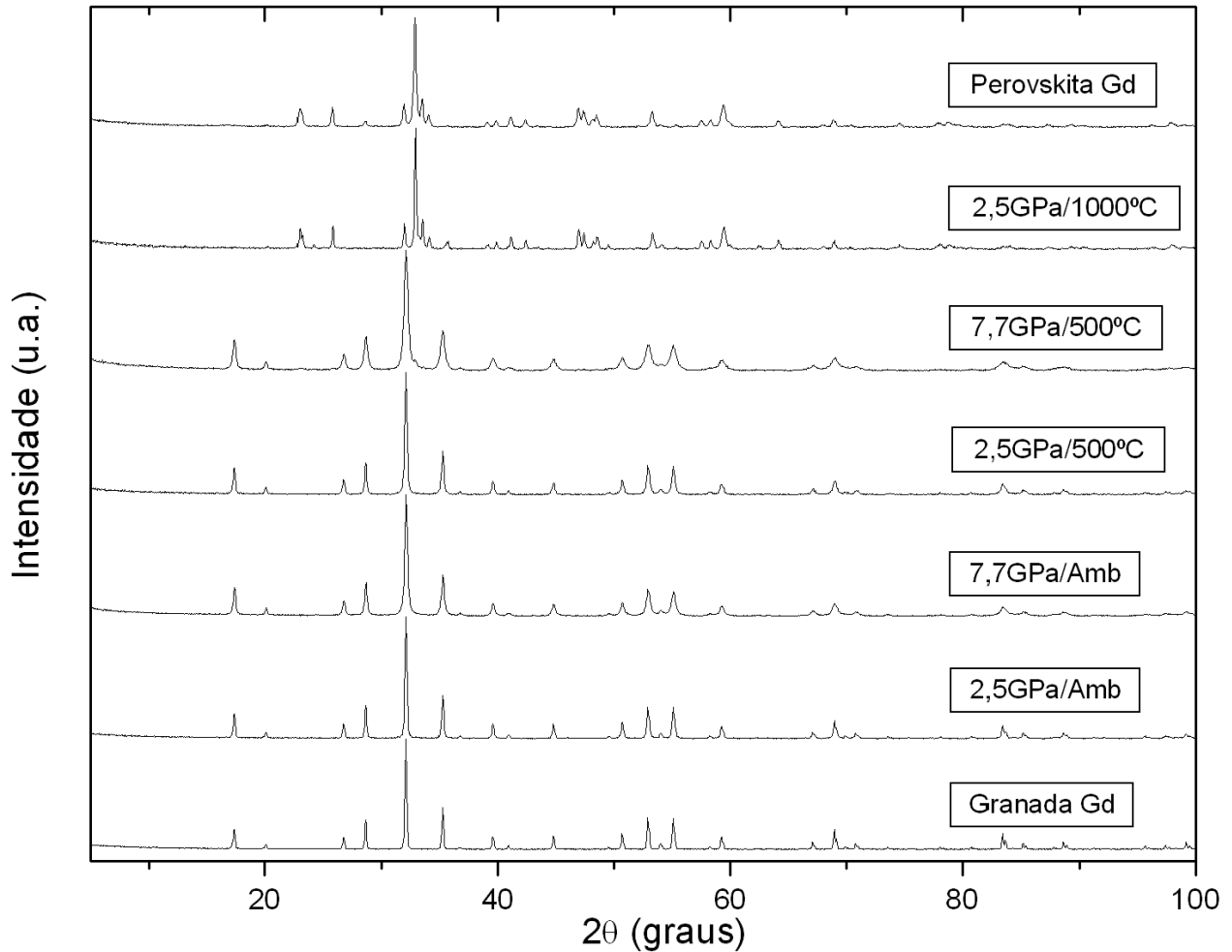


**Figura 4.08** – Refinamento Rietveld da amostra de partida do sistema com Ítrio, considerando unicamente a fase  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados. Parâmetros de rede:  $a = 12.378 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

#### 4.1.2 Amostras Processadas em Alta Pressão

Para cada sistema estudado, foram agrupados, nas figuras 4.09, 4.10 e 4.11, os difratogramas resultantes das amostras produzidas em diferentes condições de processamento, sendo incluídos na parte de baixo das figuras o difratograma da fase granada e, na parte superior, o difratograma da fase tipo perovskita. Nas tabelas 4.01, 4.02 e 4.03, são especificadas as fases identificadas em cada uma das amostras processadas, bem como suas frações mássicas relativas e os parâmetros de rede, obtidos a partir do refinamento Rietveld das fases, apresentados no Apêndice A.

- Sistema com Gd:

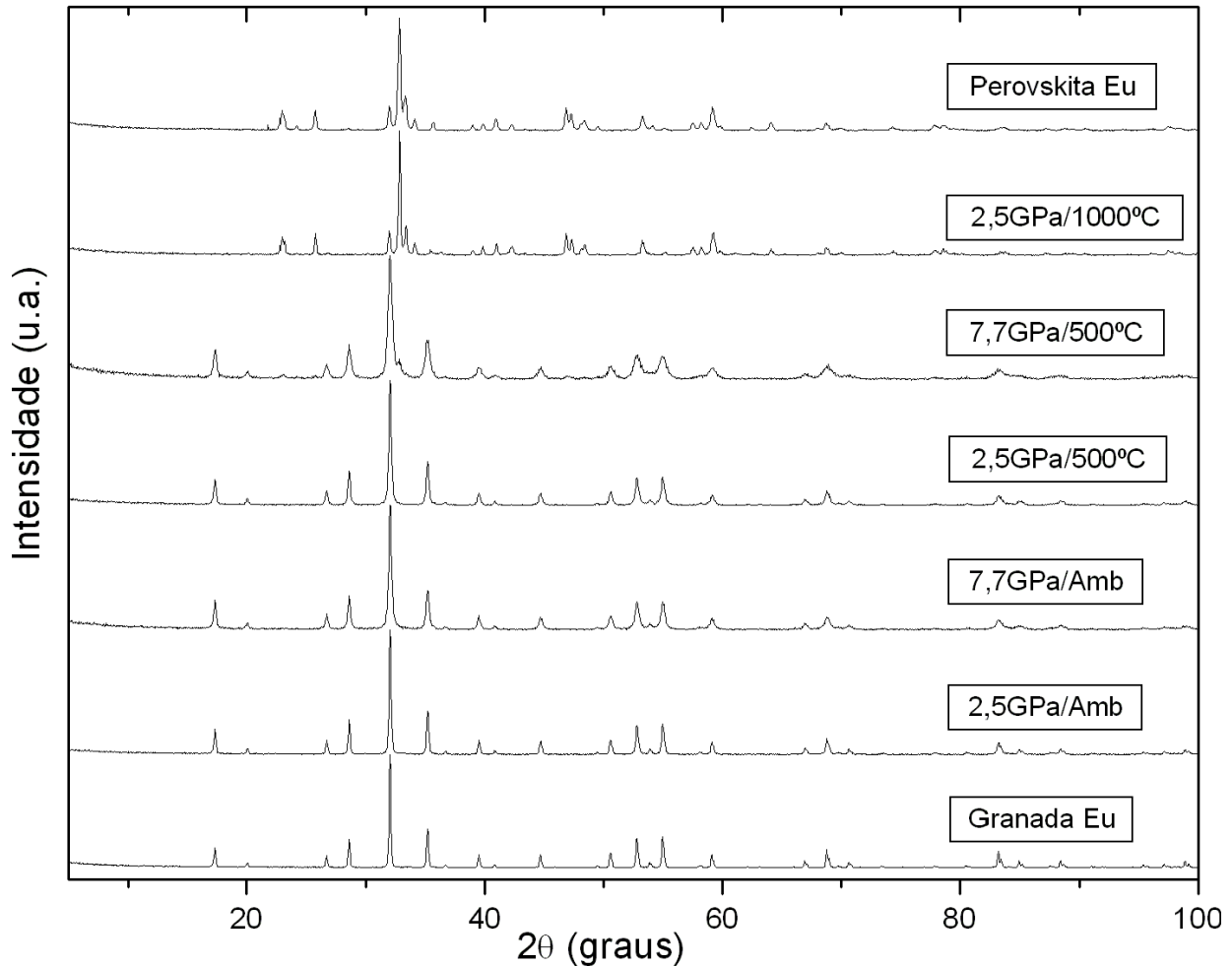


**Figura 4.09** – Padrões de difração de raios X das amostras com Gadolínio após diferentes condições de processamento. Para comparação, são incluídos os difratogramas de amostras monofásicas da forma granada ( $Gd_3Fe_2(FeO_4)_3$ ) e perovskita ( $GdFeO_3$ ) do sistema Gd-Fe-O.

**Tabela 4.01** – Composição das amostras com Gadolínio, obtida a partir da análise Rietveld dos padrões de raios X.

Amostra	Processo	Fases	Sistema	% (em massa)	Parâmetro de Rede (Å)
Gd25Amb	2,5GPa/Amb.	$Gd_3Fe_5O_{12}$	Cúbico	100	$a=12,475\pm 0,006$
Gd77Amb	7,7GPa/Amb.	$Gd_3Fe_5O_{12}$	Cúbico	100	$a=12,479\pm 0,011$
Gd25500	2,5GPa/500°C	$Gd_3Fe_5O_{12}$	Cúbico	100	$a=12,473\pm 0,009$
Gd77500	7,7GPa/500°C	$Gd_3Fe_5O_{12}$	Cúbico	85	$a=12,473\pm 0,005$
		$GdFeO_3$	Ortorrômico	15	$a=5,374\pm 0,061$ ; $b=5,572\pm 0,072$ $c=7,672\pm 0,066$
Gd251000	2,5GPa/1000°C	$GdFeO_3$	Ortorrômico	90	$a=5,348\pm 0,003$ ; $b=5,602\pm 0,004$ $c=7,662\pm 0,005$
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Romboédrico	10	$a=5,036\pm 0,002$ $c=13,738\pm 0,004$

- Sistema com Eu:

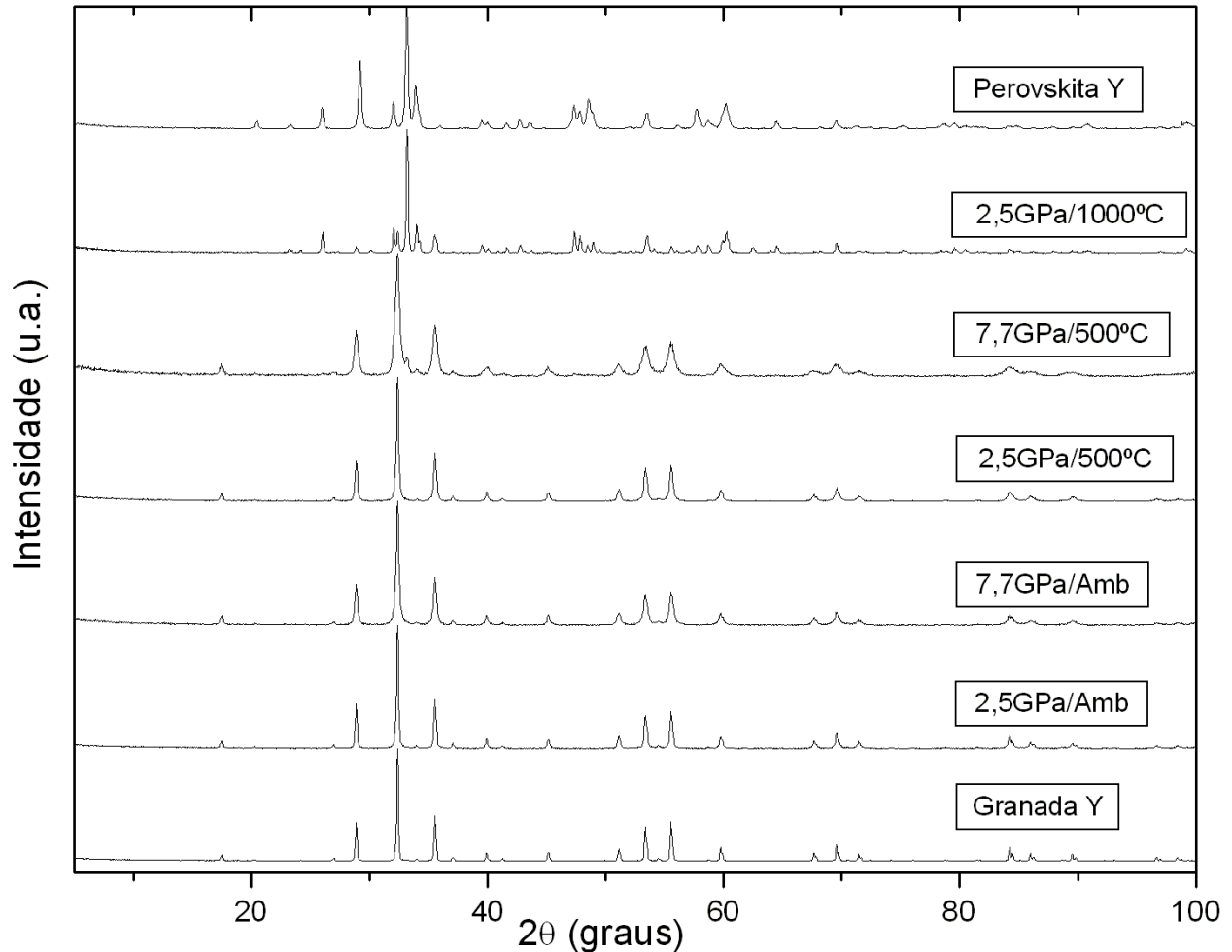


**Figura 4.10** – Padrões de difração de raios X das amostras com Európio após diferentes condições de processamento. Para comparação, são incluídos os difratogramas de amostras monofásicas da forma granada ( $\text{Eu}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ ) e perovskita ( $\text{EuFeO}_3$ ) do sistema Eu-Fe-O.

**Tabela 4.02** – Composição das amostras com Európio, obtida a partir da análise Rietveld dos padrões de raios X.

Amostra	Processo	Fases	Sistema	% (em massa)	Parâmetro de Rede (Å)
<b>Eu25Amb</b>	2,5GPa/Amb.	$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Cúbico	100	$a=12.501\pm 0,007$
<b>Eu77Amb</b>	7,7GPa/Amb.	$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Cúbico	100	$a=12.499\pm 0,010$
<b>Eu25500</b>	2,5GPa/500°C	$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Cúbico	100	$a=12.497\pm 0,008$
<b>Eu77500</b>	7,7GPa/500°C	$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Cúbico	79	$a=12.501\pm 0,010$
		$\text{EuFeO}_3$	Ortorrômico	21	$a=5.386\pm 0,026$ ; $b=5.581\pm 0,027$ $c=7.695\pm 0,027$
<b>Eu251000</b>	2,5GPa/1000°C	$\text{EuFeO}_3$	Ortorrômico	87	$a=5.374\pm 0,028$ ; $b=5.600\pm 0,041$ $c=7.686\pm 0,026$
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Romboédrico	13	$a=5.157\pm 0,032$ $c=13.732\pm 0,003$

- Sistema com Y:



**Figura 4.11** – Padrões de difração de raios X das amostras com Ítrio após diferentes condições de processamento. Para comparação, são incluídos os difratogramas de amostras monofásicas da forma granada ( $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ ) e perovskita ( $YFeO_3$ ) do sistema Y-Fe-O.

**Tabela 4.03** – Composição das amostras com Ítrio, obtida a partir da análise Rietveld dos padrões de raios X.

Amostra	Processo	Fases	Sistema	% (em massa)	Parâmetro de Rede (Å)
Y25Amb	2,5GPa/Amb.	$Y_3Fe_5O_{12}$	Cúbico	100	$a=12,378\pm 0,007$
Y77Amb	7,7GPa/Amb.	$Y_3Fe_5O_{12}$	Cúbico	100	$a=12,377\pm 0,014$
Y25500	2,5GPa/500°C	$Y_3Fe_5O_{12}$	Cúbico	100	$a=12,378\pm 0,012$
Y77500	7,7GPa/500°C	$Y_3Fe_5O_{12}$	Cúbico	97	$a=12,379\pm 0,008$
		$YFeO_3$	Ortorrômico	3	$a=5,270\pm 0,028$ ; $b=5,601\pm 0,036$ $c=7,600\pm 0,030$
Y251000	2,5GPa/1000°C	$Y_3Fe_5O_{12}$	Cúbico	2	$a=12,372\pm 0,010$
		$YFeO_3$	Ortorrômico	86	$a=5,281\pm 0,003$ ; $b=5,587\pm 0,003$ $c=7,604\pm 0,004$
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Romboédrico	12	$a=5,038\pm 0,002$ $c=13,738\pm 0,001$



O conjunto de dados gerado pelas três famílias de granadas mostra um comportamento sistemático de sua estrutura frente a processamentos sob alta pressão e temperatura. Observa-se que há uma crescente perda de cristalinidade com o aumento de P e T de processamento. Esse processo se estende até uma dada faixa de P e T, a partir da qual há a decomposição da fase granada em hematita e perovskita.

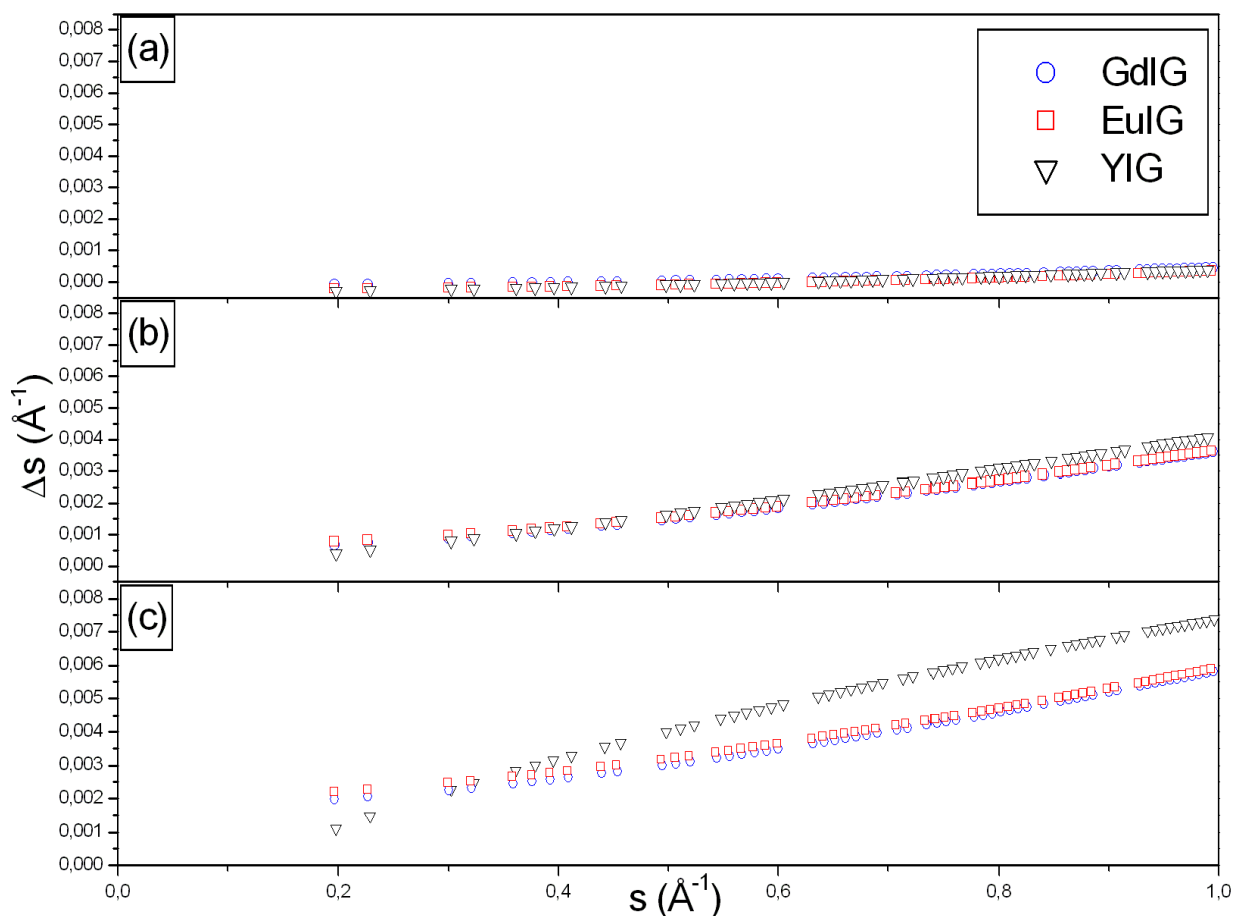
Observa-se uma pequena variação das faixas de estabilidade de fase para as granadas formadas pelos diferentes elementos químicos. Nas condições de 7,7 GPa e 500°C os difratogramas já revelam uma perceptível presença da fase perovskita. A granada de Európio é a que apresenta mais avançado estágio da decomposição, em torno de 20% de sua massa deixou de ser da fase granada. Para o Gadolínio, em 7,7 GPa e 500°C, o produto também é uma decomposição parcial da granada, porém em menor quantidade que o observado para o sistema com Európio, mas a decomposição é completa se as amostras são processadas a 2,5GPa/1000°C. Já para o sistema com Ítrio, há resquícios da granada mesmo em processamentos a 2,5GPa/1000°C, o que indica que este composto tem uma faixa de estabilidade de fase mais ampla sob alta pressão, quando comparado com granadas de Gadolínio e Európio.

O comportamento descrito pelos parâmetros de rede dos três sistemas químicos diferentes, levando em conta os valores relativamente grandes dos desvios padrões observados nessas estimativas em função das condições de amostragem desfavoráveis, resultando em difratogramas de baixas contagens, percebe-se que os valores destes parâmetros, apresentados pelas amostras processada em alta pressão, são sistemáticos e flutuam em torno dos valores obtidos para as amostras de partida respectiva de cada composto, e estes, por sua vez, não se diferem significativamente, segundo as precisões aceitas, dos valores previsto na literatura.

#### **4.1.3 Análise do Alargamento dos Picos de DRX**

Devido à observação de alargamentos sistemáticos dos picos dos padrões de difração, uma análise mais criteriosa, descrita na seção 3.2.1.1, foi feita a fim de se descobrir a origem dos alargamentos e se isto estaria associado à desestabilização das fases granadas sob alta pressão. Os valores obtidos para o alargamento de linha pura dos picos, correspondentes à fase granada dos 3 sistemas estudados são apresentados na figura 4.12. A figura 4.12(a) corresponde às variações de largura de linha pura, em função do vetor espalhamento, apresentadas pelas amostras de partida (após moagem de alta energia e tratamento térmico das misturas precursoras), a figura 4.12(b) corresponde às variações de largura de linha pura apresentadas pelas amostras processadas a 7,7 GPa e em temperatura ambiente e, por fim, a figura 4.12(c)

corresponde às variações de largura de linha pura apresentadas amostras processadas a 7,7 GPa com aplicação simultânea de 500°C de temperatura por 10min.



**Figura 4.12** – Curvas comparativas da dependência dos alargamentos dos picos dos padrões de difração. (a) Amostras de partida (após tratamento térmico), (b) Amostras processadas a 7,7GPa/Amb e (c) Amostras processadas a 7,7GPa/500°C.

Como discutido no método de tratamento de dados adotado, quando o alargamento dos picos é unicamente devido ao tamanho reduzido dos cristalitos, espera-se uma curva constante no diagrama  $\Delta s$  por  $s$  (o tamanho do cristalito está associado ao inverso do valor nominal de  $\Delta s$  para  $s=0$ , Equação (6)). Quando o alargamento dos picos tem alguma contribuição de deformação da rede, a curva  $\Delta s$  por  $s$  apresenta uma dependência linear e positiva em  $s$  (Equação (7)). Sendo assim, na figura 4.12(a), nota-se que as amostras de partida eram bem cristalinas, pois as curvas são praticamente horizontais e interceptam o eixo  $\Delta s$  muito próximo a origem, em valores que corresponderiam a tamanhos de cristalitos bem maiores que  $10^3 \text{ \AA}$ , valor limite para ser observado alargamento de pico significativo devido a cristalitos pequenos. Esta mesma avaliação feita para as amostras processadas a 7,7 GPa/Tamb, figura 4.12(b), revela que há um aumento significativo da deformação induzida na rede e uma contribuição desprezível devida ao alargamento por tamanho de cristalito pequeno.

Quando aplicados 500°C de temperatura simultaneamente aos 7,7 GPa de pressão, foi observado para todas as amostras um aumento no alargamento dos picos, não indicando melhoras de cristalinidade com efeito da temperatura, ao contrário do que se esperaria após um tratamento térmico, se a fase granada fosse a fase de estabilidade. Portanto, as linhas de equilíbrio de fase a 7,7 GPa estão abaixo de 500°C para os 3 sistemas.

Especificamente, as amostras com Gadolínio ou Európio não apresentam variações significativas quanto à deformação de rede e, sim, uma diminuição dos tamanhos médios de cristalitos, percebida pela projeção em mais alto valor de  $\Delta s$  na origem (a curva é transladada verticalmente, a inclinação é praticamente mantida, se comparada com a amostragem sem temperatura). Porém, diferentemente das granadas de Terras Raras, na granada de Ítrio processadas nessas condições, não ocorre a diminuição do tamanho de cristalito, mas um aumento significativo da deformação de sua rede.

Aparentemente, para os sistemas contendo Gadolínio ou Európio, a ação mecânica, devido unicamente a aplicação de pressão de 7,7 GPa, produz defeitos que, com o efeito da temperatura, são levadas a formação de novos contornos de cristalitos. Por outro lado, para o sistema com Ítrio, isso não parece acontecer. O efeito da temperatura para este sistema é de simplesmente acelerar o processo de desestabilização da fase granada.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

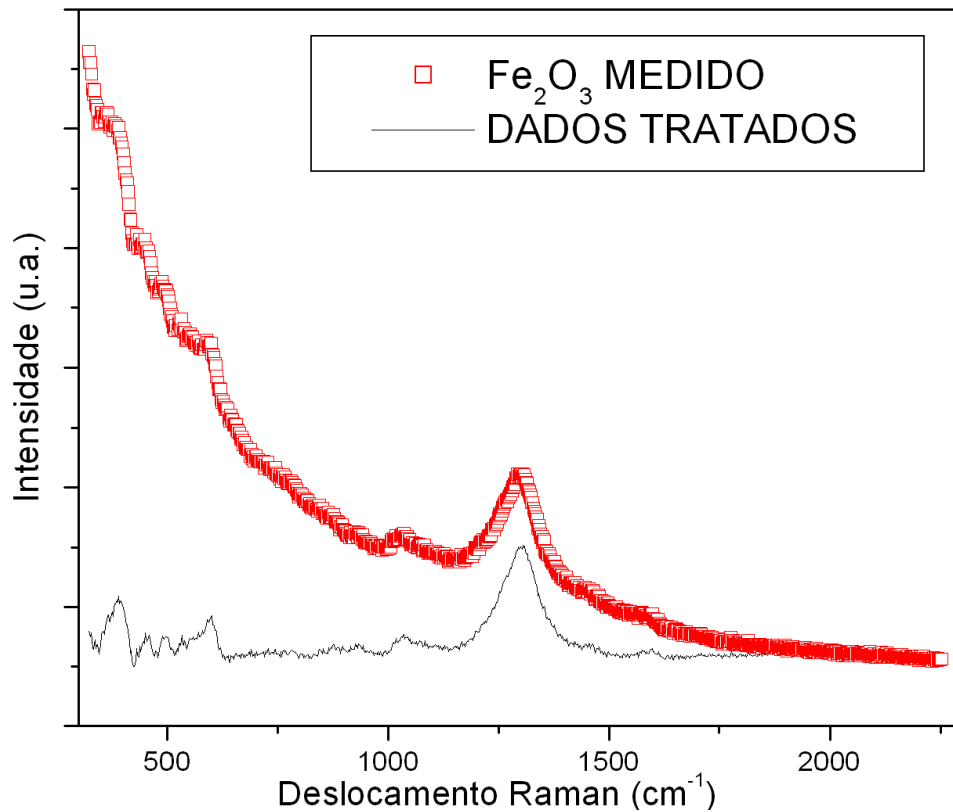
Foram feitas medidas de espectroscopia Raman nas amostras pulverizadas, as mesmas que foram usadas para medidas de DRX, e também nas amostras embutidas, as mesma que foram polidas e preparadas para medidas de dureza e MEV. Nenhum artefato introduzido pela pulverização ou pelo embutimento e polimento das amostras foi notado, pois os espectros eram basicamente os mesmos em ambos os casos.

Para uma mais adequada apresentação dos dados de espectroscopia Raman, uma subtração gráfica simples do *background* na curva dos dados como-medidos foi feita, bem como uma suavização contando a interação de 3 pontos próximos. Um exemplo típico desses tratamentos é apresentado na figura 4.13, para o espectro obtido para a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como recebia.

- Hematita:

A caracterização da  $\alpha$ -hematita, usada como precursor neste trabalho, figura 4.13, é particularmente importante para a investigação com a espectroscopia Raman. Além de a hematita

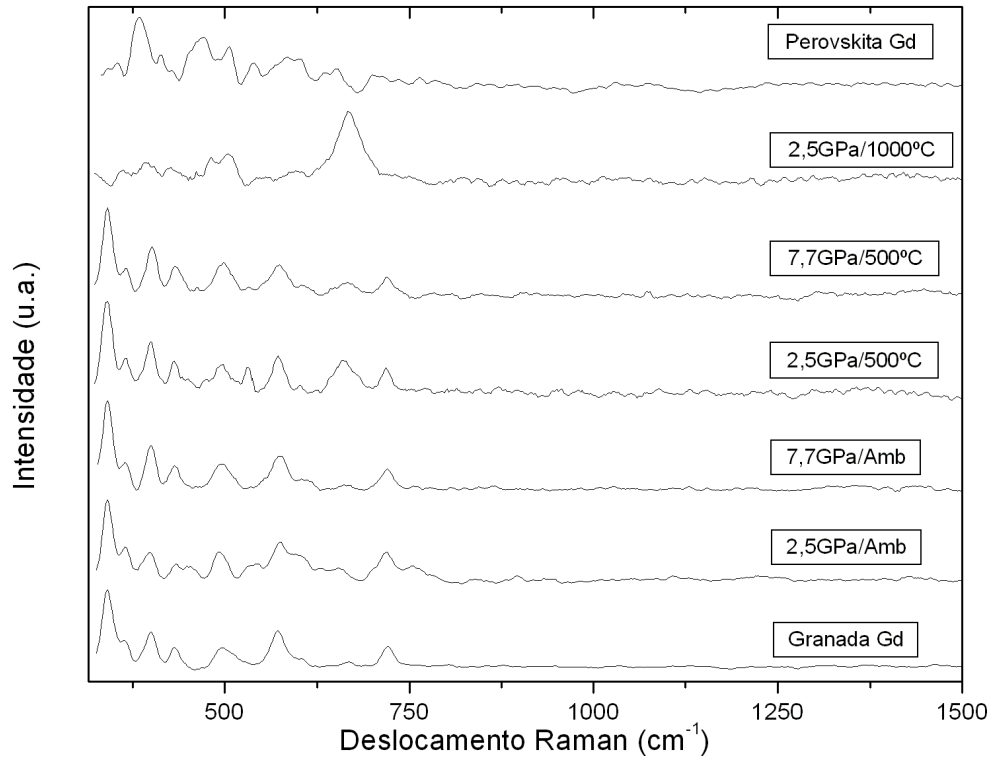
ser uma fase comum para a qual todos os sistemas em estudo nesse trabalho se degradam, possui ainda uma banda Raman bem característica e distinta das demais fases.



**Figura 4.13** – Espectro Raman da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como recebido. Os pontos experimentais na forma como são medidos estão representados por quadrados e a curva resultante da subtração do “background” pela linha contínua.

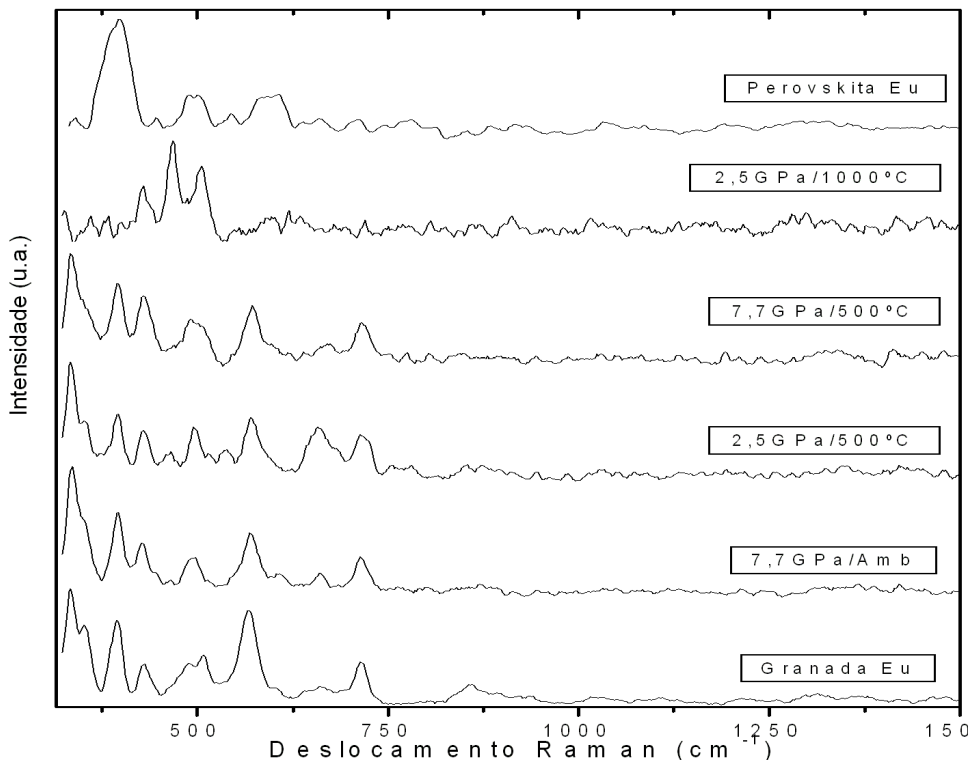
Para cada sistema estudado, foram agrupados, nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16, os espectros Raman resultantes das diferentes condições de processamento.

- Sistema com Gd:



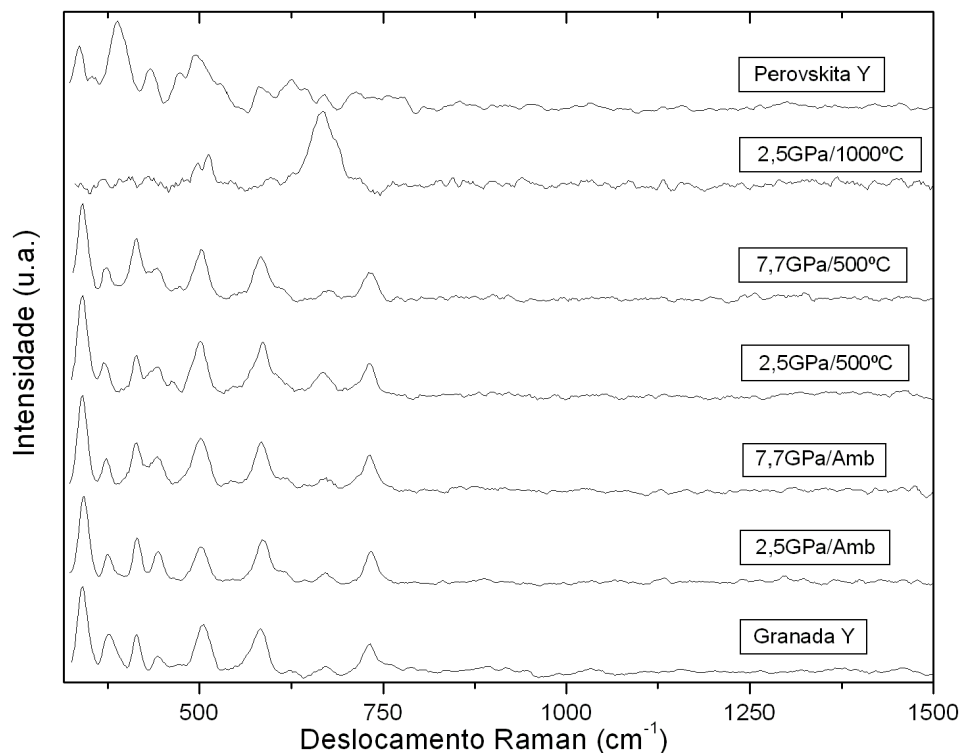
**Figura 4.14** – Espectro Raman das amostras com Gadolínio resultante das diferentes condições de processamento. Para comparação, são incluídos os espectros de amostras monofásicas da forma granada ( $Gd_3Fe_2(FeO_4)_3$ ) e perovskita ( $GdFeO_3$ ) do sistema Gd-Fe-O.

- Sistema com Eu:



**Figura 4.15** – Espectro Raman das amostras com Európio resultante das diferentes condições de processamento. Para comparação, são incluídos os espectros de amostras monofásicas da forma granada ( $Eu_3Fe_2(FeO_4)_3$ ) e perovskita ( $EuFeO_3$ ) do sistema Eu-Fe-O.

- Sistema com Y:



**Figura 4.16** – Espectro Raman das amostras com Ítrio resultante das diferentes condições de processamento. Para comparação, são incluídos os espectros de amostras monofásicas da forma granada ( $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ ) e perovskita ( $YFeO_3$ ) do sistema Y-Fe-O.

Em analogia ao comportamento das amostras segundo observado por padrões de DRX, os espectros Raman resultantes dos diferentes processamentos, figuras 4.14, 4.15 e 4.16, são tipicamente os espectros das granadas de partida até condições de processamento de 7,7GPa/500°C. É notável que os sistemas de diferentes composições químicas apresentam um comportamento padrão entre si. Inclusive quanto ao espectro da amostra de granada degradada (amostras processadas em 2,5GPa/1000°C), por não poderem ser explicados nem pelo espectro da granada, nem pelo da soma dos espectros de perovskita e hematita. Apesar do espectro da fase hematita ser bem distinto dos espectros das demais fases, figura 4.13, em nenhuma das amostras processados foi identificada a presença da fase hematita.

Apesar dos resultados de DRX indicarem que, para as amostras processadas a 2,5GPa/1000°C, a fase perovskita seria a fase largamente majoritária, os espectros Raman obtidos sugerem que esta fase, formada pela decomposição da granada em alta pressão e alta temperatura, não é idêntica à fase obtida por tratamento térmico à pressão ambiente. A diferença entre os resultados das duas análises é, provavelmente, em decorrência das diferentes escalas que são amostradas em cada caso. Enquanto a DRX mostra resultados de ordenamento de longo alcance, a espectroscopia Raman também é influenciada por ordenamentos de curto alcance, que podem gerar bandas Raman bem definidas.

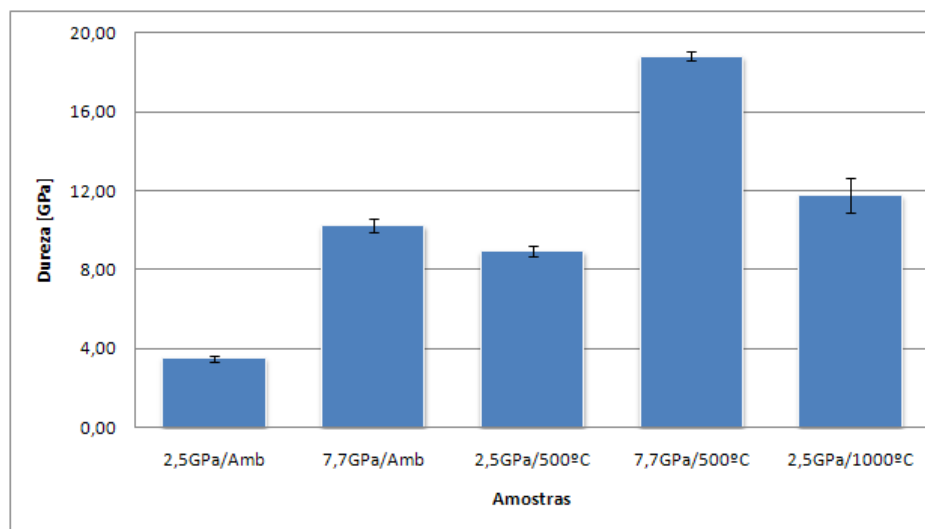
### 4.3 MICRODUREZA VICKERS

As medidas de microdureza Vickers foram feitas não apenas para medir essa propriedade, mas como um modo indireto e qualitativo de revelar as condições de densificação e sinterização do material processado nas diferentes condições de P e T. Segundo os procedimentos descritos na seção 3.2.3, foram realizadas 10 medidas ao longo da diagonal de cada amostra.

A dispersão nos resultados de dureza obtidos é consequência da incerteza na medida das diagonais a partir das imagens de cada impressão e da não homogeneidade da amostra. A incerteza associada às medidas das diagonais foi avaliada pela ambiguidade na determinação dos valores das diagonais de uma medida individual. Isso foi estimado ter um valor máximo da ordem de  $\pm 0,05$  GPa para a qualidade de impressões obtida (exemplos de indentações típicas são apresentados nas imagens das figuras 4.20, 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24). Para estimativa da incerteza associada à não homogeneidade das amostras, usou-se o desvio padrão dos valores encontrados para as 10 impressões medidas, sendo esta a incerteza largamente dominante.

Os resultados de dureza obtidos para os diferentes sistemas são apresentados abaixo, na forma gráfica de barras, figuras 4.17, 4.18 e 4.19, e nas tabelas, 4.04, 4.05 e 4.06, seus valores nominais.

- Sistema com Gd:

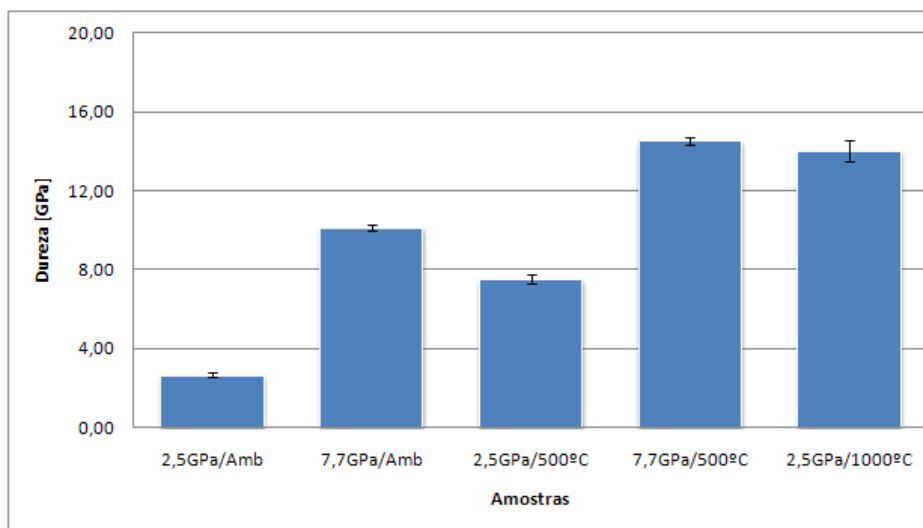


**Figura 4.17** – Valores de dureza Vickers dos corpos resultantes das diferentes condições de processamento para o sistema com Gadolínio. As barras de erro indicam o desvio padrão associado a uma série de medidas.

**Tabela 4.04** – Valores nominais das durezas Vickers, em GPa, das amostras com Gadolínio resultante das diferentes condições de processamento sob alta pressão.

<b>Amostra</b>	<b>Processo</b>	<b>Dureza (GPa)</b>	<b>Desvio Padrão (GPa)</b>
<b>Gd25Amb</b>	2,5GPa/Amb.	3,50	0,15
<b>Gd77Amb</b>	7,7GPa/Amb.	10,24	0,35
<b>Gd25500</b>	2,5GPa/500°C	8,92	0,28
<b>Gd77500</b>	7,7GPa/500°C	18,83	0,24
<b>Gd251000</b>	2,5GPa/1000°C	11,77	0,91

- Sistema com Eu:



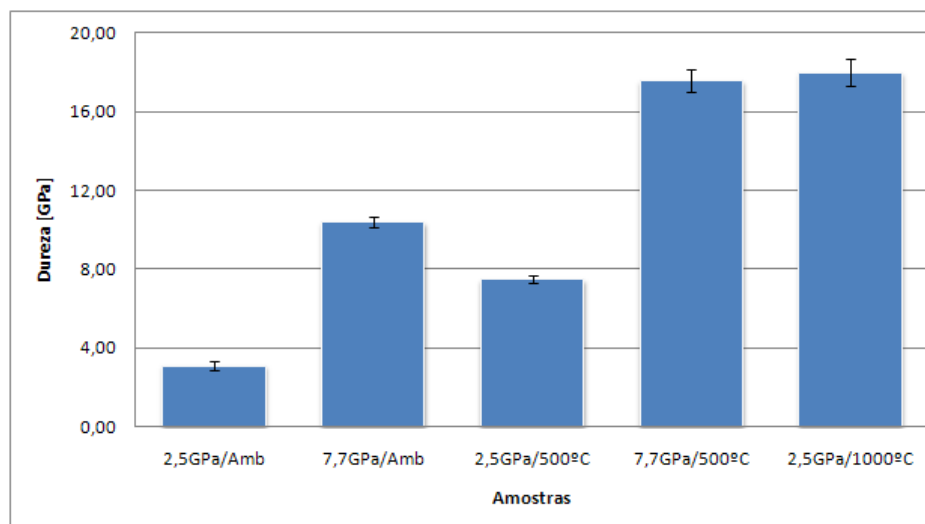
**Figura 4.18** – Valores de dureza Vickers dos corpos resultantes das diferentes condições de processamento para o sistema com Európio. As barras de erro indicam o desvio padrão associado a uma série de medidas.

**Tabela 4.05** – Valores nominais das durezas Vickers, em GPa, das amostras com Európio resultante das diferentes condições de processamento sob alta pressão.

<b>Amostra</b>	<b>Processo</b>	<b>Dureza (GPa)</b>	<b>Desvio Padrão (GPa)</b>
<b>Eu25Amb</b>	2,5GPa/Amb.	2,64	0,12
<b>EU77Amb</b>	7,7GPa/Amb.	10,14	0,15
<b>Eu25500</b>	2,5GPa/500°C	7,50	0,22
<b>Eu77500</b>	7,7GPa/500°C	14,55	0,19
<b>EU251000</b>	2,5GPa/1000°C	14,01	0,54



- Sistema com Y:



**Figura 4.19** – Valores de dureza Vickers dos corpos resultantes das diferentes condições de processamento para o sistema com Ítrio. As barras de erro indicam o desvio padrão associado a uma série de medidas.

**Tabela 4.06** – Valores nominais das durezas Vickers, em GPa, das amostras com Ítrio resultante das diferentes condições de processamento sob alta pressão.

Amostra	Processo	Dureza (GPa)	Desvio Padrão (GPa)
<b>Y25Amb</b>	2,5GPa/Amb.	3,09	0,24
<b>Y77Amb</b>	7,7GPa/Amb.	10,38	0,28
<b>Y25500</b>	2,5GPa/500°C	7,47	0,20
<b>Y77500</b>	7,7GPa/500°C	17,58	0,60
<b>Y251000</b>	2,5GPa/1000°C	17,99	0,72

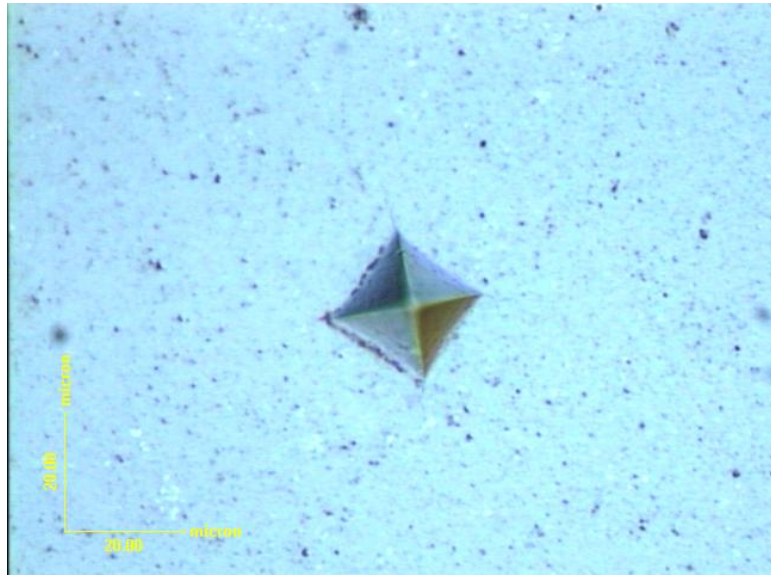
Observa-se, mais uma vez, que os efeitos das diferentes condições de processamento são sistemáticos para os sistemas das três diferentes composições. De forma geral, apenas a aplicação de 2,5 GPa de pressão sem aquecimento simultâneo não é suficiente para se obter um corpo altamente densificado ou bem sinterizado. Mesmo para o patamar de 7,7 GPa isso ainda é observado. No entanto, com aplicação simultânea de temperaturas moderadas, se obtém corpos de alta dureza e com aspectos de boa sinterização, revelado nas imagens de microscopia óptica e pelo comportamento das fraturas causadas pelas indentações. Para o caso particular da granada de Ítrio-Ferro, a dureza obtida para uma amostra monocristalina, reportado por **D. B. SIRDESHMUKH *et al*** [65], é da ordem de 12,00 GPa, ou seja, aproximadamente 2/3 do valor de dureza obtido para amostras de granada policristalinas processadas em 7,7GPa/500°C.

É válido lembrar que os valores de durezas apresentados pelas amostras cujas condições de processamento foram de 2,5GPa/1000°C não podem ser comparados diretamente com os demais, pois, como revelado pelas medidas de difração de raios X e de espectroscopia Raman, não são os mesmos materiais. Apesar disso, as amostras processadas a 2,5GPa/1000°C apresentam evidências de boa sinterização, pelos valores de dureza obtidos, embora as longas fraturas observadas indiquem baixa tenacidade.

As figuras seguintes (4.20 a 4.24) são representativas das indentações deixadas pelos ensaios de microdureza Vickers. As amostras usadas aqui como exemplo são todas do sistema com Ítrio; figuras das demais amostras estão incluídas no Apêndice C. Apesar da observação, em alguns casos, de trincas relativamente longas, o que indica que a tenacidade não é tão elevada, a obtenção de impressões bem definidas e valores altos de dureza mostram que as amostras estavam bem sinterizadas.



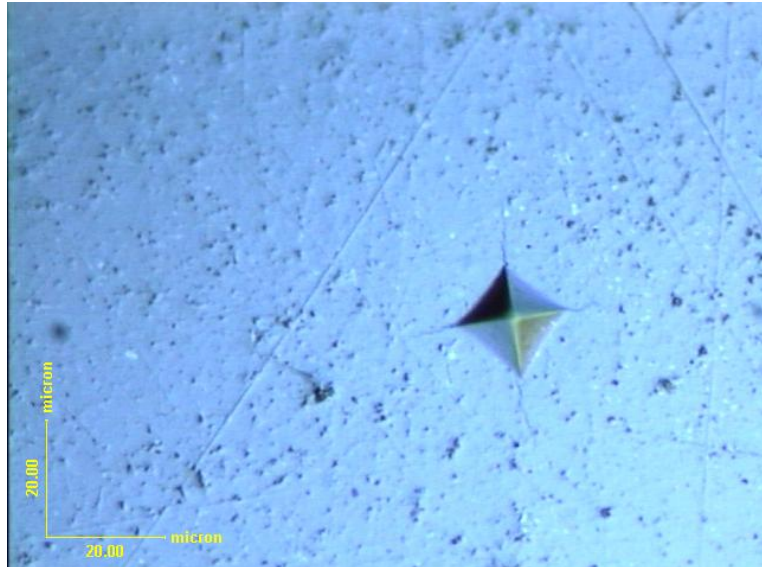
**Figura 4.20** – Imagem típica de uma indentação de microdureza Vickers em amostras resultantes de processamentos a 2,5GPa/Amb/10min para o sistema com Ítrio.



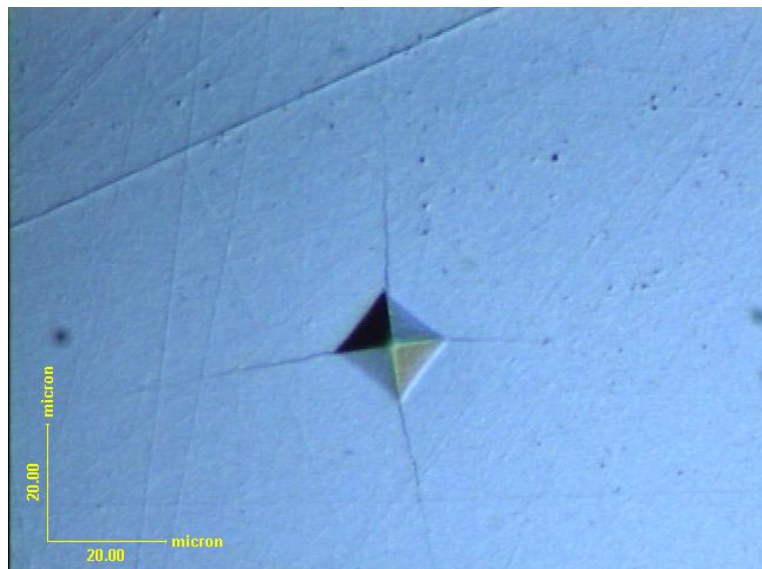
**Figura 4.21** – Imagem típica de uma indentação de microdureza Vickers em amostras resultantes de processamentos a 7,7GPa/Amb/10min para amostra com Ítrio.



**Figura 4.22** – Imagem típica de uma indentação de microdureza Vickers em amostras resultantes de processamentos a 2,5GPa/500°C/10min para amostra com Ítrio.



**Figura 4.23** – Imagem típica de uma indentação de microdureza Vickers em amostras resultantes de processamentos a 7,7GPa/500<sup>o</sup>C/10min para amostra com Ítrio.



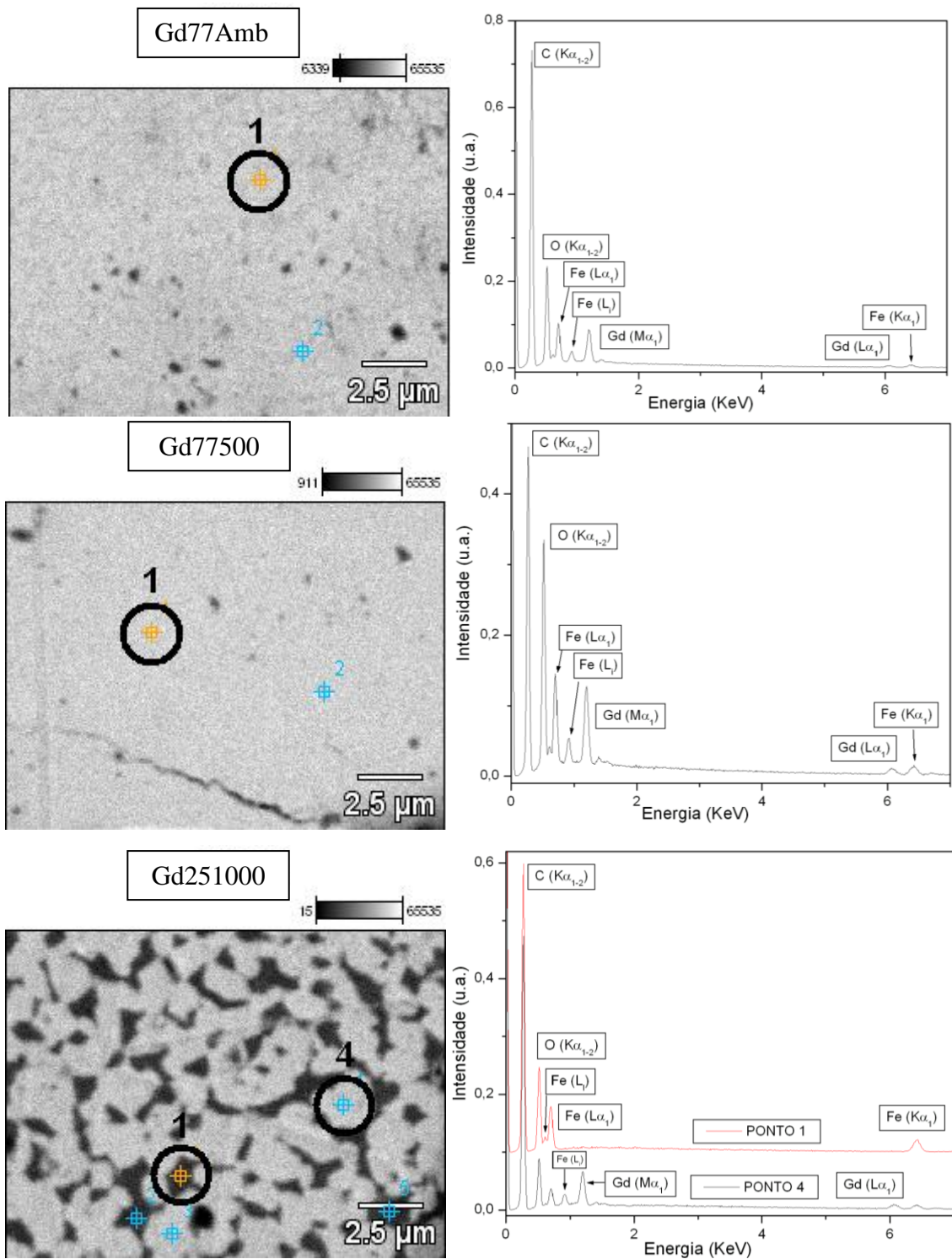
**Figura 4.24** – Imagem típica de uma indentação de microdureza Vickers em amostras resultantes de processamentos a 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C/10min para amostra com Ítrio.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As mesmas amostras produzidas por processamentos a 7,7GPa/Amb-500<sup>o</sup>C e de 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C, e que foram caracterizadas por espectroscopia Raman e medidas de microdureza, também foram analisadas por MEV. Para tanto, foram fixadas diretamente nos “stubs” do microscópio com fita adesiva condutora, e então metalizadas de Carbono.

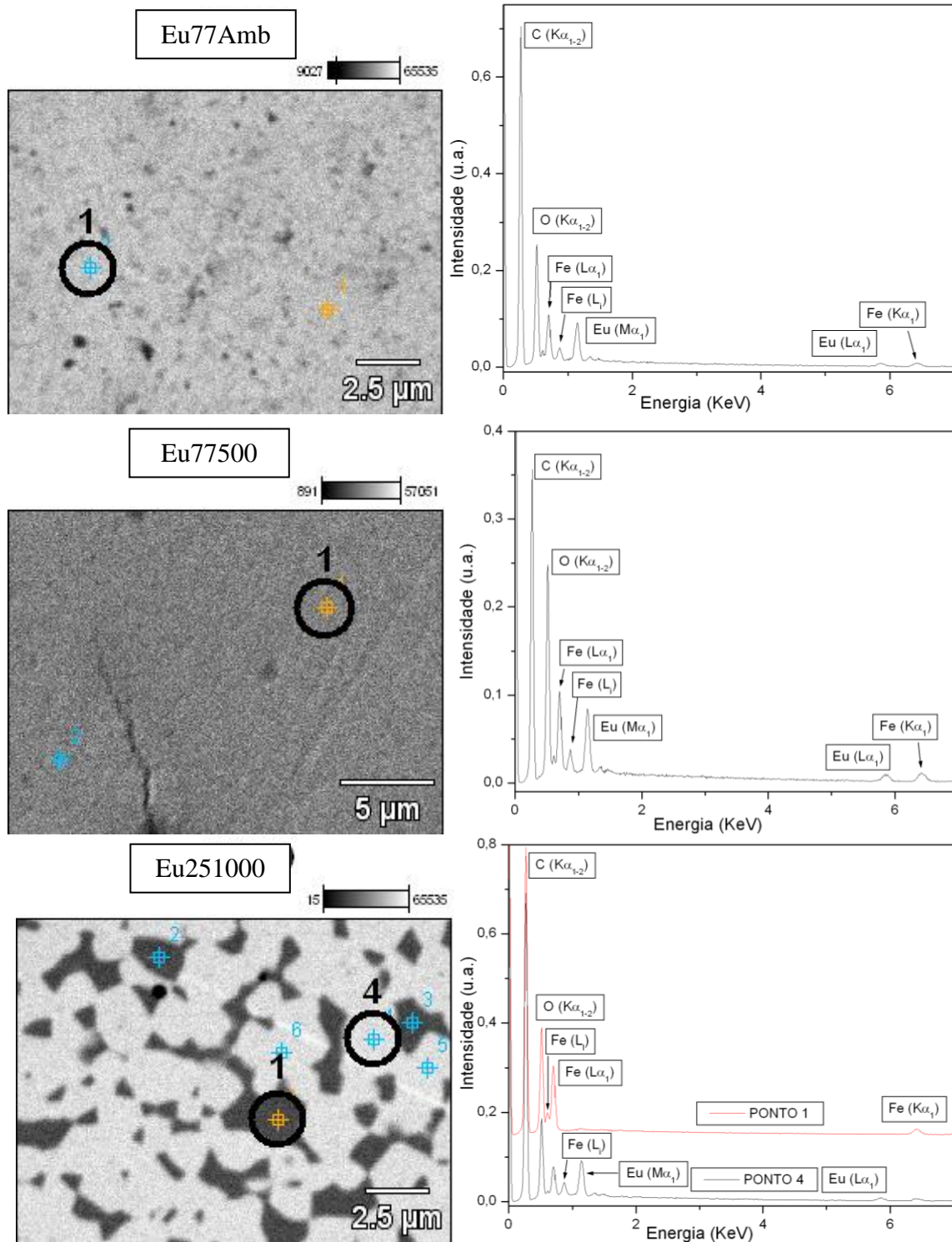
Imagens foram adquiridas, tanto no modo de elétrons secundários, como no modo de elétrons retroespalhados. Foram feitas também, medidas por EDS com o feixe fixo. Os espectros representativos de cada fase são apresentados a lado de sua imagem.

- Sistema com Gd:



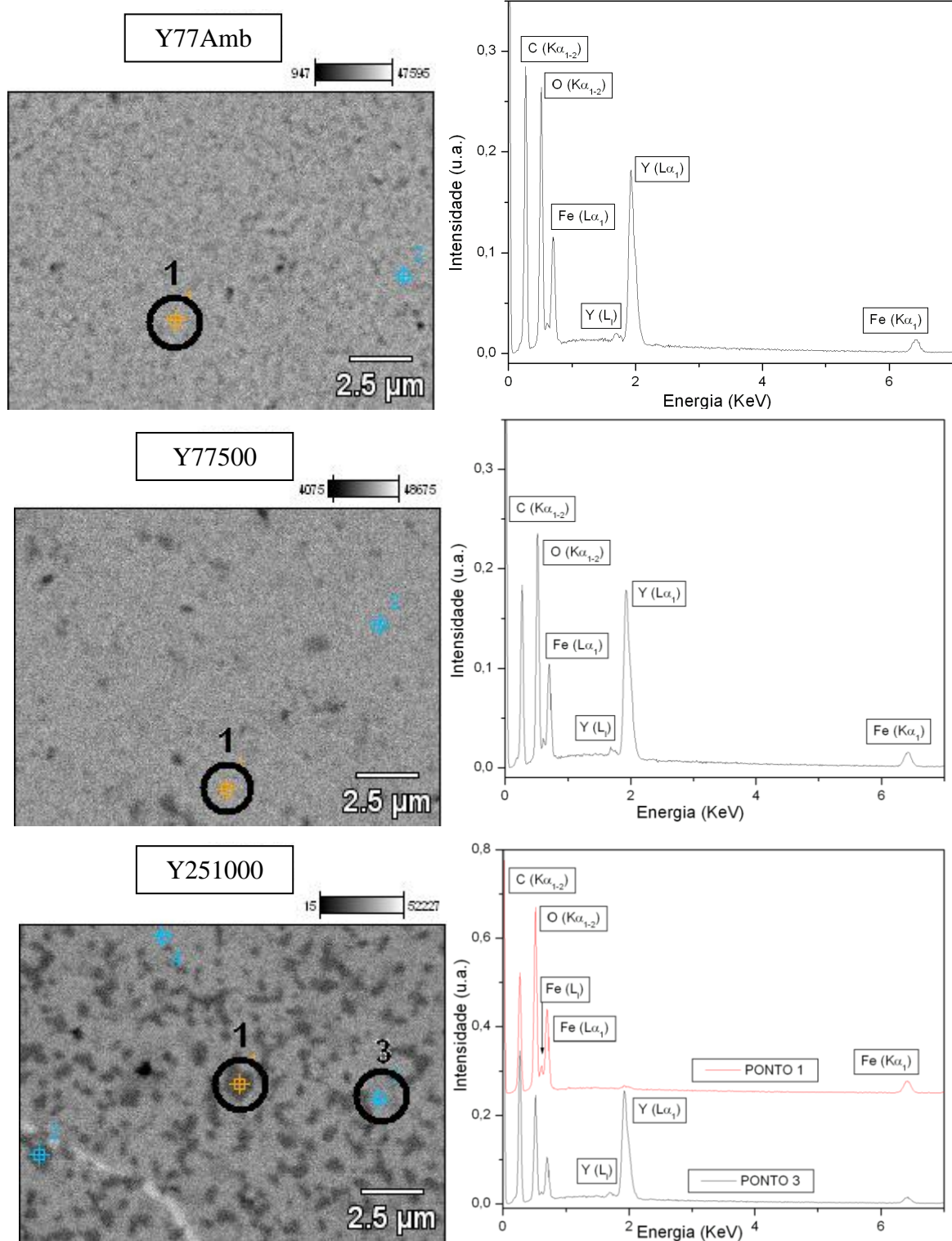
**Figura 4.25** – Micrografias e espectros de raios X característicos das amostras com Gadolínio. Os espectros foram obtidos nas regiões indicadas na respectiva micrografia.

- Sistema com Eu:



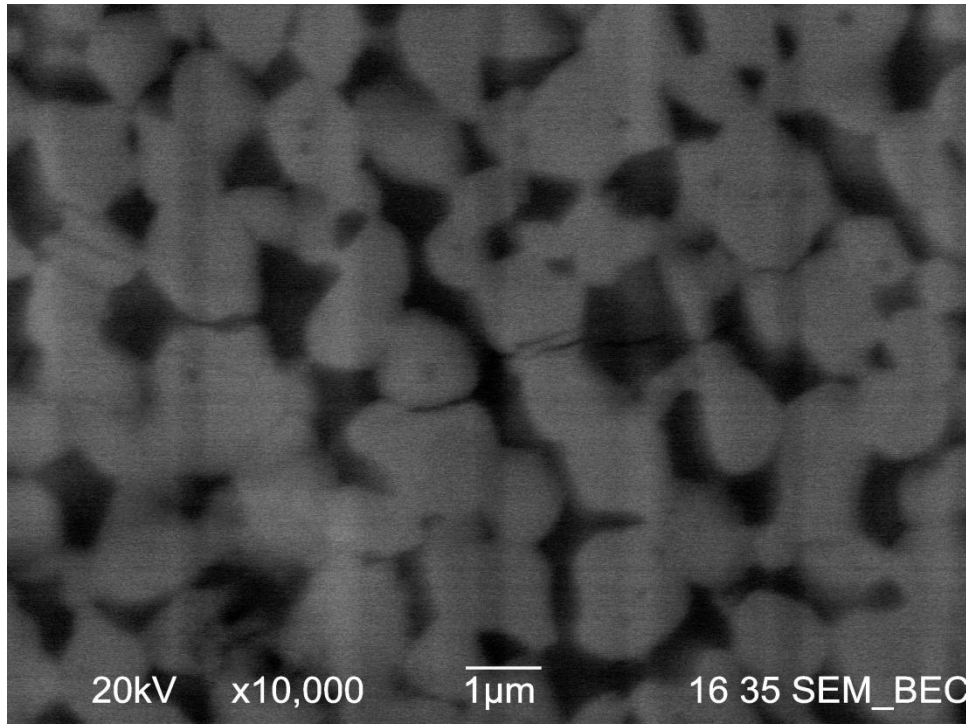
**Figura 4.26** – Micrografias e espectros de raios X característicos das amostras com Európio. Os espectros foram obtidos nas regiões indicadas na respectiva micrografia.

- Sistema com Y:



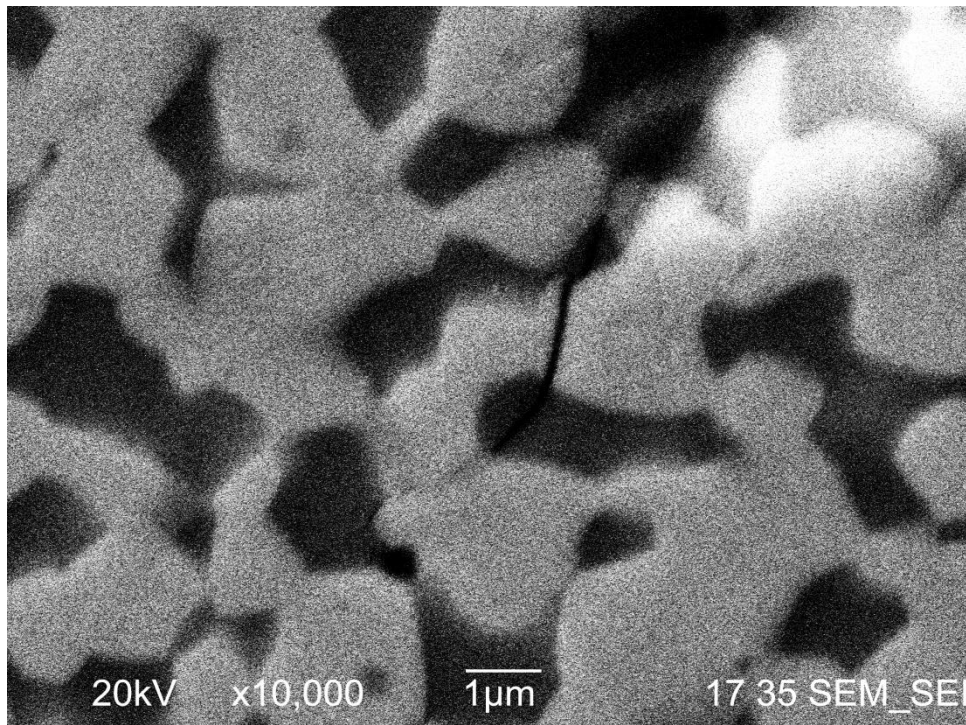
**Figura 4.27** – Micrografias e espectros de raios X característicos das amostras com Ítrio. Os espectros expostos foram obtidos nas regiões indicadas na respectiva micrografia e citada no gráfico sua distinção no caso da amostra com mais de uma fase.

- Sistema com Gd:



**Figura 4.28** – Micrografia por elétrons retroespalhados da amostra com Gadolínio processada a 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C. Os contrastes dessa imagem devem ser entendidos como diferenças de composição química.

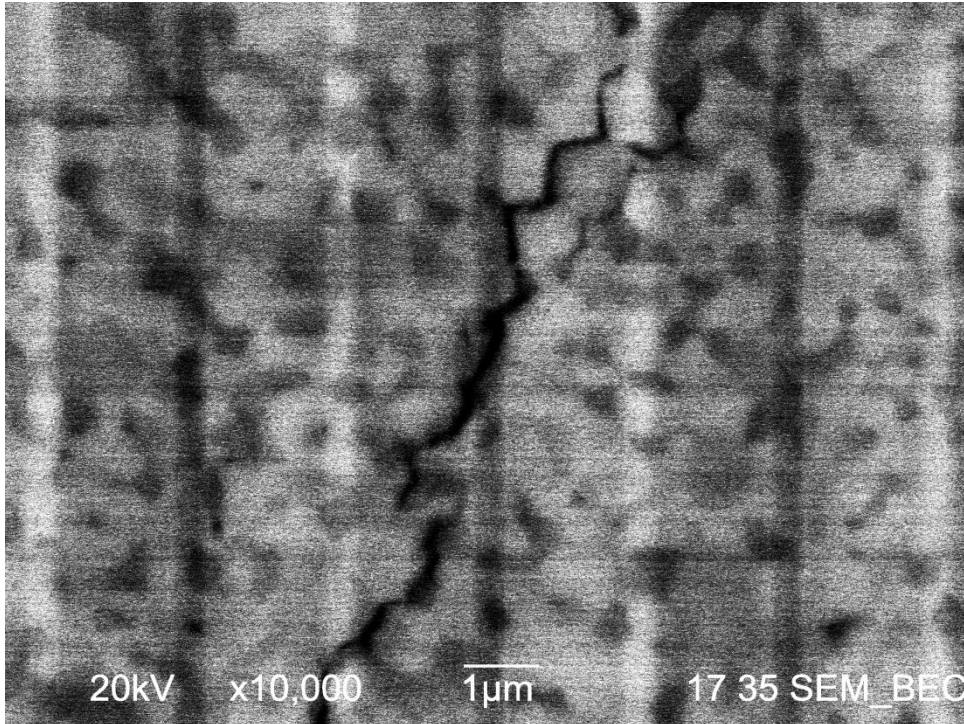
- Sistema com Eu:



**Figura 4.29** – Micrografia por elétrons retroespalhados da amostra com Európio processada a 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C. Os contrastes dessa imagem devem ser entendidos como diferenças de composição química.



- Sistema com Y:



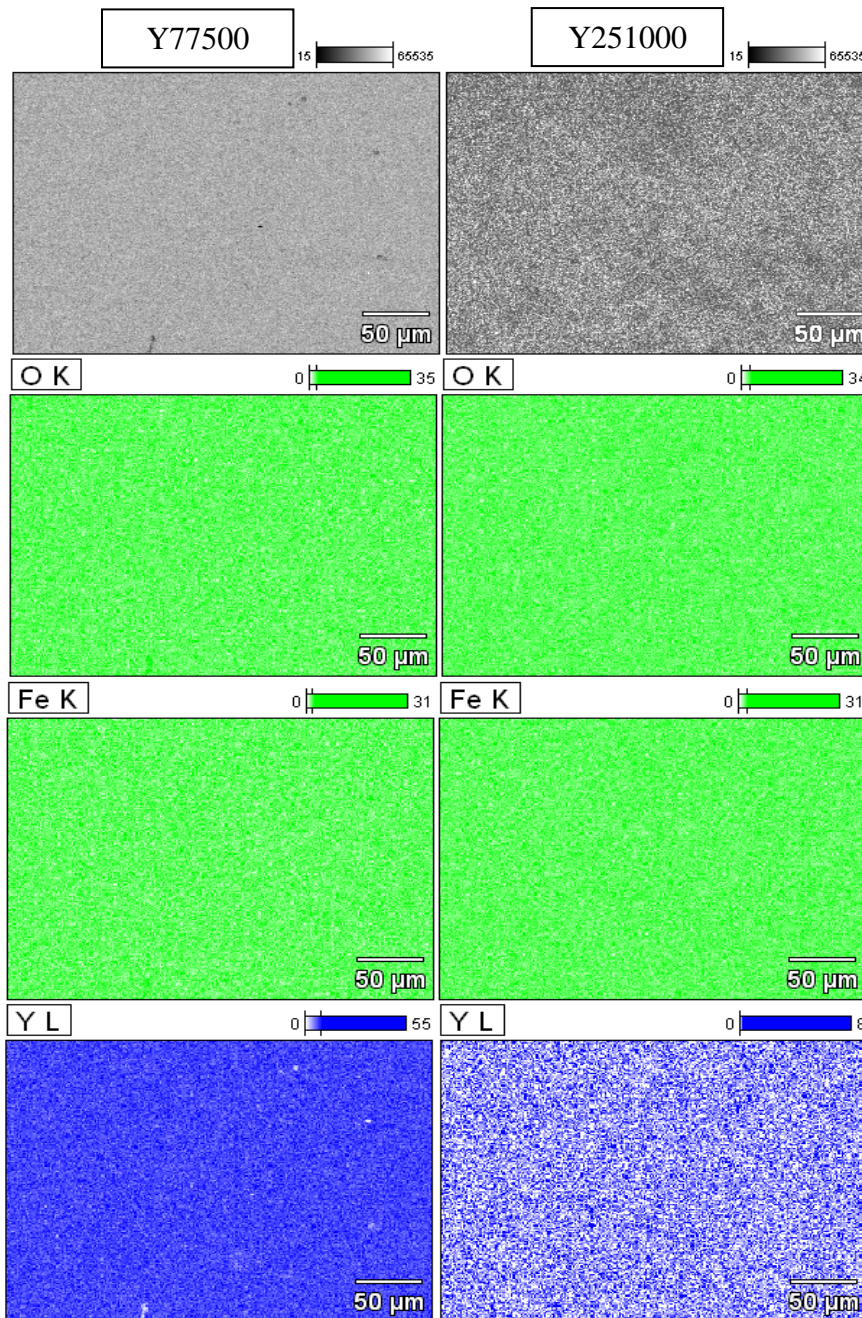
**Figura 4.30** – Micrografia por elétrons retroespalhados da amostra com Ítrio processada a 2,5GPa/1000°C. Os contrastes dessa imagem devem ser entendidos como diferenças de composição química.

Assim como observado para as demais técnicas de análise, os espectros de raios X característicos das amostras (figuras 4.25, 4.26 e 4.27) são análogos para os três sistemas. Amostras processadas em temperaturas ambiente e 500°C, apresentam grande homogeneidade em composição química. As micrografias mostram grãos relativamente finos para as fases granada, ao ponto de não se obter contraste suficiente para perceber seus contornos em medidas de maiores ampliações. Para as amostras decompostas, é notório que as micrografias indicam uma microestrutura bem mais fina para o sistema com Ítrio, quando comparado aos sistemas com Terras Raras.

Para amostras processadas a 2,5GPa/1000°C, micrografias por elétrons retroespalhados de maior ampliação são exibidas (figuras 4.28, 4.29 e 4.30), comprovando a separação de fases nessas condições, também indicando um alto grau de sinterização dessas amostras. Os espectros por EDS dessas fases podem ser identificados, basicamente, pela presença ou não de um metal que não seja o Ferro. A região com a presença desse metal corresponde à fase perovskita, para a qual também é observada uma diminuição de intensidade relativa do pico de Ferro.

Adicionalmente, na figura 4.31, são mostrados mapeamentos de raios X característico das amostras com Ítrio. Os mapeamentos à esquerda, coluna Y77500, corresponde a amostra processada a 7,7GPa/500°C, e os mapeamentos a direita, coluna Y251000, corresponde a

amostra processada a 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C. As imagens da primeira linha são micrografias por elétrons retroespalhados, as demais linhas correspondem aos mapeamentos de cada elemento em separado, indicados no lado superior esquerdo de cada mapeamento.



**Figura 4.31** – Mapeamentos de EDS das amostras de Ítório processada a 7,7GPa/500<sup>o</sup>C à esquerda e 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C à direita. Os contrastes desses mapeamentos devem ser entendidos como diferenças de composição química.

Ao se comparar os mapeamentos para o íon Terra Rara das duas amostras, Y77500 e Y251000, se observa nitidamente que há variações da distribuição desse elemento nos diferentes mapas. No mapa para o Ítório da amostra Y77500, a distribuição de tonalidades é de grande homogeneidade, representando uma dispersão relativamente uniforme do elemento na amostra. Já para a amostra Y251000, percebe-se a segregação evidente de regiões contendo ou não Ítório,

nesse caso, as regiões claras são, tipicamente, hematita, e as regiões escuras, perovskita. Observa-se ainda, para a amostra Y251000, que a degradação da fase granada é generalizada, pois se dá em toda a extensão da amostra, não apresentando regiões de aglomeração preferencial de alguma das fases constituintes.

A distribuição dos demais elementos químicos, Ferro e Oxigênio, no mapeamento de ambas as amostras é de forma homogênea, fato explicado por estes serem elementos comuns da constituição das 3 fases, da granada para a amostra Y77500, e das fases perovskita e hematita para a amostra Y251000.

No Apêndice D, mais micrografias para o sistema de Ítrio são apresentadas.

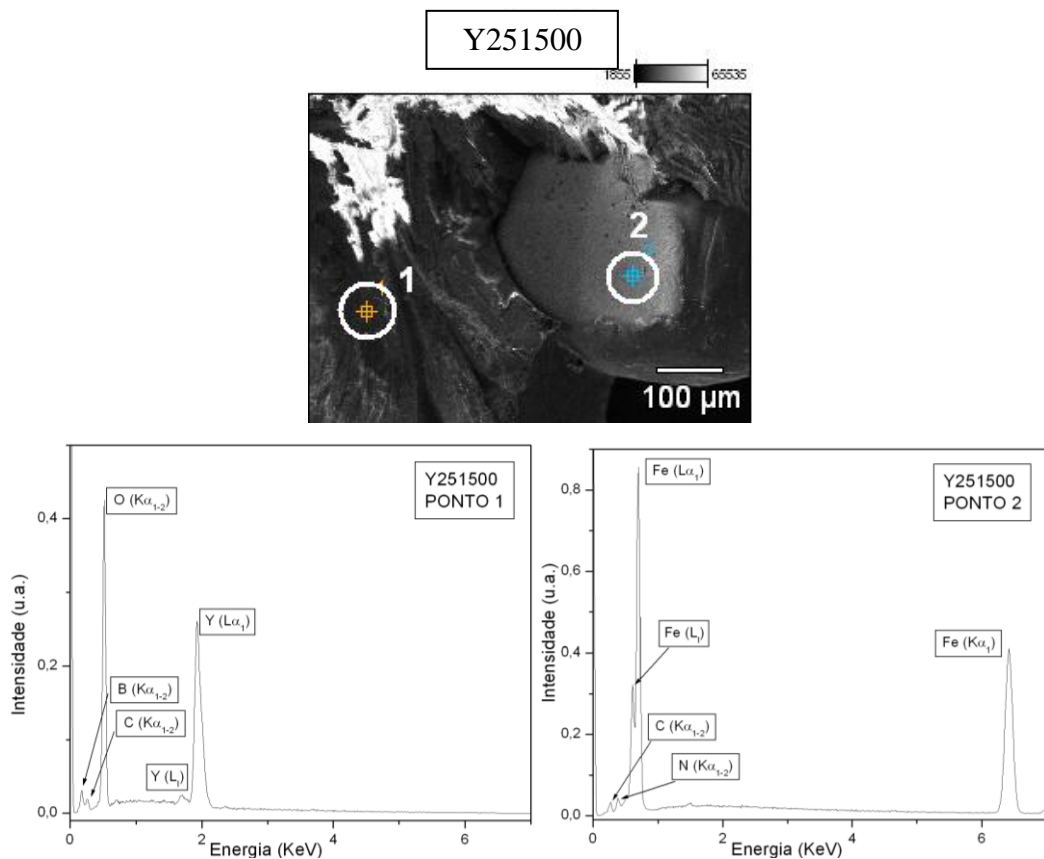
#### 4.5 PROCESSAMENTOS EXTRAORDINÁRIOS

Para confirmar que as diferenças entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles reportados por **Shimada** [45] não estão associados a limitações cinéticas, foram feitos experimentos em uma temperatura mais alta (1500°C), a 2,5 GPa, faixa de parâmetros para qual esse autor afirma que a granada é a fase estável. Para os parâmetros não descritos no referido trabalho, como o tempo de processamento, foram mantidas as condições padrões dos demais processamentos realizados neste trabalho.

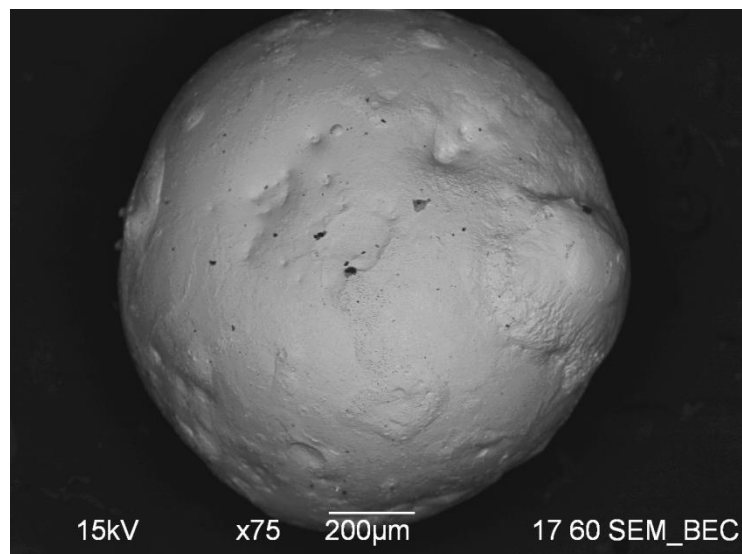
Um experimento (PH251500) partia da mistura dos sesquióxidos precursores ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); e outro (Y251500) partia da própria fase granada de Ítrio-Ferro, a mesma amostra de partida usada nos demais processamentos.

As amostras resultantes destes processamentos tinham um aspecto atípico do observado para as amostras produzidas nos demais processamentos. Nestes, as amostras aparentaram uma segregação para uma fase de caráter metálico, agrupada em pequenas esferas, e para uma fase pulverulenta de cor escura, que envolvia as esferas metálicas. A micrografia da figura 4.32 é um exemplo disso.

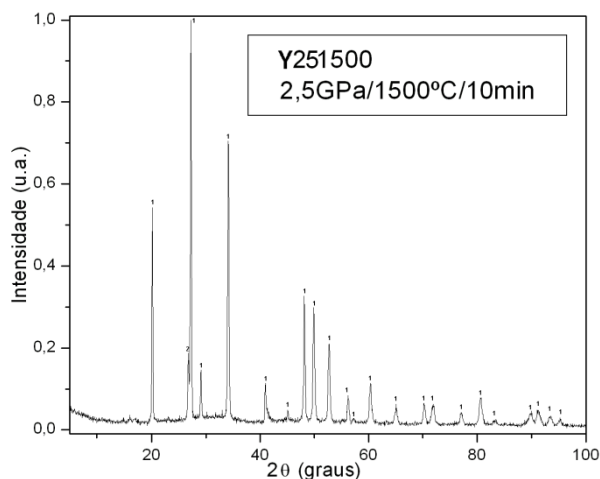
Os materiais produto destas condições de processamento foram analisados por EDS, foram feitas micrografias por elétrons retroespalhados e, também, medidas de DRX. Nestas últimas, apenas a fase pulverulenta foi analisada. As figuras 4.34 e 4.37 são os padrões de raios X obtidos para as amostras Y251500 e PH251500, respectivamente. Nesta mesma ordem, são apresentados nas figuras 4.32 e 4.35 os resultados de EDS obtidos para essas amostras.



**Figura 4.32** – Micrografia e espectros de raios X característicos da amostra de Y251500.



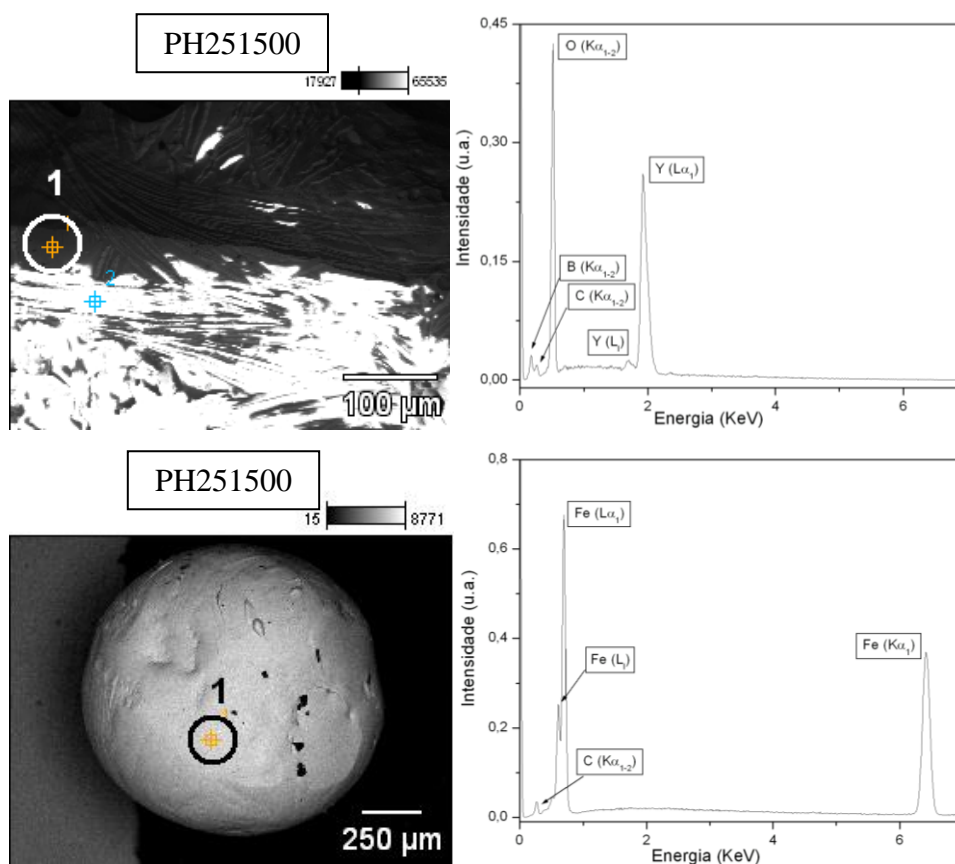
**Figura 4.33** – Micrografia do material fundido no processamento de 2,5GPa/1000°C/10min, Y251500.



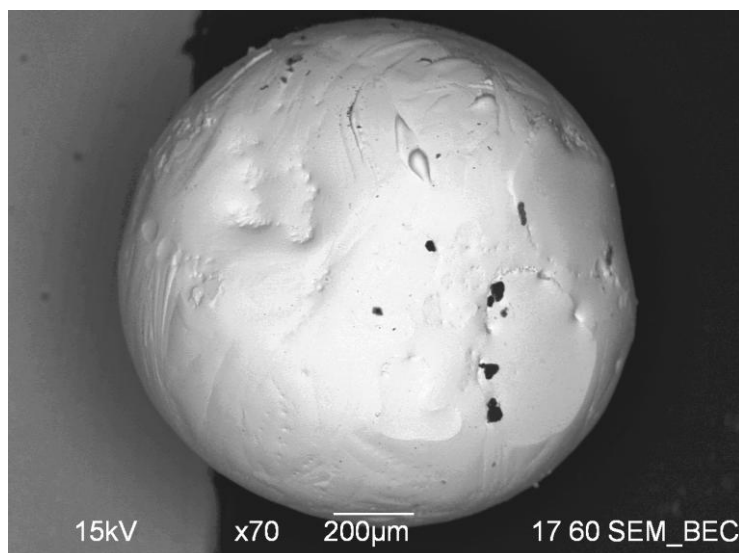
**Figura 4.34** – Padrão de raios X da amostra de granada de Ítrio processada a 2,5GPa/1500°C/10min. Os índices identificam os picos correspondentes às fases: 1- YBO<sub>3</sub> estrutura tipo granada de Ítrio-Boro e 2- h-BN.

**Tabela 4.07** – Composição da amostra de granada de Ítrio processada a 2,5GPa/1500°C/10min.

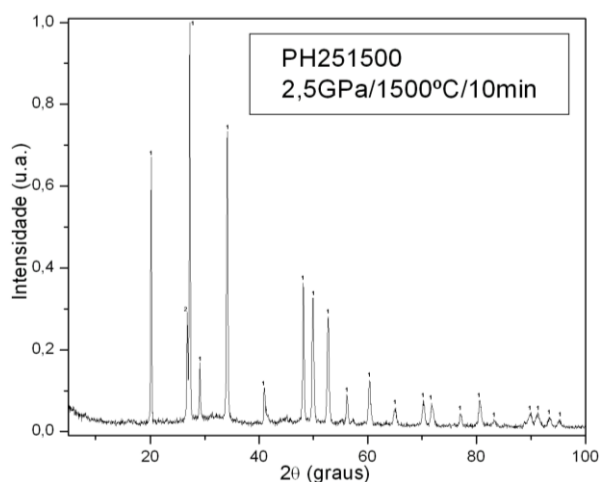
Amostra	Processo	Fases	PDF
Y251500	2,5GPa/1500°C 10min	YBO <sub>3</sub>	1 010-74-1929
		h-BN	2 010-73-2095



**Figura 4.35** – Micrografias e espectros de raios X característicos da amostra de PH251500.



**Figura 4.36** – Micrografia do material fundido no processamento de 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C/10min, PH251500.



**Figura 4.37** – Padrão de raios X da amostra de mistura com Ítrio como-moída e processada 2,5GPa/1500<sup>o</sup>C/10min. Os índices identificam os picos correspondentes às fases: 1- YBO<sub>3</sub> estrutura tipo granada de Ítrio-Boro e 2- h-BN.

**Tabela 4.08** – Composição da mistura com Ítrio como-moída e processada a 2,5GPa/1500<sup>o</sup>C/10min.

Amostra	Processo	Fases	PDF
PH251500	2,5GPa/1500 <sup>o</sup> C 10min	YBO <sub>3</sub>	1 010-74-1929
		h-BN	2 010-73-2095

Os resultados obtidos nos processamentos segundo as condições de P e T reportadas por **Shimada**, tanto para a amostra cuja fase de partida era a granada, quanto para a amostra em que se partia da mistura dos sesquióxidos, são extremamente similares. Isso se deve ao fato de que,

se ultrapassadas as condições críticas de P e T da faixa de estabilidade da granada, que, para o sistema com Ítrio na pressão de 2,5 GPa, possui valores de temperatura mais baixos que o usado nestes experimentos, o material componente já não seria a granada e, sim, uma mistura de hematita e perovskita, como vistos nos resultados dos processamentos nas condições usuais deste trabalho. Assim, a decomposição da granada em hematita e perovskita é uma etapa intermediária do processo observado para os processamentos em 2,5GPa/1500<sup>o</sup>C, de forma tal, que os produtos finais sejam invariantes frente a fase de partida.

Os padrões de DRX das amostras Y251500, figura 4.34, e PH251500, figura 4.37, são perfeitamente análogos. Em ambos os casos, a constituição de fases pode ser caracterizada como YBO<sub>3</sub> e h-BN, tabelas 4.07 e 4.08. Estes padrões de DRX mostram que, para as condições de processamento de 2,5GPa/1500<sup>o</sup>C/10min, há uma reação da amostra com os elementos constituintes da célula de alta pressão, o h-BN.

Os espectros de EDS das duas amostras, medidos nas regiões periféricas às esferas metálicas, ponto 1 indicado nas micrografias das figuras 4.32 e 4.35, corroboram com os resultados de DRX e indicam a presença de Ítrio, Boro e Oxigênio no material. Já os espectros feitos nas esferas metálicas identificam o Ferro como elemento predominante.

As micrografias de elétrons retroespalhados feitas nas esferas de Ferro metálico, figuras 4.33 e 4.36, apresentam que estas são formadas com aparente homogeneidade.

## 5 CONCLUSÕES

O primeiro sucesso deste trabalho foi a reprodução da síntese de granadas tipo  $\text{Tr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  por rotinas descritas na literatura, sua obtenção na forma monofásica e caracterização pelo método Rietveld. O estudo de granadas sintéticas de Ferro sob altas pressões como um análogo de sistemas de interesse geológico mostrou-se adequado, pois permitiu a identificação de alterações estruturais em condições de pressões e temperaturas mais moderadas que as necessárias para produzir alterações similares em granadas naturais, tornando possível o estudo em equipamentos de processamento em alta pressão de grandes volumes.

Verificou-se que as granadas de Ferro são particularmente sensíveis aos efeitos da pressão. A aplicação de pressão de 7,7 GPa induz um grau de deformação significativo na estrutura. Essa deformação não é recuperada por tratamento térmico sob alta pressão.

Como contribuição para o antigo problema sobre a estabilidade de fases granadas em alta pressão, observou-se para os 3 sistemas estudados que, acima de certos valores de pressão, existe uma instabilidade sistemática das granadas do tipo  $\text{TR}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Invariavelmente, associado a esta instabilidade de fase, estes processos levam à decomposição da granada para as fases óxidas usadas como reagentes em sua síntese: a perovskita e a hematita. As linhas de estabilidade a 7,7 GPa estão abaixo de  $500^\circ\text{C}$  para estes sistemas. Uma pequena variação nos valores de P e T necessários para a decomposição completa é observada variando-se o íon TR.

O uso de altas pressões para produção de sinterizados de granada tem uma aplicação limitada. Compactos bem densificados, com altos valores de dureza e aspectos de relativa tenacidade podem ser obtidos, porém, as condições de processamento devem ser adequadas à faixa de estabilidade do material em particular.

Processamento em altas pressões é uma rota bastante interessante para produção de compósitos de óxidos simples a partir da decomposição de óxidos complexos. Obtenção de corpos altamente densificados com microestrutura fina e homogênea.



## REFERÊNCIAS

- [01] M. PARDAVI-HORVATH, “*Microwave applications of soft ferrites*”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 215-216, p. 171-183, 2000.
- [02] A. S. HUDSON, “*Molecular engineering in the design of microwave ferrimagnetic garnets*,” J. Phys. D: Appl. Phys., v.3, p. 251-268, 1970.
- [03] D. ARCOS, R. VALENZUELA, M. VASQUEZ, M. VALLET-REGI. “*Frequency behaviour of Zn-Mn ferrites nanoparticles obtained by high-energy ball milling*”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 203, p. 319-321, 1999.
- [04] < <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> > Acessado em 2009.
- [05] < <http://sdpd.univ-lemans.fr/cod/> > Acessado em 2009.
- [06] X. Z. GUO, B. G. RAVI, P. S. DEVI, J. C. HANSON, J. MARGOLIES, R. J. GAMBINO, J. B. PARISE, S. SAMPATH. “*Synthesis of yttrium iron garnet (YIG) by citrate-nitrate gel combustion and precursor plasma spray processes*”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 295, p. 145-154, 2005.
- [07] P. BOWEN, C. CARRY. “*From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides*”. Powder Technology, v. 128, 248-255, 2002.
- [08] J. S. KUM, S. J. KIM, IN-BO SHIM, C. S. KIM, “*Magnetic Properties of Ce-Substituted Yttrium Iron Garnet Ferrite Powders Fabricated Using a Sol-Gel Method*.” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 272-276, 2004, p. 2227-2229.
- [09] D. CRUICKSHANK, “*1–2 GHz Dielectrics and Ferrites: Overview and Perspectives*”. Journal of the European Ceramic Society, 2003, v. 23, p. 2721-2726.
- [10] S. C. ZANATA, “*Síntese das granadas GdIG e YIG por moagem de alta energia*”. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, UEM. Maringá, 2006.
- [11] C. S. KIM, B. KI MIN, S. JIN KIM, S. RO YOON, Y. RANG UHM. “*Crystallographic and Magnetic Properties of  $Y_3Fe_5-xAl_xO_{12}$* ”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 254-255, p. 553-555, 2003.
- [12] S. HO LEE, K PYO CHAE, S. W. HONG E Y. BAE LEE. “*Mössbauer Study of  $Y_{3-x}Fe_{5-x}O_{12}$  and  $Y_{3-x}In_xFe_5O_{12}$  ( $x=0,0; 0,0,18; 0,33$ ) System*”. Solid State Communications, v. 83, p. 97-100, 1992.
- [13] M. S. LATAIFEH E A. D. LEHLOOH. “*Mössbauer Spectroscopy Study of Substituted Yttrium Iron Garnets*”. Solid State Communications, v. 97, p. 805-807, 1996.
- [14] M. VAIDYA, P. H. UMADIKAR, “*Magnetic and Mössbauer Studies of Sn Substituted Rare Earth Iron Garnet*”. Journal Physics Chemical Solids, v. 52, p.832-832, 1991.

- [15] S. GELLER, M. A. GELLEO. “*Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth iron garnets*”. Acta Cryst., v. 10, p. 239, 1957.
- [16] CHIEN-YI TSAY, CHU-YU LIU, KUO-SHUNG LIU, I-NAN LIN, LONG-JANG HU, TUNG-SHENG YEH. “*Low Temperature Sintering of Microwave Magnetic Garnet Materials*”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 239, p. 2490-2494, 2002.
- [17] P. VAQUEIRO, M. A. LOPEZ-QUINTELA, J. RIVAS, J. M. GRENECHE. “*Annealing Dependence of Magnetic Properties in Nanostructured Particles of Yttrium Iron Garnet Prepared by Citrate Gel Process*”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 169, p. 56-58, 1996.
- [18] Y. BAE LEE, K. PYO CHAE, S. HO LEE, “*Mössbauer study of substituted YIG, Y-Gd-Fe-In-O system*”. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 62, p. 1335-1340, 2001.
- [19] F. GRASSET, S. MORNET, J. ETOURNEAU, H. HANEDA, J.-L BOBET. “*Effects of Ball Milling on the Grain Morphology and the Magnetic Properties of Gd<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Garnet Compound*”. Journal of Alloys and Compounds, v. 359, p. 330 – 337, 2003.
- [20] R. D. PEELAMEDU, R. ROY, D. AGRAWAL. “*Anisothermal Reaction Synthesis of Garnets, Ferrites, and Spinel in Microwave Field*”. Materials Research Bulletin, v. 36, p. 2723-2739, 2001.
- [21] J. OSTORÉRO, M. GASGNIER, A. PETIT. “*Yttrium Iron Garnet and Y, Fe Binary Oxides Synthesized by Microwave Monomode Energy Transfer*”. Journal of Alloys and Compounds, v. 262-263, p. 275-280, 1997.
- [22] P. GROSSEAU, A. BACHIORRINI, B. GUILHOT. “*Preparation of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet Ceramics*”. Powder Technology, v. 93, p. 247-251, 1997.
- [23] S. MUSIC, S. POPOVIC, I. CZAKO-NAGY, F. GASHI, “*Formation of Oxide Phases in the System Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Part II*”. Journal of Materials Science Letters, v. 12, p. 869-873, 1993.
- [24] S. MUSIC, V. ILAKOVAC, M. RISTIC, S. POPOVIC. “*Formation of Oxide Phases in the System Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*”. Journal of Materials Science, v. 27, p. 1011-1015, 1992.
- [25] A. SZTANISZLAV, E. DTERIK, L. FETTER. “*Investigation of Garnet Formation by Sintering of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials”, v. 41, p.75-78, 1984.
- [26] L. B. KONG, J. MA, H. HUANG. “*Low Temperature Formation of Yttrium Aluminum Garnet from Oxides via a High-Energy ball Milling Process*”. Materials Letters, v. 56, p. 344-348, 2002.

- [27] S. N. PATANKAR, D. ZHANG, G. ADAM, F. H. (SAM) FROES. “*Processing of Yttrium-Aluminum Garnet under Non-Equilibrium Conditions*”. Journal of Alloys and Compounds, v. 353, p. 307-309, 2003.
- [28] A. F. PADILHA, F. AMBROZIO FILHO, “*Técnicas de Análise Microestrutural*”, editora Hemus, 1985.
- [29] C.C. KOCH, O.B. CAVIN, C.G. MCKAMEY, AND J.O. SCARBROUGH. Appl. Phys. Lett, v. 43, p. 1017-1019, 1983.
- [30] C.SURYANARAYANA. “*Mechanical alloying and milling*”. Pergamon-Progress in Materials Science, v. 46, p. 1-184, 2001.
- [31] C. C. KOCH, J. D. WHITTENBERGE. “*Mechanical milling/alloying of intermetallics*”. Intermetallics v. 4, p. 339-355, 2996.
- [32] M. SURYANARAYANA, C. Editor, “*Non-equilibrium processing of materials*”, Pergamon Press, Oxford, 1999.
- [33] F.H. FROES, C.SURYANARAYANA, K. RUSSELL, AND WARD-CLOSE, C.M. NOVEL. “*Techniques in synthesis and processing of advanced materials*”. J. Singh and S.M. Copley, Editors, , TMS, Warrendale, p. 1-21, 1994.
- [34] S. S. WEIDENBAUM. “*Mixing of powders*”. Handbook of Powder Science, p. 345, 1987.
- [35] ASTM COMMITTEE ON MILLING, “*Milling of brittle and ductile materials*”, Metals Handbook, v. 7, p. 56-70, 1984.
- [36] H. K. D. H. BHADESHIA. “*Mechanically alloyed metals*”. Material Science and Technology, v. 16, p. 1404-1411, 2000.
- [37] SURYANARAYANA C.. In: “*Powder metal technologies and applications*” ASM Handbook, v. 7, ASM International, Materials Park, OH, p. 80-90, 1998.
- [38] G. LECAËR, P. DELCROIX, S. BÉGIN-COLIN, T. ZILLER. “*High-Energy Ball-Milling of Alloys and Compounds. Hyperfine Interactions*”, v. 142, p. 63-72, 2002.
- [39] J.Y. HUANG, Y.K. WU, H.Q. YE. “*Microstructure Investigations of Ball Milled Materials*”. Microscopy Research and Technique, v. 40, p. 101-121, 1998.
- [40] C. SURYANARAYANA. “*Techniques Mechanical Milling in synthesis and processing of advanced materials*”. Progress in Materials Science, v. 46, p. 254-286, 2001.
- [41] <<http://www.adventixtechnologies.com/images/grinding-jar-grinding-balls-ballmill.jpg>> Acessado em 2010.
- [42] <<http://www.labsource.co.uk/shop/images/pm200.jpg>> Acessado em 2010.
- [43] <[http://wpcontent.answers.com/wikipedia/commons/c/c2/Ball\\_mill.gif](http://wpcontent.answers.com/wikipedia/commons/c/c2/Ball_mill.gif)> Acessado em 2010.

- [44] N. FUNAMORI, T. YAGI, N. MIYAJIMA, K. JUJINO. “Transformation in Garnet from Orthorhombic Perovskite to  $\text{LiNbO}_3$  Phase on Release of Pressure”. Science Magazine, v. 275, n. 5299, p. 513-515, 1997.
- [45] M. SHIMADA. “Dense Forms of Rare Earth-Iron Garnets, YIG, GDIG and TbIG”. Japanese Journal of Applied Physics, v. 11, p. 964-968, 1969.
- [46] S. GELLER, G. P. ESPINOSA, P. B. CRANDALL “High-Pressure Experiments on Yttrium Iron Garnet”. Journal of the American Ceramic Society, v. 53, n.6, p. 352-355, 1969.
- [47] Citado por Geller [45]: M. MAREZIO, J. P. REMEIKA, A. JAYARAMAN, “High Pressure Decomposition of Synthetic Garnets”. J. Chem. Phys., v.45, p. 1821-1824, 1966.
- [48] A. G. GAVRILIUK, V. V. STRUZHUKIN, I. S. LYUBUTIN, M. I. EREMENTS, I. A. TROJAN, V. V. ARTEMOV. “Equation of State and High Pressure Irreversible Amorphization in  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ”. Pis'ma v ZhETF, v. 83, p. 41-45, 2006.
- [49] B. A. GIZHEVSKI, Y. P. SUKHORUKOV, E. A. GAM'SHIMA, N. N. LOSHKAREVA, A. V. TELEGIN, N. I. LOBACHEVSKAYA, V. S. GAVIKO, V. P. PILYUGIN, “Optical and Magneto-Optical Properties of Nanostructured Yttrium Iron Garnet”, Phys. Solid State, v. 51, n. 9, p. 1836-1842, 2009.
- [50] A. S. PEREIRA, C. A. PEROTTONI, J. A. H. JORNADA. “Raman Spectroscopy As A Probe for In Situ Studies of Pressure-Induced Amorphization: Some Illustrative Examples”, Journal of Raman Spectroscopy, v. 34, p. 578-586, 2003.
- [51] A. K. ARORA. “Pressure-Induced Amorphization”, Advances in High Pressure Science and Tecnology, p. 545-565, 2001.
- [52] F. P. BUNDY. “Ultra-high pressure apparatus”. Physics Reports , Amsterdam, v. 167, n. 3, p. 133-176, Sept. 1988.
- [53] <[http://unit.aist.go.jp/ce-core/cerc/rep2002/img/bussei\\_fig1\\_2.gif](http://unit.aist.go.jp/ce-core/cerc/rep2002/img/bussei_fig1_2.gif)> Acessado em 2010.
- [54] H. T. HALL. “High pressure, high temperature, perspectives in material research. In: L. HINNEL, J. J. HARWOOD, W. J. HARRIS Jr. ”Office of Naval Research, Perspectives in materials research”, p. 730-738. 1993.
- [55] W. J. KINDLEIN JR, C.A. CASANOVA, J. A. JORNADA. “Calibração de pressão em câmaras para síntese de materiais superduros”. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 11, 1994, Águas de São Pedro. Anais . São Paulo: Pannon Gráfica, v. 2, p. 1427-1430. 1994.
- [56] A. E. L. VILLANUEVA. “Produção de Novos Materiais Carbonáceos por Altas Pressões”. 2003. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física, UFRGS. Porto Alegre, 2003.
- [57] W. D. CALLISTER. “Ciência e Engenharia dos materiais”. LTC. Brasil, p. 20-40, 2002.

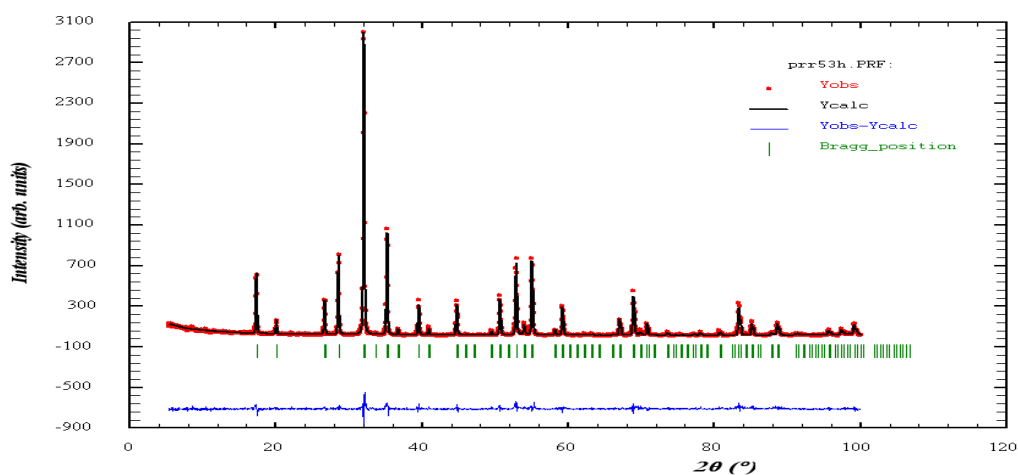
- [58] D. HALLIDAY, R. RESNICK, J. WALKER. *“Fundamentos da Física”*. 4º ed. São Paulo: LTC, v. 4, 1995.
- [59] H. P. KLUG, L. E. ALEXANDER. *“X-Ray Diffraction Procedure”*. Wiley-Interscience, p. 618-704, 1902.
- [60] R. A. YOUNG. *“The Rietveld Method”*, Oxford Science Publications, Ed. 5, 1996.
- [61] C. A. PEROTTONI, J. A. H. JORNADA. *“Física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante.”* Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 17, p. 39, 2004.
- [62] R. L. SMITH, G. E. SANDLAND. *“An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness”*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, v. 1, p. 623–641, 1922.
- [63] IMAGEJ. Wayne Rasband National Institutes of Health, USA.
- [64] P. J. GOODHEW, J. HUMPHREYS, R. BEAMLAND. *“Electron Microscopy and Analysis”*, 3º E. Taylor & Francis, 2001.
- [65] D. B. SIRDESHMUKH, L. SIRDESHMUKH, K. G. SUBHADRA, K. K. RAO, S. B. LAXMAN. *“Systematic Hardness Measurements on Some Rare Earth Garnet Crystals”*, Bulletin of Material Science, v. 24, n. 5, p. 469-473, 2001.

## APÊNDICES

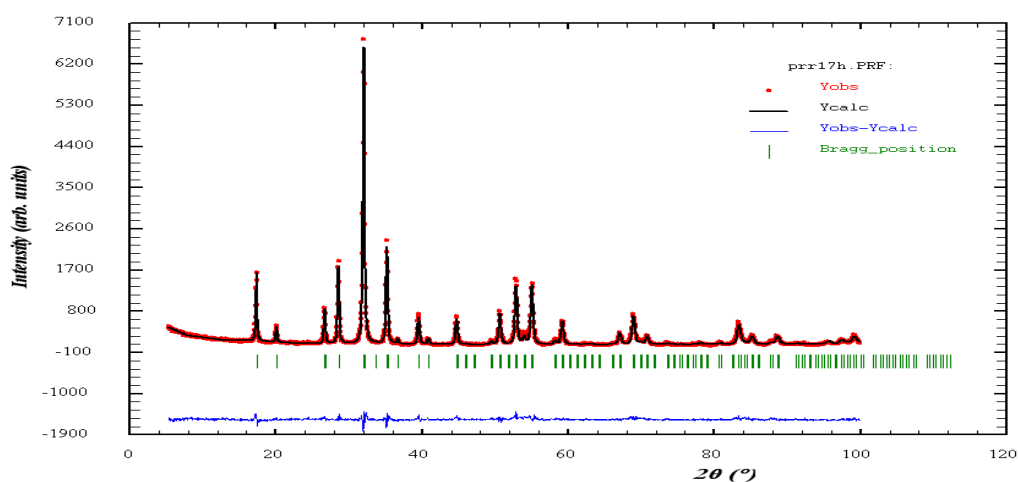
### APÊNDICE A - REFINAMENTOS RIETVELD

As figuras a seguir são resultados de refinamento Rietveld das amostras obtidas após processamentos nas condições especificadas. As barras indicam as posições dos máximos de difração para a(s) fase(s) constituinte(s) considerada(s). A curva na parte inferior corresponde à diferença entre as contagens medidas e calculadas para cada valor de  $\theta$ .

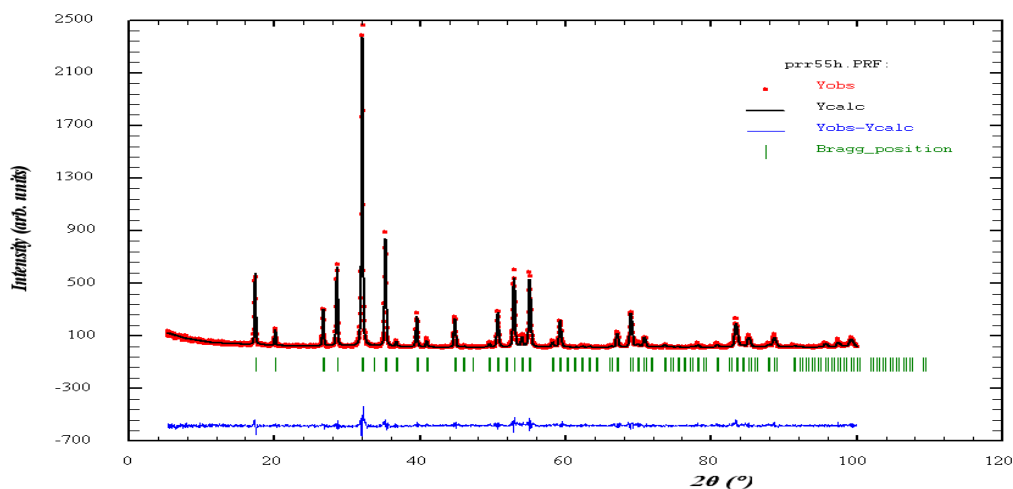
- Sistema com Gd:



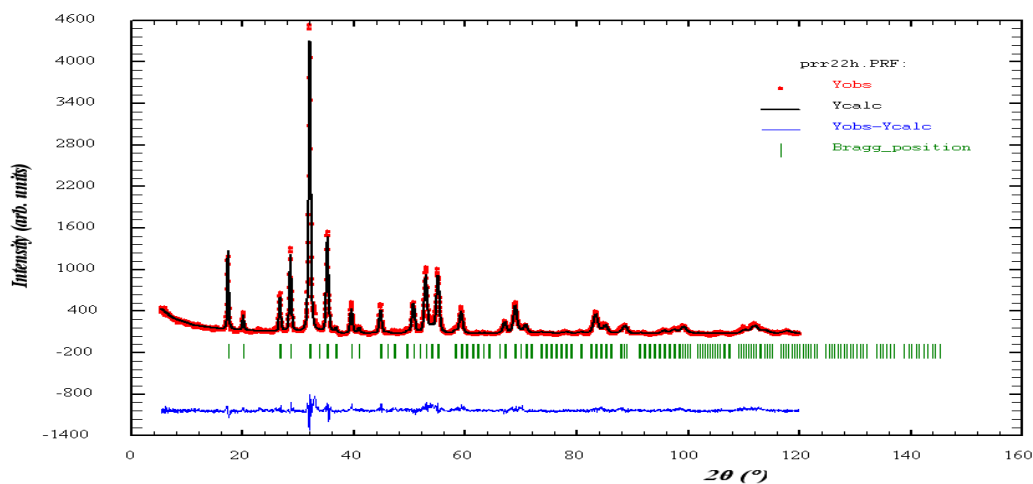
**Figura A.01** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/Amb/10min, considerando unicamente a fase  $Gd_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



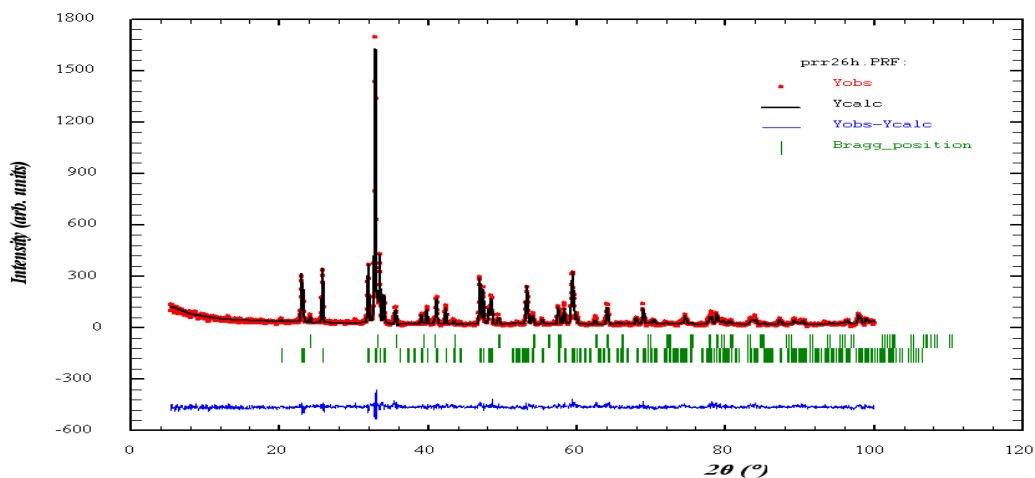
**Figura A.02** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 7,7GPa/Amb/10min, considerando unicamente a fase  $Gd_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



**Figura A.03** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/500°C/10min, considerando unicamente a fase  $Gd_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



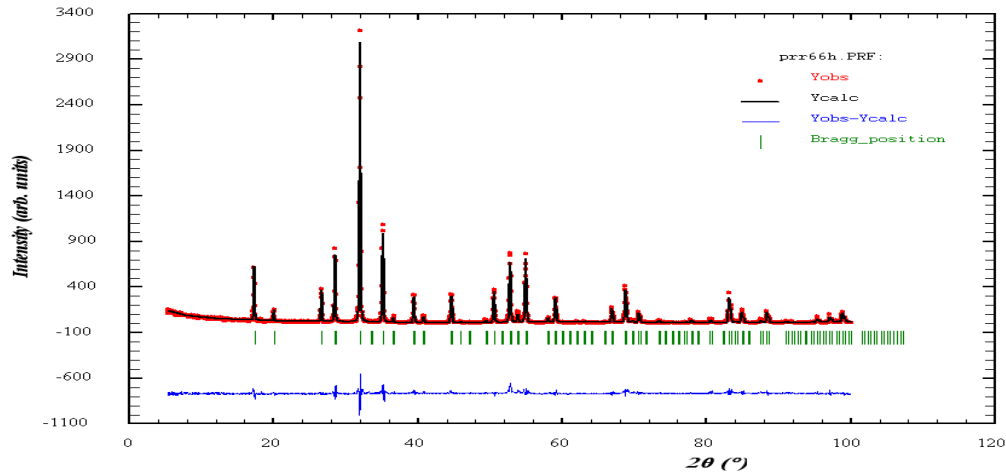
**Figura A.04** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 7,7GPa/500<sup>o</sup>C/10min, considerando unicamente a fase Gd<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(FeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



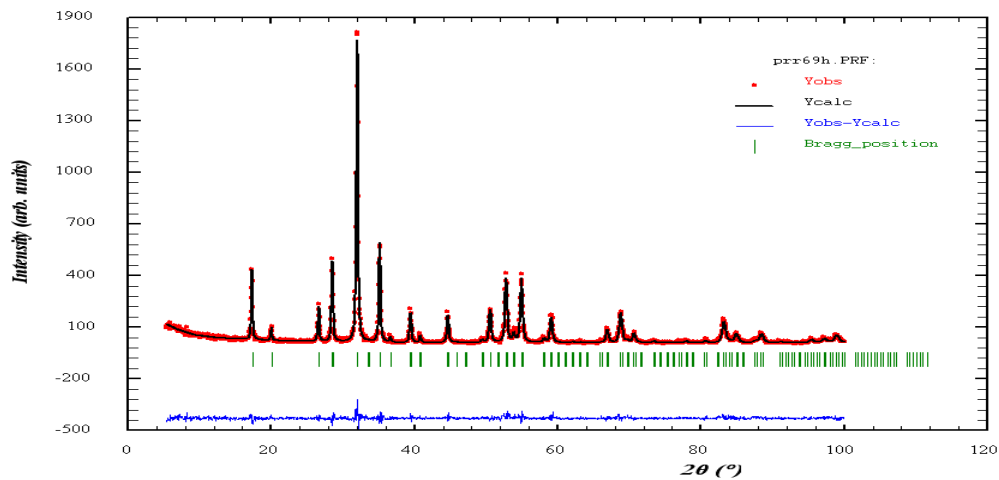
**Figura A.05** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C/10min, considerando as fases GdFeO<sub>3</sub> e α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As barras indicam as posições de máximo de difração das fases, acima da α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e abaixo da GdFeO<sub>3</sub>. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



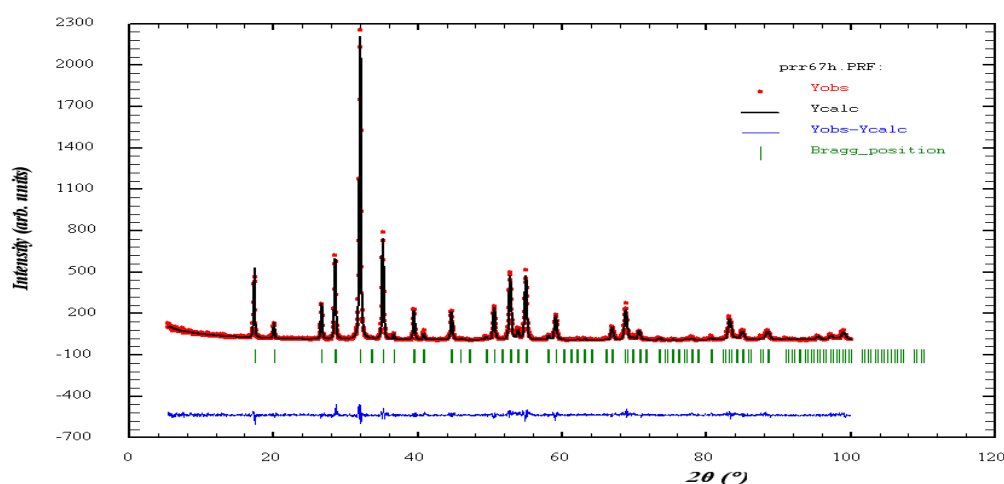
- Sistema com Eu:



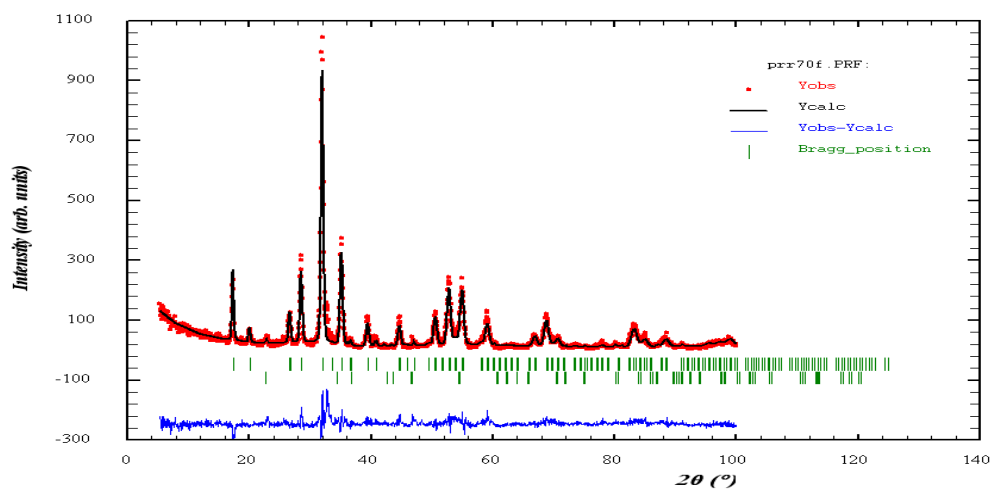
**Figura A.06** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/Amb/10min, considerando unicamente a fase  $\text{Eu}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



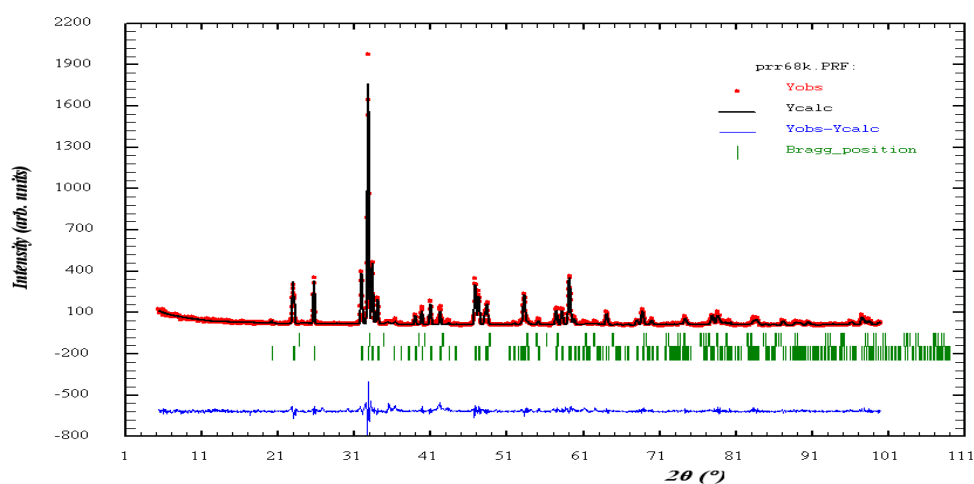
**Figura A.07** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 7,7GPa/Amb/10min, considerando unicamente a fase  $\text{Eu}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



**Figura A.08** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/500<sup>o</sup>C/10min, considerando unicamente a fase Eu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(FeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

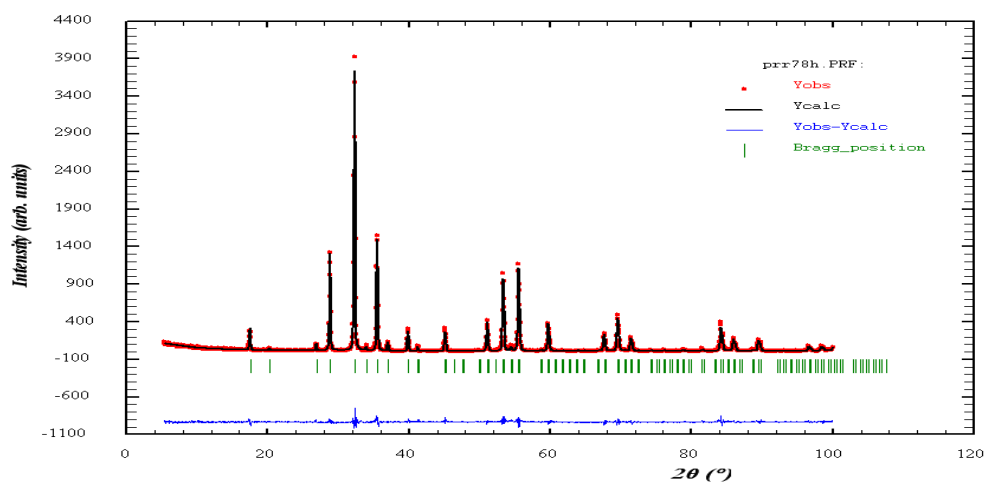


**Figura A.09** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 7,7GPa/500<sup>o</sup>C/10min, considerando as fases EuFeO<sub>3</sub> e α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As barras indicam as posições de máximo de difração das fases, acima da Eu<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(FeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e abaixo da EuFeO<sub>3</sub>. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

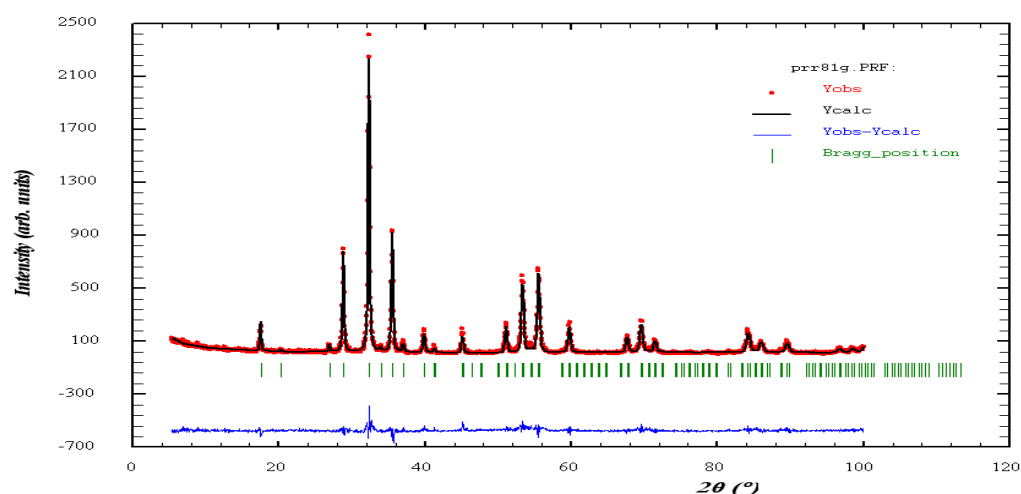


**Figura A.10** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C/10min, considerando as fases EuFeO<sub>3</sub> e α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As barras indicam as posições de máximo de difração das fases, acima da α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e abaixo da EuFeO<sub>3</sub>. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

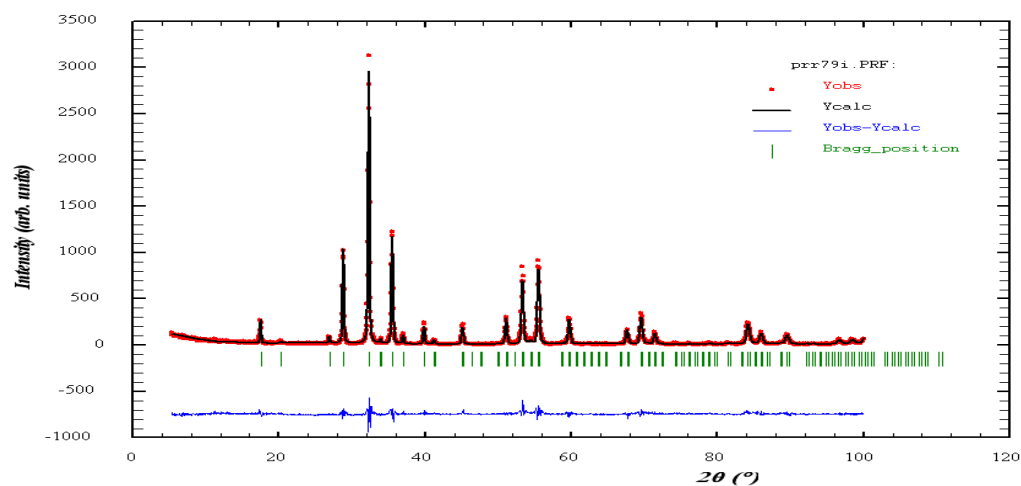
- Sistema com Y:



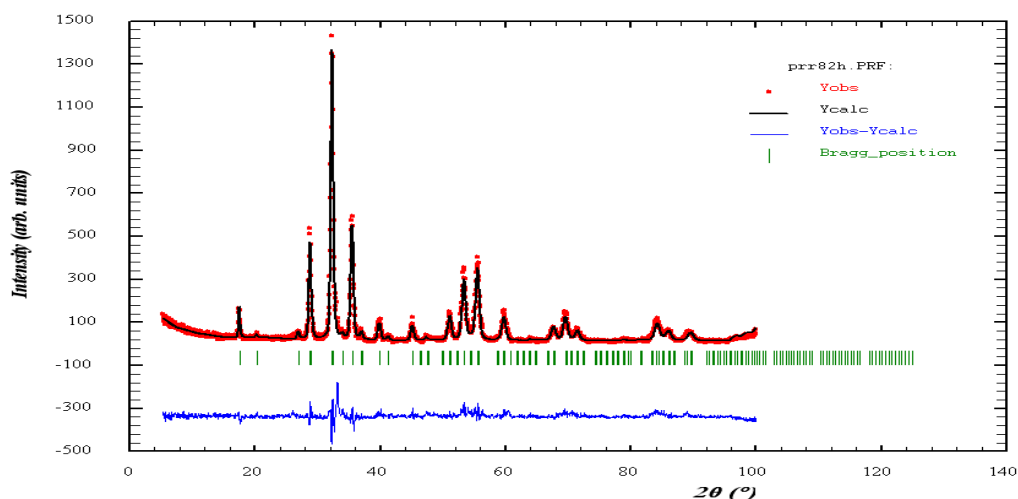
**Figura A.11** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/Amb/10min, considerando unicamente a fase Y<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(FeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



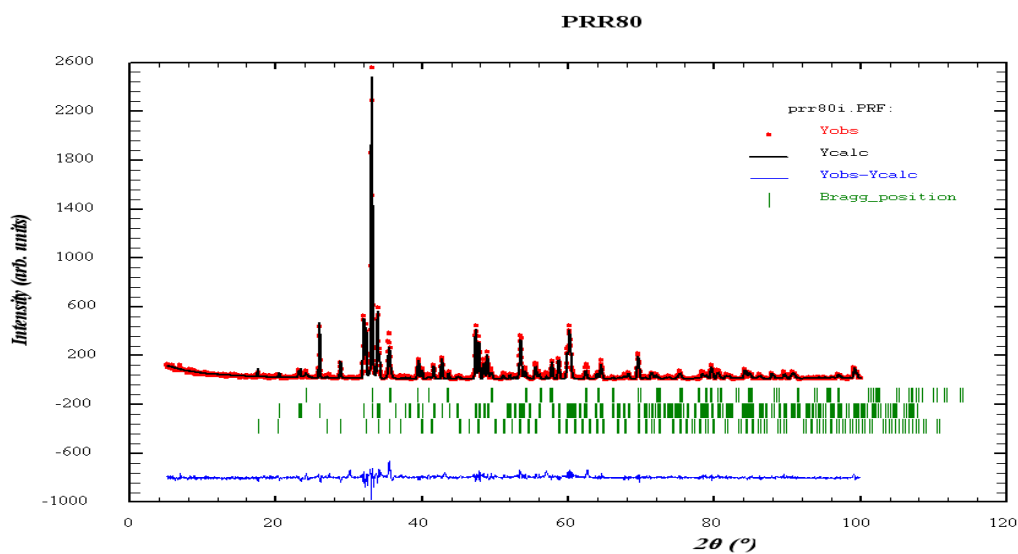
**Figura A.12** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 7,7GPa/Amb/10min, considerando unicamente a fase  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



**Figura A.13** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/500<sup>o</sup>C/10min, considerando unicamente a fase  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



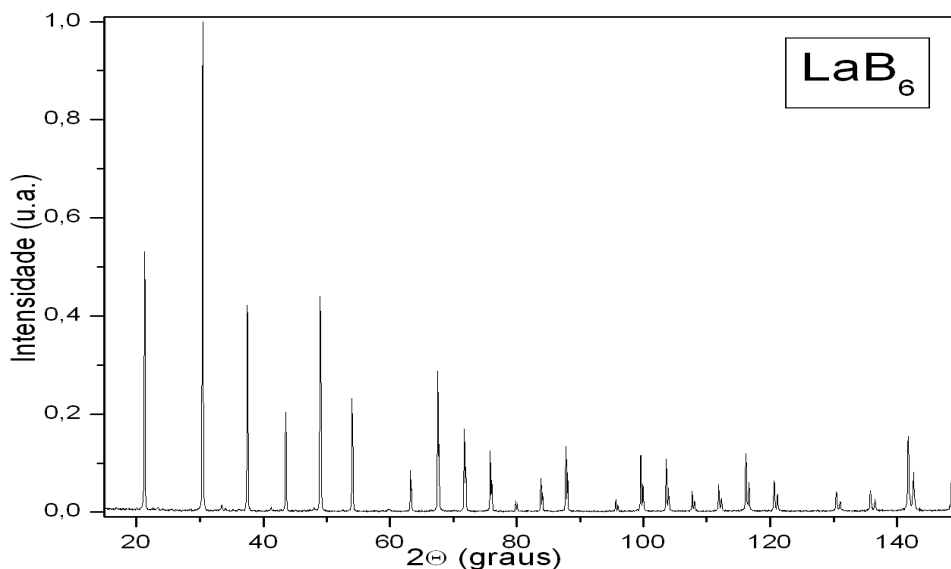
**Figura A.14** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/500<sup>0</sup>C/10min, considerando unicamente a fase  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.



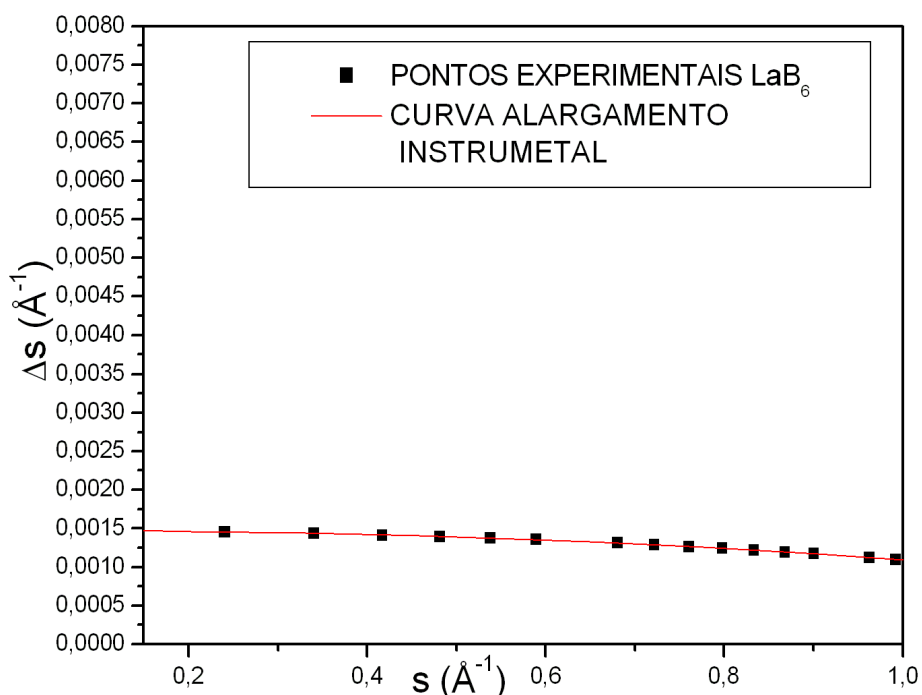
**Figura A.15** – Refinamento Rietveld da amostra do sistema com Gadolínio processada a 2,5GPa/1000<sup>0</sup>C/10min, considerando as fases  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $YFeO_3$  e  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ . As barras indicam as posições de máximo de difração das fases, acima da  $\alpha-Fe_2O_3$ , no meio da  $YFeO_3$  e abaixo da  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ . A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

## APÊNDICE B – CALIBRAÇÃO DO INSTRUMENTO PARA ANÁLISE DO ALARGAMENTO DE PICOS

Neste apêndice, são expostos o padrão de DRX obtido para o  $\text{LaB}_6$  certificado com as configurações de medida usuais as feitas para obtenção dos padrões de todas as amostras, figura B.01. Bem como a curva de aferição do alargamento instrumental, obtida a partir das mesmas manipulação de dados feitas para traçar os alargamentos de linha pura, inclusive a curva é traçada respeitando as mesmas escalas, figura B.02.



**Figura B.01** – Padrão de raios X de calibração da alargamento instrumental.

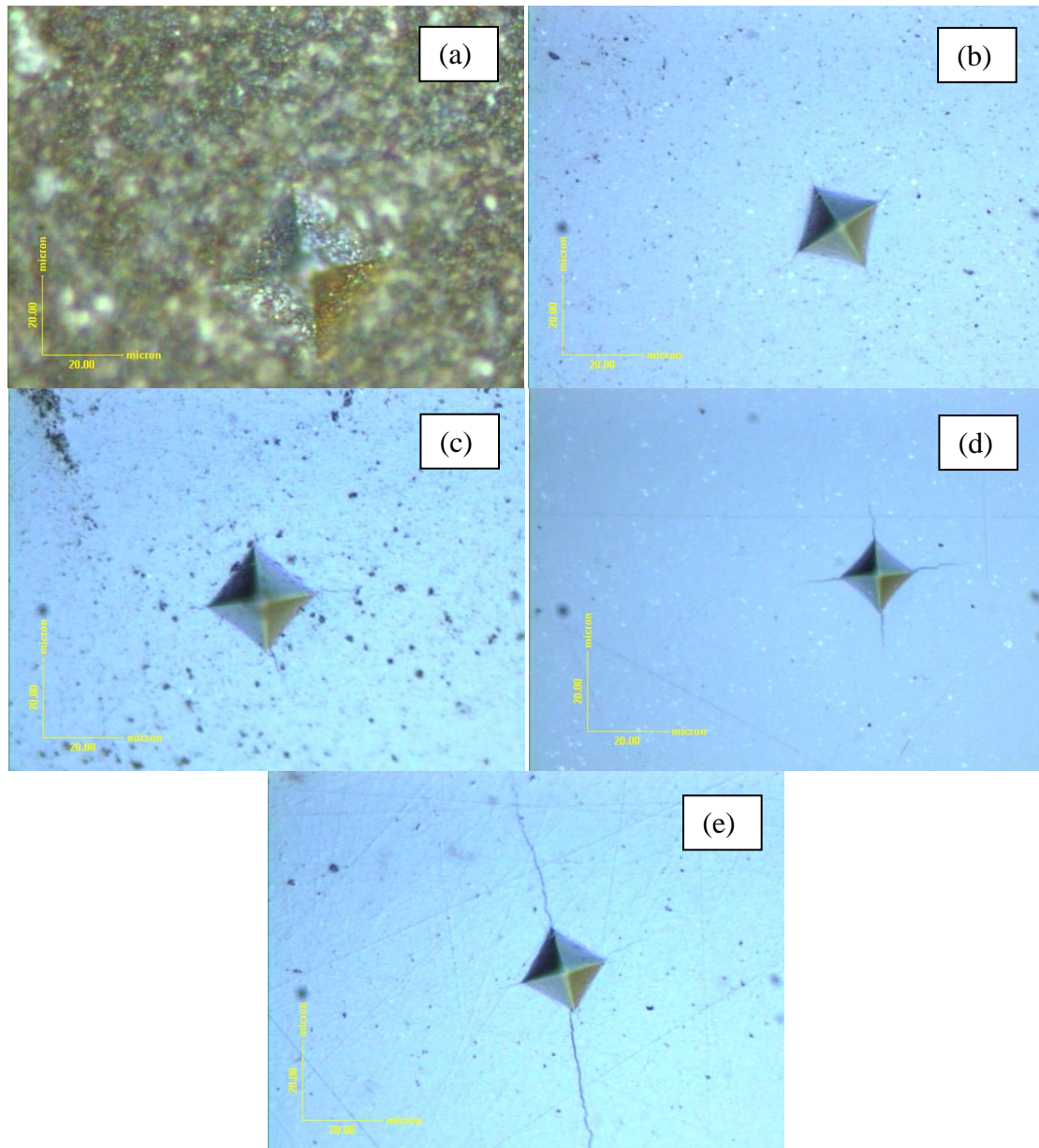


**Figura B.2** – Curva da variação do alargamento instrumental em função de  $s$ .

**APÊNCIDE C – MARCAS TÍPICAS DE INDENTAÇÕES NOS ENSAIOS DE MICRODUREZA VICKERS, AMOSTRAS DOS SISTEMAS DE Gd E Y.**

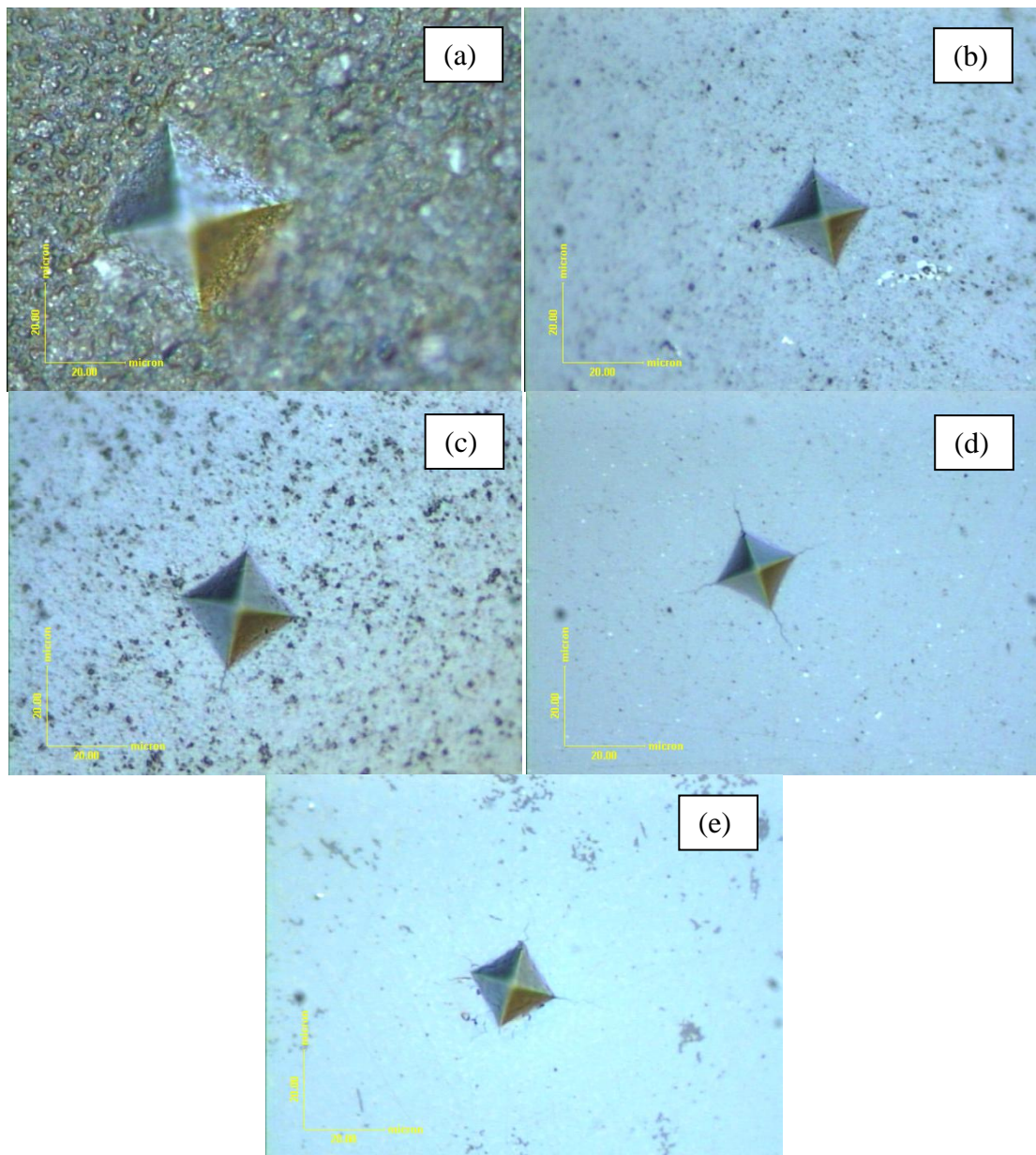
Como apenas as indentações típicas dos ensaios de dureza do sistema com Európio foram apresentadas, aqui são mostradas as indentações típicas para os outros sistemas, contendo Gadolínio na figura C.01 e Ítrio na figura C.02.

- Sistema com Gd:



**Figura C.01** – Indentação típicas em processamentos a (a) 2,5GPa/Amb/10min. (b) 7,7GPa/Amb/10min. (c) 2,5GPa/500<sup>o</sup>C/10min. (d) 7,7GPa/500<sup>o</sup>C/10min. (e) 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C /10min.

- Sistema de Eu:



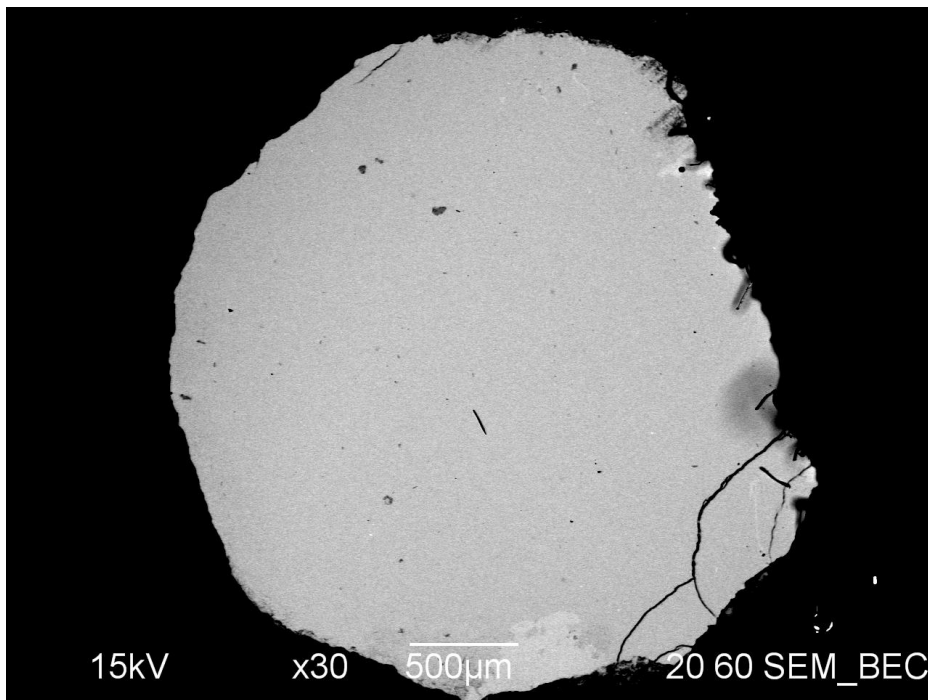
**Figura C.02** – Indentação típicas em processamentos a (a) 2,5GPa/Amb/10min.  
(b) 7,7GPa/Amb/10min. (c) 2,5GPa/500<sup>o</sup>C/10min. (d) 7,7GPa/500<sup>o</sup>C/10min.  
(e) 2,5GPa/1000<sup>o</sup>C /10min.



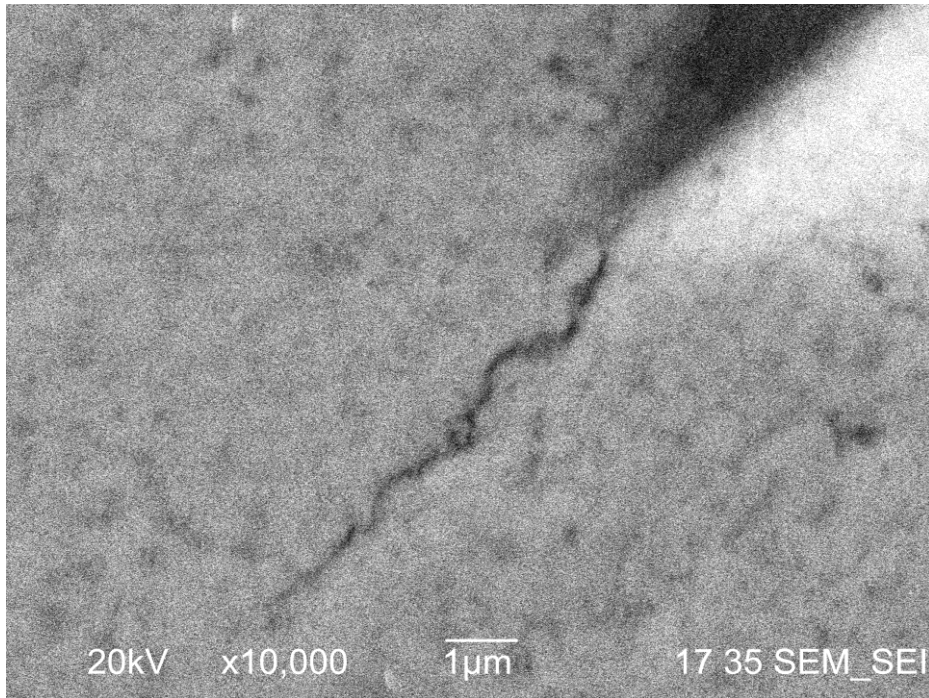
## APÊNDICE D – MICROGRAFIAS POR ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E RETROESPALHADODOS, SISTEM DE ÍTRIO.

Este apêndice tem como propósito apresentar micrografias de caráter geral e com grandes aumentos para a série completa de amostras, o sistema escolhido de exemplo foi o com Ítrio. As micrografias de baixo aumento foram feitas no modo de elétrons retroespalhados, revelando aspectos globais das amostras. As de maior aumento são perspectivas de uma mesma região da amostra e sempre apontando uma marca de indentação dos ensaios de microduraza, analisadas nos dois modos: elétrons secundário e elétrons retroespalhados.

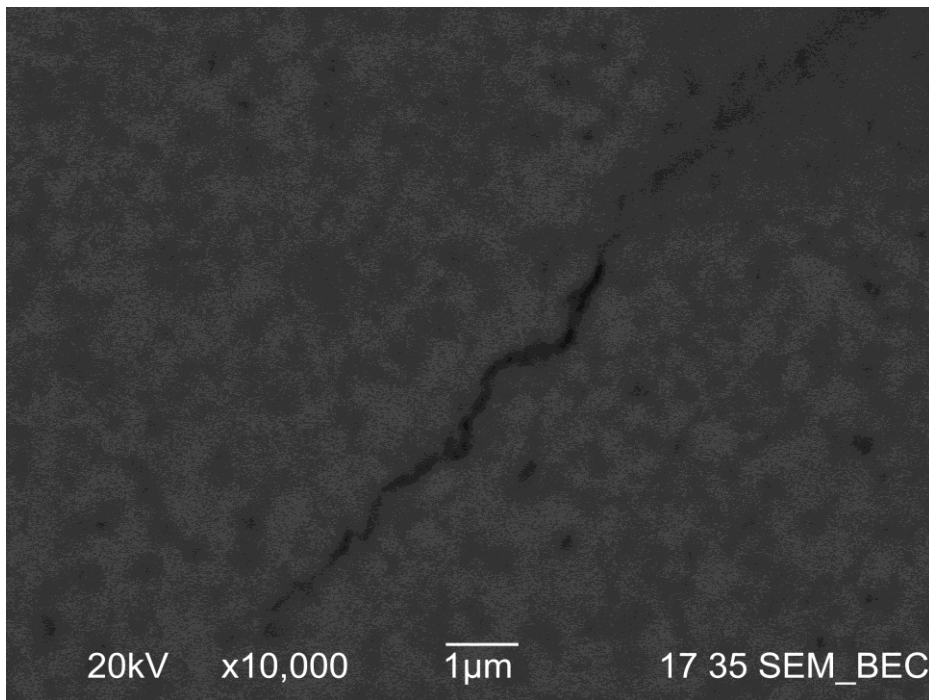
- Amostra processada a 7,7GPa/Amb/10min:



**Figura D.01** – Micrografia por elétrons retroespalhados numa perspectiva geral da amostra

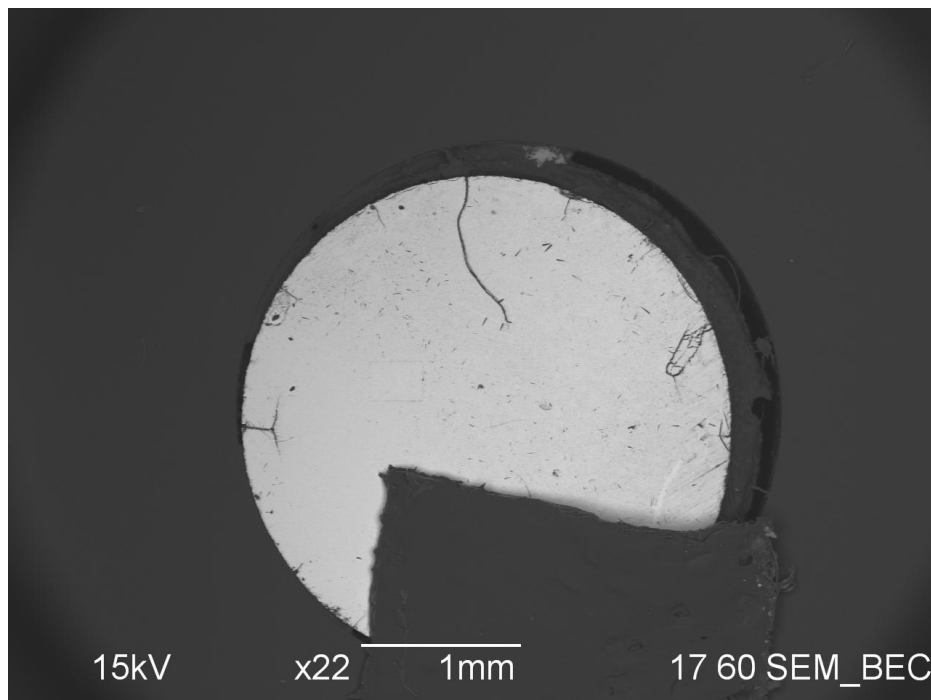


**Figura D.02** – Micrografia por elétrons secundários, no detalhe parte de uma indentação e sua fratura.

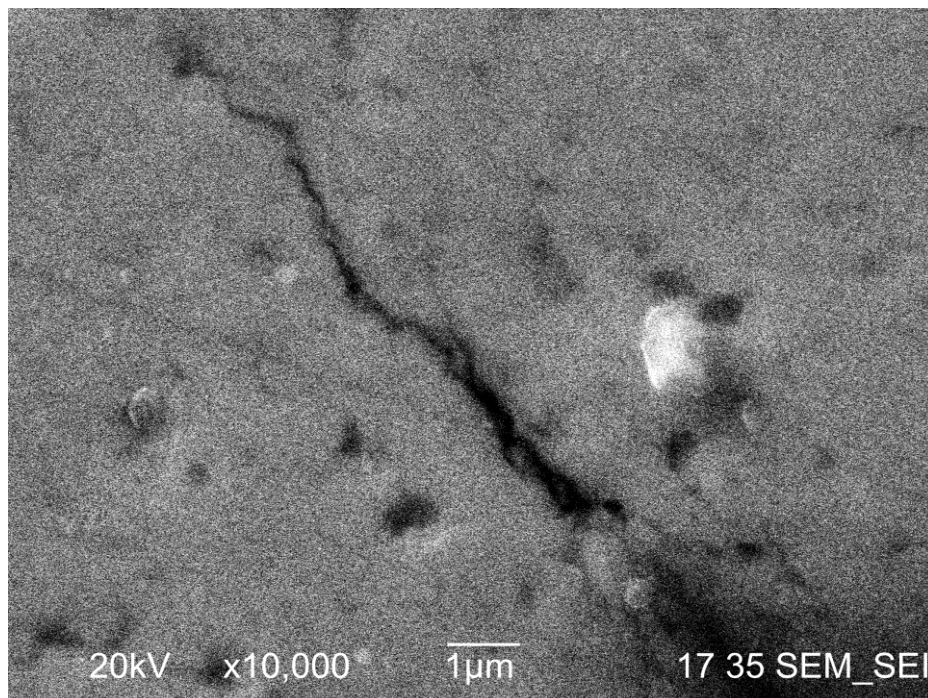


**Figura D.03** – Micrografia por elétrons retroespalhados, no detalhe parte de uma indentação e sua fratura.

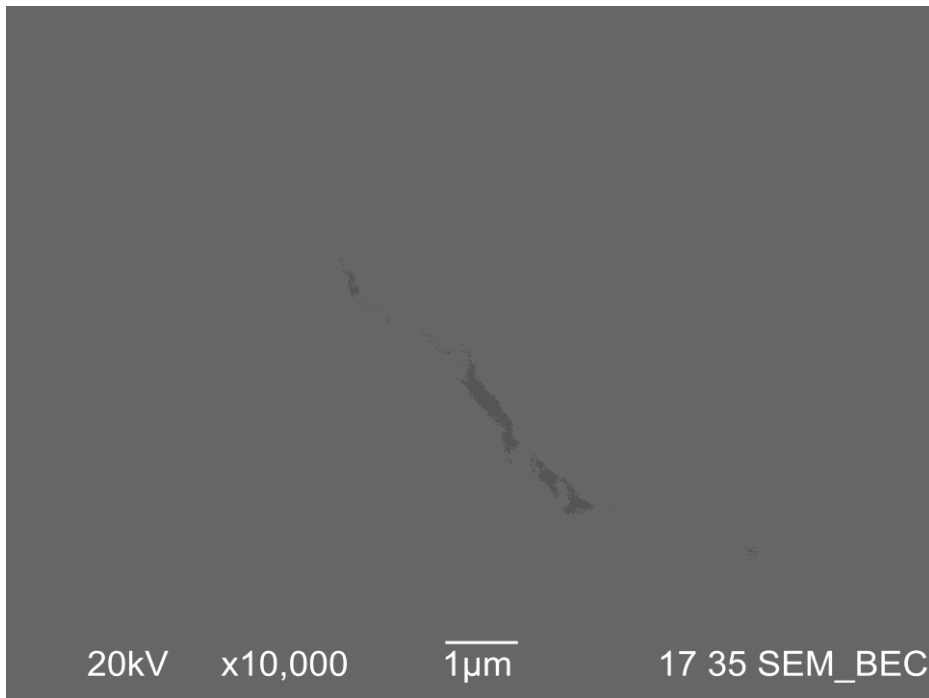
- Amostra processada a 7,7GPa/500°C/10min:



**Figura D.04** – Micrografia por elétrons retroespalhados numa perspectiva geral da amostra

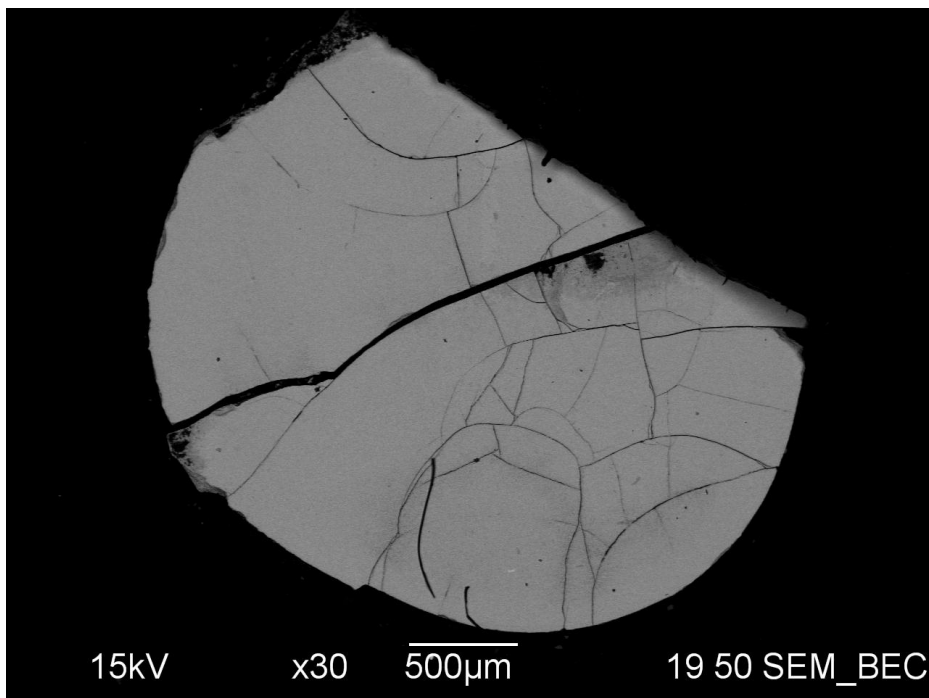


**Figura D.05** – Micrografia por elétrons secundários, no detalhe parte de uma indentação e sua fratura.

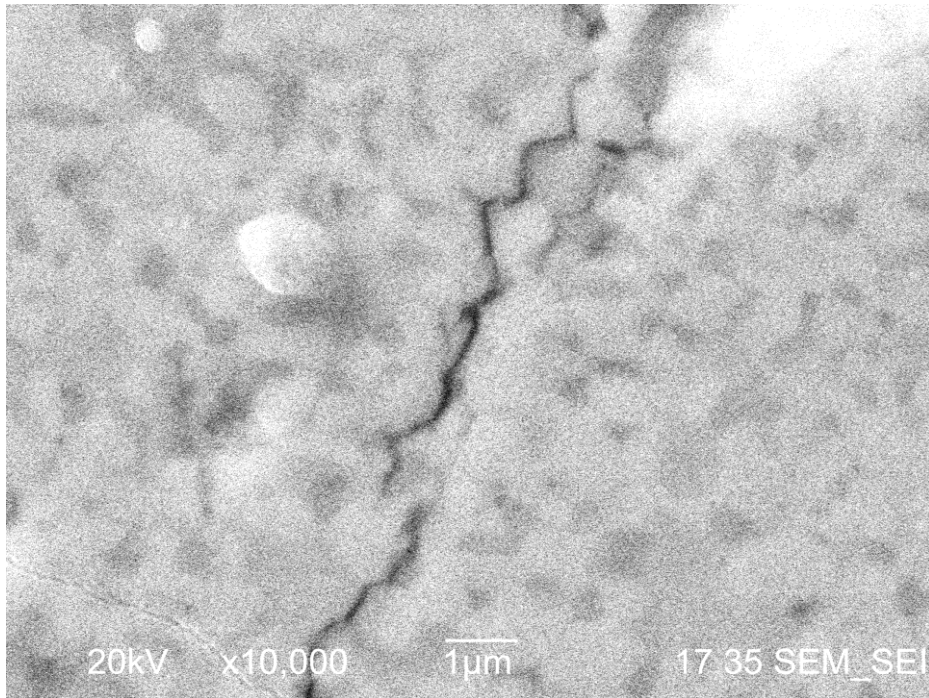


**Figura D.06** – Micrografia por elétrons retroespalhados, no detalhe parte de uma indentação e sua fratura.

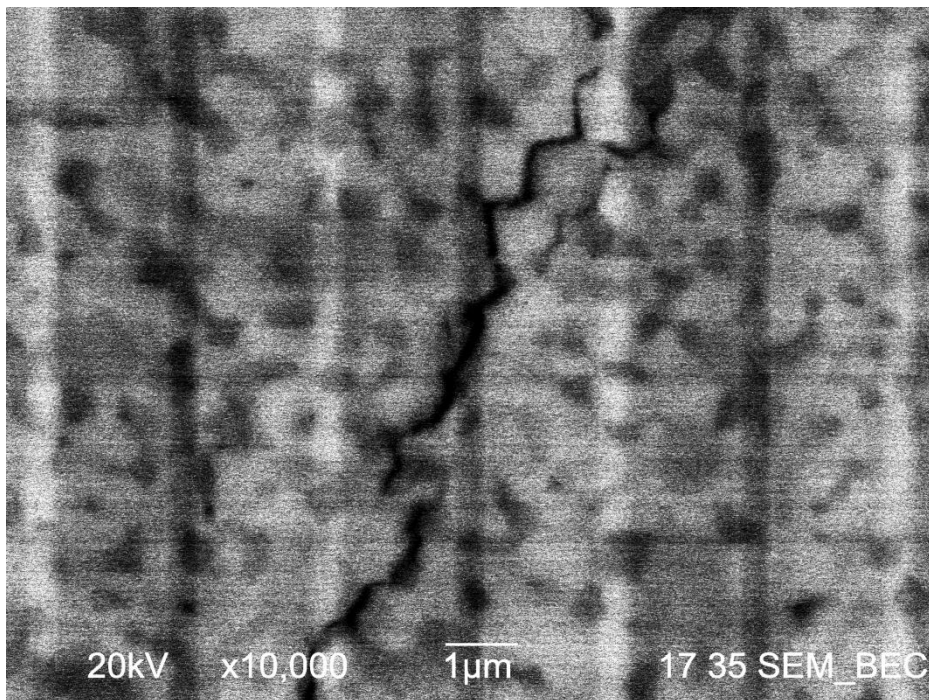
- Amostra processada a 7,7GPa/1000<sup>o</sup>C/10min:



**Figura D.07** – Micrografia por elétrons retroespalhados numa perspectiva geral da amostra



**Figura D.08** – Micrografia por elétrons secundários, no detalhe parte de uma indentação e sua fratura.



**Figura D.09** – Micrografia por elétrons retroespalhados, no detalhe parte de uma indentação e sua fratura.