Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas
nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$)
sinterizadas a laser

Ronaldo Santos da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Física do Instituto de Física de São
Carlos, Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para a
obtenção do Título de Doutor em
Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

São Carlos 2006

Esta tese é dedicada a minha esposa *Enalda* que, pelos quase quatro anos de doutorado, esteve ao meu lado me dando força nas horas mais difíceis e nunca me deixou desistir, *te amo*. Também dedico aos meus pais Antônio e Lúcia, e aos meus irmãos Rosângela, Rosevaldo, Roseane, Ronivaldo Juliana e Anderson, por tudo.

Agradecimentos

Ao meu orientador, prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes, pela incansável e valiosa orientação, pelo apoio, amizade e confiança depositados em mim, e sem o qual este trabalho não teria sido realizado;

Aos professores Mario Ernesto Giroldo Valério, Zélia Soares Macedo e José Fernandes de Lima, todos da Universidade Federal de Sergipe, que acompanharam meus primeiros passos na carreira acadêmica, durante a graduação, até a conclusão deste trabalho. Muito obrigado;

Aos profs. que compuseram a comissão julgadora, pela valiosa contribuição para o aprimoramento desta tese.

Um agradecimento especial ao prof. Dr. Jean-Claude M’Peko e a Dra. Maria Inês Basso Bernardi pela grande amizade e por suas valiosas contribuições na discussão dos resultados. Sem vocês eu não teria conseguido;

A todos os amigos do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, especialmente ao grande amigo Eduardo.

Aos colegas do futebol das quartas e sextas, Ivan, Chiquinho...

A todos os técnicos e amigos do laboratório, Cássio, Gê, Mané, Luíz, Marcello;

Às Secretárias Erica e Mírian pela amizade e a grande ajuda nas questões burocráticas.

A todos os amigos que deixei em São Carlos e adjacências, Alessandra, Edgar, Juliana, Dona Ruth ...

Aos companheiros do *Folens* (UFS), Carol, Célia, Cristiane, Cristiano, Fabiane, Flávio, Hilton, João, Márcio, Samuel, Vitor, vocês dispensam comentários.

Aos amigos da Universidade Federal de Sergipe, estudantes e professores;

Aos meus amigos de infância, amigos para todas as horas. Nunca Esquecerei de vcs;

Agradeço a todos pela amizade que construímos nestes anos. Para aqueles que deixei em São Carlos, sentirei muitas saudades, para os de Aracaju, estou de volta.

Sumário

<i>Produção científica no período</i>	V
<i>Resumo</i>	VII
<i>Abstract</i>	VIII
<i>Lista de Figuras</i>	XI
<i>Lista de Tabelas</i>	XIV

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.1 – Introdução.....	2
1.2 – Objetivos	5
1.3 – Organização da tese.....	5
1.4 – Referências bibliográficas.....	6

Capítulo 2 – Revisão da Literatura

2.1 – Nanociências e Nanotecnologia.....	9
2.2 – Materiais ferroelétricos.....	13
2.3 – Dispersão dielétrica – o modelo de Debye.....	15
2.4 – Espectroscopia de Impedância.....	19
2.5 – Teoria de sinterização.....	25
2.6 – O Laser de CO ₂	28
2.7 – Condução de calor em um sólido por aquecimento a laser.....	30
2.8 – Estado da arte do Ba _{1-x} Ca _x TiO ₃	33
2.9 – Referências bibliográficas.....	41

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 – O método Pechini.....	44
3.2 – Termogravimetria.....	46
3.3 – Análise térmica diferencial.....	46
3.4 – Dilatometria.....	47
3.5 – Sinterização em forno elétrico.....	48
3.6 – Sinterização a laser.....	48
3.7 – Medidas de densidade.....	51
3.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV e FE-SEM).....	52
3.9 – Difração de raios X.....	53
3.10 – Espectroscopia de impedância.....	54
3.11 – Espectroscopia de infravermelho.....	55
3.12 – Referências bibliográficas.....	56

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

4.1 – Síntese e sinterização de pós nanométricos de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.23$) em pH ácido.....	58
4.1.1 – Introdução.....	58
4.1.2 – Síntese.....	59
4.1.3 – Sinterização convencional.....	62
4.1.4 – Sinterização a laser.....	66
4.1.5 – Conclusões da seção.....	72
4.1.6 – Referências bibliográficas.....	73
4.2 – Influência do pH na síntese e na sinterização convencional de partículas nanométrica de BCT.....	75
4.2.1 – Introdução.....	75
4.2.2 – Influência do pH na síntese do BCT23.....	76
4.2.3 – Influência do pH na sinterização do BCT23.....	86
4.2.4 – Influência da concentração de Ca ($0 \leq x \leq 0.30$) na síntese e na sinterização.....	95
4.2.5 – Conclusões da seção.....	102
4.2.6 – Referências bibliográficas.....	104
4.3 – Sinterização a laser.....	105
4.3.1 – Introdução.....	105
4.3.2 – Modificações no aparato experimental.....	106
4.3.3 – Sinterização a laser de corpos cerâmicos nanoestruturados de BCT.....	109
4.3.4 – Estudo qualitativo do processo de sinterização a laser baseando-se na equação linear de fluxo de calor.....	116
4.3.5 – Conclusões da seção.....	125
4.3.6 – Referências bibliográficas.....	127
4.4 – Caracterização dielétrica de cerâmicas de BCT.....	128
4.4.1 – Introdução.....	128
4.4.2 – Efeito do tamanho do grão – BCT23.....	129
4.4.3 – Influência da concentração de cálcio.....	134
4.4.4 – Influência do método de sinterização.....	146
4.4.5 – Proposta de modelo para o aumento da condutividade no BCT.....	157
4.4.6 – Conclusões da seção.....	162
4.4.7 – Referências bibliográficas.....	163
Capítulo 5 – Considerações finais.....	165
Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros.....	168

Produção científica no período

Trabalhos diretamente ligados a tese

1. **Silva R.S.**, Hernandes A.C., “Laser sintering of BaTiO₃ ceramics obtained from nanometric powders”, *Materials Science Forum*, **514-516**, (2006), 1216-1220.
2. **Silva R.S.**, Antonelli E., Hernandes, A.C., “Síntese de pós nanométricos e sinterização de cerâmicas de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ a baixas temperaturas”, *Cerâmica*, **52**, (2006), 168-173.
3. **Silva R.S.**, Bernardi M.I.B., Hernandes A.C., “Synthesis of non-agglomerated Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ nanopowders by a modified polymeric precursor method” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Aceito.
4. **Silva, R.S.**, Fontes L.C., M’Peko J.-C., Hernandes A.C., “Study of Er-Induced PTCR Effect Development in Ca-Doped BaTiO₃ Ceramics”, *Physica of the Status Solid B*, submetido.
5. Antonelli E., **Silva R.S.**, Vicente F.S., Zanatta A.R., Hernandes A.C., “Synthesis and electrophoretic deposition of Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ nanopowders”, *Journal of Materials Science*, submetido.

Outros

1. Macedo, Z.S., **Silva, R.S.**, Valerio, M.E.G., Martinez, A.L., Hernandes, A.C., “Laser sintered bismuth germanate ceramics as scintillator devices”, *Journal of the American Ceramic Society*, **87** (6), (2004), 1076-1081.
2. Macedo, Z.S., **Silva, R.S.**, Valerio, M.E.G., Hernandes, A.C., “Radiation detectors based on laser sintered Bi₄Ge₃O₁₂ ceramics”, *Nuclear Instruments & Methods in*

- Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **218**, (2004), 153-157.
3. Antonelli E., **Silva R.S.**, Hernandes, A.C., “Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ (x = 0,05 and 0,08) ceramics obtained from nanometric powders: ferroelectric and dielectric properties”, *Ferroelectrics*, **334**, (2006), 75-82.
 4. **Silva, R.S.**, Macedo, Z.S., Valerio, M.E.G., Martinez, A.L., Hernandes, A.C., “Thermoluminescence kinetic parameters of Bi₄Ge₃O₁₂ single crystals”, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **250**, (2006), 390-395.

Resumo

Pós nanocristalinos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) foram sintetizados pela primeira vez por meio do método dos precursores poliméricos modificados, em temperaturas relativamente baixas (500 °C). Para a densificação dos corpos cerâmicos duas técnicas distintas foram utilizadas: a sinterização convencional, utilizando um forno elétrico; e a sinterização a laser, na qual um laser de CO_2 foi utilizado como principal fonte de calor. Os corpos cerâmicos sinterizados pelas duas técnicas apresentaram um tamanho médio de grãos em torno de 500 nm, porém uma maior densidade relativa foi obtida nas cerâmicas sinterizadas a laser, chegando a 99 %, além de boa transparência, ~42 % a 940 nm para a amostra com 30 mol% de Ca com espessura de 0.5 mm. Também verificamos por meio de simulação numérica, que a equação de condução de calor na aproximação linear, considerando uma fonte de calor com perfil gaussiano, descreve qualitativamente o comportamento observado durante a sinterização a laser no seu estágio final. Por meio da técnica de espectroscopia de impedância foi feita a caracterização dielétrica dos corpos cerâmicos, nos quais três pontos principais foram estudados: i) o efeito do tamanho de grãos; ii) a influência da concentração de Ca; e iii) a influência do método de sinterização. Com a variação do tamanho do grão foram observadas mudanças na intensidade do pico de transição ferro-paraelétrica, na temperatura de Curie e na permissividade relativa à temperatura ambiente. Para concentrações de Ca até 15 mol%, as cerâmicas apresentaram uma transição de Curie estreita semelhante ao BaTiO_3 , enquanto que para concentrações maiores, uma transição de fase difusa foi observada. A sinterização a laser resultou em corpos cerâmicos com constante dielétrica 30% maior, e menor perda dielétrica do que as cerâmicas sinterizadas convencionalmente. Finalmente, foi proposto um modelo baseando-se na formação de vacâncias de oxigênio para o aumento da condutividade elétrica com a substituição de Ca.

Abstract

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) nanocrystalline powders were successfully synthesized for the first time at relative low temperature (500 °C) by a modified polymeric precursor method. The densification of the ceramics was made by two distinct techniques: conventional sintering using an electric furnace; and by a laser sintering process in which a CO_2 laser is used as the main heating source. It was achieved dense ceramics with an average grain size about 500 nm from both techniques. However, the laser sintered ceramics presented a higher relative density (99 %) and a transparency of 42% at 940 nm in the sample with 30 mol% of Ca. By numerical simulation of the thermal conduction equation on the linear approximation case and taking account a thermal source with a gaussian profile, it was possible to describe qualitatively the final stage of the laser sintering process. The dielectric characterization of the ceramic bodies were carried out by the impedance spectroscopy technique and three main effects were studied: i) the grain size effect; ii) the Ca concentration influence; and, iii) the sintering technique influence. Modifying the grain size led to changes in the ferro-paraelectric transition magnitude, on the Curie temperature value and in the relative permittivity at room temperature. For Ca^{2+} concentrations up to 15 mol% the sintered ceramics presented a sharp Curie transition like BaTiO_3 , while for higher Ca concentrations a diffuse phase transition was observed. The laser sintered ceramics presented a dielectric constant 30% higher than the conventional sintering and a lower dielectric loss. Finally, we have proposed a model based on the oxygen vacancies formation to explain the conductivity increase with the Ca^{2+} substitution.

Lista de Figuras

Figura 2.1 –	Átomos individuais de Xe posicionados sobre uma superfície de Ni, a 4 K [3].....	12
Figura 2.2 –	Curva de histerese ferroelétrica, polarização versus campo aplicado....	14
Figura 2.3 –	Dependência temporal da polarização P em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico em $t = 0$	16
Figura 2.4 –	a) Diagrama de ε'' versus ε' no plano complexo; b) Partes real e imaginária da permissividade em função da frequência.....	17
Figura 2.5 –	(a) Permissividade relativa ε' , e (b) fator de perda, ε'' em função da frequência, de um monocristal de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ a 750 °C.....	19
Figura 2.6 –	Representação esquemática do modelo <i>brick layer</i> . (a) Representação de um corpo cerâmico; (b) Separação de grão e componentes do contorno de grão; (c) Circuito equivalente, e circuito simulado.....	22
Figura 2.7 –	(a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas. (b) Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ	24
Figura 2.8 –	Ilustração do proceso de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão.....	25
Figura 2.9 –	Fluxo de vacâncias a partir do pescoço formado entre as partículas, com fluxo de átomos na direção oposta, resultando na formação dos pescoços.....	27
Figura 2.10 –	Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização. O fluxo de massa tem origem na superfície (M1, M3 e M4), no interior da partícula (M2 e M6) ou no contorno de grão (M5), porém, o destino é sempre o pescoço.....	28
Figura 2.11 –	Níveis de energia do laser de N_2 e CO_2 (Iga, 1994).....	29
Figura 2.12 –	Estrutura da cela unitária do BT para diferentes temperaturas, e representação da polarização espontânea (P_s). a) cúbica, acima de 120°C; b) tetragonal, entre 120 e 0°C; c) ortorrômbica, entre 0 e -90°C; d) romboédrica, abaixo de -90°C [11].....	35
Figura 2.13 –	Dependência da constante dielétrica em cerâmicas de BT com o tamanho do grão, medidas a 25 °C e a 70 °C. No eixo das ordenadas temos a constante dielétrica e no eixo das abscissas o tamanho médio dos grãos [12].....	36
Figura 2.14 –	Constante dielétrica a 10^4Hz e tangente de perda da cerâmica de BT com diferentes tamanhos de grãos. A tangente de perda e mostrada para a amostra com grão de 50 nm [12].....	37
Figura 3.1 –	Representação esquemática da polimerização no método de Pechini...	44
Figura 3.2 –	Esquema do aparato experimental para sinterização via radiação laser.....	49
Figura 3.3 –	Potência do laser em função da tensão aplicada no gerador de radiofrequência.....	50
Figura 3.4 –	a) Fotografia do papel marcado pelo feixe do laser; b) Perfil do feixe ajustado por uma função gaussiana $y = y_0 + y_1 \exp[-2(x-x_0)^2/\sigma^2]$, onde $x_0 = 5.2 \text{ mm}$ e $\sigma = 3.6 \text{ mm}$	51
Figura 3.5 –	Histograma da distribuição do tamanho de grãos na cerâmica de BaTiO_3 sinterizada a laser a 5.0 W/mm^2 por 30s.....	53

Figura 4.1.1 –	Fluxograma da preparação de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ pelo método de precursores poliméricos modificado. A concentração de cálcio foi definida no início do processo.....	60
Figura 4.1.2 –	Curvas de DTA e TG do “puff” de BCT23.....	61
Figura 4.1.3 –	Difratograma de raios X dos pós de BCT calcinados a 800 °C/2h: (a) BT; (b) BCT05; (c) BCT10; (d) BCT15; (e) BCT23.....	62
Figura 4.1.4 –	Imagem de FE-SEM do pó de $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ calcinado a 800 °C/2h.....	62
Figura 4.1.5 –	Evolução da densidade das cerâmicas de BCT em função do tempo de sinterização, a 1270 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min....	63
Figura 4.1.6 –	Microestrutura das cerâmicas de BT puro sinterizadas pelo método convencional em forno elétrico a 1270 °C/1h. Em detalhe é ilustrada a região entre um grão com crescimento anômalo e grãos com crescimento normal.....	64
Figura 4.1.7 –	Imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BCT sinterizadas a 1270 °C/1h: (a) $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$; (b) $Ba_{0.90}Ca_{0.10}TiO_3$; (c) $Ba_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$; (d) $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$	65
Figura 4.1.8 –	Dependência do tamanho de cristalito no pó calcinado (○) e tamanho médio de grãos nas cerâmicas sinterizadas (■) com a concentração de cálcio.....	66
Figura 4.1.9 –	Retração linear axial (●) e sua derivada (○), e retração linear radial (▲) e sua derivada (Δ), em função da densidade de potência durante a sinterização a laser, para um tempo de patamar de 1 min: (a) BCT05; (b) BCT23. As linhas são apenas guia para os olhos.....	67
Figura 4.1.10 –	Densidade das amostras em função da densidade de potência, para um patamar de 10min. As linhas são apenas guia para os olhos.....	68
Figura 4.1.11 –	Imagens de MEV das cerâmicas de BT sinterizadas a laser em quatro condições distintas: (a) $P_{max} = 5.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min; (b) $P_{max} = 7.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min; (c) $P_{max} = 7.0 \text{ W/mm}^2$ 30 min; (d) $P_{max} = 8.5 \text{ W/mm}^2$ por 10 min.....	69
Figura 4.1.12 –	Microestrutura das cerâmicas de BCT sinterizadas via radiação laser, a $P_{max} = 7.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min: (a) BCT05; (b) BCT10; (c) BCT15; (d) BCT23.....	71
Figura 4.1.13 –	Tamanho médio de grão versus concentração de Ca para as cerâmicas sinterizadas a 1270 °C/1h pelo método convencional, e sinterizadas via radiação laser. As linhas são apenas guias para os olhos.....	71
Figura 4.1.14 –	Evolução microestrutural em função da distância radial, durante a sinterização a laser, para a amostra BCT15. Sinterizada a $P_{max} = 7.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min.....	72
Figura 4.2.1 –	Fluxograma da preparação do $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$. Em destaque são mostradas as alterações referentes ao procedimento descrito na seção 4.1.2.....	77
Figura 4.2.2 –	Curvas termo analítica da resina de BCT23 para diferentes valores de pH: (a) TG; (b) DTG; (c) DTA.....	78
Figura 4.2.3 –	Padrão de difração por raios X do BCT23_8 calcinado em diferentes condições: (a) 400 °C/5h; (b) 450 °C/10h; (c) 500 °C/5h; (d) 600 °C/5h; (e) 700 °C/2h; (f) 800 °C/2h.....	79
Figura 4.2.4 –	Padrão de difração por raios X dos pós sintetizados a diferentes pHs e calcinados a 500 °C/5h: (a) BCT_1; (b) BCT_3; (c) BCT_6; (d) BCT_9; (e) BCT_11.....	80
Figura 4.2.5 –	Dependência do tamanho de cristalito e das partículas com o pH inicial da solução, para os pós calcinados a 500 °C/5h. As linhas são apenas guias para os olhos.....	81

Figura 4.2.6 –	Imagens de FE-SEM dos pós de BCT23 com diferentes valores de pH e calcinados a 500 °C/5h.....	83
Figura 4.2.7 –	(a) Espectro de infravermelho das resinas precursoras do BCT23 com diferentes valores de pH. Modelo esquemático para ligações do tipo unidentado (b) e <i>bridged</i> (c) formada entre o ácido cítrico e os íons metálicos de acordo com a referência [16].....	84
Figura 4.2.8 –	Fotografia dos pós calcinados a 500 °C/5h. (a) pH = 1.5; (b) pH = 11. Deslocamento da banda 1173 cm ⁻¹ mostrando um típico comportamento de ligações de hidrogênio em condições alcalinas.....	85
Figura 4.2.9 –	Contração linear (a) e taxa de contração linear (b) versus temperatura para as amostras de BCT23 em função do pH inicial da solução.....	86
Figura 4.2.10 –	Temperatura de máxima taxa de contração (TMC) e tamanho médio inicial das partículas (APS) em função do pH inicial da solução. As linhas são apenas guias para os olhos.....	87
Figura 4.2.11 –	Densidade em função da temperatura e do tempo de patamar para as amostras BCT23_01 e BCT23_11.....	88
Figura 4.2.12 –	Difratograma de raios X das cerâmicas de BCT23 sinterizadas nas condições estabelecidas por dilatometria: (a) BCT23_01 – 1320 °C/3h; (a) BCT23_07 – 1280 °C/3h; e (a) BCT23_11 – 1250 °C/3h. A fase foi indexada de acordo com a referência [11].....	89
Figura 4.2.13 –	Efeito do pH na: (■) densidade a verde; (Δ) densidade da cerâmicas sinterizadas a 1250 °C/3h; e (●) densidade das cerâmicas sinterizadas na temperatura de máxima taxa de contração (TMC). As linhas são apenas guias para os olhos. $\rho_0 = 5.55 \text{ g/cm}^3$ [20].....	90
Figura 4.2.14 –	Imagens de MEV da superfície das cerâmicas: (a) BCT23_01, (b) BCT23_03, (c) BCT23_07, (d) BCT23_08 e (e) BCT23_11 sinterizadas a 1250 °C/3h; (e) BCT01 sinterizada a 1320 °C/3h.....	91
Figura 4.2.15 –	Difratograma de raios X dos pós de BCT calcinados a 600 °C/5h, a partir de soluções com pH ≥ 8.5. (a) BT; (b) BCT05; (c) BCT10; (d) BCT15; (e) BCT23; (f) BCT30. Os símbolos representam as reflexões para o: (▼) BCT23 [11] e (●) BaCO ₃ (JCPDS – 41 - 0373)..	92
Figura 4.2.16 –	Imagens de FEG-VG dos pós calcinados.....	96
Figura 4.2.17 –	Contração linear (a) e taxa de contração linear (b) versus temperatura e concentração de Ca.....	96
Figura 4.2.18 –	Dependência da temperatura de sinterização com a concentração de Ca. A linha é apenas um guia para os olhos.....	97
Figura 4.2.19 –	Densidade em função da temperatura e do tempo de patamar para as amostras BCT10 e BCT30.....	98
Figura 4.2.20 –	Imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BCT sinterizadas a 1230 °C (BT), 1210 °C (BCT05 e BCT10) e 1250 °C (BCT15, BCT23 e BCT30), por 3h. Observe também que na amostra BCT30 há uma segunda fase, caracterizada pelos grãos menores na superfície.....	99
Figura 4.2.21 –	Difratograma de raios X das cerâmicas sinterizadas nas condições estabelecidas por dilatometria. Os símbolos representam as reflexões para o (▼) BCT23 [20] e (○) CaTiO ₃ [11].....	100
Figura 4.2.22 –	Dependência da temperatura na amostra versus tempo durante a sinterização a laser, para três bases distintas.....	102
Figura 4.3.1 –	Retração linear axial (---●---) e sua derivada (-----), e retração linear radial (---▲---) e sua derivada (-----), em função da densidade de potência durante a sinterização a laser, para um tempo de patamar de 10s, para a amostra BCT23. As linhas são suavizações dos dados experimentais.....	108
Figura 4.3.2 –		110

Figura 4.3.3 –	Dependência do AGS com a taxa de aquecimento. Os valores são relativos a $T_{X1} = 500$ °C/min e $T_{X2} = 2300$ °C/min. A linha é apenas um guia para os olhos.....	111
Figura 4.3.4 –	Dependência do AGS com tempo de patamar, para o BCT23. Foram utilizadas taxas de aquecimento de $T_{X1} = 520$ °C/min e $T_{X2} = 2300$ °C/min; $P_{max} = 4.5$ W/mm ² . Em detalhe são ilustradas imagens de MEV das regiões indicadas. As linhas são apenas guias para os olhos.	112
Figura 4.3.5 –	Imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BT e BCT sinterizadas a laser a $P_{max} = 4.5$ W/mm ² por 30s.....	113
Figura 4.3.6 –	Difratograma de raios X das cerâmicas de BCT sinterizadas via radiação laser. (▼) BCT23 [2], (●) CaTiO ₃ [2].....	114
Figura 4.3.7 –	Tamanho médio de grãos e densidade relativa em função da concentração de Ca, para as amostras sinterizadas a $P_{max} = 4.5$ W/mm ² por 30s. As linhas são apenas guia para os olhos.....	115
Figura 4.3.8 –	(a) Transmitância óptica de todas as amostras estudadas; (b) Imagem de microscopia óptica da cerâmica de BCT30. Espessura de 0.5 mm...	116
Figura 4.3.9 –	Comportamento da temperatura generalizada na superfície do corpo cerâmico, de acordo com a equação (4.10.4). (a) $R = 1$ mm; (b) $R = 4$ mm. Neste caso $k = 1.1$ mm ² /s, $\tau \rightarrow \infty$. A escala no lado esquerdo das Figuras representa a temperatura generalizada Φ normalizada pelo seu valor máximo.....	118
Figura 4.3.10 –	Dependência da temperatura generalizada com a distância ao centro da amostra ($r = 0$) e com o raio feixe laser (R). $k = 1.1$ mm ² /s, $\tau \rightarrow \infty$.	119
Figura 4.3.11 –	Dependência do AGS com R e com a posição (centro e borda), para a amostra de BCT23 sinterizada a 4.5 W/mm ² por 30 s. Em detalhe são ilustradas imagens de MEV das regiões indicadas. As linhas são apenas guias para os olhos.....	120
Figura 4.3.12 –	Razão entre a temperatura generalizada na borda ($\Phi_{r1.8}$) e no centro (Φ_{r0}) em função do tempo e do raio do feixe laser. Supondo uma amostra com raio 1.8 mm.....	121
Figura 4.3.13 –	Dependência do AGS com tempo de patamar, para o BCT23. Foram utilizadas taxas de aquecimento de $T_{X1} = 520$ °C/min e $T_{X2} = 2300$ °C/min; $P_{max} = 4.5$ W/mm ² . Em detalhe são ilustradas imagens de MEV das regiões indicadas. As linhas são apenas guias para os olhos.	122
Figura 4.3.14 –	Dependência da temperatura generalizada com a profundidade z no centro do corpo irradiado para diferentes valores de R . $k = 1.1$ mm ² /s, $\tau \rightarrow \infty$	123
Figura 4.3.15 –	Razão entre a temperatura generalizada para $z = 0.2$ mm ($\Phi_{z0.2}$) e na superfície (Φ_{z0}), em função do tempo e do raio do feixe laser.....	124
Figura 4.3.16 –	Imagens da superfície fraturada (a $r \sim 0$) para o BCT23, irradiando somente uma face da amostra. As imagens foram feitas em quatro posições diferentes: (a) $z = 0$ (superfície), (b) $z = 0.3$ mm, (c) $z = 0.6$ mm e (d) $z = 0.9$ mm. $P_{max} = 4.5$ W/mm ² , $t = 30$ s, $r = 1.8$ mm.....	125
Figura 4.4.1 –	Constante dielétrica versus temperatura e AGS, medidas a 1 kHz.....	130
Figura 4.4.2 –	Efeito do tamanho de grãos na permissividade à temperatura ambiente. A linha tracejada foi ajustada de acordo com a equação 4.4.2 [1], e a linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.....	130
Figura 4.4.3 –	Dependência da temperatura de Curie com o AGS em cerâmicas de BCT23.....	131
Figura 4.4.4 –	Ilustração da distorção do íon de Ti em relação ao octaedro de O.....	133
Figura 4.4.5 –	Permissividade elétrica versus temperatura para as diversas composições estudadas, medidas a 1 kHz.....	135
Figura 4.4.6 –	Perda dielétrica versus temperatura para as amostras estudadas.....	137

Figura 4.4.7 –	(lado esquerdo) Diagramas de resistividade no plano complexo e (lado direito) resistividade complexa versus o logaritmo de frequência, para as cerâmicas sinterizadas pelo método convencional, medidas a 380 °C. Os números e os pontos cheios representam o logaritmo das frequências medidas. Também são indicadas as regiões de grão e de contorno de grão.....	140
Figura 4.4.8 –	Dependência da resistividade do grão e do contorno de grão em função da concentração de Ca, valores obtidos a partir dos espectros da Figura 4.4.6, medidos a 380 °C.....	141
Figura 4.4.9 –	Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas sinterizadas pelo método convencional. Nas figuras também são mostrados os valores da energia de ativação para a região de grão e contorno de grão. Note que as curvas para as amostras BCT23 e BCT30 se cruzam.....	144
Figura 4.4.10 –	Permissividade elétrica versus temperatura para as diversas composições estudadas sinterizadas a laser, e medidas a 1 kHz.....	147
Figura 4.4.11 –	Influência da concentração de Ca e do método de sinterização na: (a) Temperatura de Curie; (b) Permissividade relativa à temperatura ambiente. Medidas a 1 kHz. As linhas são apenas guias para os olhos.....	148
Figura 4.4.12 –	Perda dielétrica versus temperatura para as cerâmicas de BCT sinterizadas a laser, medidas a 1 kHz.....	150
Figura 4.4.13 –	Dependência da perda dielétrica à temperatura ambiente com a concentração de Ca e com o método de sinterização.....	150
Figura 4.4.14 –	(lado esquerdo) Diagramas de resistividade no plano complexo e (lado direito) resistividade complexa versus o logaritmo de frequência, para as cerâmicas sinterizadas a laser, medidas a 380 °C. Os números e os pontos cheios representam o logaritmo das frequências medidas. Também são indicadas as regiões de grão e de contorno de grão.....	153
Figura 4.4.15 –	Dependência da resistividade do grão e do contorno de grão em função do método de sinterização e da concentração de Ca, valores obtidos a partir dos espectros da Figura 4.4.14, medidos a 380 °C.....	155
Figura 4.4.16 –	Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas sinterizadas a laser. Nas figuras também são mostrados os valores da energia de ativação para a região de grão e contorno de grão. Note que as curvas para as amostras BCT23 e BCT30 se cruzam, mas a temperaturas maiores que nas cerâmicas convencionais.....	156
Figura 4.4.17 –	Condutividade total versus concentração de Ca.....	158
Figura 4.4.18 –	Curvas de Curie-Weiss das amostras estudadas. Note que para as amostras BCT23 (e) e BCT30 (f) as curvas não obedecem a lei de Curie-Weiss.....	160
Figura 4.4.19 –	Difratograma de raios X das cerâmicas de BCT30 sinterizadas em forno elétrico e a laser. Note que o pico referente ao CaTiO_3 é maior na cerâmica sinterizada no forno.....	161

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 –	Resumo dos valores de ϵ' a temperatura ambiente, T_c , temperatura de calcinação (T.C.) e sinterização (T.S.) e método de síntese, para diversas concentrações de cálcio (C.Ca), obtidos de diversos trabalhos presentes na literatura.....	40
Tabela 3.1 –	Relação dos precursores usados para a preparação dos pós.....	45
Tabela 4.2.1 –	Condições experimentais da preparação das soluções.....	77
Tabela 4.2.2 –	Tamanho médio de grãos (AGS), densidade e densidade relativa para as amostras sinterizadas em diferentes condições ($\rho_0 = 5.55 \text{ g/cm}^3$ [20]).	93
Tabela 4.2.3 –	Tamanho médio de grãos (AGS), densidade (ρ [12], ρ [20], ρ [25]) e densidade relativa das cerâmicas de BCT.....	101
Tabela 4.3.1 –	Parâmetros experimentais obtidos a partir das curvas de temperatura medidas com um termopar tipo S durante a sinterização.....	109
Tabela 4.4.1 –	Condições de sinterização, tamanho médio de grãos (AGS) e densidade relativa das amostras estudadas na presente seção.....	129
Tabela 4.4.2 –	Condições de sinterização, AGS e densidade relativa das amostras estudadas.....	134
Tabela 4.4.3 –	Valores de ϵ' e $T_g\delta$ à temperatura ambiente, e T_c , em função concentração de Ca.....	137
Tabela 4.4.4 –	Resistividade, frequência de relaxação (dada por f_0) e fator de descentralização, todos a 380 °C, e energia de ativação, do grão e do contorno de grão.....	142
Tabela 4.4.5 –	Condições experimentais de sinterização, tamanho médio de grãos e densidade relativa das amostras estudadas.....	146
Tabela 4.4.6 –	Resistividade, frequência de relaxação (dada por f_0) e fator de descentralização, todos a 380 °C, e energia de ativação, do grão e do contorno de grão.....	157

CAPÍTULO 1 – Introdução e Objetivos

1.1 – Introdução

Materiais nanocristalinos são comumente definidos como sólidos tridimensionais com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (< 100 nm). De uma forma mais geral, podem também ser definidos como sólidos em que a redução do tamanho proporciona alterações nas propriedades físicas e ou químicas do material [1,2].

Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica está associada à possibilidade de que um número cada vez maior deles venha a ser reunido em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a compactação e sua capacidade para o processamento de informações. No entanto, mais que a procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas são observadas nessa nova escala, podendo gerar novas tecnologias [1-3].

Um grande avanço tecnológico gerado na última década pelo efeito da redução do tamanho foi obtido na confecção de Capacitores Cerâmicos Multicamadas (MLCC). Por exemplo, em 1994 a camada dielétrica de um capacitor era de $10\text{ }\mu\text{m}$, já em 2003 a espessura foi reduzida para 400-500 nm, enquanto que o número de camadas dielétricas aumentou de 1 para 1200 [4,5]. Esta mudança tem permitido uma redução cada vez maior dos componentes eletrônicos, melhorando suas propriedades e resultando dispositivos eletrônicos cada vez menores, como por exemplo, celulares e computadores portáteis.

Materiais cerâmicos a base de titanato de bário (BaTiO_3 – BT) possuem uma larga aplicação industrial como MLCCs devido, principalmente, a sua alta constante dielétrica e sua boa estabilidade com a variação da temperatura [5]. Os principais problemas relacionados a aplicação do BT são a transição de fase estrutural (tetragonal-ortorrômbica) destrutiva a 282 K (em monocristais) e a oxidação dos eletrodos [5]. Com o intuito de

solucionar estes problemas, tem se estudado a introdução de outros elementos na rede cristalina. Em particular, a introdução de cálcio ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ – BCT) não destrói a ferroeletricidade a temperatura ambiente, mantendo a permissividade alta, aumenta a região de estabilidade da fase tetragonal, não apresentando a transição de fase destrutiva (ortorrômbica/tetragonal) a até 100 K para a composição com $x = 0.23$, e melhora o desempenho dielétrico com a utilização de eletrodos de baixo custo, por exemplo níquel [6,7].

Freqüentemente, pós de BCT têm sido sintetizados por meio de reação no estado sólido ou por co-precipitação química utilizando como precursores o BaCO_3 , CaCO_3 e TiO_2 . No entanto, para elevadas concentrações de Ca (>16 mol%), têm sido relatados grandes problemas de solubilidade durante a síntese, resultando em pós com separação de fases cristalinas [6,9]. Além disso, por estes métodos não é possível a obtenção de pós com tamanho de partícula em escala nanométrica.

Dentre as diversas técnicas para a síntese de pós nanométricos presentes na literatura, o método dos precursores poliméricos ou Pechini [10,11] tem se destacado por ser simples, possuir baixo custo e ser de fácil implantação. Esse método foi idealizado por Pechini na década de 60 e baseia-se na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica.

O efeito da redução do tamanho das partículas proporciona, principalmente, o aumento da energia superficial, cuja redução é a força motriz no processo de sinterização. Entretanto, um problema comum que se observa na sinterização de partículas nanométricas é o seu alto grau de aglomeração formado ainda durante a síntese, resultando em compactos à verde com baixa densidade relativa e distribuição heterogênea de tamanho de poros. Conseqüentemente, as cerâmicas sinterizadas também apresentam baixa densidade relativa, prejudicando suas propriedades físicas relacionadas com a densidade [12,13].

Dessa forma, a obtenção de corpos cerâmicos densos e nanoestruturados não tem sido uma tarefa muito simples. Recentemente, uma gama de técnicas alternativas de sinterização vêm sendo utilizada com este objetivo, como por exemplo: a sinterização por microondas, a prensagem à quente e por descarga elétrica. Entretanto, somente esta última tem apresentado bons resultados.

Por outro lado, estudos recentes de Macedo e Hernandes [14-16] têm reportado a obtenção de corpos cerâmicos densos, por meio da técnica de sinterização a laser, com um tamanho de grão cerca de duas vezes menor quando comparada com amostras sinterizadas pelo método convencional, utilizando um forno elétrico. Neste método, um laser de CO₂ é utilizado como principal fonte de calor e, de acordo com os autores, suas principais vantagens são: a rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento; a não utilização de cadinhos, diminuindo assim as chances de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão.

A sinterização a laser se mostrou bastante eficiente na obtenção de cerâmicas de Bi₄Ge₃O₁₂ e Bi₃Ti₄O₁₂, produzindo corpos cerâmicos com alta densidade (~99 %), baixo dano microestrutural e boa homogeneidade. Também foram observadas alterações na condutividade elétrica do grão e aumento na permissividade relativa dos contornos e na polarização remanescente, no Bi₃Ti₄O₁₂ [17], e um maior grau de transparência e melhor eficiência de cintilação, no Bi₄Ge₃O₁₂ [18,19], quando comparadas com a cerâmica sinterizada em forno elétrico. Recentemente, a sinterização a laser de cerâmicas de Ta₂O₅ proporcionou um aumento de cerca de 2 vezes na permissividade dielétrica relativa devido à estabilidade de uma fase cristalina de alta temperatura à temperatura ambiente [20]. O principal problema referente a utilização desta técnica é o limite de profundidade da sinterização, conseqüentemente a espessura das amostras. Como a absorção da radiação

laser é somente superficial, o aquecimento do interior da amostra acontece por condução de calor, havendo grande perda a depender das propriedades térmicas do material estudado.

O entendimento do processo de sinterização a laser do ponto de vista teórico e o desenvolvimento tecnológico para aplicação em larga escala ainda é bastante escasso na literatura. Uma gama de questões necessita ser respondida para que o processo possa ser controlado e otimizado, entre eles: Como ocorre a distribuição de energia térmica no corpo cerâmico? Qual o limite de espessura possível de se efetuar a sinterização? Será possível efetuar o controle da microestrutura? Essas e outras questões de mais alta relevância científica e tecnológica foram abordadas nesta tese.

1.2 – Objetivos

Esta tese teve como objetivos a síntese de pós nanocristalinos de titanato de bário e cálcio ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ – $0 \leq x \leq 0.30$), pelo método dos precursores poliméricos, a sinterização de corpos cerâmicos utilizando a radiação de um laser de CO_2 , visando sempre a obtenção de corpos cerâmicos densos e nanoestruturados, e o estudo das propriedades dielétricas em função do método de sinterização, do tamanho de grãos e da concentração de Ca.

1.3 – Organização da tese

A tese está subdividida em 6 capítulos:

No capítulo 2 é apresentada, de forma resumida, a teoria envolvida na discussão dos resultados e uma revisão bibliográfica dos materiais estudados.

No capítulo 3 são apresentados conceitos básicos sobre as técnicas e métodos experimentais empregados, juntamente com as condições experimentais para realização da preparação e caracterização dos materiais estudados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados com suas respectivas discussões, separados em 4 seções. Na primeira seção (4.1) são apresentados os primeiros resultados de síntese e sinterização no qual obtivemos resultados inovadores, porém, não satisfatórios para os objetivos de nosso trabalho. Na seção 4.2 é apresentado um estudo detalhado de síntese e sinterização (pelo método convencional), visando a solução dos problemas encontrados na seção 4.1. Na terceira seção (4.3) é feito o estudo da sinterização a laser, relatando as mudanças no aparato experimental e nas condições de sinterização. Por último (seção 4.4) é feita a caracterização dielétrica dos corpos cerâmicos preparados, observando a dependência com o tamanho de grãos, com a concentração de Ca e com o método de sinterização empregado.

No capítulo 5 é feita a conclusão final do trabalho.

No capítulo 6 são apresentadas algumas idéias para a continuidade e complemento do trabalho.

1.4 – Referências bibliográficas

- [1] G. Gao “*Nanostructures And Nanomaterials : Synthesis, Properties And Applications*”, London, Imperial College Press, (2004).
- [2] C. Melo e M. Pimenta “Texto informativo sobre nanotecnologia” Boletim 008/2004, <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/boletim/lemensagem1.asp?msg=17>.
- [3] R. Valiev, *Nature* **419**, 887, (2002).
- [4] A. Tikhonovsky, K. Kim, S.K. Lee et al., *Jnp. J. Appl. Phys.* **45**, 8014, (2006).
- [5] G.Y. Yang, E.C. Dickey, C.A. Randall et al., *J. Appl. Phys.* **96**, 7492, (2004)
- [6] T. Mitsui and W.B. Westphal, *Physical Review* **124**, 1354, (1961).
- [7] Y.H. Han, J.B. Appleby and D.M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 96, (1987).
- [8] V. S. Tiwari, D. Pandey, P. Groves, *J. Phys. D – Appl. Phys.* **22**, 837, (1989).
- [9] N. Baskaran and H. Chang, *Mater. Chem. Phys.* **77**, 889, (2002).
- [10] M. P. Pechini, U.S. Patent nº 3,330.697 (1967).
- [11] P.A. Lessing, *Ceram. Bull.* **68** (5), 1002, (1989).
- [12] J.R. Groza, *NanoStructured Materials*, **12**, 987-992, (1999).
- [13] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, et al., *Nanotechnology*, **15**, 1113, (2004).
- [14] Macedo Z.S., “*Sinterização a Laser e Caracterização Física dos Compostos $Bi_4Ge_3O_{12}$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$* ”, tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2003).
- [15] Z.S. Macedo and A.C. Hernandez, *Mater. Lett.* **55** (4), 217, (2002).
- [16] Z.S. Macedo and A.C. Hernandez, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (7), 1870, (2002).
- [17] Z.S. Macedo, M.H. Lente, J.A. Eiras and A.C. Hernandez, *J. Phys.-Condens. Matt.* **16**, 2811, (2004).
- [18] Z.S. Macedo, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1076, (2004).

- [19] Z.S. Macedo, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, et al., *Nucl. Instrum. Meth. B* **218**,153, (2004).
[20] L. Ji and Y. Jiang, *Mater. Lett.* **60**, 1502, (2006).

CAPÍTULO 2 – Revisão da Literatura

Neste capítulo faremos uma breve revisão da literatura envolvida no presente trabalho. Serão abordados pontos como: Nanociências e Nanotecnologia, materiais ferroelétricos e sua interação com um campo elétrico externo, sinterização, o aquecimento de um sólido quando submetido ao aquecimento de laser de CO₂, baseando-se na equação de condução de calor, e por fim, uma revisão sobre algumas propriedades de interesse do material estudado.

2.1 – Nanociências e Nanotecnologia [1]

Os termos nanociências e nanotecnologias se referem, respectivamente, ao estudo e às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menor que, ou da ordem de, algumas dezenas de nanômetros. Nano (do grego: “anão”) é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão e, assim, um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de um metro, que equivale a aproximadamente 10 átomos de hidrogênio enfileirados [2].

Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento de objetos e artefatos na escala nanométrica está associada à possibilidade de que um número cada vez maior deles venha a ser reunido em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a compactação e sua capacidade para o processamento de informações. Por exemplo, o tamanho dos transistores e componentes se torna menor a cada nova geração tecnológica, o que permite uma maior performance de novos chips processadores que neles se baseiem; embora de tamanho igual ou menor aos da geração anterior, esses chips podem combinar um número muito maior de componentes ativos em uma única unidade.

No entanto, mais que na procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas - ausentes para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico - são observadas nessa nova escala. Por exemplo, uma amostra de um material metálico, ou seja, naturalmente condutor de eletricidade, pode se tornar isolante quando em dimensões nanométricas; um objeto nanométrico pode ser mais duro do que outro que, embora formado do mesmo material, seja de maior tamanho; materiais ferroelétricos e ferromagnéticos podem perder sua propriedade quando seu tamanho é reduzido a escala

nanométrica; um material relativamente inerte do ponto de vista químico, como o ouro, pode se tornar bastante reativo quando transformado em nanopartículas. Enquanto a nanociência busca entender a razão para essa sutil mudança de comportamento dos materiais, a nanotecnologia busca se aproveitar destas novas propriedades que surgem na escala nanométrica para desenvolver produtos e dispositivos para diferentes tipos de aplicações tecnológicas.

Na verdade, a alteração das propriedades de um material ao atingir a escala nanométrica se deve à combinação de dois fatores: enquanto, por um lado, é em objetos com essas dimensões que os efeitos quânticos se manifestam de maneira mais evidente, por outro, se observa que quanto menor for o tamanho da amostra, mais importantes se tornam os efeitos de superfície, pelo aumento da proporção entre sua área e seu volume.

Do ponto de vista da física quântica, os elétrons podem se comportar como ondas, o que se manifesta de forma mais clara quando o material tem dimensões nanométricas. Para amostras com um número pequeno de átomos, o comportamento dos elétrons se assemelha ao observado para as vibrações da corda de um violão, que – como é sabido – só são bem definidas para certos valores de frequências. Esta limitação sobre o movimento dos elétrons, conhecida como confinamento quântico, tem efeito direto sobre diferentes propriedades físicas das amostras nanoscópicas, como, por exemplo, sua cor e sua condutividade elétrica.

O outro aspecto relevante na alteração das propriedades dos nano-objetos diz respeito aos chamados efeitos de superfície, devido ao aumento da razão entre o número de átomos que estão em sua superfície relativamente a aqueles dispersos por seu volume. Por exemplo, em um cubo formado por mil átomos (ou seja, contendo dez átomos dispostos ao longo de cada um dos lados), seiscentos deles, ou seja, 60 % do total, estarão na superfície da amostra. Já em um material macroscópico como um grão de areia, a fração de átomos

presentes na superfície é irrisória quando comparada com o número total de átomos da amostra. O que acontece é que os átomos da superfície têm um papel diferenciado em relação a aqueles presentes no interior do material, uma vez que podem participar de todas as interações físicas e químicas do material com o meio no qual ele está inserido, como a troca de calor, processos de oxidação, etc.

De uma maneira geral, existem dois procedimentos para se obter materiais na escala nanométrica. Uma primeira abordagem, o chamado procedimento “de baixo para cima”, consiste em tentar construir o material a partir de seus componentes básicos (ou seja, seus átomos e moléculas), da mesma forma que uma criança monta uma estrutura ao conectar as peças de um Lego. Por outro lado, também é possível fabricar um objeto nanométrico pela eliminação do excesso de material existente em uma amostra maior do material, à semelhança da maneira como um artista trabalha os pequenos detalhes em uma escultura, fazendo um cuidadoso desbaste do supérfluo ou excedente de um grande bloco de pedra ou madeira.

Uma importante etapa no desenvolvimento das nanociências e nanotecnologias ocorreu no fim da década de 80, quando pesquisadores da IBM mostraram que um microscópio de varredura por sonda pode ser usado não apenas para visualizar átomos, mas também para manipulá-los, ou seja, mover de forma controlada átomos de uma espécie depositados sobre uma superfície de outro material, como ilustrado na Figura 2.1, na qual os pesquisadores posicionaram átomos individuais de Xe sobre uma superfície de Ni, a 4 K. Desde então, microscópios desse tipo estão sendo usados para criar diferentes tipos de estruturas nanométricas.

A aplicação de objetos e dispositivos nanométricos vem sendo extensivamente estudada em diversos ramos da ciência. Como por exemplo: Na nanoeletrônica – onde acredita-se que se venha a produzir dispositivos a base de nanotubos de carbono e

moléculas orgânicas, ao invés de usar silício; Na medicina – construindo macro-moléculas nanométricas capazes de armazenar o medicamento e transportá-lo para locais específicos onde poderá ser liberado de forma controlada melhorando o princípio ativo e diminuindo seus efeitos colaterais; Em óptica – onde a nanotecnologia busca desenvolver lasers e diodos preparados a partir de materiais semicondutores de tamanho nanométrico, que possam assim emitir luz com frequências bem definidas e apropriadas para diferentes tipos de aplicações; Em propriedades mecânicas de materiais – criando materiais mais resistentes e leves, uma vez que as propriedades mecânicas de metais e cerâmicas são fortemente dependentes de sua microestrutura, e como regra geral, quanto menor o tamanho dos grãos, mais duro pode ser o material correspondente; Em compósitos de polímeros e nanopartículas cerâmicas e metálicas – no qual é possível alterar as propriedades mecânicas, elétricas e ópticas do polímero pela incorporação em seu interior de partículas nanométricas cerâmicas, metálicas ou de um outro polímero; Em materiais magnéticos – como o fenômeno conhecido como magnetoresistência gigante, o qual já possui aplicação em cabeças de leitura e gravação de discos de computadores.

Figura 2.1 – Átomos individuais de Xe posicionados sobre uma superfície de Ni, a 4 K [3].

Dessa forma, as aplicações possíveis dessas tecnologias representam uma nova fronteira do conhecimento em que os limites entre as disciplinas tradicionais, como física, química e biologia se diluem em uma convergência de modelos, técnicas e interesses comuns.

2.2 – Materiais ferroelétricos [4,5]

Materiais ferroelétricos são caracterizados por apresentar uma polarização espontânea em um determinado intervalo de temperatura e na ausência de um campo elétrico externo. O fenômeno ocorre devido ao deslocamento de átomos na estrutura cristalina, gerando uma assimetria de cargas. A orientação dessa polarização pode ser modificada pela aplicação de um campo elétrico externo ou, em alguns casos, por estresse mecânico. Com o aumento da temperatura, um material ferroelétrico passa por uma transição de fase na qual a polarização espontânea desaparece pela mudança de simetria na rede do cristal. A temperatura em que essa transição ocorre é chamada de temperatura de Curie (T_C).

Em geral, o alinhamento uniforme dos dipolos elétricos ocorre somente em certas regiões do cristal, enquanto que em outras regiões a polarização espontânea tem uma direção contrária. Essas regiões com polarização uniforme são chamadas de *Domínios Ferroelétricos* e a interface entre dois domínios é chamada de *Parede do domínio*.

Outra característica importante dos ferroelétricos é a *Histerese Ferroelétrica*, ou seja, a polarização (P) é uma função de duplo valor do campo elétrico aplicado (E). Por apresentar uma polarização espontânea, os domínios ferroelétricos tendem a se orientar na direção do campo elétrico aplicado, e, para campos suficientemente altos, se manter orientados quando este for retirado.

Uma típica curva de histerese pode ser observada na Figura 2.2. Se aplicarmos um pequeno campo elétrico, observaremos apenas uma relação linear entre P e E , porque o campo aplicado não é suficientemente grande para alinhar os domínios e o cristal se comportará como um material paraelétrico (segmento OA). À medida que o campo aumenta, os domínios se alinham na direção de E , e a polarização aumenta rapidamente (segmento AB) até que todos os domínios estejam alinhados (BC). A extrapolação do segmento BC em direção ao eixo das ordenadas (BF) representa o valor da Polarização Espontânea ou de Saturação (P_s).

Figura 2.2 – Curva de histerese ferroelétrica, polarização versus campo aplicado.

Reduzindo-se o campo aplicado a zero, o material preserva um certo grau de polarização (ponto D) chamado de *Polarização Remanescente* (P_r). Invertendo-se o campo, a polarização se reduz a zero (DG) e a seguir é invertida até atingir novamente a saturação (GH). O campo necessário para anular a polarização é conhecido como *Campo Coercitivo* (E_c). Revertendo o campo mais uma vez, o ciclo pode ser completado. A curva CDGHIC é a chamada curva de histerese e mostra a relação entre P e E .

2.3 – Dispersão dielétrica – o modelo de Debye [5,6]

O conceito de dipolos gerando polarização foi introduzido pela primeira vez por Debye em 1929 [6]. O modelo de Debye considera a reorientação de dipolos não-interagentes em um meio puramente viscoso sem força elástica de restauração.

Quando um campo elétrico E é aplicado a um material isolante, a polarização resultante P pode ser classificada em duas partes, de acordo com o tempo de resposta:

1. Uma polarização quase instantânea devido ao deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo, o que define a constante dielétrica em altas frequências;

$$\epsilon_{\infty} - 1 = \frac{P_{\infty}}{E \epsilon_0} \quad (2.1)$$

2. Uma polarização $P(t)$ dependente do tempo, devida à orientação de dipolos no campo elétrico. Se o campo é aplicado por um tempo infinitamente longo, a polarização total resultante P_s define a constante dielétrica estática ϵ_s :

$$\epsilon_s - 1 = \frac{P_s}{E \epsilon_0} \quad (2.2)$$

$$P_s = P_{\infty} + P \quad (t = \infty) \quad (2.3)$$

Assumindo que exista apenas um tempo de relaxação τ , ou seja, que $P(t)$ seja governado por uma cinética de primeira ordem, a taxa com que P se aproxima de P_s será proporcional à diferença entre eles.

$$\tau \frac{dP}{dt} = P_s - P \quad (2.4)$$

A Figura 2.3 ilustra esta situação para uma tensão aplicada $V_0(t)$, constante a partir do instante $t = 0$. A solução da equação (2.4) para um campo periódico $E^*(\omega, t) = E_0 e^{i\omega t}$ é:

$$P^*(\omega, t) = \epsilon_0 \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} E_0 e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

onde o asterisco indica que a função é complexa. Podemos então definir uma constante dielétrica complexa:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{P^*(\omega, t)}{E^*(\omega, t)} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.7)$$

onde $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser escrita como $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, e portanto pode ser separada em suas componentes real e imaginária:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad (2.9)$$

Figura 2.3 – Dependência temporal da polarização P em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico em $t = 0$.

As equações (2.8) e (2.9), conhecidas como relações de dispersão de Debye, têm sido o modelo básico de relaxação dielétrica desde que foram propostas. As representações usuais de ε'' e ε' (no plano complexo e em função da frequência) são apresentadas na Figura 2.4. A representação no plano complexo (Fig. 2.4a) resulta em um semicírculo centrado no ponto $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$, no eixo das abscissas. Representada em função da frequência, a parte real da permissividade apresenta um degrau que corresponde a $\Delta\varepsilon' = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ e um

ponto de inflexão na frequência de relaxação $\omega_0 = 1/\tau$. Esta inflexão é acompanhada por um pico no fator de perda ε'' .

Figura 2.4 – a) Diagrama de ε'' versus ε' no plano complexo; b) Partes real e imaginária da permissividade em função da frequência.

Na prática, no entanto, são poucos os sistemas que obedecem exatamente às equações de Debye. Frequentemente, observa-se uma depressão no arco da Figura 2.4a e um alargamento no pico de relaxação apresentado na Figura 2.4b, provocado por uma distribuição nos valores de energia de ativação e constante de tempo característica do processo de relaxação. Cole & Cole (1941) [5] propuseram uma função empírica para representar este desvio, descrevendo o comportamento da permissividade dielétrica através da expressão:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\psi} \quad (2.10)$$

onde o fator ψ está diretamente ligado à descentralização do semicírculo (ver Fig. 2.7, próxima seção) e à largura da distribuição dos tempos de relaxação.

Outra situação que leva a um desvio em relação à teoria de Debye é a presença de condutividade, $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$, que implica em um termo adicional na equação (2.10):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\psi} - i \frac{\sigma^*}{\omega} \quad (2.11)$$

Neste caso, o campo elétrico age no sólido não somente pela reorientação dipolar, mas também pelo deslocamento dos portadores de carga, e o grau de localização destes portadores ganha importância. Em um material ferroelétrico, além do vetor de polarização espontânea, participam também da polarização as cargas espaciais (portadores localizados nos contornos de grão de materiais policristalinos) e os *polarons* (portadores armadilhados em poços de potencial, que provocam deformações locais na rede), que agem como dipolos sob um campo ac. Por outro lado, o movimento de elétrons, buracos ou íons através dos defeitos (*hopping*) contribui significativamente com a componente condutiva em um largo intervalo de frequências, e é termicamente ativado. Em particular, o movimento iônico é mais favorecido a temperaturas elevadas.

Enquanto a resposta dipolar leva ao pico de perda observado na Figura 2.4b, o material que possui componente condutiva pode deixar de apresentar este pico, e passar a exibir um comportamento decrescente de ε'' com a frequência. Segundo Jonscher (1978) [6], este comportamento segue uma dependência universal, do tipo:

$$\varepsilon''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad \omega > \omega_p \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (2.12)$$

$$\varepsilon''(\omega) \propto \omega^m \quad \omega < \omega_p \quad 0 \leq m \leq 1 \quad (2.13)$$

onde m depende do mecanismo dominante no material, sendo que $m < 1$.

A Figura 2.5 ilustra esta situação, onde se observa uma forte dispersão das componentes ε' e ε'' em baixas frequências, em um claro desvio do comportamento previsto por Debye.

Materiais que possuem tanto mecanismos de orientação dipolar quanto condutivos poderão apresentar ambos os comportamentos descritos acima, dependendo do mecanismo dominante na faixa de temperatura e/ou frequência investigada. Nestes casos, as relaxações do material são melhores caracterizadas através de sua impedância Z^* , que se relaciona

com a permissividade através da expressão $Z^* = \frac{1}{i\omega C_0 \varepsilon^*}$, onde C_0 é a capacitância da célula de medida preenchida completamente pelo material. O formalismo de Z^* é particularmente conveniente para cerâmicas, por permitir a separação das contribuições das regiões de grão e de contorno de grão, e o uso de circuitos equivalentes simples para representar estas regiões.

Figura 2.5 – (a) Permissividade relativa ε' , e (b) fator de perda, ε'' em função da frequência, de um monocristal de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ a 750°C .

2.4 – Espectroscopia de Impedância [5,6]

Quando um campo elétrico é aplicado a um sólido dielétrico pode produzir dois efeitos: polarização e/ou condução. No primeiro caso, a polarização pode ser eletrônica, iônica, ou pela reorientação local de defeitos que possuem momentos de dipolo. No segundo caso ocorre o movimento de translação de portadores de carga (vacâncias, íons intersticiais, etc).

Se o campo que polariza o material é aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia. Tal efeito

é chamado de relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i \varepsilon''(\omega) \quad (2.14)$$

onde a parte real ε' é a permissividade relativa, e a parte imaginária ε'' traduz o fator de dissipação dielétrica do material. A dissipação de energia sob a forma de calor é um importante fator quando se avalia o potencial de aplicação tecnológica de um material, e é dada pela expressão:

$$\text{tg } \delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (2.15)$$

A permissividade relativa (ε') e a perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) são parâmetros de grande importância no estudo e na aplicação tecnológica de materiais ferroelétricos. Um exemplo ilustrativo é o seu papel determinante na miniaturização dos dispositivos de memória, baseados em componentes capacitivos. Capacitores com maior permissividade relativa podem possuir parâmetros geométricos reduzidos, e por esta razão, os materiais ferroelétricos, que possuem valores tipicamente altos de permissividade, são bons candidatos para este tipo de aplicação. Também é requerido que a perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) seja pequena, para evitar alterações na informação armazenada.

A técnica utilizada para caracterização dessas grandezas é a Espectroscopia de Impedância. Nesta técnica a amostra é submetida a um potencial externo alternado $V^*(t) = V_0 e^{i\omega t}$, respondendo à excitação com uma corrente $I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância do material é então definida como a razão $Z^*(\omega) = V^*(t)/I^*(t)$, onde o asterisco indica que as grandezas em questão são números complexos. Por levar em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema, a impedância é um conceito mais geral do que a resistência elétrica.

A espectroscopia de impedância é uma ferramenta de caracterização elétrica que explora a dependência entre a resposta do sistema e a frequência do estímulo aplicado.

Nesta técnica, as propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de Z^* , tomadas em um intervalo de frequências ω . Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser analisados em termos de quatro formalismos complexos: i) a impedância Z^* ; ii) o módulo elétrico M^* ; iii) a admitância Y^* ; iv) a permissividade ε^* . Estes formalismos estão inter-relacionados através das expressões:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (2.16)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = Y^*(\omega) / i\omega C_0 = 1 / i\omega C_0 Z^*(\omega) \quad (2.17)$$

$$Y^*(\omega) = 1 / Z^*(\omega) \quad (2.18)$$

onde C_0 é a capacitância da célula de medida.

Utilizando as relações 2.14 e 2.17 podemos reescrever a permissividade complexa como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{A}{d} Z^*} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.19)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, d é a espessura da amostra e A é a área dos eletrodos.

Separando as partes real e imaginária na equação (2.19), obtemos as relações:

$$\varepsilon' = -\frac{d Z''}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (2.20)$$

$$\varepsilon'' = -\frac{d Z'}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (2.21)$$

Desse modo, medindo-se Z' e Z'' podemos caracterizar a permissividade da cerâmica em função da frequência de excitação.

No ajuste dos dados experimentais, a resposta das amostras cerâmicas pode ser representada por circuitos equivalentes que podem combinar resistores (R), capacitores (C) e indutores (I). O modelo *brick layer* é bastante utilizado para representar o comportamento elétrico de cerâmicas. Como ilustrado na Figura 2.6, o modelo *brick layer* aproxima a microestrutura de um corpo cerâmico a um conjunto de grãos cúbicos separados por

contornos de grãos planos. Em sistemas microcristalinos, a contribuição referente aos contornos paralelos ao campo aplicado é desprezada devido a sua alta resistividade (Fig. 2.6c).

Figura 2.6 – Representação esquemática do modelo *brick layer*. (a) Representação de um corpo cerâmico; (b) Separação de grão e componentes do contorno de grão; (c) Circuito equivalente, e circuito simulado.

As relaxações dielétricas de grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos ligados entre si em série (Fig. 5c), e a impedância de cada bloco RC é dada pela expressão:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.22)$$

que pode ser reescrita como

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} - i \frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]^{3/2}} = Z' - iZ'' \quad (2.23)$$

onde o parâmetro $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do circuito.

Tomando a equação (2.23), e representando Z^* em função de Z' , tem-se:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.24)$$

que é a equação de uma circunferência com raio $R/2$ e centro em $R/2$. Deste modo, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo (conhecido como diagrama Cole-Cole) fornece um arco semicircular (Fig. 2.7a), cujo diâmetro equivale ao

valor da resistência elétrica R . Neste semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto de máximo (que corresponde à frequência ω_0) tem-se:

$$Z' = Z'' = R/2 \quad (2.25)$$

A condição (2.25), combinada com a Equação (2.24), resulta na relação:

$$\omega_0 \tau = 1 \quad (2.26)$$

onde ω_0 é a frequência de relaxação.

Na prática, no entanto, os dados experimentais nem sempre fornecem um semicírculo perfeito no plano complexo das impedâncias. Frequentemente o centro é deslocado do eixo das abscissas, como ilustra a Figura 2.7b, e o arco fica descentralizado. Nestes casos o tempo de relaxação não possui um valor único, mas está distribuído em torno de um valor médio $\tau_m = \omega_{0m}^{-1}$. Quando isto ocorre, a Equação (2.22) é substituída pela equação empírica:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\psi} \quad (2.27)$$

onde o parâmetro ψ assume valores entre zero e um e depende do ângulo de descentralização θ (ver Fig. 2.7b) através da relação:

$$\theta = (1 - \psi) \frac{\pi}{2} \quad (2.28)$$

O parâmetro ψ determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio. Quando $\psi = 1$, a Equação (2.27) reduz-se à impedância de um elemento RC paralelo com valor único para τ . Para valores $\psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), e haverá uma distribuição de valores possíveis para τ . O elemento de fase constante recebe esta designação porque sua impedância, $Z_Q = (i\omega C)^{-\psi}$, é caracterizada pelo fato de possuir um ângulo de fase $(i)^{-\psi}$ que é constante para qualquer valor de ω .

Figura 2.7 – (a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas. (b) Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ .

Cada elemento RC gera um semicírculo no diagrama complexo, dessa forma, os materiais cerâmicos geralmente possuem diagramas com dois semicírculos. De uma maneira geral, o arco correspondente aos contornos de grãos aparece em um intervalo de frequências mais baixas, enquanto que, a contribuição intra-grão é observada na região de frequências mais altas.

A partir dos valores de resistência, obtidos nos ajustes dos dados experimentais, é possível calcular a condutividade elétrica, a qual em sistemas cristalinos é termicamente ativada e obedece à lei de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) = \frac{L}{RA} \quad (2.29)$$

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin, σ_0 é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$, L é a espessura da amostra, A é a área da seção transversal (área do eletrodo) e R é a resistência. Desta forma, chega-se aos valores de energia de ativação dos processos condutivos através do coeficiente angular do diagrama de $\ln \sigma$ em função de $1/T$.

2.5 – Teoria de sinterização [5]

A sinterização pode ser descrita como o processo pelo qual um compacto de um pó, cristalino ou não, é ativado termicamente para formar um sólido único. Em muitos casos, a sinterização é acompanhada pela densificação do material, na qual as partículas se atraem e se comprimem para eliminar poros. Existem, no entanto, situações em que ocorre expansão, ou que as dimensões do corpo cerâmico se mantêm constantes.

A força-motriz para a sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema, que pode ocorrer de duas formas (Fig. 2.8): i) pela redução da área superficial e das interfaces do compacto (crescimento de grãos); ou ii) pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido (densificação), que são menos energéticas. Deste modo, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização resultam sempre da combinação dos efeitos de crescimento de grãos e densificação.

Figura 2.8 – Ilustração do processo de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão.

Tradicionalmente, a sinterização é dividida em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como a parte do processo onde ocorre o arredondamento das partículas, havendo formação de pescoços ou de contornos entre os mesmos, com pouco crescimento de grãos, e significativa redução na área superficial livre e na porosidade. No estágio intermediário, ocorre acentuado crescimento de grãos e fechamento de poros, acompanhado de densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação.

Em nível atômico, a força-motriz para a sinterização está relacionada à diferença de curvatura na superfície das partículas, que cria uma diferença na concentração de vacâncias e no potencial químico, levando ao transporte de massa. A concentração de vacâncias depende da energia superficial e do raio de curvatura, de acordo com a equação de Gibbs-Thomson:

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right) \quad (2.30)$$

onde $C(r)$ é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , C_{∞} é a concentração de vacâncias em um plano, γ é a energia de superfície e Ω é o volume atômico ou o volume ocupado por uma vacância. Deste modo, a concentração de vacâncias será diferente em regiões com diferentes curvaturas, resultando em gradientes de vacâncias e conseqüentemente em fluxo de vacâncias. A taxa de transporte de vacâncias é descrita pela lei de Fick para a difusão:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.31)$$

onde J é o fluxo de vacâncias, D é o coeficiente de difusão e $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente de concentração de vacâncias.

Durante o estágio inicial de sinterização haverá um fluxo total de vacâncias a partir dos pescoços formados entre as partículas, como ilustra a Figura 2.9. Este fluxo de vacâncias é equivalente ao fluxo de átomos na direção oposta, o que resulta na formação dos pescoços.

Figura 2.9 – Fluxo de vacâncias a partir do pescoço formado entre as partículas, com fluxo de átomos na direção oposta, resultando na formação dos pescoços.

Os mecanismos de transporte de massa responsáveis pela sinterização incluem: difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluxo viscoso e evaporação/condensação. Qualquer combinação destes processos é possível em todos os estágios de sinterização, e em todos os casos a força-motriz é a redução da energia livre total do sistema. A Figura 2.10 apresenta os possíveis mecanismos para o transporte de massa durante a sinterização.

Na literatura são encontrados diversos modelos teóricos que descrevem o processo de sinterização nos seus três estágios, inicial, intermediário e final. No entanto, a discussão desses modelos não é o objetivo do presente estudo.

Figura 2.10 – Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização. O fluxo de massa tem origem na superfície (M1, M3 e M4), no interior da partícula (M2 e M6) ou no contorno de grão (M5), porém, o destino é sempre o pescoço.

2.6 – O Laser de CO_2 [5,7]

A palavra laser é um acrônimo do inglês "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", que significa "amplificação da luz pelo efeito da emissão estimulada da radiação". As três principais características da luz laser são:

- i) *Luz colimada*: todos os fótons têm a mesma direção, permitindo uma alta densidade de energia num determinado alvo;
- ii) *Luz monocromática*: a luz do laser, ao contrário das luzes naturais, apresenta uma cor bem definida que corresponde a uma frequência bem definida;
- iii) *Luz coerente*: todos os fótons oscilam em fase.

A emissão do CO_2 foi primeiro estudado por Patel et al. em 1964. Desde então, seu aperfeiçoamento e aplicações foram objeto de estudo de muitos pesquisadores. A excitação

no laser de CO₂ é freqüentemente feita utilizando uma descarga elétrica para gerar o estado vibracional excitado $X^1\Sigma_g^+ v''=1$, na molécula de Nitrogênio. Estas moléculas transferem sua energia, por colisão, para as moléculas de CO₂ em seu estado fundamental ($\Sigma_g''00^0$), elevando-as para o modo de vibração assimétrico (00^01). A emissão laser ocorre da transição dos níveis rotacionais do estado (00^01) para os níveis rotacionais do estado vibracional mais baixo (Figura 2.11). A emissão mais intensa gerada pelo laser de CO₂ ocorre no comprimento de onda em torno de 10.6 μm .

Figura 2.11 – Níveis de energia do laser de N₂ e CO₂ (Iga, 1994).

Grande parte das aplicações dos lasers explora a possibilidade de focalização do feixe em pequenas regiões, possibilitando o aquecimento localizado no material (círculos focais com diâmetros da ordem de dezenas de μm), em intervalos de tempo extremamente pequenos, gerando taxas de aquecimento de até $10^{10} \text{ }^\circ\text{C/s}$ e gradientes térmicos da ordem de $10^3 \text{ }^\circ\text{C/cm}$.

A interação laser-matéria durante o processamento a laser é fundamentalmente influenciada pelos parâmetros ópticos e térmicos do material. Entre eles estão:

1. A atenuação óptica, definida como o inverso do comprimento de penetração óptica (δ) do material, e que obedece à relação:

$$\alpha = \frac{(2\pi\mu\sigma\omega)^{1/2}}{c} \quad (2.32)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, μ é a permeabilidade magnética, σ a condutividade óptica do material e ω é a frequência da radiação incidente.

2. A refletividade R da superfície a ser processada, definida como a razão entre a potência radiante refletida e a potência radiante incidente na superfície, e que é o fator que determina que fração de radiação disponível será potencialmente absorvida pelo material.

3. A condutividade térmica do material K que fornece uma medida de quão rapidamente um material conduzirá energia térmica;

4. A penetração térmica, ou distância de difusão térmica (z_D) no material, definida como

$$z_D = (4 \frac{K}{\rho C} t)^{1/2}, \text{ onde } \rho \text{ é a densidade e } C \text{ a capacidade térmica. O parâmetro } z_D$$

relaciona a penetração com o tempo de irradiação. Assim, controlando-se o tempo de irradiação, pode-se obter um aquecimento a maiores profundidades, ou apenas superficial, dependendo da aplicação de interesse. O parâmetro z_D é definido como a distância na qual a temperatura é $1/e$ vezes o valor em $z = 0$ (na superfície irradiada);

2.7 – Condução de calor em um sólido por aquecimento a laser

Os modelos que definem o processo de aquecimento e a distribuição de temperaturas de um corpo irradiado a laser têm como ponto de partida a equação para o fluxo de calor [8,9]:

$$\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}', t) + \rho C \frac{\partial T(\vec{r}', t)}{\partial t} = A(\vec{r}', t) \quad (2.33)$$

onde $|\vec{J}(\vec{r}', t)|$ é a energia térmica que atravessa uma área unitária, por unidade de tempo, $T(\vec{r}', t)$ é a temperatura do material, ρC é a capacidade calorífica por unidade de volume e $A(\vec{r}', t)$ o termo que expressa a energia térmica gerada no sólido, por unidade de volume e por unidade de tempo.

De acordo com a teoria linear de Fourier para o transporte de calor em um sólido, $\vec{J}(\vec{r}', t) = -K \nabla T(\vec{r}', t)$, onde K é a condutividade térmica do material. Então, substituindo na equação 2.20 teremos:

$$\nabla^2 T(\vec{r}', t) - \frac{\rho C}{K} \frac{\partial T(\vec{r}', t)}{\partial t} = -\frac{A(\vec{r}', t)}{K} \quad (2.34)$$

Soluções algébricas para a equação acima somente poderão ser obtidas impondo condições para o perfil da fonte de aquecimento a laser ($A(\vec{r}', t)$) e para a geometria da amostra. Além disso, em nosso caso, outras três condições precisam ser impostas [10]:

1. Que a densidade de energia absorvida pelo material não seja suficiente para produzir fusão ou evaporação da superfície. O que é bastante coerente com o nosso caso onde queremos apenas sinterizar o material;
2. Que os parâmetros térmicos e a absorção do material não variem com a temperatura. Esta condição não é verdade, no entanto, para materiais óxidos, nos quais não ocorram mudanças de fase na região de temperatura estudada, não há grande variação destes parâmetros;
3. Que a densidade do material não varie com a temperatura. Esta condição nos limita a estudar somente o processo final de sinterização, onde ocorre pouca densificação, e a densidade de energia incidente sobre a amostra é praticamente constante.

Diversas soluções, considerando diferentes perfis da fonte de aquecimento podem ser encontradas em livros texto de condução de calor em sólidos, ou mais especificamente

na referência [8]. Em nosso caso, o interesse se restringe a uma fonte de calor contínua com perfil radialmente gaussiano. Neste caso, a intensidade sobre a superfície do material é então, dada por:

$$F(r,t) = F_0(0,t) \exp(-r^2/d^2) \quad (2.35)$$

onde $F(r,t) = A(\vec{r}',t) \exp(\alpha z)$, α é o coeficiente de absorção óptica, $F_0(0,t)$ é a intensidade no centro do feixe que é absorvida pela amostra, R é o raio do feixe gaussiano e $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ é o raio da amostra. A equação 2.34 fornece neste caso:

$$T(r,z,t) = \frac{R^2}{\rho C (k\pi)^{1/2}} \int_0^t \frac{\varepsilon F(0,t') dt'}{(t-t')^{1/2} [4k(t-t') + R^2]} \times \exp \left[\frac{-z^2}{4k(t-t')} - \frac{r^2}{4k(t-t') + R^2} \right] \quad (2.36)$$

ou ainda:

$$T(r,z,t) = \frac{\varepsilon F_{\max} R^2}{K} \left(\frac{k}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t \frac{p(t-t') dt'}{t'^{1/2} (4kt' + R^2)} \times \exp \left[\frac{-z^2}{4kt'} - \frac{r^2}{4kt' + R^2} \right] \quad (2.37)$$

onde ε é a emissividade do material, $k = K/\rho C$ é difusividade térmica, $\varepsilon F(0,t)$ é a intensidade absorvida (W/cm^2) no centro do *spot* gaussiano e $\varepsilon F_{\max}$ é seu maior valor. A razão $\varepsilon F(0,t)/\varepsilon F_{\max} = p(t)$ que é a forma temporal do pulso do laser normalizado para seu máximo valor. Para o caso de um laser contínuo, $F(0,t) = F_{\max} = F_0$, então $p(t) = 1$.

Introduzindo agora as variáveis adimensionais:

$$\tau = \frac{4kt}{R^2} \quad \zeta = \frac{z}{R} \quad \xi = \frac{r}{R} \quad \Phi = \frac{2k\pi^{1/2}}{R\varepsilon F_{\max}} T \quad (2.38)$$

A equação 2.37 se torna:

$$\Phi(\zeta, \xi, \tau) = \int_0^\tau \frac{\exp[-\xi^2/(\tau'+1)] \exp(-\zeta^2/\tau')}{\tau'^{1/2} (\tau'+1)} d\tau' \quad (2.39)$$

Se calcularmos os valores da temperatura generalizada $\Phi(\zeta, \xi, \tau)$ como função de ζ , ξ e τ podemos obter todas as informações funcionais sobre a temperatura no corpo

estudado. Entretanto, está equação não possui solução analítica, tornando-se necessário sua resolução por meio de simulação numérica.

Considerando agora somente a temperatura no centro da superfície da amostra, teremos:

$$\Phi(0,0,\tau) = \int_0^\tau \frac{1}{\tau'^{1/2}(\tau'+1)} d\tau' = 2 \tan^{-1}(\tau^{1/2}) \quad (2.40)$$

ou ainda:

$$T(0,0,t) = \frac{\varepsilon F_0 R}{K \pi^{1/2}} \tan^{-1} \left(\frac{4k}{R^2} t \right)^{1/2} \quad (2.41)$$

Na condição de equilíbrio:

$$T(0,0,\infty) = \frac{\varepsilon F_0 R \pi^{1/2}}{2K} \quad (2.42)$$

Na seção 4.3.4 faremos uma comparação qualitativa entre os nossos resultados obtidos por meio de sinterização a laser com simulações da equação 2.39.

2.8 – Estado da arte do $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$

O Titanato de Bário ($BaTiO_3$ – BT) foi um dos primeiros materiais preparados como corpos cerâmicos piezoelétricos do tipo perovskita. Sua propriedade dielétrica anômala foi descoberta em corpos cerâmicos em 1943 por meio de estudos simultâneos e independentes de Wainer e Salomon, nos Estados Unidos, Ogawa, no Japão e Wul e Goldman, na Rússia. A ferroeletricidade no BT foi primeiro relatada em 1945-46 por von Hippel e col. e independentemente por Wul e Goldman. Em seguida, em 1947, Roberts descobriu o efeito piezoelétrico no BT. Devido ao seu efeito piezoelétrico e elevada constante dielétrica o BT se tornou um dos materiais ferroelétricos mais estudados e aplicados, como por exemplo, em capacitores, transdutores, dispositivos eletro-ópticos, etc [4,11].

O BT possui uma transição de fase ferro/paraelétrica com simetria cúbica (Figura 2.12a), grupo pontual ($m3m$), para temperaturas acima de 120°C. Esta temperatura também é o ponto de Curie do material. Quando a temperatura está entre 120° e 0°C temos uma fase ferroelétrica com simetria tetragonal (grupo pontual $4mm$), com a razão dos parâmetros de rede em torno de 1.01 (c/a). Neste caso, a direção da polarização espontânea está ao longo do eixo c da célula unitária tetragonal (Figura 2.12b). Para temperaturas entre 0° e -90°C, uma nova fase com simetria ortorrômbica e grupo pontual ($mm2$) torna-se estável. Esta fase também é ferroelétrica com polarização espontânea paralela à direção [110] considerando a estrutura cúbica original (Figura 2.12c). Abaixo de -90°C, uma terceira transição de fase ocorre e a simetria da rede muda de ortorrômbica para romboédrica, com $a = b = c$ e $\alpha = 89^\circ 52'$. Esta fase corresponde ao grupo pontual ($3m$) e o eixo polar ferroelétrico é paralelo a direção [111] da célula cúbica (Figura 2.12d) [4,11].

A dependência das propriedades dielétricas com o tamanho dos grãos no BT foi primeira relatada por Arlt e col. [12] em 1985, os autores reportaram um aumento da permissividade dielétrica relativa com a redução do tamanho de grãos até 1 μm , e uma redução para grãos menores, como apresentado na Figura 2.13. De acordo com os autores, o aumento da permissividade até grãos com 1 μm pode ser explicado com base na contribuição referente ao movimento das paredes de domínio ferroelétrico, de acordo com a equação (2.43). Neste modelo, a permissividade total pode ser considerada como a soma de uma contribuição volumétrica (ε'_{vol}), baseada na constante dielétrica do monocristal, e uma contribuição do movimento das paredes de domínio ferroelétrico no campo elétrico (ε'_{dom}).

$$\varepsilon'_r = \varepsilon'_{vol} + C/\sqrt{\alpha} \quad (2.43)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade que depende da densidade de paredes de domínios ferroelétricos, e α é o tamanho médio dos grãos.

Figura 2.12 – Estrutura da célula unitária do BT para diferentes temperaturas, e representação da polarização espontânea (P_s). a) cúbica, acima de 120°C; b) tetragonal, entre 120 e 0°C; c) ortorrômbica, entre 0 e -90°C; d) romboédrica, abaixo de -90°C [11].

Porém, o comportamento na região de tamanho de grãos menor que 1 μm permaneceu sem explicação. Estudos posteriores variando-se o tamanho de grão no BT mostram que com redução do tamanho de grão a estrutura cristalina, à temperatura ambiente, tornava-se progressivamente menos tetragonal, levando a uma redução na permissividade e na temperatura de Curie. Em 2004, Zhao e col. [13] propuseram que estas alterações estão relacionadas a dois efeitos principais: um de natureza intrínseca e outro extrínseca ao grão. De acordo com os autores, intrinsecamente, quando acontece uma mudança no tamanho do grão, bem como na temperatura do sistema ou na pressão externa, ocorre uma variação da tetragonalidade e uma modificação da polarização espontânea, e conseqüentemente, afeta a transição de fase e as propriedades ferroelétricas. Diversos estudos apontam para uma total perda da ferroeletricidade para tamanho de grão da ordem

de 50 nm [13,14]. Extrinsecamente, é conhecido que o BT policristalino apresenta uma fina camada não ferroelétrica no contorno de grão (*camada morta*) com baixo valor de permissividade, e dessa forma, à medida que o grão diminui, a contribuição referente a esta camada torna-se cada vez maior e, conseqüentemente, a permissividade diminui. Na Figura 2.14 podemos observar o comportamento da permissividade dielétrica em função do tamanho de grãos [13].

Figura 2.13 – Dependência da constante dielétrica em cerâmicas de BT com o tamanho do grão, medidas a 25 °C e a 70 °C. No eixo das ordenadas temos a constante dielétrica e no eixo das abscissas o tamanho médio dos grãos [12].

Materiais cerâmicos a base de titanato de bário (BaTiO_3 – BT) possuem uma larga aplicação industrial como MLCCs devido, principalmente, a sua alta constante dielétrica e sua boa estabilidade com a variação da temperatura [15]. Os principais problemas relacionados a aplicação do BT são a transição de fase estrutural (tetragonal-ortorrômbica) destrutiva a 282 K e a oxidação dos eletrodos [15]. Com o intuito de solucionar estes problemas, bem como de se obter novas propriedades vários estudos com uma grande diversidade de dopantes tem sido feito nos últimos anos. Por exemplo, a dopagem de BT com pequenas quantidades de Mn, Fe, Ni ou Cu provoca a estabilidade da fase hexagonal à

temperatura ambiente [16,17]; Titanato de bário dopado com Zr no sítio do Ti possui aplicações em dispositivos ópticos e capacitores [11]; A adição de NaNbO_3 causa mudanças na microestrutura dos corpos cerâmicos, inibindo o crescimento do grão, e aumentando a densidade e a constante dielétrica [17].

Figura 2.14 – Constante dielétrica a 10^4Hz e tangente de perda da cerâmica de BT com diferentes tamanhos de grãos. A tangente de perda é mostrada para a amostra com grão de 50 nm [13].

Em particular, a introdução de cálcio ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ – BCT) não destrói a ferroeletricidade a temperatura ambiente, mantendo a permissividade alta, aumenta a região de estabilidade da fase tetragonal, não apresentando a transição de fase destrutiva a até 100 K para a composição com $x = 0.23$, e melhora o desempenho dielétrico com a utilização de eletrodos de baixo custo, por exemplo o níquel, e inibe a formação da fase hexagonal à temperatura ambiente [18-20].

Os trabalhos com BCT tiveram início em 1952 com Berlincourt e Kulesar [20], e mais tarde com DeVries e Roy em 1955 [21]. No entanto, somente nas duas últimas décadas o interesse por este material se mostrou presente entre os pesquisadores. São

encontrados estudos em cristais puros [22,23] e dopados [24,25], fibras monocristalinas [26,27], cerâmicas [19,29,30] e filmes finos [31].

DeVries e Roy [22] também foram os primeiros a estudar o diagrama de fases no sistema $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$. De acordo com os autores, o CaTiO_3 forma uma solução sólida com o BaTiO_3 para concentrações até 18 mol% a 1400 °C, e a solubilidade do CaTiO_3 diminui com a redução da temperatura. Desde então, diversos estudos a respeito da solubilidade do CaTiO_3 na matriz do BaTiO_3 foram apresentadas na literatura. Por exemplo, em 1961 Mitsui e Westphal [18] reportaram a obtenção de fase cristalina única até 24% após calcinação a 1350 °C, seguido por moagem e sinterização a 1450 °C/24h; Complementarmente, Tiwari e col. em 1994 [19], observaram que para temperaturas de calcinação de até 1150 °C menos de 16% de CaTiO_3 era solúvel, entretanto, se a temperatura fosse elevada até 1300 °C a solubilidade aumentava. A principal dificuldade na substituição do íon de Ba pelo íon de Ca é a diferença entre seus raios iônicos ($\Delta R_{\text{Ba-Ca}} = 0.35$). Entretanto, recentemente, Jayanthi e Kutty [29], estudando a síntese de BCT por meio de métodos químicos, observaram ser possível a obtenção de fase única a até 50 mol%, após calcinação a 1150 °C/4h. A vantagem da síntese química está relacionada a maior homogeneização, a nível atômico, dos íons na solução, permitindo assim uma melhor incorporação de íons dopantes ou substituintes na matriz hospedeira.

Por outro lado, se no BT, ao invés da substituição, for feita a adição de Ca, o limite de solubilidade se reduz a apenas 3 mol% a 1450°C, e há grande possibilidade dos íons de Ca ocuparem o sítio do titânio ao invés do sítio do Ba [32]. Isto se deve pela menor diferença entre os raios iônicos do Ti e do Ca ($\Delta R_{\text{Ca-Ti}} = 0.32$), que pode compensar a diferença de estado de oxidação. A adição de Ca também atua como um inibidor do crescimento de grão, devido à presença da fase $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ na região de contorno de grão, alterando as propriedades dielétricas do BT [32].

De acordo com diversos trabalhos presentes na literatura, os principais fatores que influenciam na microestrutura de cerâmicas de BCT são o método de preparação e razão molar entre os íons de Ba, Ca e Ti ($\alpha = (\text{Ba} + \text{Ca})/\text{Ti}$). Entretanto, os resultados apresentados pelos diversos autores são contraditórios. Kolar e Trontelj [33] reportaram uma diminuição do tamanho de grão em cerâmicas com adição de 8 mol% de Ca, quando comparado com BT puro nas mesmas condições. Por outro lado, Tiwari e col. [34] observaram que a adição de 4 a 20 mol% de Ca, não afeta a microestrutura da cerâmica se as amostras forem obtidas via decomposição do $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CO}_3$. Mais tarde, Jayanthi e Kutty [29] observaram que de uma maneira geral, ocorre a diminuição do tamanho médio dos grãos com o aumento da concentração de Ca, mesmo para diferentes métodos de síntese. Os autores também observaram que se houver um excesso de Ca ou Ba na razão estequiométrica, ou seja $\alpha > 1$, há uma inibição do crescimento dos grãos.

As propriedades dielétricas de cerâmicas de BCT têm sido estudadas por diversos autores, utilizando diferentes métodos de síntese e diferentes concentrações de Ca. Na Tabela 2.1 apresentamos um resumo com os valores de ϵ' a temperatura ambiente, T_c , temperaturas de calcinação e sinterização e método de síntese do pós, obtidos de diversos trabalhos presentes na literatura. Como pode ser visto, existem diversas discrepâncias entre os valores de T_c e ϵ' obtidos pelos diversos autores. De acordo com Berlincourt e Kulesar [21] a substituição de Ca no BT provoca apenas uma ligeira mudança na T_c . Já Mcquarrie e Behnke [35] relataram uma diminuição na T_c com a adição de cálcio. Mitsui e Westphal [18] mostraram que a temperatura de Curie aumenta de 130.7 °C para 136.1 °C para 8 mol% de cálcio e diminui para concentrações maiores. Eles também observaram que a adição de Ca na cerâmica conduz a uma transição de fase ferro-paraelétrica (F-P) definida, ocorrendo uma diminuição na temperatura de transição de fase ortorrômbica-tetragonal com o aumento da concentração de Ca. Zhuang e col. [36] foram os primeiros a observar

que a adição de uma pequena quantidade de íons de Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} conduz a uma transição de fase F-P difusa, seguido por uma diminuição acentuada na temperatura de Curie. Entretanto, Tiwari e col. [19] relataram que a difusividade é uma propriedade intrínseca do material.

Tabela 2.1 – Resumo dos valores de ϵ' a temperatura ambiente, T_c , temperatura de calcinação (T.C.) e sinterização (T.S.) e método de síntese, para diversas concentrações de cálcio (C.Ca), obtidos de diversos trabalhos presentes na literatura.

Referência	C. Ca (mol%)	T. C. (°C)	T. S. (°C)	ϵ' (25 °C)	Tc (°C)	Método de síntese
[18]	2	1400	1450 / 24h	---	132	Reação de estado sólido (RES) entre o BaTiO ₃ e o CaTiO ₃
	4			---	133	
	7			---	135	
	8			900	136	
	12	Dois ciclos a 1400 com moagem		---	135	
	16			650	133	
	20			---	132	
	24			600	125	
[19]	4	1150 / 12h + moagem + 1150 / 6h	1300 / 12h	1400	155	Semi úmida
	8			1300	157	
	12			1050	165	
	16			1050	170	
	20			600	145	
[30]	5	1200 / 3h	1350 / 3h	1000	128	RES BaCO ₃ , CaO e o TiO ₂
	10			750	131	
	15			800	136	
	20			1000	127	
	30			900	126	
[29]	5	1150	1380 – 1450 / 4h	1400	138	Carbonato oxalato
	10			1300	136	
	30			700	134	
	40			700	131	
	50			900	130	
	60			600	131	
[29]	10	1150	1380 – 1450 / 4h	1100	140	Gel carbonato
	30			800	132	
	45			700	134	
	60			500	134	
[29]	5	1150	1380 – 1450 / 4h	2400	119	Sol gel
	12			1800	118	
	20			1400	130	
	25			1500	121	
	30			1000	135	
	40			1000	138	
[37]	23	1100 / 4h	1300 / 3h	1200	125	RES

Em resumo, os diversos trabalhos presentes na literatura apresentam valores de T_c entre 140 °C e 119 °C para as diversas concentrações de Ca estudadas, apresentando uma pequena redução com o aumento da quantidade de Ca. Já a permissividade, em geral, diminui com o aumento da concentração de Ca, variando de 500 com 60 mol% de Ca até 2400 com 5 mol% de Ca. As diversas discrepâncias entre os valores de T_c e ϵ' podem estar associados com a razão catiônica $\alpha = (\text{Ba} + \text{Ca})/\text{Ti}$, que de acordo com as referências [29,38] é o fator predominante neste material.

2.9 – Referências bibliográficas

- [1] C. Melo e M. Pimenta “Texto informativo sobre nanotecnologia” Boletim 008/2004, <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/boletim/lemensagem1.asp?msg=17>.
- [2] G. Gao “*Nanostructures And Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications*”, London, Imperial College Press, (2004).
- [3] D.M. Eigler and E.K. Schweizer, *Nature* **344**, 524, (1990).
- [4] G.A. Smolenskii, V.A. Bokov, V.A. Isupov, et al., “*Ferroelectrics and Related Materials*”, Gordon and Breach Science Publishers, (1984).
- [5] Macedo, Z.S., “Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ”, tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2003).
- [6] J.R. McDonald, “*Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and systems*”, John Wiley & Sons., New York, USA (1987).
- [7] K. Iga, “*Fundamentals of Laser Optics*”, Plenum Press, New York, (1994).
- [8] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, “*Conduction of Heat in Solids*”, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, UK (1959).
- [9] W.W. Duley, “*CO₂ Lasers – Effects and applications*”, Academic Press, New York, USA (1976).
- [10] A.C. Orea, “Modelo termodinâmico para o aquecimento não-linear, a laser, e suas aplicações ao processamento de materiais”, tese de doutorado, Unicamp, Campinas, (1994).
- [11] Y. Xu, “*Ferroelectric Materials and Their Applications*”, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1991).
- [12] G. Arlt and D. Hennings, *J. Appl. Phys.* **58**, 1619, (1985).
- [13] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, et al., *Phys. Rev. B* **70**, p. 024107, (2004).
- [14] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, et al., *Nanotechnology* **15**, 1113, (2004).
- [15] G.Y. Yang, E.C. Dickey, C.A. Randall et al., *J. Appl. Phys.* **96**, 7492, (2004)
- [16] H.T. Langhammer, T. Muller, T. Felgner, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 605, (2000).
- [17] H.T. Langhammer, T. Muller, R. Bottcher, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **24**, 1489, (2004).
- [18] T. Mitsui and W.B. Westphal, *Phys. Rev.* **124**, 1354, (1961).
- [19] V.S. Tiwari, N. Singh and D. Pandey, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1813, (1994).
- [20] Y.H. Han, J.B. Appleby and D.M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 96, (1987).
- [21] D.A. Berlincourt and F. Kulesar, *J. Acoust. Soc. Am.* **24**, 709, (1952).
- [22] R.C. DeVries and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 142, (1955).
- [23] S. Balakumar, R. Ilangoan, et al., *J. Mater. Sci. Lett.* **12**, 20, (1993).
- [24] R. Varatharajan, S.B. Samanta, et al., *Mater. Charact.* **45**, 89 (2000).
- [25] H. Veenhuis, T. Borger, et al., *Appl. Phys. B* **70**, 797, (2000).
- [26] H. Veenhuis, T. Borger, et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 1042 (2000).

- [27] L.B. Barbosa, D.R. Ardila and J.P. Andreeta, *J. Cryst. Growth* **231**, 488, (2001).
- [28] J. C. Chen and C.Y. Chen, *J. Cryst. Growth* **236**, 640, (2002).
- [29] S. Jayanthi and T.R.N. Kutty, *Mater. Sci. Eng. B* **110**, 202, (2000).
- [30] N. Baskaran and H. Chang, *Mater. Chem. Phys.* **77**, 889, (2002).
- [31] P. Victor, R. Ranjith and S.B. Krupanidhi, *J. Appl. Phys.* **94**, 7702, (2003).
- [32] M. Ceh and D. Kolar, *Mater. Res. Bull.* **29**, 269, (1994).
- [33] D. Kolar and M. Trontelj, “*Sintering 85, Proceedings of the Sixth World Round Table Conference on Sintering*”, Hercebeg-Novi 1985, Plenum Press, New York, (1987).
- [34] V.S. Tiwari, D. Pandey and P. Groves, *J. Phys. D – Appl. Phys.* **22**, 837, (1989).
- [35] M.C. McQuarrie and F.W. Behnke, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 539, (1954).
- [36] Z.Q. Zhuang, M.P. Harmer, et al., *Mater. Res. Bull.* **22**, 1329, (1987).
- [37] T. Mazon, A.C. Hernandez, et al., *J. Appl. Phys.* **97**, Art. No. 104113 Part 1, (2005).
- [38] S.-F. Lin and I.-N. Lin, *J. Mater. Sci.* **26**, 491, (1991).

CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritas, em resumo, as técnicas utilizadas na síntese, na sinterização e na caracterização física dos materiais estudados. Foram abordados apenas conceitos básicos de cada técnica, tendo em vista que são técnicas bastante conhecidas, cujos detalhes podem ser encontrados em diversas teses e livros texto específicos para cada uma delas. Também são apresentadas as condições experimentais para realização dos ensaios e detalhes sobre o processo de sinterização a laser.

3.1 – O método Pechini

Para a obtenção das nanopartículas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (BCT) utilizamos um processo de síntese via úmida, baseado no método Pechini [1]. O método idealizado por Pechini na década de 60, baseia-se na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente.

O método Pechini consiste na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (comumente o ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) para formação de um poliéster resultante da reação de esterificação entre um ácido e o poliálcool. Neste processo, o ácido cítrico é o agente quelante e o etilenoglicol o agente polimerizante. A escolha por este método deve-se ao fato dele ter sido utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos, na obtenção de filmes finos, e ao seu baixo custo de implantação, além de não necessitar de atmosfera especial ou vácuo. Na Figura 3.1 temos uma representação esquemática das etapas do processo Pechini.

Figura 3.1 – Representação esquemática da polimerização no método de Pechini.

Os precursores empregados na síntese dos pós são listados na Tabela 3.1. Os reagentes foram pesados em uma balança analítica (Mettler-Toledo AG285) na proporção estequiométrica para obtenção do $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$. Foram preparadas 6 composições, são elas: $BaTiO_3$ ($x = 0$), $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ ($x = 0.05$), $Ba_{0.90}Ca_{0.10}TiO_3$ ($x = 0.10$), $Ba_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ ($x = 0.15$), $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ ($x = 0.23$) e $Ba_{0.70}Ca_{0.30}TiO_3$ ($x = 0.30$).

Tabela 3.1 – Relação dos precursores usados para a preparação dos pós.

Nome	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Carbonato de bário	$BaCO_3$	99.95	Alfa Aesar
Acetato de bário	$C_4H_6BaO_4$	99	Synth
Isopropóxido de titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97	Alfa Aesar
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99.9	Synth
Etilenoglicol	$HOCH_2CH_2OH$	99.5	Synth
Hidróxido de amônia	NH_4OH	99	Synth

- Preparação do poliéster de bário ou cálcio: Inicialmente os precursores dos íons metálicos (bário ou cálcio) foram dissolvidos em água destilada na concentração 0.1 g/ml. Em seguida foram misturados a uma solução de ácido cítrico (0.2 g/ml) na razão molar, íon metálico: ácido cítrico = 1:3. Após a homogeneização da solução, etilenoglicol (EG) na razão em massa 3:2 (AC:EG) foi adicionado, à temperatura constante em torno de 70°C, a fim de promover a polimerização do citrato pela reação de poliesterificação [1,2]. Todo processo foi mantido sob agitação. As soluções de bário e cálcio foram feitas em quantidade estequiométrica para obtenção do BCT.
- Preparação do poliéster de titânio: Para preparação do polímero de titânio, o ácido cítrico foi inicialmente dissolvido em H_2O (0.1g/ml) e em seguida adicionamos lentamente o $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ na razão molar 1:6 (Ti:AC). Após a total dissolução do $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, adicionamos etilenoglicol na razão em massa 3:2 (AC:EG). Durante todo o processo a solução foi mantida sob agitação, e à temperatura de 70°C.
- Após a preparação dos poliésteres, as soluções contendo Ba, Ca e Ti foram preparadas misturando-se as soluções catiônicas na razão estequiométrica e, após a completa

homogeneização, o pH foi ajustado entre 1.5 e 11, com a adição de hidróxido de amônia. Em seguida, a temperatura foi elevada até 120 °C para promover as reações de condensação e eliminação do excesso de H₂O. Durante todo o processo de preparação a solução foi mantida sob agitação.

3.2 – Termogravimetria

Em um ensaio de termogravimetria (TG) a massa da amostra, em uma atmosfera controlada, é monitorada continuamente em função do aumento linear da temperatura. Uma curva de massa ou porcentagem em massa em função da temperatura é chamada de *Curva de decomposição térmica*. O ensaio termogravimétrico é importante para avaliarmos e identificarmos os processos de decomposição térmica, determinando as temperaturas em que ocorrem e a quantidade.

As medidas foram realizadas por meio de medidas simultâneas de DTA/TG (Netzsch STA 409), no intervalo de temperatura de 25 °C a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, em atmosfera de ar sintético (O₂/N₂ – 1/4), e utilizando a alumina como material de referência.

3.3 – Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que monitora a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência inerte em função da temperatura, enquanto são submetidos a um programa de variação de temperatura a uma taxa constante. Diferenças entre as temperaturas da substância e da referência ocorrerão sempre que a substância passar por um processo endotérmico ou exotérmico. As reações endotérmicas e exotérmicas correspondem, respectivamente, a vales e picos na curva de DTA. Transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos

endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação, e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

As medidas foram realizadas de forma idêntica à descrita na seção anterior.

3.4 – Dilatometria [3]

A dilatometria determina a contração linear ($Y = \Delta L/L_0$) do corpo de prova, quando submetido a um programa controlado de temperatura. Este método pode ser utilizado para determinação das condições ideais para sinterização de corpos cerâmicos. O sistema de medidas é formado basicamente por um forno tubular, por onde passa um fluxo de gás, contendo um porta-amostras e uma ponta de prova sensível a variações da ordem de centésimos de microns nas dimensões lineares da amostra.

Considerando que a contração é isotrópica, as dimensões lineares e volumétricas obedecem à relação $V = L^3$, independente do grau de sinterização do compacto. Deste modo, a contração volumétrica pode ser convertida em linear, que é a grandeza macroscópica obtida em ensaios dilatométricos de sinterização, e a partir dos resultados, acompanhar a evolução da densidade (ρ) com o tempo e a temperatura de sinterização. Para converter contração linear ($Y = \Delta L/L_0$) em densidade, usa-se a expressão:

$$\rho = \frac{\rho_o}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (3.1)$$

onde L_0 e ρ_0 são os valores de dimensão linear e densidade do corpo cerâmico à verde (não sinterizado).

Os ensaios dilatométricos foram realizados sob taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1350 °C, com fluxo de ar sintético ($O_2/N_2 - 1/4$), utilizando um dilatômetro da Netzsch (DIL 402 PC), e sob condições isotérmicas na

temperatura adequada para cada amostra. Para este estudo foram preparadas amostras com dimensões de 8 mm de espessura por 6 mm de diâmetro.

3.5 – Sinterização convencional

A sinterização convencional (em forno elétrico) foi utilizada como referência para o processo de sinterização a laser que apresentaremos a seguir. As condições experimentais foram determinadas com o auxílio de ensaios dilatométricos, análise microestrutural e medidas de densidade. É importante chamar atenção para o forno no qual foram realizados os ensaios de sinterização. O forno foi construído em nosso laboratório e permite-nos alcançar temperaturas até 1500 °C, com alta precisão (± 5 °C) e boa exatidão, diferentemente dos fornos comerciais.

Para a sinterização, os pós calcinados foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (0.1 g/ml), e em seguida conformados, por prensagem uniaxial, em corpos cerâmicos cilíndricos de (1.0 a 1.5) mm de espessura por 4 mm de diâmetro. A densidade à verde das amostras foi determinada pelo método geométrico e ficou em torno de $(53 \pm 2)\%$ para todas as composições. Após a prensagem, as amostras foram aquecidas à taxa de 2 °C/min até 420 °C/1h, para eliminação do ligante orgânico, e em seguida, foi iniciado o processo de sinterização em forno elétrico de atmosfera aberta seguindo uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

3.6 – Sinterização a laser

Neste processo, um laser de CO₂ (Synrad 57-1), em modo contínuo, é empregado como a principal fonte de aquecimento para sinterização de corpos cerâmicos. Estudos de Macedo e Hernandes [3-8] realizados em nosso laboratório mostraram a viabilidade deste sistema na sinterização de cerâmicas de Bi₄Ge₃O₁₂ e Bi₃Ti₄O₁₂. O procedimento

experimental adotado por eles (e neste trabalho) foi manter o feixe fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra. As principais vantagens deste método são: a rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento; a não utilização de cadinhos, diminuindo assim as chances de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão.

Na Figura 3.2 é ilustrado o arranjo experimental utilizado, no qual está esquematizada a trajetória do feixe de luz laser, que sai da fonte, é refletido por uma série de espelhos, é expandido por uma lente bi-convexa de KCl e, finalmente, chega ao corpo cerâmico. Os espelhos empregados possuem uma cobertura de alumínio, que é um bom refletor para o comprimento de onda do laser de CO₂. Segundo especificações do fabricante do laser, o feixe possui um diâmetro de 4 mm, e é necessário percorrer um caminho óptico de 2 m para que sua secção transversal se torne perfeitamente circular. No sistema montado, a amostra era posicionada além do ponto focal da lente, de modo que fosse possível controlar o diâmetro do feixe laser antes de atingir a amostra.

Figura 3.2 – Esquema do aparato experimental para sinterização via radiação laser.

Em nossos estudos tornou-se necessário uma nova caracterização do sistema devido ao desgaste do conjunto óptico (laser, lente e espelhos). Na Figura 3.3 ilustramos o comportamento da potência em função da tensão aplicada no gerador de radiofrequência (elemento responsável pela descarga elétrica que desencadeia a emissão do CO₂). A potência foi medida em dois pontos distintos, o primeiro na saída do laser e o segundo na posição da amostra. A perda de potência por espalhamento, e absorção do conjunto espelhos e lente, foi de 15 a 20 %. No intervalo de 1.0 a 2.3 volts, o laser apresenta um comportamento irregular, entretanto isto não afetou nossos experimentos.

Figura 3.3 – Potência do laser em função da tensão aplicada no gerador de radiofrequência.

A determinação do diâmetro do feixe expandido foi realizada por meio de sua incidência diretamente em um papel termosensível, a uma potência de 3 W, por um tempo de 4s [3]. A imagem óptica do padrão do feixe registrado foi digitalizada, e analisada por meio do *software* Densitometria [9]. Este *software* registrava diferenças nos padrões de coloração do papel exposto à radiação laser, atribuindo intensidades entre 0 e 1 a diferentes tons de cinza. Na Figura 3.4 ilustramos uma fotografia do papel marcado pelo feixe de laser, e o perfil de distribuição em tons de cinza da imagem digitalizada. A curva ajustada

para o perfil de distribuição da imagem (3.4b) foi uma gaussiana, e nos permitiu determinar o diâmetro do feixe e a distribuição de energia. O diâmetro do feixe incidente sobre a amostra também foi determinado utilizando o processo geométrico considerando: a distância focal da lente (12 cm), a distância entre a lente e a amostra, e o diâmetro do feixe laser incidente fornecido pelo fabricante. O diâmetro médio do feixe utilizado em nossos experimentos foi de $(3.5 \pm 0.5)\text{mm}$.

As amostras foram preparadas de forma idêntica à descrita na seção anterior.

Figura 3.4 – a) Fotografia do papel marcado pelo feixe do laser; b) Perfil do feixe ajustado por uma função gaussiana $y = y_0 + y_1 \exp[-2(x-x_0)^2/\sigma^2]$, onde $x_0 = 5.2 \text{ mm}$ e $\sigma = 3.6 \text{ mm}$.

3.7 – Medidas de densidade

A densidade das amostras foi calculada seguindo três métodos distintos. Para amostras a verde ou com baixa densidade foi utilizado o método geométrico, no qual são medidas as dimensões e a massa das amostras. Em amostras sinterizadas utilizamos as curvas de dilatométrica, a partir da equação 3.1 (seção 3.4), e o método de imersão de Arquimedes. Este último, baseia-se na Lei de Arquimedes, segundo a qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, normalmente água destilada. As medidas de densidade

foram realizadas de acordo com as normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Inicialmente, media-se a massa seca, e em seguida, o corpo cerâmico era imerso em água destilada a 100°C, mantido neste meio por 2 horas, e depois colocado em água à temperatura ambiente por mais 24 horas. Antes de medir o volume, o excesso de água era retirado da amostra com um papel absorvente umedecido [3].

O procedimento experimental para medida do volume das amostras foi feito utilizando um aparato comercial da Mettler-Toledo. Neste arranjo, os valores de densidade foram obtidos de acordo com a expressão:

$$\rho_1 = \frac{A}{B - C} \rho_0 \quad (3.2)$$

onde A é a massa seca, B é a massa da amostra úmida, C é a massa submersa e ρ_0 é a densidade da água na temperatura em que a medida foi realizada.

3.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV e FEG-VP)

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-VP) operam segundo o princípio de “iluminação” da amostra por um feixe acelerado de elétrons, seguindo o princípio de emissão termoiônica. A principal diferença entre as duas técnicas é a maior resolução da técnica de FEG-VP em relação ao MEV convencional. A técnica MEV utiliza um filamento de tungstênio para produção de elétrons e a técnica FEG-VP um cristal de LaB₆. Um sistema de lentes magnéticas (condensadoras e objetiva) é responsável pela colimação e focalização do feixe de elétrons sobre a amostra a ser analisada.

As características morfológicas dos pós calcinados e o tamanho médio das partículas foram analisados por meio de FEG-VP.

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi examinada sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento, por meio da técnica de microscopia eletrônica

de varredura (MEV) (modelo Zeiss DSM960). O tamanho médio dos grãos foi estimado a partir das imagens de MEV pelo método dos interceptos, de acordo com as normas da ASTM [10]. De acordo com norma, em materiais onde não há direção preferencial de crescimento de grãos, é necessário um número mínimo de 500 grãos, medidos em pelo menos 3 regiões distintas, e em seguida é montado um histograma da contagem versus o tamanho do grão, cujo máximo da curva em um ajuste gaussiano neste histograma representam o valor médio dos grãos, e a meia largura a meia altura representa a distribuição de tamanho de grãos, como ilustrado na Figura 3.5 para o BaTiO₃ sinterizado a laser.

Figura 3.5 – Histograma da distribuição do tamanho de grãos na cerâmica de BaTiO₃ sinterizada a laser a 5.0 W/mm² por 30s.

3.9 – Difração de raios X

A técnica de difração por raios X (XRD) baseia-se no espalhamento de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina dos materiais. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar a(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) e a composição, enquanto que, a largura dos picos permite a

determinação das distorções na rede cristalina, e do tamanho dos cristalitos através da relação Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_0}, \quad \text{e} \quad \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (3.3)$$

onde D é o tamanho médio do cristalito; k é uma constante, conhecida como fator de forma, que neste caso é 0.9; λ é o comprimento de onda da fonte de raios X correspondente a emissão $K\alpha$ do Cu e igual a 1.54052Å; θ_0 é o ângulo da posição de máxima intensidade do pico; e B e b são as larguras a meia altura do pico da fase de interesse e do padrão utilizado ($b = 0.00136$), respectivamente, neste caso o padrão foi o Si.

As medidas foram realizadas no pó calcinado e cerâmica moída, em modo de varredura contínuo em um difratômetro Rigaku Rotaflex – RU-200B, com radiação $K\alpha$ do Cu, em um intervalo de varredura 2θ entre 20° e 60° , com passo de 0.02° . O cálculo do tamanho dos cristalitos foi efetuado utilizando a relação de Scherrer e o pico referente ao plano [111] ($\approx 38.82^\circ$), cuja escolha é adequada por se tratar de um pico isolado no difratograma.

3.10 – Espectroscopia de impedância

Os princípios da espectroscopia de impedância foram discutidos no capítulo anterior (seção 2.3).

Para realização das medidas elétricas foram confeccionados contatos elétricos pintando pasta de platina sobre as faces polidas das cerâmicas sinterizadas, e tratando-as termicamente a $700^\circ\text{C}/30\text{min}$, para eliminação do solvente e cristalização do eletrodo. As medidas elétricas foram realizadas em um analisador de impedância comercial (Solartron 1260), seguindo dois procedimentos distintos: i) durante o ciclo de resfriamento de 180°C a 25°C , seguindo uma taxa de $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$, a uma frequência constante de 1 kHz e

aplicando um potencial de 1 V; e ii) sob condições isotérmicas, variando a frequência de excitação no intervalo de 1 Hz a 10 MHz, e a temperatura de 300 °C a 600 °C.

Os dados experimentais foram ajustados segundo o modelo *Brick-Layer*, usando o *software* Zview [4]. Neste modelo, cada semicírculo é representado por um circuito constituído de componentes eletrônicos, que em nosso caso, foi utilizado um resistor R conectado em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), como discutido na seção 2.3.

3.11 – Espectroscopia de infravermelho

Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à oscilação do dipolo. Assim, desde que o momento de dipolo μ , ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação [12]. A radiação infravermelha promove transições na molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional, a partir do menor estado de energia eletrônica. Quando a molécula com mais de dois átomos não é linear, tem-se $3n$ graus de liberdade, sendo: 3 rotacionais, 3 translacionais e $3n - 6$ vibracionais. Cada grau tem uma banda de frequência fundamental característica e cada modo vibracional divide-se em dois tipos distintos: vibrações e deformações.

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho. Embora o espectro infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos originam bandas na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos funcionais que permite a obtenção de informações úteis

para a identificação de estruturas, através do simples exame do espectro e consulta a tabelas. Dessa forma, é possível observar a decomposição ou formação de cadeias orgânicas ou compostos inorgânicos através das bandas de vibrações características.

Os espectros de infravermelho foram realizados nas resinas secas a 80 °C/48h em estufa a vácuo, utilizando um espectrômetro FT-IR (Nicolet Nexus-470) no intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} , em modo de reflexão.

3.12 – Referências bibliográficas

- [1] L. W. Tai and P.A. Lessing, *J. Mater. Res.* **7**, 502, (1992).
- [2] M. P. Pechini, U.S. Patent nº 3,330.697 (1967).
- [3] Z.S. Macedo, “*Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$* ”, tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2003).
- [4] Z.S. Macedo and A.C. Hernandez, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (7), 1870, (2002).
- [5] Z.S. Macedo and A.C. Hernandez, *Mater. Lett.* **55**, 217, (2002).
- [6] Z.S. Macedo, M.H. Lente, J.A. Eiras and A.C. Hernandez, *J. Phys.-Condens. Mat.* **16**, 2811, (2004).
- [7] Z.S. Macedo, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1076, (2004).
- [8] Z.S. Macedo, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, et al., *Nucl. Instrum. Meth. B* **218**, 153, (2004).
- [9] L.C. Caraschi, *software Densitometria*, Instituto de Física de São Carlos, USP (2000).
- [10] American Society for Testing and Materials (ASTM), “Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis”, Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.01, E1382, (1991).
- [11] D. Johnson, *Software Zview – v.2.3d*, Scribner Associates, Inc. (2000).
- [12] O. Sala, “*Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*”, UNESP São Paulo, p. 31 (1995).

CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados com suas respectivas discussões, separados em 4 seções. Na seção 4.1 são apresentados os primeiros resultados de síntese e sinterização no qual obtivemos resultados inovadores, porém, não satisfatórios para os objetivos de nosso trabalho. Nas seções 4.2 e 4.3 serão apresentados estudos de síntese e sinterização convencional e a laser, respectivamente, visando a solução dos problemas encontrados na seção 4.1. Na seção 4.4 será feita a caracterização dielétrica dos corpos cerâmicos, observando a dependência com o tamanho de grãos, com a concentração de Ca e com o método de sinterização empregado.

4.1 – Síntese e sinterização de pós nanométricos de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.23$) em pH ácido

4.1.1 – Introdução

Diversos estudos têm mostrado que a solubilidade dos íons de Ca no $BaTiO_3$ (BT), a microestrutura, e suas propriedades dielétricas são fortemente influenciadas pelo método de síntese dos pós. Frequentemente, pós de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT) têm sido sintetizados por meio de reação de estado sólido ou por co-precipitação química utilizando como precursores o $BaCO_3$, $CaCO_3$ e TiO_2 . No entanto, para elevadas concentrações de Ca (> 16 mol%), têm sido relatados grandes problemas de solubilidade durante a síntese, resultando em pós com separação de fases cristalinas. Com o intuito de solucionar este problema, altas temperaturas e elevados tempos de síntese e sinterização têm sido aplicados para obtenção de um material com uma única fase cristalina [1-5]. Dentre estes trabalhos, somente um apresenta uma rota de síntese por meio de métodos químicos [5]. Além disso, não há relatos da obtenção de BCT, em nenhuma das composições estudadas, pelo método dos precursores poliméricos, ou alguma de suas modificações.

Já para o $BaTiO_3$ há uma vasta literatura referente à sua síntese pelos mais diferentes métodos. Em particular, quando a síntese é feita pelo método dos precursores poliméricos, são preparadas soluções com pH entre 3 e 4 [6,7], que é também comum para outros materiais [8,9], e temperaturas de calcinação em torno de 800 °C. Dessa forma, na presente seção discutiremos a síntese de pós nanométricos de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($X = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ e 0.23 mol%) por meio do método de precursores poliméricos modificado, utilizando pH ácido (3-4), e a sua sinterização, visando a obtenção de cerâmicas com alta densidade relativa. Para tal utilizaremos duas técnicas distintas: i) a sinterização convencional em forno elétrico; ii) a sinterização a laser, na qual utilizamos um laser de CO_2 como principal fonte de calor.

4.1.2 – Síntese

A síntese dos pós foi feita a partir do método de precursores poliméricos modificados [7,10], utilizando como precursores o acetato de bário ($C_4H_6BaO_4$ – Synth, 99 %), o carbonato de cálcio ($CaCO_3$ – Alfa Aesar, 99.9 %) e o isopropóxido de titânio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ – Alfa Aesar, 97 %). Foram preparadas 5 composições diferentes: $BaTiO_3$ ($x = 0$ – BT), $Ba_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ ($x = 0.05$ – BCT05), $Ba_{0.90}Ca_{0.10}TiO_3$ ($x = 0.10$ – BCT10), $Ba_{0.85}Ca_{0.15}TiO_3$ ($x = 0.15$ – BCT15), e $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ ($x = 0.23$ – BCT23). O processo de preparação dos pós de titanato de bário e cálcio é ilustrado no fluxograma da Figura 4.1.1. Inicialmente os precursores catiônicos foram, separadamente, misturados ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada (0.1 g/ml), na razão molar 1:6 para o titânio, e 1:3 para o bário e o cálcio. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação e aquecidas ($\approx 70\text{ }^{\circ}C$) até a completa dissolução dos cátions. Em seguida foi adicionado etileno glicol (EG), na razão em massa AC:EG = 3:2 [10]. As resinas contendo Ba, Ca e Ti foram preparadas misturando-se as soluções catiônicas na razão estequiométrica e, após a completa homogeneização, o pH foi ajustado entre 3 e 4, com a adição de hidróxido de amônia. A temperatura foi elevada até $120\text{ }^{\circ}C$ para promover as reações de condensação e eliminação do excesso de H_2O . Durante todo o processo de preparação a solução foi mantida sob agitação. Após esta etapa, foi efetuado um primeiro tratamento térmico a $400\text{ }^{\circ}C/10h$, com o objetivo de quebrar a cadeia polimérica, resultando na formação de um “*puff*”, ainda com matéria orgânica. Em seguida, o “*puff*” foi desagregado em almofariz de ágata e calcinado a $800\text{ }^{\circ}C/2h$.

Figura 4.1.1 – Fluxograma da preparação de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ pelo método de precursores poliméricos modificado. A concentração de cálcio foi definida no início do processo.

Na Figura 4.1.2 é ilustrada a curva de DTA/TG do “puff” para o BCT23. Um comportamento semelhante foi observado para todas as outras composições. A curva de decomposição térmica das amostras caracteriza-se por um processo de múltiplas reações exotérmicas (ver curva de DTA), seguidas por perdas de massa (ver curva de TG), desde a temperatura ambiente até aproximadamente 750 °C.

Figura 4.1.2 – Curvas de DTA e TG do “puff” de BCT23.

Com base nos resultados de análise térmica, que sugerem a formação de fase cristalina e eliminação de toda matéria orgânica acima de 750 °C, calcinamos os pós de BCT a 800°C/2h. Como pode ser visto nos difratogramas de raios X da Figura 4.1.3, todas as composições apresentam fase cristalina única com estrutura *pseudo-cúbica*, a qual ocorre devido ao reduzido tamanho das partículas. Este resultado confirma a completa dissolução dos íons de cálcio na rede do titanato de bário, e é bastante inovador, pois não há relatos na literatura da obtenção de BCT em nenhuma das composições estudadas a tão baixas temperaturas. A menor temperatura de obtenção de BCT encontrada na literatura é de 1150 °C, apresentada por Jayanthi e Kutty em 2004 [11]. Na Figura 4.1.3 também é ilustrado, em detalhe, o deslocamento do pico principal (110) do difratograma de raios X do pó calcinado, que se move para ângulos maiores com o aumento da concentração de cálcio. Este comportamento ocorre devido ao menor raio iônico do Ca^{2+} (1.34 Å) em relação ao Ba^{2+} (1.61 Å) [12], e é também um indicativo da ocupação dos íons de Ca^{2+} no sítio do Ba^{2+} .

A Figura 4.1.4 ilustra uma imagem de microscopia eletrônica por emissão de campo do pó de BCT23 calcinado a 800 °C/2h. Os pós se caracterizam por apresentar grandes

aglomerados, cuja formação é favorecida pelo fenômeno de coalescência. Este fenômeno é ocasionado pela elevada área superficial das partículas, juntamente com a alta temperatura de calcinação, que apesar de ser relativamente baixa em relação aos trabalhos apresentados na literatura, é suficiente para favorecer a coalescência dos pós. O tamanho médio de partículas em todas as composições estudadas ficou em torno de (60 ± 14) nm.

Figura 4.1.3 – Difratoograma de raios X dos pós de BCT calcinados a 800 °C/2h: (a) BT; (b) BCT05; (c) BCT10; (d) BCT15; (e) BCT23.

Figura 4.1.4 – Imagem de FE-SEM do pó de $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ calcinado a 800 °C/2h.

4.1.3 – Sinterização convencional

Na Figura 4.1.5 é ilustrada a evolução da densidade como função do tempo de patamar à temperatura constante de 1270 °C. Podemos observar que a densidade aumenta até o tempo de 1 hora de patamar e permanece constante para tempos maiores, em todas as composições estudadas. A densidade relativa obtida ficou em torno de 97% para todas as amostras.

Figura 4.1.5 – Evolução da densidade das cerâmicas de BCT em função do tempo de sinterização, a 1270 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As Figuras 4.1.6a e b ilustram a microestrutura das cerâmicas de BT puro sinterizadas a 1270 °C/1h. Podemos observar que as amostras apresentam um crescimento anisotrópico de grãos, variando de poucos microns a até dezenas de microns. Este comportamento já havia sido observado em alguns trabalhos na literatura. Este resultado é bastante comum em cerâmicas de BT puro, e está relacionado à presença de uma pequena quantidade em excesso de TiO₂ (~ 0.1 mol%) [13].

No entanto, após a adição de Ca todas as amostras apresentaram uma microestrutura homogênea sem crescimento anômalo de grãos (Fig. 4.1.7). Dessa forma podemos concluir que a introdução de Ca na rede do BaTiO₃ inibe a crescimento anisotrópico dos grãos.

Outro fator importante a ser observado é a redução sistemática do tamanho médio dos grãos com o aumento da concentração de Ca, variado desde 3.9 μm , para BCT05, até 0.75 μm , para o BCT23. Resultado semelhante também foi observado por Jayanthi e Kutty [11]. Veremos na seção 4.3.2 que este efeito está relacionado com a cinética de sinterização do sistema BCT, e para condições adequadas para cada composição, um mesmo tamanho de grão pode ser obtido.

Figura 4.1.6 – Microestrutura das cerâmicas de BT puro sinterizadas pelo método convencional em forno elétrico a 1270 °C/1h. Em detalhe é ilustrada a região entre um grão com crescimento anômalo e grãos com crescimento normal.

A evolução do tamanho médio de grãos em função da concentração de Ca, observada nos corpos cerâmicos sinterizados, apresenta um comportamento semelhante ao encontrado para o tamanho de cristalitos, ou seja, diminui com o aumento da concentração de Ca (ver Figura 4.1.8), com exceção do BT onde um crescimento anômalo de grãos é observado. Jayanthi e Kutty [11] também observaram a redução do tamanho médio dos grãos nas cerâmicas de BCT sinterizadas a 1380 °C/4h, variando de 100 μm (sem cálcio – BaTiO_3) a 10 μm (com 30 mol% de Ca), para os pós sintetizados pelo método carbonato-oxalato. O tamanho médio de grãos obtidos até o presente momento já é menor do que os apresentados por Jayanthi e Kutty [11] para todas as composições estudadas, chegando a

ser cerca de 20 vezes menor ao obtido por eles pelo método do carbonato-oxalato. Se compararmos com os resultados apresentados por Mazon e col. [14,15] para o BCT23 a redução é ainda maior, cerca de 40 vezes.

Figura 4.1.7 – Imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BCT sinterizadas a 1270 °C/1h: (a) $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$; (b) $\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{TiO}_3$; (c) $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{TiO}_3$; (d) $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$.

Um outro ponto inovador nesta etapa é a diminuição no tempo e temperatura de sinterização das cerâmicas. Comparando com os valores relatados na referência [11], o qual é o único onde a preparação dos pós foi feita por meio de métodos químicos, o valor de temperatura utilizado em nosso trabalho é cerca de 10% inferior, com um tempo de sinterização 4 vezes menor. O reduzido tempo e a baixa temperatura de sinterização

observados estão relacionados com o reduzido tamanho de partículas dos pós calcinados, os quais, em escala nanométrica, possuem alta reatividade devido a elevada área superficial. Essa elevada área superficial resulta em um elevado valor de energia livre superficial, cuja redução é a força motriz no processo de sinterização [16].

Figura 4.1.8 – Dependência do tamanho de cristalito no pó calcinado (○) e tamanho médio de grãos nas cerâmicas sinterizadas (■) com a concentração de cálcio.

4.1.4 – Sinterização a laser

No processo de sinterização via radiação laser, o procedimento experimental consistiu em manter o feixe de laser fixo, com diâmetro de (3.5 ± 0.5) mm, no centro da amostra, durante todo o processo. Antes da irradiação, as amostras foram aquecidas até 200 °C, a uma taxa de 50 °C/min, e mantidas a essa temperatura durante todo o processo de sinterização. Após este pré-aquecimento, a densidade de potência do laser (P) foi elevada a taxa linear de 0.25 W/mm²min, até 1 W/mm² por 1 min. Este primeiro estágio teve como objetivo diminuir o gradiente térmico inicial na amostra, evitando assim a formação de trincas. Em seguida a densidade de potência foi elevada a uma taxa linear de 1 W/mm²min até o valor máximo de densidade de potência, que chamaremos aqui de P_{max} . Após a irradiação da primeira face, todo o processo foi repetido para a outra face da amostra.

As Figuras 4.1.9 a e b ilustram os valores médios de retração linear axial (paralela a incidência do feixe laser), retração linear radial (perpendicular incidência do feixe laser), e suas derivadas em função da densidade de potência de irradiação, para o BCT05 e BCT23, respectivamente. Pelo menos 3 amostras foram medidas para cada valor de potência. Observamos um comportamento semelhante para as duas amostras, com mínimo da taxa de retração axial e radial em torno de 7.0 W/mm^2 .

Figura 4.1.9 – Retração linear axial (●) e sua derivada (○), e retração linear radial (▲) e sua derivada (△), em função da densidade de potência durante a sinterização a laser, para um tempo de patamar de 1 min: (a) BCT05; (b) BCT23. As linhas são apenas guia para os olhos.

Em analogia ao processo de sinterização convencional, no qual o ponto de inflexão na curva de retração linear corresponde à temperatura adequada para a sinterização,

podemos concluir que a densidade de potência ideal a ser empregada no processo de sinterização do BCT está em torno de 7.0 W/mm^2 . Também pode ser visto que a contração durante a sinterização é anisotrópica, ou seja, há uma maior contração axial ($\sim 25 \%$) que radial ($\sim 7\text{-}10 \%$). As consequências desse comportamento serão discutidas mais a frente.

Na Figura 4.1.10 é possível observar a evolução da densidade em função de potência para o BCT05 e BCT23, para um tempo de patamar de 10 min. Como pode ser visto, a máxima densidade foi obtida para $P_{max} = 7 \text{ W/mm}^2$, corroborando com os resultados obtidos medindo-se a contração das amostras.

Figura 4.1.10 – Densidade das amostras em função da densidade de potência, para um patamar de 10min. As linhas são apenas guia para os olhos.

Na Figura 4.1.11 são apresentadas imagens de MEV das cerâmicas de BT sinterizadas a laser em quatro condições distintas. Na Figura 4.1.11a é apresentada a micrografia para a cerâmica sinterizada a $P_{max} = 5.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min. Nesta condição, o tamanho médio de grãos ficou em torno de $(200 \pm 120)\text{nm}$ e densidade relativa em $(92 \pm 2)\%$. Na Figura 4.1.11b é apresentada a imagem de MEV para a amostra sinterizada na melhor condição, $P_{max} = 7.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min. Nesta amostra a densidade relativa ficou em torno de $(98 \pm 1)\%$ e o tamanho médio de grãos foi de $(400 \pm 190)\text{nm}$.

Figura 4.1.11 – Imagens de MEV das cerâmicas de BT sinterizadas a laser em quatro condições distintas: (a) $P_{max} = 5.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min; (b) $P_{max} = 7.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min; (c) $P_{max} = 7.0 \text{ W/mm}^2$ 30 min; (d) $P_{max} = 8.5 \text{ W/mm}^2$ por 10 min.

Mantendo agora P_{max} constante (7.0 W/mm^2) e aumentando o tempo de patamar para 30 min, a densidade do corpo cerâmico manteve-se constante, no entanto o tamanho médio de grãos aumentou para $(1500 \pm 1000)\text{nm}$ (Figura 4.1.11c). Aumentando a potência incidente sobre a amostra, até 8.5 W/mm^2 , pode ser observada uma fusão superficial da mesma (Figura 4.1.11d).

Com base nestes resultados é possível definir a melhor condição de sinterização como sendo: $P_{max} = 7 \text{ W/mm}^2$ por 10 min, para todas as composições. Nesta condição, o processo completo de sinterização a laser durou em torno de 40 minutos, o qual é cerca de 8

vezes mais rápido que o processo de sinterização convencional em forno elétrico (seção anterior).

Na Figura 4.1.12 são apresentadas imagens de MEV do centro da superfície das cerâmicas estudadas e sinterizadas na condição descrita no parágrafo anterior. Podemos observar que todas as amostras apresentam uma microestrutura homogênea com boa densificação, e que há uma redução sistemática no tamanho médio dos grãos com o aumento da concentração de Ca, semelhante ao observado para as cerâmicas sinterizadas em forno elétrico pelo método convencional (Fig. 4.1.7). Note que o aumento da imagem na Figura 4.1.12d é diferente das outras. Todas as amostras sinterizadas apresentaram densidade relativa em torno de 97 %, baseando-se nos valores de densidade teórica obtidos nas referências [18,19].

Comparando agora o tamanho de grãos entre as cerâmicas sinterizadas a laser e convencionalmente (seção anterior), dois comportamentos distintos são observados (Fig. 4.1.13). Para o BT e o BCT23 a sinterização a laser resultou em amostras com um tamanho de grão menor, enquanto que para as outras composições (5, 10 e 15 mol% de Ca), as cerâmicas sinterizada a laser apresentaram um tamanho de grão maior.

Na Figura 4.1.14 é ilustrada a evolução microestrutural em função da distância radial, durante a sinterização a laser, para o BCT15. Como pode ser visto, o tamanho de grãos diminui e a porosidade aumenta à medida que nos afastamos do centro da amostra. Este mesmo comportamento foi observado por Macedo e Hernandez na sinterização de cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [19]. De acordo com os autores, este comportamento se deve, principalmente, ao perfil gaussiano do feixe laser que incide sobre a superfície da amostra, proporcionando um gradiente de temperatura radial, com temperaturas maiores no centro da amostra. Este concorda com a menor contração radial em relação a axial observada na Figura 4.1.9. Algumas formas para resolver este problema serão apresentadas nas seções posteriores.

Figura 4.1.12 – Microestrutura das cerâmicas de BCT sinterizadas via radiação laser, a $P_{max} = 7.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min: (a) BCT05; (b) BCT10; (c) BCT15; (d) BCT23.

Figura 4.1.13 – Tamanho médio de grão versus concentração de Ca para as cerâmicas sinterizadas a $1270 \text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ pelo método convencional, e sinterizadas via radiação laser. As linhas são apenas guias para os olhos.

Figura 4.1.14 – Evolução microestrutural em função da distância radial, durante a sinterização a laser, para a amostra BCT15. Sinterizada a $P_{max} = 7.0 \text{ W/mm}^2$ por 10 min.

4.1.5 – Conclusões da seção

Pós nanométricos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, nas composições com $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ e $0.23 \text{ mol\%}$, foram obtidos com sucesso por meio do método de precursores poliméricos modificado, após calcinados a $800 \text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$. Este resultado é bastante inovador, pois não há relatos na literatura da obtenção titanato de bário e cálcio em nenhuma das composições estudadas a tão baixas temperaturas, e se deve à boa homogeneização, a nível atômico, dos íons metálicos na solução. A reduzida temperatura de calcinação resultou em pós com tamanho de grãos nanométricos, porém bastante aglomerados.

Foram obtidos corpos cerâmicos densos, ~ 97 %, para todas as amostras estudadas e pelos dois métodos de sinterização empregados, sinterização convencional e a laser. De uma maneira geral, o tamanho médio dos grãos diminui com o aumento da concentração de Ca, o qual também inibe o crescimento anômalo de grãos no BT. Os valores de temperatura (1270 °C) e tempo (1 h) de sinterização utilizados para o titanato de bário e cálcio são os menores já apresentados na literatura, e se devem ao reduzido tamanho de grãos obtido nos pós sintetizado para os dois métodos de sinterização.

Pela primeira vez foi realizada a sinterização a laser de corpos cerâmicos de BCT. O tempo total de processamento foi de 40 min, o qual é cerca de 8 vezes menor do que o processo de sinterização convencional. Um mesmo comportamento do tamanho médio dos grãos em função da concentração de Ca foi observado.

Apesar dos resultados serem bastante inovadores, três problemas relacionados aos objetivos iniciais do trabalho foram encontrados:

- i) As amostras ainda apresentam um elevado tamanho de grãos;
- ii) As cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram um tamanho de grãos cerca de 2 vezes maior que as amostras sinterizadas convencionalmente;
- iii) Não há uma boa homogeneidade radial nas cerâmicas sinterizadas a laser, apresentando grãos maiores no centro e menores na borda.

Como o objetivo principal de nosso trabalho é obtenção de cerâmicas nanoestruturadas, nas seções 4.2 e 4.3 apresentaremos as soluções encontradas para contornar estes problemas.

4.1.6 – Referências bibliográficas

- [1] S. Balakumar, R. Ilangoan, et al., *J. Mater. Sci. Lett.* **12** (1), 20, (1993).
- [2] R. Varatharajan, S. B. Samanta, R. Jayavel, et al., *Mater. Charact.* **45**, 89, (2000).
- [3] H. Veenhuis, T. Borger, K. Buse, et al., *J. Appl. Phys.* **88** (2), 1042, (2000).
- [4] L. B. Barbosa, D. R. Ardila, J. P. Andreeta, *J. Cryst. Growth* **231**, 488, (2001).
- [5] P. Victor, R. Ranjith, S. B. Krupanidhi, *J. Appl. Phys.* **94** (12), 7702 (2003).

- [6] J.D. Tsay and T.T. Fang, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1409, (1999).
- [7] S. Kumar, G. L. Messing, W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (3), 617, (1993).
- [8] E. Antonelli, M.I.B. Bernardi and A.C. Hernandez, *Cerâmica* **51**, 430, (2005).
- [9] Y. Xu, X. Yuan, G. Huang and Hua Long, *Mater. Chem. Phys.* **90**, 333, (2005).
- [10] L. W. Tai and P.A. Lessing, *J. Mater. Res.* **7**, 502, (1992).
- [11] S. Jayanthi, T. R. N. Kutty, *Mater. Sci. Eng. B* **110**, 202, (2004).
- [12] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751, (1976).
- [13] D. Kolar, U. Kunaver and A. Recnik, *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.* **166**, 219, (1998).
- [14] T. Mazon, C. E. B. Silvério, A. C. Hernandez, *Cerâmica*, **50**, 156, (2004).
- [15] T. Mazon, A. C. Hernandez, A. G. Souza Filho, et al., *J. Appl. Phys.* **97**, p. 104113, (2005).
- [16] N. J. Shaw, *Advanced Ceramics*, **21** (3), 16, (1989).
- [17] V.S. Tiwari, N. Singh and D. Pandey, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (7), 1813, (1994).
- [18] L.B. Barbosa, D.R. Ardila and J.P. Andreeta, *J. Cryst. Growth* **231**, 488, (2001).
- [19] Z.S. Macedo and A.C. Hernandez, *Mater. Lett.* **55** (4), 217, (2002).

4.2 – Influência do pH na síntese e na sinterização convencional de partículas nanométrica de BCT

4.2.1 – Introdução

A obtenção de partículas nanométricas utilizando o método dos precursores poliméricos tem sido bastante estudada e otimizada na literatura. Dentre os parâmetros estudados estão: a escolha do ácido carboxílico e do poliálcool e suas razões molares com relação aos cátions metálicos [1-3]; a rotina térmica para calcinação dos pós, com variação da taxa de aquecimento e da atmosfera [4]; o pH inicial da solução, que pode propiciar a precipitação ou não dos precursores [5-7]; entre outros. Dentre estes fatores, a utilização de ácido cítrico como agente quelante e etilenoglicol como agente polimerizante são quase unanimidade, apresentando os melhores resultados. Por outro lado, a rotina térmica e o pH da solução apresentam forte dependência com o tipo dos cátions envolvidos no processo.

Além disso, de acordo com trabalhos de Buscaglia e colaboradores (cujos resultados têm sido apresentados na literatura como os mais bem sucedidos na obtenção de materiais cerâmicos nanoestruturados), para se obter materiais cerâmicos nanocristalinos é necessário, além de pós com tamanho nanométrico, que estes pós possuam baixo grau de aglomeração com uma estreita distribuição de tamanho de grãos, além, é claro, de uma técnica adequada de sinterização [8-10]. Entretanto, o alto grau de aglomeração dos nanopós sintetizados via método dos precursores poliméricos tem sido um problema freqüente para obtenção de cerâmicas com alta densidade e tamanho de grãos nanométricos. Como contrapartida, o pH da solução tem sido freqüentemente utilizado como um importante parâmetro para o controle do grau de aglomeração e da morfologia dos nanopós [4-6].

Dessa forma, nesta seção nosso objetivo foi estudar a influência do pH da solução na síntese e na sinterização de partículas nanométricas de BCT, obtidas por meio do método

dos precursores poliméricos modificado. Para o estudo mais detalhado escolhemos a composição com 23 mol% de Ca ($\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ – BCT23) (seções 4.2.2 e 4.2.3), por se tratar da composição mais estudada na literatura, devido principalmente a ser o único ponto eutético no sistema BaTiO_3 – CaTiO_3 . Em seguida, na seção 4.2.4 será feito o estudo com as outras composições estudadas, verificando a influência da concentração de Ca.

4.2.2 – Influência do pH na síntese do BCT23

Para este estudo, as soluções de titanato de bário e cálcio foram preparadas de acordo com procedimento descrito na seção 4.1.2. Para uma maior clareza, ilustramos novamente o fluxograma da preparação (Fig. 4.2.1), destacando as modificações efetuadas. Após a mistura das resinas contendo os íons de Ba, Ca e Ti, o pH da solução foi ajustado de 1.5 (pH natural da solução) até 11, com a adição de NH_4OH . Além disso, a calcinação foi realizada em um único tratamento térmico a 600 °C, utilizando somente a resina seca diferentemente do procedimento adotado na seção 4.1.2. Mais detalhes serão apresentados no decorrer desta seção.

Na Tabela 4.2.1 são resumidas algumas características das soluções preparadas. O pH da solução foi controlado utilizando hidróxido de amônio, que foi adicionado à solução após a completa mistura e homogeneização dos sais precursores. Foram preparadas 5 soluções com pHs distintos, a saber: pH = 1.5 (como preparada, sem a adição de NH_4OH), 3.5, 7, 8.5 e 11. Uma vez concluído o processo de preparação, todas as soluções foram mantidas a temperatura ambiente. Após 2 meses somente a solução com pH 1.5 precipitou, no entanto o precipitado foi novamente dissolvido após um novo aquecimento a 100 °C sob agitação. Nenhuma das outras soluções apresentou algum tipo de precipitado até o presente momento (cerca de 2 anos após a preparação). Também foi observada uma mudança de coloração nas resinas à medida que o pH aumentava (ver Tabela 4.2.1), esta alteração

sugere uma maior complexação dos íons metálicos com o aumento do pH. Veremos mais adiante que esta suposição é correta e quais suas implicações.

Figura 4.2.1 - Fluxograma da preparação do $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$. Em destaque são mostradas as alterações referentes ao procedimento descrito na seção 4.1.2.

Tabela 4.2.1 – Condições experimentais da preparação das soluções

Amostra	pH	Precipitado	Cor da resina	APS (nm)
BCT23_1	1.5	Sim, após 2 meses	incolor	50
BCT23_3	3.5	Não	incolor	45
BCT23_7	7	Não	amarelada	34
BCT23_8	8.5	Não	laranja	35
BCT23_11	11	Não	amarela	30

Nas Figuras 4.2.2a, b e c são ilustradas, respectivamente, as curvas de TG, DTG e DTA das resinas secas para as amostras BCT23_1, BCT23_7 e BCT23_11. Pode ser observado que há um decréscimo na temperatura na qual cada evento térmico ocorre à

medida que o pH aumenta (Fig. 4.2.2b e detalhe na Fig. 4.2.2c). No primeiro estágio de decomposição térmica (da temperatura ambiente até ≈ 220 °C), foi observado uma redução de aproximadamente 80 °C na temperatura de início da perda de massa, e o surgimento de um pico endotérmico a 180 °C quando o pH aumentou. Estes fenômenos são relacionados à aceleração das reações de condensação e posterior desidratação devido a grande quantidade de grupos hidroxila sob condições alcalinas. O segundo (de 220 °C a 400 °C) e o terceiro (de 400 °C a 480 °C) estágios são atribuídos principalmente a reações de oxi/redução, combustão e cristalização. O quarto estágio (acima de 480 °C) será discutido mais adiante com o auxílio da técnica de difração por raios X.

Figura 4.2.2 – Curvas termo analítica da resina de BCT23 para diferentes valores de pH: (a) TG; (b) DTG; (c) DTA.

A Figura 4.2.3 ilustra o padrão de difração de raios X para o BCT23_8 calcinado em diferentes temperaturas, de 400 °C a 800 °C. Para os pós calcinados a 400 °C/ 5h uma banda larga e pouco intensa foi observada, indicando a predominância de fase amorfa (Fig. 4.2.3a). Já quando o material foi calcinado a 450 °C/ 10h (Fig. 4.2.3b) três fases cristalinas foram observadas: i) BCT23 [11]; ii) BaCO₃ (JPCDS – ICSD – 41-0373); e iii) uma fase orgânica intermediária contendo os íons metálicos [6]. Aumentando a temperatura de calcinação até 500 °C e 600 °C por 5h (Fig. 4.2.3 c e d, respectivamente), nós observamos a fase BCT23 e uma pequena quantidade de BaCO₃. Esta última foi favorecida pela alcalinidade da solução e pode ser vista em mais detalhe na Figura 4.2.4. Por outro lado, uma única fase cristalina foi observada quando as resinas foram calcinadas a 700 °C e 800 °C por 2h. Estes resultados estão em perfeita concordância com aqueles encontrados por análise térmica (Fig. 4.2.2) na qual a decomposição do polímero é cessada a aproximadamente 500 °C.

Figura 4.2.3 – Padrão de difração por raios X do BCT23_8 calcinado em diferentes condições: (a) 400 °C/5h; (b) 450 °C/10h; (c) 500 °C/5h; (d) 600 °C/5h; (e) 700 °C/2h; (f) 800 °C/2h.

Na Figura 4.2.4 são apresentados os padrões de difração dos pós de BCT23 calcinados a 500 °C/5h a partir de soluções com diferentes valores de pH. Dois comportamentos distintos foram observados: i) para pH = 1.5 e 3.5, os pós apresentaram somente a fase BCT23; e ii) para pH = 7, 8.5 e 11, as fases BCT23 e BaCO₃ foram observadas. Entretanto, como foi visto na Figura anterior (Fig. 4.2.3), somente a fase BCT23 é observada para temperaturas de calcinação superiores a 700 °C. É importante salientar que, mesmo para as amostras com elevado pH, a temperatura de calcinação de 700 °C para obtenção de fase cristalina única é muito menor que aquelas reportadas na literatura [11-14].

Figura 4.2.4 – Padrão de difração por raios X dos pós sintetizados a diferentes pHs e calcinados a 500 °C/5h: (a) BCT_1; (b) BCT_3; (c) BCT_6; (d) BCT_9; (e) BCT_11.

De acordo com os resultados de DTA e XRD é possível explicar o quarto estágio de decomposição térmica (acima de 480 °C) observado nas curvas de DTA (Fig. 4.2.2c). Como pode ser visto, a banda centrada em 900 °C na curva de DTA não está presente na amostra BCT23_1 cujo padrão de difração também não exhibe a fase BaCO₃ (Fig. 4.2.4a),

enquanto que as amostras BCT23_7 e BCT23_11 apresentam além da banda exotérmica (Fig. 4.2.2c), a fase BaCO_3 (Fig. 4.2.4c e e). Por outro lado, depois de calcinado a 700°C a fase BaCO_3 não existe ou está presente em uma pequena quantidade que não foi detectado nas medidas de raios X. Além disso, o BaCO_3 apresenta transição de fase estrutural de γ para β a 811°C e de β para α a 990°C [13,15]. Portanto, nós podemos concluir que a banda exotérmica centrada em 900°C se deve a decomposição de uma pequena quantidade residual de BaCO_3 e a posterior reação com o TiO_2 .

A Figura 4.2.5 ilustra o tamanho médio de partículas e de cristalitos em função do pH inicial da solução para os pós calcinados a $500^\circ\text{C}/5\text{h}$. O tamanho de cristalitos foi calculado com base na equação de Scherrer (seção 3.9) e o tamanho médio das partículas foi determinado a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. Como pode ser visto, tanto o tamanho de cristalitos quanto o das partículas diminuem com aumento do pH.

Figura 4.2.5 – Dependência do tamanho de cristalito e das partículas com o pH inicial da solução, para os pós calcinados a $500^\circ\text{C}/5\text{h}$. As linhas são apenas guias para os olhos.

A dependência da morfologia dos pós calcinados com o pH é ilustrado nas Figuras 4.2.6. Nas amostras com pH = 1.5 (Fig. IV.7a) e pH = 3.5 (não mostrado aqui) os pós calcinados apresentaram-se fortemente aglomerados com heterogêneo tamanho de partículas. Quando o pH da solução foi elevado para 7 (Fig. 4.2.6b), um pó com morfologia bastante aglomerada também foi observado, no entanto houve uma maior homogeneidade no formato das partículas, além de uma estreita distribuição de tamanho de grãos (34 ± 7 nm). Para as amostras com pH = 8.5 e 11 (Fig. 4.2.6c), nós obtivemos pós fracamente aglomerados, com formato de partículas homogêneo e estreita distribuição de tamanho de partículas (30 ± 6 nm). Como mencionado na introdução desta seção, estas seriam as condições ideais para obtenção de cerâmicas com tamanho de grãos nanométricos, além, é claro, de uma técnica adequada de sinterização.

Com o objetivo de entender os efeitos do pH sobre as características dos pós, realizamos medidas de espectroscopia de infravermelho nas resinas com diferentes valores de pH (Fig. 4.2.7a). Quatro bandas a 1709 , 1658 , 1562 e 1394 cm^{-1} relacionadas aos modos *stretching* do grupo carboxilato foram observadas no espectro da amostra BCT_11 (Fig. 4.2.7e) [2,16,17].

A banda centrada em 1709 cm^{-1} ocorre devido ao modo *stretching* dos grupos C=O não dissociados. A diferença de $\Delta\nu = 262$ cm^{-1} entre as bandas dos modos *stretching* assimétrico (1658 cm^{-1}) e simétrico (1394 cm^{-1}) do grupo COO^- indica a presença de grupos carboxalatos coordenados com estrutura do tipo unidentada (Fig. 4.2.7b). Por outro lado, a frequência de separação $\Delta\nu = 168$ cm^{-1} entre os modos *stretching* assimétrico (1562 cm^{-1}) e simétrico (1394 cm^{-1}) do grupo COO^- sugere a formação de grupos carboxalatos coordenados com estrutura do tipo *bridged* (Fig. 4.2.7c) [16-18].

Figura 4.2.6 – Imagens de FE-SEM dos pós de BCT23 com diferentes valores de pH e calcinados a 500 °C/5h.

(b)

(c)

Figura 4.2.7 – (a) Espectro de infravermelho das resinas precursoras do BCT23 com diferentes valores de pH. Modelo esquemático para ligações do tipo unidentado (b) e *bridged* (c) formada entre o ácido cítrico e os íons metálicos de acordo com a referência [16].

Como pode ser visto na Figura 4.2.7a, há uma considerável redução da intensidade do pico 1709 cm^{-1} e um aumento do pico 1562 cm^{-1} com o aumento do pH. Estes comportamentos indicam, respectivamente, que ocorre uma redução dos grupos C=O não dissociados e um conseqüente aumento das estruturas com ligações do tipo *bridged*, indicando que ocorreu uma melhor quelatação entre o ácido cítrico e os íons metálicos. Nós também observamos durante o processo de calcinação que as amostras com elevado pH (8.5 e 11) apresentaram uma estrutura polimérica bastante expandida semelhante a uma esponja, resultando em pós com menor tamanho de grãos e fracamente aglomerado (Fig. 4.2.8b). Enquanto que, as amostras com pH ácido apresentaram uma estrutura mais

compacta com pós extremamente aglomerados (Fig. 4.2.8a), que pode ter ocorrido devido a pobre quelatação nestas condições.

Figura 4.2.8 – Fotografia dos pós calcinados a 500 °C/5h. (a) pH = 1.5; (b) pH = 11.

Além disso, pode ser observado que a banda referente ao grupo alcoólico COH, centrada em 1172 cm^{-1} (BCT_1), apresentou um deslocamento para mais altas frequências quando o pH da solução foi elevado (Fig. 4.2.9), mostrando um típico comportamento de pontes de hidrogênio em condições alcalinas. Nós acreditamos que este fenômeno também deve estar contribuindo para a desaglomeração dos pós devido a possível expansão da cadeia polimérica. Entretanto é necessário um estudo mais detalhado para que haja o completo entendimento do mecanismo envolvido neste sistema. As outras bandas observadas entre 1400 e 650 cm^{-1} e entre 3500 e 2800 cm^{-1} (não mostradas aqui) não apresentaram nenhuma mudança considerável, e são atribuídas a rede orgânica e grupos OH e CH, respectivamente [17,18].

Figura 4.2.9 – Deslocamento da banda 1173 cm⁻¹ mostrando um típico comportamento de ligações de hidrogênio em condições alcalinas.

4.2.3 – Influência do pH na sinterização do BCT23

Na seção anterior (4.2.2) observamos que a mudança do pH da solução nos permitiu obter pós com tamanho de partícula, morfologia e nível de aglomeração controlados. Dessa forma, nesta seção estudaremos o efeito do tamanho inicial das partículas na sinterização convencional visando sempre a obtenção de cerâmicas nanoestruturadas e com alta densidade. Para isso, utilizaremos os pós sintetizados variando o pH da solução (como apresentado na seção anterior, 4.2.2), nos quais vimos que o tamanho médio das partículas varia de 50 nm a 30 nm, passando de fortemente a fracamente aglomerados à medida que o pH da solução aumentava. Portanto, neste caso, a variável física relevante durante a sinterização é o tamanho médio das partículas e o grau de aglomeração do pó calcinado. Entretanto, para um melhor entendimento dos resultados, iremos ilustrar a dependência das propriedades estudadas com o pH ao invés do tamanho da partícula.

Nas Figuras 4.2.10a e b ilustramos, respectivamente, a contração linear ($Y = \Delta L/L_0$) e a taxa de contração linear (dY/dT) em função da temperatura para as amostras de BCT23 sintetizadas com diferentes valores de pH. Como pode ser visto, o ponto de inflexão na

curva de contração linear, que corresponde à taxa máxima de contração, diminui com o aumento do pH. Além disso, é possível ver nas curvas das amostras BCT23_01 e BCT23_03 dois processos de contração, os quais são relacionados a duas distribuições de tamanho de poros [1].

Figura 4.2.10 – Contração linear (a) e taxa de contração linear (b) versus temperatura para as amostras de BCT23 em função do pH inicial da solução.

Estes resultados claramente nos permitem observar que as alterações no tamanho das partículas e no grau de aglomeração dos pós, devido a mudança do pH, proporcionam

uma redução da temperatura de sinterização, mudando assim a cinética de sinterização do sistema. Este comportamento pode ser visto em maior detalhe na Figura 4.2.11, na qual apresentamos a temperatura de máxima taxa de contração (a qual chamaremos no decorrer do trabalho apenas de TMC) e o tamanho inicial das partículas, em função do pH.

Figura 4.2.11 – Temperatura de máxima taxa de contração (TMC) e tamanho médio inicial das partículas (APS) em função do pH inicial da solução. As linhas são apenas guias para os olhos.

A evolução da densidade também foi estudada sob condições isotérmicas a 1320 °C e 1250 °C para as amostras com pH 1.5 e 11, respectivamente (Fig. 4.2.12). Como pode ser visto, as duas amostras, que são os extremos em nosso estudo, apresentam o mesmo comportamento de densificação, porém, em temperaturas distintas. De acordo com esse resultado, ambas as amostras apresentam alta densidade final (cerca de 96 %) após um patamar de aproximadamente 3h. Dessa forma, podemos verificar que o pH inicial da solução, ou mesmo o tamanho médio das partículas juntamente com o grau de aglomeração, apenas provoca mudanças na temperatura de máxima taxa de contração e não na densidade final dos corpos cerâmicos sinterizados. Portanto, para se obter a mesma densidade em todos os corpos cerâmicos deve-se optar por diferentes temperaturas de sinterização a

dependem das características previamente estabelecidas na síntese dos pós. No entanto, como veremos posteriormente, as cerâmicas sinterizadas apresentam diferenças em seu tamanho de grãos, e conseqüentemente em suas propriedades dielétricas.

Figura 4.2.12 – Densidade em função da temperatura e do tempo de patamar para as amostras BCT23_01 e BCT23_11.

Na Figura 4.2.13 são apresentados os difratogramas de raios X para as amostras BCT23_01, BCT23_07 e BCT23_11 sinterizadas, respectivamente, a 1320 °C, 1280 °C e 1250 °C, por 3h. Estas três curvas representam os dois extremos e o valor intermediário das condições estudadas. Como pode ser visto, somente uma fase cristalina é observada em todas as amostras, indicando que o pH inicial e a formação da fase BaCO₃, não alteram a obtenção da fase BCT23 após a sinterização. Realmente, de acordo com os resultados discutidos na seção anterior (4.4), apesar do BaCO₃ está presente nas amostras com elevado pH sintetizadas a 600 °C, ele desaparece com o aumento da temperatura. Em detalhe na Figura 4.2.13 também é possível ver o desdobramento do pico referente às reflexões dos planos [200] e [002], indicando um maior tamanho de grãos com a redução do pH. Este comportamento se deve à maior temperatura utilizada para sinterização dos corpos

cerâmicos com baixo pH. Na Figura 4.2.14 é visto em maior detalhe a influência da temperatura de sinterização sobre o AGS.

Figura 4.2.13 – Difratoograma de raios X das cerâmicas de BCT23 sinterizadas nas condições estabelecidas por dilatometria: (a) BCT23_01 – 1320 °C/3h; (b) BCT23_07 – 1280 °C/3h; e (c) BCT23_11 – 1250 °C/3h. A fase foi indexada de acordo com a referência [11].

Na Figura 4.2.14 é ilustrado o comportamento da densidade em função do pH para 3 condições distintas: i) densidade à verde das cerâmicas, com as mesmas condições de compactação; ii) densidade das cerâmicas sinterizadas a 1250 °C/3h; iii) densidade das cerâmicas sinterizadas a TMC por 3 horas. De uma maneira geral, o mesmo comportamento é observado em todas as condições, o aumento gradativo da densidade quando o pH aumenta. No entanto, com exceção das amostras sinterizadas a 1250 °C/3h, este aumento da densidade pode ser considerado desprezível considerando o erro experimental da medida. Analisando a curva para as amostras sinterizadas nas mesmas condições (1250 °C/3h), pode-se chegar à mesma conclusão daquela obtida por dilatometria (Fig. 4.2.11), ou seja, a temperatura ideal para sinterização das cerâmicas é inversamente proporcional ao pH da solução. Dessa forma, para se obter corpos cerâmicos com a mesma densidade partindo de amostras com pHs distintos, é necessária a adequação da temperatura.

Figura 4.2.14 – Efeito do pH na: (■) densidade a verde; (Δ) densidade da cerâmicas sinterizadas a 1250 °C/3h; e (●) densidade das cerâmicas sinterizadas na temperatura de máxima taxa de contração (TMC). As linhas são apenas guias para os olhos. $\rho_0 = 5.55 \text{ g/cm}^3$ [20]

Este fenômeno pode ser explicado baseando-se na diferença do tamanho de partículas observado quando o pH da solução é alterado (ver Fig. 4.2.11 e 4.2.6). A diminuição do tamanho das partículas propicia o aumento da reatividade, devido à elevada área superficial, resultando assim em uma maior energia livre superficial, cuja redução é a força motriz no processo de sinterização [21].

Na Figura 4.2.15 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas de BCT23 sinterizadas a 1250 °C/3h em função do pH inicial da solução. Apesar da baixa nitidez das imagens, podemos observar que ocorre uma diminuição da porosidade com o aumento do pH. Este resultado é bastante coerente com aqueles obtidos por dilatometria e pelas medidas diretas de densidade, indicando um aumento da densidade em condições alcalinas. Além disso, também é observado uma redução do tamanho médio de grãos em condições de baixo pH (Tabela 4.2.2). Esta redução deve-se ao fato das amostras com baixo pH ainda estarem no estágio intermediário de sinterização a esta temperatura (1250°C) e, dessa forma, ainda haverá crescimento de grãos até que se chegue no terceiro estágio, no qual o crescimento de grãos é menor [22].

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 4.2.15 – Imagens de MEV da superfície das cerâmicas: (a) BCT23_01, (b) BCT23_03, (c) BCT23_07, (d) BCT23_08 e (e) BCT23_11 sinterizadas a 1250 °C/3h; (f) BCT23_01 sinterizada a 1320 °C/3h.

Por outro lado, quando as cerâmicas foram sinterizadas nas temperaturas estabelecidas pela dilatometria, todas elas apresentaram a mesma densidade (Fig. 4.2.14), mas tamanhos de grãos diferentes como pode ser visto nas Figura 4.2.15e e f, para as amostra BCT23_11 e BCT23_01, respectivamente. Além disso, as amostras com pH ácido apresentam crescimento anômalo de grãos, diferente das amostras com pH alcalino, onde a microestrutura é bastante homogênea.

A redução do tamanho de grãos nos corpos sinterizados com o aumento do pH deve-se a três fatores: i) O tamanho inicial das partículas – quanto menor o tamanho inicial das partículas menor será o tamanho final dos grãos nos corpos sinterizados, considerando as mesmas condições; ii) O grau de aglomeração – partículas mais aglomeradas tendem a crescer mais rapidamente devido a maior facilidade nos mecanismos de transporte de massa envolvidos na sinterização; iii) A temperatura de sinterização – quanto maior a temperatura maior será a energia cedida ao sistema durante a sinterização e conseqüentemente maior será o tamanho final dos grãos.

Tabela 4.2.2 – Tamanho médio de grãos (AGS), densidade e densidade relativa para as amostras sinterizadas em diferentes condições ($\rho_0 = 5.55 \text{ g/cm}^3$ [20]).

Amostra	Condição	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} ($\pm 1 \%$)	AGS (μm)
BCT23_01	1250 °C/3h	5.01	90	0.35 (0.10-0.65)
	1320 °C/3h	5.38	97	8 (1-25)
BCT23_03	1250 °C/3h	5.17	93	0.38 (0.10-0.82)
	1320 °C/3h	5.36	96	3 (1-20)
BCT23_07	1250 °C/3h	5.29	94	0.43 (0.10-0.80)
	1280 °C/3h	5.32	96	0.77 (0.21-1.55)
BCT23_08	1250 °C/3h	5.38	97	0.53 (0.10 – 1.08)
BCT23_11	1250 °C/3h	5.40	97	0.55 (0.18-0.91)

Em condições de baixo pH, os pós sintetizados apresentam-se muito aglomerados, resultando na criação de grandes poros devido ao pobre empacotamento em torno dos agregados, além de poros fechados, interiores aos agregados, que são de difícil remoção. Estes agregados geram um empacotamento não uniforme, com regiões mais densas e outras

mais porosas no corpo à verde. Durante a sinterização, a densificação e o crescimento dos grãos nas regiões mais densas são favorecidos pela interface sólido/sólido, a qual favorece o transporte de massa. Por outro lado, nas regiões mais porosas, a densificação é prejudicada devido à interface sólido/gás, a qual dificulta o transporte de massa entre os grãos. Nestas regiões, mais porosas, é necessário uma energia térmica maior para promover a densificação.

Ao final do processo de sinterização, o corpo cerâmico sinterizado apresenta duas regiões distintas, uma com um elevado tamanho de grãos, regiões inicialmente mais densas, e outra com um reduzido tamanho de grãos, regiões inicialmente menos densas [21-23]. Este comportamento é claramente visto nas imagens das Figuras 4.2.15a e f, nas quais temos, respectivamente, as amostras com pH = 1.5 sinterizadas a 1250 °C ($\rho_{rel} = 90 \%$) e a 1320 °C ($\rho_{rel} = 96 \%$). Na área 1, destas imagens, temos exemplificado o caso de uma região de melhor compactação inicial, enquanto que, na área 2 é exemplificado o caso de uma região menor compactação.

Diferentemente dos pós com baixo pH, os pós sintetizados com elevado pH apresentam-se menos aglomerados, conseqüentemente, uma compactação mais homogênea é obtida. Dessa forma, uma distribuição mais uniforme de tamanho de grãos é obtida ao final do processo de sinterização, como mostrado nas imagens das Figuras 4.2.15d e e. Somando-se a isso, nas curvas de dilatométrica (Fig. 4.2.10) são observados dois processos de contração para as amostras BCT23_01 e BCT23_03, enquanto que para as outras somente um processo é observado.

4.2.4 – Influência da concentração de Ca ($0 \leq x \leq 0.30$) na síntese e na sinterização

A síntese dos pós para as diversas concentrações de Ca foi realizada de acordo com os resultados apresentados na seção 4.2.2. As condições de síntese foram estabelecidas como:

- i) Método de calcinação em um único tratamento térmico a 600 °C por 5h;
- ii) O pH das soluções foi mantido entre 8.5 e 11.

Na Figura 4.2.16 é ilustrado o padrão de difração de raios X dos pós de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.23$ e 0.30) sintetizados nas condições previamente descritas. Além das 5 composições apresentadas na seção 4.1, uma nova composição com 30 mol% de Ca foi preparada. Como pode ser visto, para estas condições de síntese, todas as composições apresentam, além da fase BCT, uma pequena quantidade de BaCO_3 que, como vimos na seção 4.2.2 e 4.2.3, não afeta a sinterização. Ainda na Figura 4.2.16, é ilustrado em detalhe o deslocamento do pico principal [110] em função da concentração de cálcio. Este deslocamento para ângulos maiores é um bom indicativo da difusão do Ca na rede. Porém, para o BCT30 quase nenhum deslocamento é observado em relação ao BCT23 mol% de Ca. Este comportamento sugere que parte dos íons de Ca não está ocupando o sítio do Ba. No entanto, nenhuma outra fase é observada no padrão de raios X do pó calcinado de BCT30.

Na Figura 4.2.17 são apresentadas imagens de FEG-VP dos pós calcinados de BCT05 e BCT30. Como pode ser visto, o grau de aglomeração das partículas é relativamente baixo, possibilitando a confecção de cerâmicas com reduzido tamanho de grãos, como discutido na seção anterior. O tamanho médio das partículas ficou entre 30 nm e 40 nm para todas as composições estudadas.

Figura 4.2.16 – Difratoograma de raios X dos pós de BCT calcinados a 600 °C/5h, a partir de soluções com $\text{pH} \geq 8.5$. (a) BT; (b) BCT05; (c) BCT10; (d) BCT15; (e) BCT23; (f) BCT30. Os símbolos representam as reflexões para o: (▼) BCT23 [11] e (●) BaCO_3 (JCPDS – 41 - 0373).

Figura 4.2.17 – Imagens de FEG-VG dos pós calcinados.

Nas Figuras 4.2.18a e b ilustramos, respectivamente, a retração linear ($Y = \Delta L/L_0$) e a taxa de retração linear (dY/dT) em função da temperatura, para as amostras de BCT nas diferentes composições estudadas. A partir das curvas de dilatometria é possível observar que somente um processo de contração está presente, com exceção da curva para a amostra BCT30, na qual claramente existem dois processos de contração, o primeiro centrado em 1150 °C, e o segundo em 1250 °C.

Figura 4.2.18 – Contração linear (a) e taxa de contração linear (b) versus temperatura e concentração de Ca.

Na Figura 4.2.19 é ilustrada a dependência da temperatura de sinterização em função da concentração de Ca. As barras de erro foram estimadas a partir de 3 medidas realizadas para o BCT05. Como pode ser visto, há um leve aumento da temperatura de sinterização à medida que a concentração de Ca aumenta. Este comportamento pode estar relacionado com o maior caráter refratário do CaTiO_3 , uma vez que a temperatura de fusão das diversas composições estudadas é praticamente a mesma [24]. Na mesma figura também é indicada a temperatura de máxima contração para o BT puro ($x = 0$).

Figura 4.2.19 – Dependência da temperatura de sinterização com a concentração de Ca. A linha é apenas um guia para os olhos.

A evolução da densidade também foi estudada sob condições isotérmicas a 1210 °C e 1250 °C para as amostras BCT10 e BCT30, respectivamente (Fig. 4.2.20). Como pode ser visto, as duas amostras, que são os extremos em nosso estudo, apresentam o mesmo comportamento de densificação, porém, em temperaturas distintas. De acordo com esse resultado, ambas apresentam alta densidade relativa ($\geq 96\%$) após um patamar de aproximadamente 3h. Este resultado nos permite concluir que a mudança da concentração de Ca apenas afeta, levemente, a temperatura de sinterização das amostras, não apresentando influência na densidade relativa final. Portanto, para se obter a mesma

densidade em todas as composições deve-se optar por diferentes temperaturas de sinterização a depender da concentração de Ca. As densidades relativas foram calculadas a partir das referências [12,20].

Figura 4.2.20 – Densidade em função da temperatura e do tempo de patamar para as amostras BCT10 e BCT30.

Na Figura 4.2.21 são apresentadas as imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BCT sinterizadas por 3h a 1230 °C para o BT, a 1210 °C para o BCT05 e BCT10, e a 1250 °C para o BCT15, BCT23 e BCT30. Dois comportamentos distintos foram observados. Para as composições com 5, 10,15 e 23 mol%, o AGS permanece praticamente inalterado, enquanto que, para o BT e o BCT30, há um maior crescimento dos grãos (ver Tabela 4.2.3). Nestas condições de sinterização, todas as amostras apresentaram uma boa homogeneidade microestrutural, sem a presença de crescimento anômalo de grãos.

Na Tabela 4.2.3 é apresentada a dependência da densidade relativa e do tamanho médio dos grãos em função da concentração de Ca. A densidade relativa de todas as cerâmicas ficou igual ou superior a 96 %, chegando a 98 % para o BCT30. Também observamos que nestas condições de sinterização, o tamanho médio de grãos apresenta uma tendência de crescimento com o aumento da concentração de Ca, variando de 460 nm para o BCT05 até 800 nm para o BCT30.

Figura 4.2.21 – Imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BCT sinterizadas a 1230 °C (BT), 1210 °C (BCT05 e BCT10) e 1250 °C (BCT15, BCT23 e BCT30), por 3h. Observe também que na amostra BCT30 há uma segunda fase, caracterizada pelos grãos menores na superfície.

Tabela 4.2.3 – Tamanho médio de grãos (AGS), densidade (*[12], [#][20], [♦][25]) e densidade relativa das cerâmicas de BCT.

Amostra	Condição	ρ_0 (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} ($\pm 1\%$)	AGS (nm)
BT	1230 °C/3h	6.02 [♦]	5.86	97	1200 $\pm$ 800
BCT05	1210 °C/3h	5.90*	5.69	96	460 $\pm$ 190
BCT10		5.83*	5.67	97	470 $\pm$ 160
BCT15	1250 °C/3h	5.67*	5.47	96	470 $\pm$ 180
BCT23		5.55 [#]	5.40	97	550 $\pm$ 200
BCT30		5.39*	5.29	98	800 $\pm$ 600

Em particular, na amostra BCT30, nós observamos um maior AGS e uma distribuição de tamanho de grãos mais larga, quando comparada com as outras amostras. Este comportamento pode ser explicado baseando-se nos resultados de DRX apresentados na Figura 4.2.22, na qual também apresentamos os padrões de difração das outras composições. Até 23 mol% de Ca somente uma fase cristalina foi observada, indexada como BCT, enquanto que no BCT30, duas fases cristalinas foram observadas: a majoritária é a fase BCT (▼), cujos picos coincidem com os da amostra BCT23; já a segunda, minoritária, foi indexada como sendo a fase CaTiO₃ (○). Esta segunda fase também pode ser vista na imagem de MEV (Fig. 4.2.21), onde é possível ver grãos muito pequenos na superfície.

Em detalhe, na Figura 4.2.22 é ilustrado o deslocamento do pico principal do padrão de DRX das amostras estudadas. Observando as amostras BCT23 e BCT30 pode ser visto que praticamente não há deslocamento do pico, indicando que a quantidade de Ca difundida na rede é praticamente a mesma. Como a quantidade de Ca na amostra BCT30 é superior à da amostra BCT23, e esta última não apresenta uma segunda fase, o não deslocamento do pico principal sugere que o limite de solubilidade do Ca na matriz está entre 23 mol% e 30 mol%, para o método de síntese e as condições de sinterização estudadas. Dessa forma, a quantidade excedente de Ca tende a formar a fase CaTiO₃, causando alterações na microestrutura das cerâmicas sinterizadas, como foi observado na Figura 4.2.21.

Figura 4.2.22 – Difratoograma de raios X das cerâmicas sinterizadas nas condições estabelecidas por dilatometria. Os símbolos representam as reflexões para o (▼) BCT23 [20] e (○) CaTiO_3 [11].

4.2.5 – Conclusões da seção

Em vista dos objetivos propostos e dos resultados apresentados na seção 4.1, foram realizadas alterações na rota de síntese com a utilização de um único tratamento térmico para calcinação e a modificação no pH da solução. Estas modificações propiciaram a obtenção de pós nanométricos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 30$) com fase cristalina BCT majoritária a apenas $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ e com tamanho médio de partículas de $\sim 30\text{-}40\text{ nm}$. Esta temperatura de síntese é mais de 2 vezes menor do que a temperatura mais baixa encontrada na literatura. A mudança no pH da solução também possibilitou o controle da morfologia e do tamanho das partículas. Nós observamos que, quanto maior o pH da solução, no intervalo de 1.5 a 11, menor era o grau de aglomeração e o tamanho das partículas. Este comportamento foi explicado baseando-se nos espectros de infravermelho, e foi atribuído a uma melhor polimerização e uma possível expansão da cadeia polimérica, que resultaram do aumento do pH.

Para a sinterização, os pós sintetizados em condições de baixo pH apresentavam-se muito aglomerados, resultando na criação de grandes poros devido ao pobre

empacotamento em torno dos agregados, além de poros fechados, interiores aos agregados, que são de difícil remoção. Estes agregados geraram um empacotamento não uniforme, com regiões mais densas e outras mais porosas no corpo cerâmico à verde. Durante a sinterização, a densificação e o crescimento dos grãos nas regiões mais densas foram favorecidos pela interface sólido/sólido, a qual favorece o transporte de massa. Por outro lado, nas regiões mais porosas, a densificação foi prejudicada devido à interface sólido/gás, a qual dificulta o transporte de massa entre os grãos. Nestas regiões, mais porosas, é necessário uma energia térmica maior para promover a densificação. Dessa forma, ao final do processo de sinterização, o corpo cerâmico sinterizado apresentava duas regiões distintas, uma com um elevado tamanho de grãos, regiões inicialmente mais densas, e outra com um reduzido tamanho de grãos, regiões inicialmente menos densas.

Diferentemente dos pós com baixo pH, os pós sintetizados com elevado pH apresentaram-se menos aglomerados, conseqüentemente, uma compactação mais homogênea foi obtida. Dessa forma, uma distribuição mais uniforme de tamanho de grãos também foi obtida ao final do processo de sinterização. Somando-se a isso, nas curvas de dilatométrica para o BCT23_01 e o BCT23_03 foram observados dois processos de contração, indicando que existem ao menos duas distribuições de tamanho de poros, enquanto que para as outras amostras somente um processo foi observado.

Baseado nas informações obtidas para o BCT23, realizamos a síntese para os outros compostos utilizando as mesmas condições de processamento, isto é, $\text{pH} \geq 8.5$ e calcinação seguindo uma única rampa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. Em seguida realizamos um novo estudo dilatométrico, mas agora em função da composição, e observamos que para se obter a mesma densidade em todos os corpos cerâmicos, deve-se optar por diferentes temperaturas de sinterização a depender das características previamente estabelecidas na síntese dos pós. As condições de sinterização para todas as composições

ficaram estabelecidas em: temperatura entre 1210 °C e 1260 °C, dependendo da composição, e um tempo de patamar de 3 horas seguindo uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Nestas condições, todas as cerâmicas apresentaram densidade relativa igual ou superior a 96 %, com um aumento gradativo do tamanho médio de grãos de 500 nm até 800 nm com o aumento da concentração de Ca. Porém no BT puro, o menor tamanho de grãos obtido foi de 1200 nm.

Finalmente, com as alterações efetuadas nesta seção, reduzimos o tamanho dos grãos nas amostras sinterizadas pelo método convencional, solucionando pelo menos, em parte, o problema relatado no item (i) da seção 4.1.5. Na próxima seção (4.3) verificaremos se as modificações adotadas aqui também são eficazes para a sinterização a laser.

4.2.6 – Referências bibliográficas

- [1] L. W. Tai and P.A. Lessing, *J. Mater. Res.* **7**, 502, (1992).
- [2] J.D. Tsay, T.T. Fang, T.A. Gubiotti and J.Y. Ying, *J. Mater. Sci.* **33**, 3721, (1998).
- [3] S. Vivekanandhan, M. Venkateswarlu and N. Satyanarayana, *Mater. Chem. Phys.* **91**, 54 (2005).
- [4] P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, et al., *Solid State Ionics* **141-142**, 529, (2001).
- [5] W. Luan and L. Gao, *Ceram. Int.* **27**, 645, (2001).
- [6] T.T. Fang and J.D. Tsay, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2475, (2001).
- [7] Z. Yue, W. Guo, J. Zhou, Z.L. Gui and L.T. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **270**, 216, (2004).
- [8] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, et al. *Nanotechnology* **15**, 1113, (2004).
- [9] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, et al., *Phys. Rev. B* **70**, p. 024107, (2004).
- [10] V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, et al., *Powder Technol.* **148**, 24, (2004).
- [11] T. Mazon, A.C. Hernandez, et al., *J. Appl. Phys.* **97**, Art. No. 104113 Part 1, (2005).
- [12] V.S. Tiwari, D. Pandey and P. Groves, *J. Phys. D – Appl. Phys.* **22**, 837, (1989).
- [13] P.S.R. Krishna, D. Pandey, V.S. Tiwari, et al., *Appl. Phys. Lett.* **62**, 231, (1993).
- [14] S. Jayanthi and T.R.N. Kutty, *Mater. Sci. Eng. B* **110**, 202, (2000).
- [15] I. Arvanitidis, D. Sichen and S. Seetharaman, *Metall. Mater. Trans. B* **27**, 409, (1996).
- [16] M. Kakihana, M. Arima, Y. Nakamura, et al., *Chem. Mater.* **11**, 438, (1999).
- [17] P. Duran, F. Capel, J. Tartaj and C. Moure, *J. Mater. Res.* **16**, 197, (2001).
- [18] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compounds*, 4th ed. (Wiley Press, New York, 1986), p. 231.
- [19] C.-H. Lu and H.-C. Hong, *Brit. Ceram. T.* **102**, 73, (2003).
- [20] L.B. Barbosa, D.R. Ardila and J.P. Andreetta, *J. Cryst. Growth* **231**, 488, (2001).
- [21] N.J. Shaw, *Advanced Ceramics* **21**, 16, (1989).
- [22] N.J. Shaw, *Advanced Ceramics* **21**, 31, (1989).
- [23] P. Duran, J. Tartaj and C. Moure, *Ceram. Int.* **29**, 419, (2003).
- [24] C. Kuper, R. Pankrath and H. Hesse, *Appl. Phys. A* **65** (3), 301, (1997).
- [25] G.H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge, S. Cheong: *J. Phys. Chem.* **97**, 2368, (1993).

4.3 – Sinterização a laser

4.3.1 – Introdução

Na seção 4.1.4 apresentamos os primeiros resultados de sinterização a laser de cerâmicas BCT. Naquela ocasião foram utilizados pós sintetizados a 800 °C por 2h, com tamanho de partículas em torno de 60 nm e alto grau de aglomeração ($\text{pH} = 3-4$). Entretanto, na seção 4.2 apresentamos uma rota para obtenção de pós nanocristalinos com tamanho de partícula de 30-40 nm e baixo grau de aglomeração que, de acordo com resultados presentes na literatura, são condições necessárias para a obtenção de cerâmicas com reduzido tamanho de grãos [1].

Durante a sinterização a laser (seção 4.1.4) dois problemas foram observados: As cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram um tamanho de grãos cerca de 2 vezes maior que nas amostras sinterizadas convencionalmente; e não foi obtida uma boa homogeneidade radial nas cerâmicas, com grãos maiores no centro e menores na borda. Para solucionar estes problemas foram realizadas alterações no processo de síntese (ver seção 4.2) e no procedimento inicial de sinterização a laser que foi descrito na seção 4.1.4.

Na sequência desta seção apresentaremos duas subseções, 4.3.2 e 4.3.3, que discutem, respectivamente, as alterações empregadas no aparato experimental e na rota de sinterização visando a obtenção de corpos cerâmicos densos e nanoestruturados.

Por último (seção 4.3.4) discutiremos soluções numéricas para casos específicos da equação de condução de calor, utilizando como ferramenta o *software Maple* [5], e realizando uma comparação qualitativa com os resultados experimentais obtidos durante a sinterização a laser de cerâmicas de BCT23, visando o entendimento do processamento a laser do ponto de vista teórico, o qual ainda é bastante escasso na literatura.

Portanto nesta seção, além da sinterização a laser, tentaremos responder perguntas como: Como ocorre a distribuição de energia térmica no corpo cerâmico? Qual o limite de espessura possível de se efetuar a sinterização? Será possível efetuar o controle da microestrutura?

4.3.2 – Modificações no aparato experimental

Duas alterações em relação ao procedimento inicial foram inseridas: i) A medida da temperatura durante a sinterização; e ii) A alteração na base na qual a amostra à verde era posta durante o processo de sinterização.

A temperatura da amostra foi monitorada utilizando dois sistemas distintos. No primeiro, utilizamos um Pirômetro (MINOLTA/LAND-Cyclops 152A) com coeficiente de emissividade de 0.3, para coletar somente a temperatura de sinterização, ou seja, a temperatura do patamar a máxima potência. No segundo, um termopar tipo S com diâmetro de 0.5 mm foi posicionado sobre a amostra e os dados foram coletados durante todo o processo (aquecimento/patamar/resfriamento) utilizando um software. Com a aquisição dos dados foi possível montar curvas de temperatura em função do tempo e da potência aplicada. O desvio médio entre as temperaturas medidas nos dois sistemas ficou em torno de 30 °C, o que é um valor bastante satisfatório. A medida de temperatura é importante porque ela é o parâmetro que controlamos em métodos de sinterização convencional, possibilitando assim a comparação entre os dois métodos, além de ser uma das principais grandezas físicas correlacionadas nos modelos teóricos de cinética de sinterização.

As medidas de temperatura também nos auxiliaram na escolha da base localizada sob a amostra a ser sinterizada (como ilustrado na Fig. 3.2). Na montagem, o corpo cerâmico a ser sinterizado é posto sobre uma base, que por sua vez dissipa parte do calor absorvido pela amostra. Inicialmente a base utilizada era constituída basicamente de Al_2O_3 ,

cujas escolhas foram, a princípio, adequadas por se tratar de um material com alto ponto de fusão, diminuindo o risco de contaminação, e por absorver a parte da radiação laser que não incidia sobre a amostra devido ao alargamento do feixe.

Porém, a Al_2O_3 possui uma elevada condutividade térmica, semelhante a um metal, e dessa forma, ao aquecermos nosso corpo cerâmico, cujas dimensões eram muito menores que as da base, a maior parte do calor absorvido por ele era rapidamente dissipado pela base, não permitindo uma boa estabilidade da temperatura. A dissipação de calor pela base durante a sinterização também ocasiona um maior gradiente radial de temperatura, e conseqüentemente, uma heterogeneidade microestrutural entre o centro e a borda dos corpos sinterizados (como visto na Fig. 4.1.14). Como solução para estes problemas, a potência do feixe laser era elevada e o tempo de patamar prolongado, ocasionando um elevado crescimento dos grãos.

Para tentar resolver este problema, a base de Al_2O_3 foi substituída por uma base do próprio material, para evitar contaminação, com dimensões de 10 mm de comprimento por 6 mm diâmetro, confeccionadas de duas formas: i) cerâmica à verde; e ii) uma cerâmica sinterizada no forno. Na Figura 4.3.1 são apresentadas as curvas de temperatura em função do tempo, para uma mesma rampa de potência. Como pode ser visto, a base de cerâmica à verde e a sinterizada apresentaram curvas semelhantes com praticamente os mesmos valores, considerando os erros experimentais. Por outro lado, quando comparamos com a base de Al_2O_3 , a diferença entre as curvas e os valores de temperatura são bastante sensíveis, chegando a ser maior que 200 °C durante o patamar.

Portanto, em nosso estudo subsequente, as amostras serão sinterizadas utilizando como base uma cerâmica à verde constituinte do mesmo material a ser sinterizado. Os efeitos destas simples, mas providenciais, alterações serão apresentados na próxima seção.

Outro fato que merece atenção diz respeito às regiões circuladas na Figura 4.3.1. Podemos observar que nestas regiões ocorrem variações abruptas na temperatura. Isto se deve a imperfeições internas do aparato experimental que utilizamos, o qual apresenta saltos na resposta do laser em função do sinal aplicado em seu controlador (ver Fig. 3.3). A solução deste problema foi exaustivamente investigada, e a melhor alternativa encontrada foi efetuar diferentes rampas de tensão (parâmetro externo de controle) de modo a se conseguir uma curva de temperatura linear, ou quase linear. Com isso, nós conseguimos evitar trincas e/ou outros problemas que pudessem vir a prejudicar a qualidade final da cerâmica sinterizada.

Figura 4.3.1 – Dependência da temperatura na amostra versus tempo durante a sinterização a laser, para três bases distintas.

Na Tabela 4.3.1 são resumidas as taxas estimadas de aquecimento e resfriamento e a temperatura máxima durante o patamar para as três bases estudadas. Os valores são médios e foram obtidos a partir de diversas curvas efetuando um ajuste linear em cada trecho. Duas taxas são realizadas durante o aquecimento. A primeira (T_{x1}) é mais lenta e foi utilizada de modo a se evitar trincas. A segunda (T_{x2}) é extremamente alta e se deve principalmente a um salto na curva de potência do laser. Os valores apresentados para a base de cerâmica

verde foram os mesmos utilizados durante a sinterização das amostras estudadas no presente trabalho.

Tabela 4.3.1 – Parâmetros experimentais obtidos a partir das curvas de temperatura medidas com um termopar tipo S durante a sinterização.

Base	Aquecimento		Resfriamento	Temperatura no patamar (°C)
	T _{x1} (°C/min)	T _{x2} (°C/min)	Taxa (°C/min)	
Al ₂ O ₃	250 ± 50	2200 ± 120	2000 ± 90	1040 ± 22
Cer. Sinterizada	450 ± 70	2100 ± 150	1500 ± 60	1270 ± 18
Cer. verde	500 ± 50	2300 ± 180	1600 ± 70	1250 ± 15

4.3.3 – Sinterização a laser de corpos cerâmicos nanoestruturados de BCT

Para este estudo, os pós foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na seção 4.2.2, a partir de soluções com pH ≥ 8.5 e calcinados a 600 °C/5h. A rotina de sinterização foi basicamente a mesma da descrita na seção 4.1.4, e se resume em incidir o feixe laser sobre a cerâmica à verde, aumentando linearmente a densidade potência incidente sobre ela.

A Figura 4.3.2 ilustra as curvas de retração linear axial (paralela à incidência do feixe laser) e de retração linear radial (perpendicular incidência do feixe laser), com suas respectivas derivadas, em função da densidade de potência de irradiação, para o BCT23. Nesta figura, os pontos são dados experimentais, obtidos de pelo menos 3 amostras distintas para cada valor de potência, e as linhas representam a suavização das curvas referentes a estes dados. Como pode ser visto, a contração durante a sinterização continua anisotrópica, ou seja, ainda há uma maior contração axial (~29 %) que radial (~15 %). Entretanto, com as alterações realizadas no sistema de sinterização (ver seção anterior), a contração radial aumentou cerca de 50 %, melhorando assim a densificação final da amostra, como veremos a frente.

Ainda na Figura 4.3.2 é possível observar que as curvas de taxa contração linear radial e axial apresentam um mínimo entre 4.5 W/mm² e 5.0 W/mm². Em analogia ao

processo de sinterização convencional, no qual o ponto de inflexão na curva de retração linear corresponde à temperatura adequada para a sinterização, podemos concluir que a densidade de potência ideal a ser empregada no processo de sinterização do BCT está em torno de 4.5 W/mm^2 . Este valor é cerca de 30 % menor do que os encontrados na seção 4.1.4, na qual utilizávamos uma base de Al_2O_3 durante a sinterização.

Figura 4.3.2 – Retração linear axial ($\bullet$) e sua derivada ($\cdots$), e retração linear radial ($\blacktriangle$) e sua derivada ($----$), em função da densidade de potência durante a sinterização a laser, para um tempo de patamar de 10s, para a amostra BCT23. As linhas são suavizações dos dados experimentais.

A Figura 4.3.3 ilustra a dependência do AGS com a taxa de aquecimento, durante o processo de sinterização. As taxas de aquecimento são apenas estimadas, uma vez que a medida da temperatura, durante o processo de aquecimento a laser, não possui uma boa precisão devido às altas taxas de aquecimento. As taxas de aquecimento são relativas aos valores apresentados no gráfico da Figura 4.3.1 e apresentadas na Tabela 4.3.1. As medidas do AGS foram efetuadas no centro da superfície das amostras, após a irradiação por 30s a $P_{max} = 4.5 \text{ W/mm}^2$. Considerando a menor e a maior taxa, é observada uma redução no AGS de aproximadamente 20 % com o aumento da taxa de aquecimento. Tendo em vista que nesta escala de tamanho qualquer redução é extremamente difícil, esta redução é

bastante considerável. Este comportamento corrobora com modelo proposto por de Chu e col. [1], no qual o tamanho médio dos grãos é inversamente proporcional à taxa de aquecimento durante o processo de sinterização convencional.

Figura 4.3.3 – Dependência do AGS com a taxa de aquecimento. Os valores são relativos a $T_{X1} = 500\text{ °C/min}$ e $T_{X2} = 2300\text{ °C/min}$. A linha é apenas um guia para os olhos.

Como mostrado anteriormente, o perfil do feixe que utilizamos é gaussiano, resultando em um gradiente radial de temperatura na superfície da amostra. Dessa forma, um efeito que tem fundamental importância é a dependência microestrutural em função da distância radial na superfície da amostra. Na Figura 4.3.4 ilustramos a dependência do AGS com o tempo de patamar (t) à $P_{max} = 4.5\text{ W/mm}^2$ para o BCT23, no centro e na borda da superfície do corpo cerâmico. Como pode ser visto, o AGS cresce à medida que o tempo de patamar é aumentado, tanto no centro quanto na borda do corpo cerâmico. Também é observada uma redução da diferença entre os tamanhos médios de grãos entre o centro e a borda, quando o tempo de patamar aumenta.

Ainda na Figura 4.3.4 são apresentadas imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BCT23, no centro e na borda do corpo cerâmico, para diferentes tempos de patamar. Para $t = 0\text{ s}$, claramente pode ser visto a diferença entre o tamanho dos grãos nas

duas regiões, indicando que não houve difusão de calor suficiente para a homogeneização da amostra. Por outro lado, para $t = 30s$, é observada uma boa homogeneidade entre as duas regiões, indicando que houve tempo suficiente para a difusão. Já para $t = 300s$, também é observada uma boa homogeneidade microestrutural, mas com um maior tamanho de grãos. Este comportamento se deve ao gradiente térmico radial resultante do perfil gaussiano do feixe laser, e sugere que o tempo patamar seja de pelo menos 30s a fim de se conseguir um corpo cerâmico com boa homogeneidade microestrutural.

Figura 4.3.4 – Dependência do AGS com tempo de patamar, para o BCT23. Foram utilizadas taxas de aquecimento de $T_{X1} = 520 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $T_{X2} = 2300 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$; $P_{max} = 4.5 \text{ W/mm}^2$. Em detalhe são ilustradas imagens de MEV das regiões indicadas. As linhas são apenas guias para os olhos.

De acordo com os resultados de dilatometria apresentados na seção 4.2.4, verificamos que as variações na temperatura de sinterização em função da composição são muito pequenas, de 1210 a 1260 $^{\circ}\text{C}$, e baseando-se nos resultados obtidos nesta seção para o BCT23, adotamos uma única condição para a sinterização de todas as amostras. A melhor condição para sinterização do BCT23 e, conseqüentemente, adotada para as outras amostras foi: $P_{max} = 4.5 \text{ W/mm}^2$ com $T_{X1} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $T_{X2} = 2300 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ com um tempo de

patamar de 30s. A Figura 4.3.5 apresenta as imagens de MEV da superfície das cerâmicas sinterizadas nesta condição, para todas as composições estudadas.

Figura 4.3.5 – Imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BT e BCT sinterizadas a laser a $P_{\max} = 4.5 \text{ W/mm}^2$ por 30s.

Podemos observar que a microestrutura dos corpos cerâmicos apresenta-se bastante homogênea e com baixa porosidade, até 23 mol% de Ca. Porém, na amostra BCT30 são observados grãos menores e mais claros na superfície, a qual foi identificada por meio de difração de raios X como sendo a fase CaTiO_3 (Fig. 4.3.6). Na Figura 4.3.6 também pode ser visto que para as outras composições somente a fase BCT foi observada. Este mesmo comportamento foi observado nas amostras sinterizadas em forno elétrico, e sugere novamente que a solubilidade do Ca na matriz é inferior a 30 mol%, nas condições de síntese e sinterização empregadas no presente trabalho. Porém, pode ser visto no difratograma de raios X do BCT30 que o pico referente a fase CaTiO_3 é menor na cerâmica sinterizada a laser, este comportamento, e seus efeitos serão discutidos em maior detalhe na seção 4.4.5.

Figura 4.3.6 – Difratograma de raios X das cerâmicas de BCT sinterizadas via radiação laser. (▼) BCT23 [2], (●) CaTiO_3 [2].

Também observamos que o tamanho médio dos grãos apresenta pouca dependência com a variação da concentração de Ca (Fig. 4.3.7), apresentando um leve aumento de 420 nm no BT, para 600 nm no BCT30. Este comportamento é idêntico ao observado para as

amostras sinterizadas pelo método convencional. Todas as amostras sinterizadas também apresentaram alta densidade relativa, $\geq 98\%$ (Fig. 4.3.6).

Comparando estes resultados com aqueles apresentados na seção 4.1.4, pode-se ver que houve uma considerável redução no tamanho médio dos grãos e um leve aumento na densidade final das amostras. De acordo com os resultados apresentados, o processo completo de sinterização a laser durou aproximadamente 7 minutos, sendo quase 50 vezes mais rápido que o processo de sinterização convencional em forno elétrico. Comparando com o procedimento descrito na seção 4.1.4, este foi cerca de 6 vezes mais rápido.

Figura 4.3.7 – Tamanho médio de grãos e densidade relativa em função da concentração de Ca, para as amostras sinterizadas a $P_{\max} = 4.5 \text{ W/mm}^2$ por 30s. As linhas são apenas guia para os olhos.

Os corpos cerâmicos sinterizados a laser também apresentaram uma boa transparência, como pode ser visto na Figura 4.3.8, na qual apresentamos as curvas de transmitância óptica (Fig. 4.3.8a) das amostras com 0.5 mm de espessura, e uma fotografia da cerâmica de BCT30 (Fig. 4.3.8b), com a mesma espessura. Nós observamos também que o grau de transparência depende da composição. A menor transparência foi obtida para o BCT23, enquanto que para o BCT30, uma transmitância de 42 % a 940 nm foi obtida.

Nenhuma transparência foi observada nas cerâmicas sinterizadas pelo método convencional. O maior grau de transparência nas cerâmicas sinterizadas a laser pode ser associado ao melhor fechamento de poros durante a sinterização. Este resultado é bastante inovador e é obtido pela primeira vez para cerâmicas de BCT, independente da técnica de sinterização utilizada. Além disso, o grau de transparência obtido para o BCT30 é maior considerando-se a utilização da técnica de sinterização a laser, independente da composição química [3-5].

Figura 4.3.8 – (a) Transmitância óptica de todas as amostras estudadas; (b) Imagem de microscopia óptica da cerâmica de BCT30. Espessura de 0.5 mm.

4.3.4 – Estudo qualitativo do processo de sinterização a laser baseando-se na equação linear de fluxo de calor

Os modelos que definem o processo de aquecimento e a distribuição de temperaturas de um corpo irradiado a laser têm como ponto de partida a equação para o fluxo de calor [6,7], que para o caso linear e considerando uma fonte com perfil radialmente gaussiano pode ser escrita como (ver seção 2.7):

$$\Phi(\zeta, \xi, \tau) = \int_0^{\tau} \frac{\exp\left[-\xi^2 / (\tau' + 1)\right] \exp\left(-\zeta^2 / \tau'\right)}{\tau'^{1/2} (\tau' + 1)} d\tau' , \quad (4.3.1)$$

onde Φ é a temperatura generalizada, que possui a mesma dependência funcional que a temperatura. As variáveis adimensionais são definidas como:

$$\tau = \frac{4kt}{R^2} \quad \zeta = \frac{z}{R} \quad \xi = \frac{r}{R} \quad \Phi = \frac{2k\pi^{1/2}}{R\epsilon F_0} T \quad (4.3.2)$$

onde k é difusividade térmica, ϵ é a emissividade, t é o tempo e r e R são o raio da amostra e o raio do feixe gaussiano, respectivamente.

As soluções numéricas para a equação (4.3.2) foram calculadas por meio do *software Maple*, utilizando o comando *evalf(int(f(x), x = 0..tau))*. Os cálculos foram efetuados utilizando a difusividade térmica $k = 1.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ para a cerâmica de BaTiO_3 [8]. Além disso, foram feitas mais duas considerações:

1. Que a densidade de energia absorvida pelo material não é suficiente para produzir fusão ou evaporação da superfície. O que é bastante coerente com o nosso caso onde queremos apenas sinterizar o material;
2. Que a densidade não varia com a temperatura. Esta condição nos limita a estudar somente o processo final de sinterização, onde ocorre pouca densificação, e a densidade de energia incidente sobre a amostra é praticamente constante.

(a) Caso 1 – Consideraremos inicialmente somente a temperatura na superfície da amostra, ou seja $z = 0$, conseqüentemente, $\zeta = 0$ e a equação (4.3.1) se reduz a:

$$\Phi(0, \xi, \tau) = \int_0^\tau \frac{\exp\left[-\xi^2/(\tau'+1)\right]}{\tau'^{1/2}(\tau'+1)} d\tau' \quad (4.3.3)$$

Na Figura 4.3.9 ilustramos o comportamento da temperatura generalizada Φ na superfície da amostra, de acordo com a equação (4.3.3), para feixes com raio $R = 1$ e 4 mm e para tempos de processamento relativamente longos. Para uma melhor comparação da distribuição de temperatura, os valores de Φ foram normalizados a unidade. Claramente pode ser visto que para $R = 1 \text{ mm}$ (Fig. 4.3.9a), a diferença de temperatura entre o centro (x

$= y = 0$) e a borda ($x^2 + y^2 = 4$) é maior em relação a curva com $R = 4$ mm (Fig. 4.3.9b). Na Figura 4.3.10 apresentamos este mesmo comportamento em maior detalhe, e em função da posição em relação ao centro da amostra ($r = 0$) e para diferentes valores de R . Como era esperado, a diferença de temperatura entre o centro ($r = 0$) e a borda da amostra ($r = 2$) diminui com o aumento do raio do feixe laser. Para $R = 1$ mm a temperatura a $r = 2$ reduz para apenas 30 %, enquanto que, quando $R = 4$ mm a redução é de apenas 1%.

Figura 4.3.9 – Comportamento da temperatura generalizada na superfície do corpo cerâmico, de acordo com a equação (4.10.4). (a) $R = 1$ mm; (b) $R = 4$ mm. Neste caso $k = 1.1$ mm²/s, $\tau \rightarrow \infty$. A escala no lado esquerdo das Figuras representa a temperatura generalizada Φ normalizada pelo seu valor máximo.

Figura 4.3.10 – Dependência da temperatura generalizada com a distância ao centro da amostra ($r = 0$) e com o raio feixe laser (R). $k = 1.1 \text{ mm}^2/\text{s}$, $\tau \rightarrow \infty$.

Para comparação com os resultados simulados, realizamos ensaios experimentais utilizando feixes com 4 raios (R) diferentes, mantendo sempre a densidade de potência constante (4.5 W/mm^2), ou seja, a potência pela área total do feixe, por um tempo de patamar de 30s. Como parâmetro, monitoramos o tamanho médio dos grãos (AGS) no centro e na borda do corpo cerâmico sinterizado (Fig. 4.3.11). Para amostras sinterizadas com $R \approx 0.7 \text{ mm}$, a diferença entre o tamanho dos grãos no centro e na borda chega a 80 %, enquanto que para $R \approx 1.8 \text{ mm}$ (valor utilizado em todo o trabalho), praticamente não há diferença entre as duas regiões. Além disso, para feixes com R pequeno, a elevação da potência proporciona a fusão do material no centro amostra, mantendo o gradiente de temperatura na amostra.

Comparando com as curvas obtidas por simulação, os resultados experimentais são bastante coerentes, entretanto, o valor de R obtido experimentalmente é menor do que o sugerido pela simulação (em torno de 3). Porém, esta discrepância pode ser associada a dois fatores: i) às condições de contorno impostas para a solução do problema; e ii) ao fato de

não conseguimos medir com precisão o diâmetro do feixe laser a altas potências, que como é sabido, aumenta com a elevação da potência.

Figura 4.3.11 – Dependência do AGS com R e com a posição (centro e borda), para a amostra de BCT23 sinterizada a 4.5 W/mm² por 30 s. Em detalhe são ilustradas imagens de MEV das regiões indicadas. As linhas são apenas guias para os olhos.

Ainda em relação a equação (4.3.3), é possível obter também a dependência de Φ com o tempo em diferentes posições e para diferentes valores de R. Na Figura 4.3.12 são apresentadas a razão entre a temperatura generalizada na borda ($\Phi_{r1.8}$) e no centro (Φ_{r0}) em função do tempo e do raio do feixe laser, supondo uma amostra com raio 1.8 mm. De acordo com as curvas, um mesmo comportamento é observado independente do tamanho do feixe laser, alcançando um patamar a temperaturas distintas. Além disso, mesmo para tempos relativamente grandes de processamento, uma grande diferença entre a temperatura no centro e na borda é observada quando um feixe com diâmetro menor do que o da amostra é utilizado. Por outro lado, se um feixe com diâmetro adequado é escolhido, após um determinado período de tempo, uma mesma temperatura é alcançada nas duas regiões.

Figura 4.3.12 – Razão entre a temperatura generalizada na borda ($\Phi_{r1.8}$) e no centro (Φ_{r0}) em função do tempo e do raio do feixe laser. Supondo uma amostra com raio 1.8 mm.

Experimentalmente, nós observamos um resultado semelhante ao previsto pelas equações nas curvas apresentadas na Figura 4.3.12. A dependência do AGS com o tempo de patamar para um feixe com $R = 1.8$ mm é apresentada na Figura 4.3.13. Nós observamos que inicialmente, ou seja, com um tempo de patamar muito pequeno, a diferença entre o AGS no centro e na borda é bastante expressiva, indicando que há uma diferença considerável entre a temperatura nas duas regiões. Por outro lado, para tempos de patamar a partir de 30s, essa diferença é praticamente inexistente, corroborando com o comportamento observado de acordo com a equação (4.3.3) e apresentados na Figura 4.3.12. Note também que, mesmo para curtos tempos de patamar, a microestrutura na borda é bastante homogênea e com poucos poros.

Figura 4.3.13 – Dependência do AGS com tempo de patamar, para o BCT23. Foram utilizadas taxas de aquecimento de $T_{X1} = 520$ °C/min e $T_{X2} = 2300$ °C/min; $P_{max} = 4.5$ W/mm². Em detalhe são ilustradas imagens de MEV das regiões indicadas. As linhas são apenas guias para os olhos.

(b) Caso 2 – Considerando agora o comportamento da temperatura em função da profundidade no centro do corpo irradiado, ou seja, considerando $r = 0$ na equação (4.3.1) teremos:

$$\Phi(\zeta, 0, \tau) = \int_0^{\tau} \frac{\exp(-\zeta^2 / \tau')}{\tau'^{1/2} (\tau' + 1)} d\tau' \quad (4.3.4)$$

Na Figura 4.3.14 ilustramos o comportamento da temperatura generalizada em função da profundidade z e para diferentes valores de R . De acordo com as curvas, a temperatura permanece praticamente constante até aproximadamente 0.2 mm, caindo rapidamente para valores maiores, e chegando a aproximadamente 0 para $z = 10$ mm. Independente dos valores exatos de r , pode ser visto que há um limite de profundidade no qual a temperatura será suficiente para promover a sinterização homogênea do corpo cerâmico.

Figura 4.3.14 – Dependência da temperatura generalizada com a profundidade z no centro do corpo irradiado para diferentes valores de R . $k = 1.1 \text{ mm}^2/\text{s}$, $\tau \rightarrow \infty$.

Na Figura 4.3.15 apresentamos a razão entre a temperatura generalizada a $z = 0.2$ mm ($\Phi_{z0.2}$) e na superfície (Φ_{z0}) em função do tempo e do raio do feixe laser. Para tempos muito curtos a razão $\Phi_{z0.2}/\Phi_{z0}$ é praticamente zero, indicando que somente a superfície do material foi aquecida. A medida que o tempo de patamar aumenta, a diferença entre a temperatura no interior da amostra e na superfície diminui e atinge um patamar após 100s. Também podemos observar que variando o tempo de processamento é possível controlar até qual profundidade queremos realizar o processamento. Além disso, pode ser visto que em ambos os casos (Fig. 4.3.14 e 4.3.15) uma variação menor da temperatura é obtida quando R aumenta.

Figura 4.3.15 – Razão entre a temperatura generalizada para $z = 0.2$ mm ($\Phi_{z0.2}$) e na superfície (Φ_{z0}), em função do tempo e do raio do feixe laser.

A Figura 4.3.16 apresenta imagens da superfície fraturada (a $r \sim 0$) para o BCT23, onde somente uma face da amostra foi submetida a radiação laser. É importante lembrar que para atingir uma boa homogeneidade microestrutural, a sinterização a laser é feita irradiando uma face por vez, no entanto, neste caso, o nosso objetivo é investigar a validade da relação (4.3.4). Dessa forma, foram feitas imagens em quatro posições diferentes: (a) $z = 0$ (superfície), (b) $z = 0.3$ mm, (c) $z = 0.6$ mm e (d) $z = 0.9$ mm. Como pode ser visto, a região fraturada exibe uma microestrutura com baixa porosidade a até $z = 0.6$ mm, enquanto que para $z = 0.9$ mm, uma alta porosidade é observada. Este comportamento está em boa concordância com os resultados simulados e apresentados na Figura 4.3.14, indicando que há um limite de espessura para se obter um corpo cerâmico com microestrutura homogênea. Além disso, nas regiões com maior densidade (Fig. 4.3.16b e c) foi observado que as fraturas se deram na região intragrão, confirmando a alta densidade relativa das amostras sinterizadas. As imagens de fratura também sugerem que a espessura máxima dos corpos cerâmicos deve ser em torno de 1 mm, após densificados.

Figura 4.3.16 – Imagens da superfície fraturada (a $r \sim 0$) para o BCT23, irradiando somente uma face da amostra. As imagens foram feitas em quatro posições diferentes: (a) $z = 0$ (superfície), (b) $z = 0.3$ mm, (c) $z = 0.6$ mm e (d) $z = 0.9$ mm. $P_{\max} = 4.5$ W/mm², $t = 30$ s, $r = 1.8$ mm.

4.3.5 – Conclusões da seção

Ao final da seção 4.1 relatamos dois problemas observados durante a sinterização:

- ii) Que as cerâmicas sinterizadas a laser apresentavam um tamanho de grãos cerca de 2 vezes maior do que nas amostras sinterizadas convencionalmente;
- iii) E não havia uma boa homogeneidade radial nas cerâmicas sinterizadas a laser, apresentando grãos maiores no centro e menores na borda.

Como vimos nesta seção, estes dois problemas estavam relacionados à alta dissipação de calor pela base de Al_2O_3 (primeira a ser utilizada), não permitindo uma boa estabilidade da temperatura, o que ocasionava um maior gradiente térmico radial, e conseqüentemente, uma heterogeneidade microestrutural entre o centro e a borda dos corpos sinterizados. Como solução para estes problemas, a potência do feixe laser era elevada e o tempo de patamar prolongado, ocasionando um elevado crescimento dos grãos.

A partir das alterações efetuadas no procedimento e no aparato experimental, com a medida da temperatura durante a sinterização e a troca da base de Al_2O_3 , controlamos melhor as condições de processamento e diminuímos a dissipação de calor no corpo cerâmico a ser sinterizado, possibilitando a obtenção de temperaturas maiores com uma mesma potência aplicada.

Com estas alterações e com aquelas realizadas na seção anterior referente a síntese dos pós foi possível obter cerâmicas translúcidas, densas, com tamanho de grãos em torno de 500 nm e com microestrutura homogênea no centro e na borda.

Nós também observamos que o AGS diminui com o aumento da taxa de aquecimento, e que um tempo de patamar de pelo menos 30s foi necessário para que houvesse uma boa homogeneidade microestrutural entre o centro e borda do corpo cerâmico sinterizado. Dessa forma, as condições ideais encontradas para a sinterização foram estabelecidas em: $P_{max} = 4.5 \text{ W/mm}^2$ com $T_{X1} = 500 \text{ °C/min}$, $T_{X2} = 2300 \text{ °C/min}$ e $t_{pat} = 30\text{s}$.

As amostras sinterizadas nesta condição apresentaram alta densidade relativa ($\geq 98\%$) e uma leve dependência do tamanho médio de grãos com a concentração de Ca, variando de 420 nm, para o BT, até 600 nm no BCT30. E o mais relevante é que as cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram um alto grau de transparência, com valor máximo para o BCT30, na qual foi obtida uma transparência de 42% a 940 nm.

Também observamos que o simples estudo da equação de condução de calor para o caso linear pode descrever, pelo menos qualitativamente, o processo de sinterização a laser de corpos cerâmicos no seu estágio final, no qual a temperatura sofre poucas alterações e, como consequência, os parâmetros térmicos permanecem praticamente constantes. Porém, para se obter valores precisos de temperatura em todo o corpo cerâmico, além de verificar o efeito de parâmetros importantes para a sinterização como, por exemplo, taxa de aquecimento e densidade do corpo à verde, devem ser considerados modelos mais completos, levando em conta as variações dos parâmetros térmicos envolvidos no processamento e condições de contorno apropriadas, como por exemplo, perdas por condução nas bordas, por radiação na superfície etc.

Por meio dos resultados obtidos nesta seção, nós podemos concluir que existe um tempo mínimo, associado a um determinado diâmetro do feixe laser, necessário para que se haja uma boa homogeneidade microestrutural. Também observamos que variando o tempo de irradiação é possível controlar a profundidade de sinterização, até um determinado limite, no qual a homogeneidade fica prejudicada.

4.3.6 – Referências bibliográficas

- [1] M.-Y. Chu, M.N. Rahaman and L.C. De Jonghe, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1217, (1991).
- [2] T. Mazon, A.C. Hernandez, et al., *J. Appl. Phys.* **97**, Art. No. 104113 Part 1, (2005).
- [3] Z.S. Macedo, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1076, (2004).
- [4] Z.S. Macedo, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, et al., *Nucl. Instrum. Meth. B* **218**, 153, (2004).
- [5] L. Ji and Y. Jiang, *Mater. Lett.* **60**, 1502, (2006).
- [6] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger, “*Conduction of Heat in Solids*”, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, UK (1959).
- [7] W.W. Duley, “*CO₂ Lasers – Effects and applications*”, Academic Press, New York, USA (1976).
- [8] D.R. Lide, “*Handbook of chemistry and physics*”, Boca Raton, 84th, (2003).

4.4 – Caracterização dielétrica de cerâmicas de BCT

4.4.1 – Introdução

Nesta seção faremos a caracterização dielétrica das cerâmicas de BCT para algumas condições específicas preparadas nas seções anteriores. Diante da grande variedade de composições e condições dos corpos cerâmicos preparados, escolhemos amostras com condições específicas que poderiam nos dar informações mais precisas dos processos físicos envolvidos e de suas alterações com a variação do tamanho dos grãos, da concentração de Ca e para os dois métodos de sinterização empregados.

Na seção 4.4.2 é apresentada a dependência de algumas propriedades dielétricas em função do AGS para as amostras de BCT23 sinterizadas convencionalmente, na qual variamos o pH da solução e a temperatura de sinterização, e obtivemos corpos cerâmicos com diferentes tamanhos de grão, num intervalo de 0.38 μm a 8 μm .

Na seção seguinte (4.4.3), estudaremos a influência da concentração de Ca, para amostras com aproximadamente o mesmo AGS, de modo a evitar interpretações errôneas devido à dependência das propriedades estudadas com o tamanho do grão. Serão discutidos efeitos como variações em na temperatura de Curie (T_c) e difusividade da transição de fase, pontos estes que ainda são motivos de grandes controvérsias na literatura do material.

Na seção 4.4.4 faremos o estudo das propriedades dielétricas nas cerâmicas sinterizadas a laser, para todas as composições e com AGS controlado, fazendo uma comparação entre as propriedades obtidas pelos dois métodos de sinterização empregados.

Por último (4.4.5) faremos uma comparação entre os resultados obtidos, propondo um modelo para o aumento da condutividade em cerâmicas de BCT quando comparadas com o material puro.

4.4.2 – Efeito do tamanho do grão – BCT23

Na Tabela 4.4.1 resumimos as condições de preparação das amostras estudadas nesta seção.

Tabela 4.4.1 – Condições de sinterização, tamanho médio de grãos (AGS) e densidade relativa das amostras estudadas na presente seção.

Condição de sinterização	pH	ρ_{rel} ($\pm 1\%$)	AGS (μm)
1320 °C/3h	1.5	97	8 (1-25)
1320 °C/3h	3.0	96	3 (1-20)
1280 °C/3h	7.0	96	0.77 (0.21-1.55)
1250 °C/3h	8.5	97	0.55 (0.18-0.91)
1250 °C/3h	7.0	94	0.43 (0.10-0.80)
1250 °C/3h	3.0	93	0.38 (0.10-0.82)

Na Figura 4.4.1 é ilustrada a constante dielétrica, medida a 1 kHz, em função da temperatura e do AGS. Como pode ser visto, a redução do tamanho do grão ocasionou três alterações: i) redução da intensidade do pico na transição de Curie; ii) diminuição da temperatura de Curie (em detalhe na Fig. 4.4.3); e iii) alterações no valor da constante dielétrica à temperatura ambiente (em detalhe na Fig. 4.4.2).

Observando primeiro os valores de permissividade à temperatura ambiente (Fig. 4.4.2), podem-se ver dois comportamentos distintos a depender do tamanho de grão: i) de 8 μm até 0.55 μm a permissividade aumenta com a diminuição do tamanho de grãos; e ii) de 0.55 μm a 0.38 μm a permissividade diminui com a redução do tamanho de grãos. Estes resultados sugerem um valor máximo de permissividade para cerâmicas de BCT23 com AGS entre 0.55 – 0.77 μm . Um comportamento semelhante só tem sido observado na literatura para cerâmicas de titanato de bário puro, porém, o máximo valor de permissividade foi obtido entre 0.7 e 1 μm [1]. O valor de ϵ' obtido para o BCT23 com AGS = 0.55 μm é de 1280, o qual está entre os maiores já apresentados na literatura (ver Tabela 2.1).

Figura 4.4.1 – Constante dielétrica versus temperatura e AGS, medidas a 1 kHz.

Figura 4.4.2 – Efeito do tamanho de grãos na permissividade à temperatura ambiente. A linha tracejada foi ajustada de acordo com a equação 4.4.2 [1], e a linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

Outro fator relevante observado nas curvas de ϵ' versus temperatura é a redução da temperatura de Curie, apresentada em detalhe na Figura 4.4.3. Como pode ser visto, a temperatura de Curie diminui com a redução do AGS. Diversos trabalhos presentes na literatura têm apresentado resultados semelhantes para o BaTiO_3 e o PbTiO_3 [2-4]. Entretanto, não há relato desse comportamento quando é adicionado cálcio ao BaTiO_3 .

Figura 4.4.3 – Dependência da temperatura de Curie com o AGS em cerâmicas de BCT23.

A permissividade total em corpos cerâmicos ferroelétricos pode ser considerada como a soma de uma contribuição volumétrica (ε'_{vol}), baseada na constante dielétrica do monocrystal, e uma contribuição do movimento das paredes de domínio ferroelétrico no campo elétrico (ε'_{dom}), dada pela expressão [1].

$$\varepsilon'_r = \varepsilon'_{vol} + \varepsilon'_{dom} \quad (4.4.1)$$

Com a redução do AGS (α), a densidade volumétrica das paredes de domínio ferroelétrico aumenta proporcionalmente a $1/d$, onde d é a largura do domínio. Ainda, de acordo com os autores, pode-se mostrar que $d \propto \sqrt{\alpha}$, e a expressão para permissividade total pode então ser escrita como:

$$\varepsilon'_r = \varepsilon'_{vol} + C/\sqrt{\alpha} \quad (4.4.2)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade que depende da densidade de paredes de domínios ferroelétricos. Fazendo uma análise qualitativa da curva de ε' versus α , na Figura 4.4.3, podemos ver que este comportamento é observado para $0.55 \leq \alpha \leq 8 \mu\text{m}$. Portanto, nesta região, o aumento da permissividade com a redução do tamanho de grãos deve

também estar associada com o aumento da contribuição à permissividade total da componente referente ao movimento das paredes de domínio ferroelétrico.

Entretanto, esta consideração não explica a redução na temperatura de Curie, nem da permissividade para $\alpha \leq 0.55 \mu\text{m}$. Levando em conta somente a ϵ' à temperatura ambiente, seu decréscimo poderia ser facilmente explicado com base na redução da densidade relativa das amostras. No entanto, a redução da densidade não explicaria o fato de T_c também diminuir. Recentemente, Zhao e col. [2] propuseram que no BaTiO_3 , no qual este comportamento também é observado, estas alterações estão relacionadas a dois efeitos: um de natureza intrínseca e outro extrínseca ao grão.

Intrinsecamente, o efeito gerado pela variação do tamanho de grão é associado ao que acontece quando variamos a temperatura ou a pressão externa sobre o sistema. Nestas condições ocorre a variação da tetragonalidade do material, que reduz com o aumento da pressão e/ou temperatura, mudando assim a distorção do íon de Ti com relação ao octaedro de O (como ilustrado na Fig. 4.4.4). Somando-se a esta análise, tem sido proposta uma equação empírica que relaciona a T_c com a distorção do Ti em relação ao centro do octaedro (Δz), dada pela expressão [5]:

$$T_c = 2 \cdot 10^4 (\Delta z)^2 \quad \Delta z < 1 \text{ \AA} \quad (4.4.3)$$

Para o BT monocristalino $\Delta z \sim 0.16 \text{ \AA}$, o que nos dá uma $T_c = 139 \text{ }^\circ\text{C}$, que é bastante coerente com os valores reportados na literatura de $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Dessa forma, se a distorção diminui, a T_c também diminui, como acontece no BT nanocristalino. Qualitativamente, pode ser visto nos padrões de difração de raios X das cerâmicas de BCT23 (Fig. 4.2.13) que a tetragonalidade diminui com a redução do tamanho do grão, devido ao stress interno gerado pela elevada área superficial, sugerindo uma redução da distorção do íon de Ti. Portanto, a redução da T_c com a redução do tamanho do grão deve também estar associada com o efeito intrínseco da distorção do íon de Ti com relação ao

octaedro de O. A confirmação dessa suposição para o BCT23 poderia ser feita por meio de estudos de EXAFS e refinamento do padrão de raios X do material.

Figura 4.4.4 – Ilustração da distorção do íon de Ti em relação ao octaedro de O.

O efeito extrínseco está relacionado com a presença de fina camada não ferroelétrica no contorno de grão (*camada morta*) com baixo valor de permissividade, que tem sido detectada por meio de TEM no BaTiO₃, e dessa forma, à medida que o grão diminui, a contribuição referente a esta camada torna-se cada vez maior e, conseqüentemente, a permissividade diminui. Este efeito pode ser o responsável pela redução da ϵ' para $\alpha \leq 0.55$ μm , porém não é descartada a possibilidade de ser um efeito da menor densidade relativa dessas amostras. Uma conclusão definitiva sobre tal efeito só poderá ser feita quando obtivermos cerâmicas com a mesma densidade e diferentes tamanhos de grãos.

4.4.3 – Influência da concentração de cálcio

Na Tabela 4.4.2 resumimos as condições de preparação das amostras estudadas nesta seção.

Tabela 4.4.2 – Condições de sinterização, AGS e densidade relativa das amostras estudadas.

Amostra	Condição	ρ_{rel} ($\pm 1\%$)	AGS (nm)
BT	1230 °C/3h	97	1200 $\pm$ 800
BCT05	1210 °C/3h	96	460 $\pm$ 190
BCT10	1210 °C/3h	97	470 $\pm$ 160
BCT15	1250 °C/3h	96	470 $\pm$ 180
BCT23	1250 °C/3h	97	550 $\pm$ 200
BCT30	1250 °C/3h	98	800 $\pm$ 600

Na Figura 4.4.5 são apresentadas as curvas de permissividade dielétrica das cerâmicas de BCT em função da temperatura. Dois comportamentos distintos são observados: i) até 15 mol% de Ca a transição de fase tetragonal/cúbica (T_c) é caracterizada por um pico estreito, semelhante ao BT puro; enquanto que, ii) acima desta concentração, o pico é alargado, caracterizando uma transição de fase difusa. Pode ser observado também que a curva para o BCT30 apresenta um pico mais intenso que a amostra BCT23. Este comportamento se deve ao fato do BCT30 apresentar um tamanho médio de grãos em torno de 800 nm, o qual é relativamente alto comparando com as outras amostras e, como vimos na seção anterior para o BCT23, apresenta grande influência na permissividade. É importante observar que no BCT30 a transição de fase também é difusa, mesmo com um maior tamanho de grãos. Além disso, na Figura 4.4.1 (seção anterior), foi mostrado que a transição de fase no BCT23 continua difusa mesmo para grãos da ordem de 8 μ m.

A mudança no perfil do pico de transição Ferro-paraelétrica em cerâmicas de BCT, passando de uma transição de fase normal para uma transição de fase difusa, possui diferentes interpretações na literatura.

Figura 4.4.5 – Permissividade elétrica versus temperatura para as diversas composições estudadas, medidas a 1 kHz.

Zhao e col. [2] relataram que, em cerâmicas nanoestruturadas de BaTiO_3 , o alargamento do pico na permissividade à T_c é resultado da distribuição de tamanho de grãos, uma vez que grãos com tamanhos diferentes possuem diferentes temperaturas de Curie devido ao stress gerado pela elevada energia superficial, como discutido ao fim da seção anterior. Conseqüentemente, a permissividade observada é uma superposição das contribuições de todos os grãos. Nesta suposição, amostras com tamanho de grãos da ordem de microns deveriam apresentar uma transição de fase normal. Entretanto, como mostramos na seção anterior, mesmo para cerâmicas de BCT23 com $\text{AGS} = 8 \mu\text{m}$, a transição de fase continua difusa. Sendo assim, esta suposição não é válida para explicar a transição de fase difusa no BCT23 e no BCT30.

Por outro lado, Tiwari e col. em 1994 [6] relataram que a difusividade no BCT é uma propriedade intrínseca do material, cujo grau de difusividade aumenta com o aumento da concentração de Ca, e mesmo para baixas concentrações (4 mol% de Ca) o material apresenta uma transição difusa. Anteriormente, Zhuang e col. [10] propuseram que a

transição de fase difusa pode ser resultado da ocupação de uma pequena quantidade de íons de Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} . Além disso, é conhecido que para materiais do tipo perovskita (ABO_3), a transição de fase difusa é associada com a variação do tamanho médio dos octaedros de oxigênio que circundam o íon ferroativo (modelo de Bokov) [11]. No caso do BaTiO_3 , o íon ferroativo é o Ti (localizado no sítio B), e de acordo com o modelo, se um íon de tamanho diferente ocupa o sítio B, é gerada uma distorção no octaedro do O, suficiente para gerar regiões com diferentes polarizabilidades. Como resultado, a transição de fase será difusa. Por outro lado, se a substituição for feita no sítio A, haverá distorção apenas no plano referente aos sítios AO, e a distância entre o íon B e os íons de oxigênio permanece praticamente inalterada, resultando em pouca mudança na polarização do material e, conseqüentemente, não alterando o perfil da transição de fase.

Baseando-se nestas considerações, podemos concluir que a suposição que mais se adequa a nossos resultados é a de que a transição de fase difusa seja resultado da ocupação do sítio do Ti^{4+} por íons de Ca^{2+} . Na seção 4.4.5 discutiremos em maior detalhe esta suposição.

Na Figura 4.4.6 é ilustrada a $Tg\delta$ versus temperatura para as composições estudadas. Nas amostras com até 15 mol% de Ca, pode ser visto claramente a transição de fase tetragonal/cúbica por volta de 120 °C, que é caracterizada por um pico seguido por um decréscimo na curva da $Tg\delta$. Por outro lado, nas composições com 23 e 30 mol% a transição não é bem definida, o que caracteriza uma transição de fase difusa.

Na Tabela 4.4.3 são resumidos os valores de ϵ' e $Tg\delta$ à temperatura ambiente e T_c em função da composição. Nós observamos que a $Tg\delta$ diminui com o aumento da concentração de Ca, apresentando valores entre 2.6 % e 1.5 %. É importante observar também que as amostras dopadas com Ca apresentaram uma perda menor que o BT, à temperatura ambiente. Ainda na Tabela 4.6.2 podemos ver que a ϵ' aumenta com a

concentração de Ca a até 23 mol%, e diminui para a amostra com $X = 30$ mol%. Esta redução se deve à presença de uma segunda fase cristalina (CaTiO_3) não ferroelétrica nas amostras de BCT30, como observada no difratograma de raios X da cerâmica sinterizada (Fig. 4.2.13).

Figura 4.4.6 – Perda dielétrica versus temperatura para as amostras estudadas.

Tabela 4.4.3 - Valores de ϵ' e $Tg\delta$ à temperatura ambiente, e T_c , em função concentração de Ca.

Amostra	$Tg\delta$ (RT - %)	ϵ' (RT)	T_c (°C)
BT	2.6 ± 0.4	2600 ± 80	127 ± 3
BCT05	1.9 ± 0.5	1140 ± 50	122 ± 3
BCT10	2.2 ± 0.6	1200 ± 40	122 ± 3
BCT15	1.9 ± 0.3	1210 ± 40	124 ± 3
BCT23	1.6 ± 0.2	1280 ± 50	117 ± 3
BCT30	1.9 ± 0.2	1060 ± 60	124 ± 3

Também observamos que a T_c diminui com a adição de Ca, em relação ao BT puro, e permanece praticamente constante quando comparamos somente as amostras com Ca. Além disso, não é observada nenhuma tendência de crescimento ou redução de T_c com o

aumento da concentração de Ca. Resultado semelhante também foi observado por Jayanthi e Kutty [7].

Na Figura 4.4.7 apresentamos os espectros de impedância no plano complexo (Figuras da esquerda) e a resistividade complexa (ρ'') em função do logaritmo da frequência (Figuras da direita), medidas a 380 °C, para todas as amostras estudadas e sinterizadas convencionalmente. Nestas Figuras, os círculos vazados representam os pontos experimentais, os círculos cheios o logaritmo da frequência (cujos valores são indicados pelos números) e as linhas pontilhadas representam os ajustes teóricos baseados no modelo de circuitos equivalentes (como apresentado na seção 2.4, na Fig. 2.5c). Nestes gráficos, os valores foram corrigidos pelo fator geométrico de cada amostra. Também são indicadas as regiões de grão e de contorno de grão. É importante lembrar ainda que para baixas frequências a influência da interface eletrodo/superfície da amostra prejudica o ajuste dos dados experimentais nesta região, entretanto não houve prejuízo para nossa análise. Alguns valores importantes para nossa discussão também são apresentados na Tabela 4.4.4. Dessa forma, sempre que for necessário conhecer os valores exatos das grandezas físicas medidas, pode ser mais conveniente observar a Tabela, ao invés das Figuras.

Analisando inicialmente as Figuras da esquerda (espectros de impedância), podemos ver claramente que a contribuição da região de grão à resistividade total (dada pelo diâmetro do semicírculo a altas frequências) aumenta com o aumento da concentração de Ca. No entanto, se observarmos do ponto de vista do contorno de grão, vemos que sua resistividade diminui mais rapidamente. Quando comparado com o material puro (BT), a resistividade do contorno de grão diminui 2 ordens de grandeza, chegando a 3 ordens para o BCT30, enquanto que para a região de grão a redução é de apenas uma ordem de grandeza. Comparando a resistividade total, as amostras com Ca apresentam uma redução de 2 ordens de grandeza em relação ao BT. No gráfico da Figura 4.4.8, no qual ilustramos a

dependência da resistividade do contorno de grão e do grão em função da concentração de Ca (medida a 380 °C), é possível ver este comportamento em mais detalhe. As causa desse efeito serão discutidas na seção 4.4.5.

Figura 4.4.7 – (lado esquerdo) Diagramas de resistividade no plano complexo e (lado direito) resistividade complexa versus o logaritmo de frequência, para as cerâmicas sinterizadas pelo método convencional, medidas a 380 °C. Os números e os pontos cheios representam o logaritmo das frequências medidas. Também são indicadas as regiões de grão e de contorno de grão.

Figura 4.4.8 – Dependência da resistividade do grão e do contorno de grão em função da concentração de Ca, valores obtidos a partir dos espectros da Figura 4.4.6, medidos a 380 °C.

No lado direito da Figura 4.4.7 são apresentadas as curvas de ρ'' versus o logaritmo da frequência. Nestas curvas o máximo representa a frequência de relaxação de cada processo termicamente ativado. Por meio das curvas simuladas (linhas tracejadas), podem ser vistos dois processos de relaxação com suas respectivas frequências de relaxação ($\omega_0 = 2\pi f_0$). Como pode ser visto, o ajuste das curvas está em boa concordância com os resultados experimentais. O formato das curvas indica uma distribuição de tempos de relaxação, ou de frequências de relaxação, que é uma propriedade intrínseca do material, uma vez que [12]:

$$\omega_{0i} = 2\pi f_{0i} = \frac{1}{R_i C_i} = \frac{1}{\rho_i \varepsilon_0 \varepsilon_i} \quad (4.4.4)$$

onde ρ_i e ε_i são, respectivamente, a resistividade e a permissividade relativa da região i (grão ou contorno de grão). A pequena variação na f_0 com a variação da concentração de Ca indica que os processos condutivos possuem as mesmas características, como de fato era esperado, uma vez que os valores de ρ_i e ε_i são próximos. Porém, para o BCT30 há um aumento de pelo menos uma ordem de grandeza na frequência de relaxação do grão e do

contorno de grão, em relação às outras composições. Acreditamos que este aumento na f_0 se deva a presença de uma segunda cristalina (CaTiO_3) nas cerâmicas de BCT30, como foi apresentado na seção 4.2.4 (Fig. 4.2.13).

Tabela 4.4.4 – Resistividade, frequência de relaxação (dada por f_0) e fator de descentralização, todos a 380 °C, e energia de ativação, do grão e do contorno de grão.

Amostra	ρ_g (M Ω cm)	ρ_{cg} (M Ω cm)	f_{0g} (Hz/10 ³)	f_{0cg} (Hz/10 ²)	Ψ_g	Ψ_{cg}	E_{ag} (eV)	E_{acg} (eV)
BT	3.0	130	0.9	1.3	0.998	0.979	1.17 ± 0.03	1.33 ± 0.05
BCT05	0.14	3.5	7.9	0.8	0.995	0.886	0.81 ± 0.03	1.20 ± 0.03
BCT10	0.12	1.6	1.1	1.4	0.961	0.926	0.95 ± 0.04	1.01 ± 0.02
BCT15	0.22	1.3	6.3	0.6	0.979	0.830	0.97 ± 0.02	1.06 ± 0.03
BCT23	0.40	1.0	2.3	1.8	0.840	0.724	1.15 ± 0.02	1.32 ± 0.02
BCT30	0.12	0.27	13.1	30.2	0.879	0.737	0.99 ± 0.03	1.33 ± 0.04

Na Tabela 4.4.4 também pode ser visto que o fator de descentralização dos semicírculos referentes às contribuições do grão (Ψ_g) e do contorno de grão (Ψ_{cg}) são diferentes da unidade e apresentam uma redução com o aumento da concentração de Ca. Este resultado indica que a adição de Ca causa uma maior desordem quando comparado com BT. Também é observado que $\Psi_{cg} < \Psi_g$, indicando um maior grau de desordem na região de contorno de grão [13], o que já era esperado por ser uma região de interface.

Na Figura 4.4.9 são apresentadas as curvas do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura na região de grão e de contorno de grão, para as amostras sinterizadas no forno. Os comportamentos obtidos são lineares e sugerem um comportamento do tipo Arrhenius em toda região de temperatura estudada, o que indica a predominância de somente um processo de condução, que é comumente atribuído à vacâncias de oxigênio. Esta suposição, no entanto, não exclui totalmente uma contribuição eletrônica (contribuição por elétrons ou buracos) aos processos de condução, que se dá pela presença de impurezas doadoras ou aceitadoras oriundas dos precursores químicos. Porém, a partir de trabalhos de simulação reportados na literatura sobre a difusão de oxigênio em

óxidos do tipo perovskita ABO_3 , se deduz que a migração destes íons de vacâncias em vacâncias (o que equivale a falar em migração de vacâncias de oxigênio) é o mecanismo de condução mais provável [12,14]. De acordo com estes trabalhos, as energias de difusão calculadas estão em torno de 0.7 eV até 0.9 eV , a depender do grau de interação destas vacâncias com outros defeitos da rede, ou simplesmente com os diferentes íons da rede para diferentes estruturas do tipo perovskita ABO_3 . Somando-se a isto, a barreira de energia total para a condutividade resulta geralmente em valores superiores, $\sim 1.0\text{-}1.2\text{ eV}$, pois, os valores anteriormente descritos correspondem ao processo de difusão propriamente dito.

Dessa forma, observando agora os valores de E_a apresentados na Tabela 4.4.4 para as diversas composições estudadas e para as duas regiões (grão e contorno de grão), os quais variam de 0.81 eV a 1.17 eV na região de grão, e de 1.01 eV a 1.33 eV , pode ser concluído que o processo de condução no BCT também é dominado pelo movimento de vacâncias de oxigênio e que as variações na E_a , comparando-se a mesma região, é resultado das diferenças da interação destas vacâncias com o meio, sendo assim, uma propriedade intrínseca do material. Esta conclusão também corrobora com aquela observada para a frequência de relaxação, na qual foi revista que o processo de condução dominante é o mesmo. Os valores de E_a obtidos para o BT estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura [12,15], e para as amostras com Ca ainda não há nenhum relato na literatura.

Figura 4.4.9 - Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas AC das cerâmicas sinterizadas pelo método convencional. Nas figuras também são mostrados os valores da energia de ativação para a região de grão e contorno de grão, em eV. Note que as curvas para as amostras BCT23 e BCT30 se cruzam.

Ainda na Figura 4.4.9, pode ser visto que a diferença entre a condutividade do grão e do contorno de grão diminui com o aumento da concentração de Ca, em toda região de temperatura estudada. Para o BCT30 ocorre a interseção entre as curvas de σ referente ao grão e ao contorno de grão. De uma maneira geral este comportamento é esperado, devido a região de contorno de grão possuir menor condutividade macroscópica (ou aparente) e maior energia de ativação, devido a maior concentração de defeitos e ao ancoramento destes defeitos na interface grão-contorno de grão. Como a curva $\log \sigma$ em função de $1/T$ apresenta um comportamento linear, é natural que a interseção entre as curvas ocorra no ponto onde as condutividades (ou resistividades) do grão e do contorno sejam iguais. Entretanto, não é correto afirmar que o grão é mais resistivo que o contorno. Pois a grandeza física que estamos medindo é a condutividade macroscópica do contorno e não a microscópica. Pode ser mostrado que [16]:

$$\sigma_g^{mic} \approx \sigma_g^{mac} \quad \text{e} \quad \sigma_{Cg}^{mic} \approx \sigma_{Cg}^{mac} \frac{\delta}{d} \quad (4.4.5)$$

onde σ^{mic} e σ^{mac} são a condutividade microscópica e macroscópica, respectivamente, e δ e d são a espessura do contorno de grão e do grão, respectivamente. Para esta análise é considerado que os grãos são cubos e que $d \gg \delta$.

Dessa forma, se tivermos um grão com $d = 1000$ nm e um contorno com $\delta = 10$ nm (que são valores bastante coerentes), a condutividade microscópica do contorno de grão será cerca de 2 ordens de grandeza menor que a do grão.

4.4.4 – Influência do método de sinterização

Nesta seção serão discutidas algumas propriedades dielétricas das cerâmicas sinterizadas utilizando o processamento a laser. Em virtude da similaridade de alguns resultados entre as amostras sinterizadas pelos dois métodos, parte da discussão será omitida, de modo a se evitar uma tediosa repetição, e a discussão referente à propriedade será indicada como estando na seção anterior. Na Tabela 4.4.5 resumimos as condições de preparação das amostras estudadas nesta seção, para comparação também são apresentadas a densidade relativa e o AGS para as cerâmicas de referência estudadas na seção anterior.

Tabela 4.4.5 – Condições experimentais de sinterização, tamanho médio de grãos e densidade relativa das amostras estudadas.

Amostra	Sinterização convencional			Sinterização a laser		
	Condição	AGS (nm)	ρ_{rel} (%)	Condição	AGS (nm)	ρ_{rel} (%)
BT	1230/3h	1200	97 ± 1	4.5 W/mm ² por 30s	400	98 ± 1
BCT5	1210/3h	460	96 ± 1		520	98 ± 1
BCT10	1210/3h	470	97 ± 1		560	98 ± 1
BCT15	1250/3h	470	96 ± 1		620	98 ± 1
BCT23	1250/3h	550	97 ± 1		580	98 ± 1
BCT30	1250/3h	800	98 ± 1		620	99 ± 1

Na Figura 4.4.10 são apresentadas as curvas de permissividade dielétrica das cerâmicas de BCT sinterizadas a laser, para as diversas composições estudadas. Comparando com os resultados apresentados na seção anterior (Fig. 4.4.5), pode ser observado que as curvas de permissividade entre as amostras sinterizadas pelos dois métodos apresentam o mesmo perfil. Até 15 mol% de Ca a transição de fase tetragonal/cúbica é caracterizada por um pico estreito, enquanto que acima desta concentração, o pico é alargado, caracterizando uma transição de fase difusa. Note entretanto que a curva para a amostra BCT30 apresenta uma considerável redução do pico em relação à mesma composição sinterizada no forno (ver Fig. 4.4.4). Isto se deve ao

menor tamanho de grãos observado na cerâmica sinterizada a laser (ver Tabela 4.4.5), que como vimos na seção 4.4.2 causa uma redução na intensidade do pico.

Figura 4.4.10 – Permissividade elétrica versus temperatura para as diversas composições estudadas sinterizadas a laser, e medidas a 1 kHz.

Na Figura 4.4.11a é ilustrada a dependência de T_c com o aumento da concentração da Ca. Da mesma forma que nas amostras de referência, a T_c apresenta pouca variação, e não é observada nenhuma tendência de crescimento ou decréscimo com o aumento da concentração de Ca. Valores similares para a temperatura de Curie e o mesmo perfil das curvas de permissividade, já eram comportamentos esperados, uma vez que estas grandezas são propriedades intrínsecas do material.

Figura 4.4.11 – Influência da concentração de Ca e do método de sinterização na: (a) Temperatura de Curie; (b) Permissividade relativa à temperatura ambiente. Medidas a 1 kHz. As linhas são apenas guias para os olhos.

Por outro lado, o valor da permissividade relativa à temperatura ambiente (ilustrado na Fig. 4.4.11b) é maior nas cerâmicas sinterizadas a laser, chegando a ser cerca de 30% maior para o BT puro e para as composições com 5 e 10 mol% de Ca. Poderíamos em princípio imaginar que este aumento é efeito do tamanho do grão. Pegando como exemplo o BT, onde há uma diferença considerável no tamanho médio dos grãos (ver Tabela 4.4.5).

De acordo com os resultados apresentados na Figura 2.12 [1], ambas as amostras (laser e forno) deveriam ter valores de ϵ' aproximadamente iguais. Entretanto, isto não acontece. Da mesma forma, as amostras BCT05 e BCT10 possuem AGS similares quando sinterizadas pelos dois métodos, mas apresentam diferentes valores de ϵ' . Um resultado semelhante também foi observado por Macedo [13] em cerâmicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Também é observado na Figura 4.4.11b que, diferentemente das amostras de referência, há uma tendência de redução da permissividade com o aumento da concentração de Ca nas cerâmicas sinterizadas a laser. Resultados semelhantes foram observados na literatura, e são comumente atribuídos à redução da polarização devido a dopagem com o titanato de cálcio, que não é ferroelétrico e possui baixa permissividade. Porém, para as amostras de referência esse comportamento não é tão evidente.

A Figura 4.4.12 ilustra a $Tg\delta$ em função da temperatura, para as cerâmicas sinterizadas a laser. Foi observado o mesmo comportamento das amostras de referência, ou seja, até 15 mol% de Ca a transição de fase tetragonal/cúbica é caracterizada por um pico seguido por um rápido decréscimo, enquanto que nas composições com 23 mol% e 30 mol% a transição não é bem definida, caracterizando uma transição de fase difusa. Comparando os valores da $Tg\delta$ à temperatura ambiente, das cerâmicas obtidas pelo dois métodos (Fig. 4.4.13), pode ser visto que as cerâmicas sinterizadas a laser apresentam uma perda dielétrica menor, chegando a ser 35 % menor para o BCT10. Nos dois casos também é observada a redução da perda dielétrica com o aumento da concentração de Ca.

A menor perda dielétrica observada nas cerâmicas sinterizadas a laser pode ser explicada baseando-se em sua maior densidade relativa, ou seja, menor porosidade. Na região de poros, o campo elétrico aplicado pode gerar processos de condução indesejados e até ruptura dielétrica. Estes processos podem ser irreversíveis e são causados por possíveis gases ou umidade aprisionados nos poros, podendo dar origem a processos de ionização

e/ou condução [12]. Embora o método de Arquimedes, utilizado por nós para a determinação da densidade relativa dos corpos cerâmicos, não tenha uma precisão suficiente para determinar a porosidade (principalmente os poros “fechados”). Podemos ver por meio das imagens de MEV (Fig. 4.2.21 e Fig. 4.3.5), que as cerâmicas sinterizadas a laser apresentam menor porosidade e como consequência uma menor perda dielétrica.

Figura 4.4.12 – Perda dielétrica versus temperatura para as cerâmicas de BCT sinterizadas a laser, medidas a 1 kHz.

Figura 4.4.13 – Dependência da perda dielétrica à temperatura ambiente com a concentração de Ca e com o método de sinterização.

O efeito da porosidade também atua de maneira prejudicial à permissividade dielétrica. De acordo com a fórmula de Wiener (equação 4.4.6), em materiais cerâmicos com baixa porosidade, a permissividade de uma amostra porosa (ϵ^P) diminui com o aumento da porosidade, representada na expressão pela fração volumétrica dos poros (V) [12]. Como pode ser visto na Figura 4.4.11b e na Tabela 4.4.5, este comportamento também é observado em nossas amostras, ou seja, as cerâmicas sinterizadas a laser apresentam maior densidade relativa e maior permissividade dielétrica do que as cerâmicas de referência.

$$\epsilon^P \cong \epsilon \left(1 - \frac{3}{2} V \right) \quad (4.4.6)$$

No entanto, somente a redução da porosidade não é suficiente para explicar um aumento de cerca de 30% na permissividade relativa, em algumas composições sinterizadas a laser. Fazendo uma estimativa utilizando a relação (4.4.6), encontramos que para haver uma redução de ϵ' de tal magnitude, deveríamos ter uma diferença de porosidade em torno de 20 %, o que não acontece absolutamente.

Na Figura 4.4.14 apresentamos os espectros de impedância no plano complexo (Figuras da esquerda) e a resistividade complexa (ρ'') em função do logaritmo da frequência (Figuras da direita), medidas a 380 °C, para todas as composições estudadas e sinterizadas a laser. Da mesma forma que na seção anterior, os círculos vazados representam os pontos experimentais, os círculos cheios o logaritmo da frequência, cujos valores são indicados pelos números, e as linhas pontilhadas representam os ajustes teóricos baseados no modelo de circuitos equivalentes (ver Fig. 2.5c). Alguns valores importantes para nossa discussão também são apresentados na Tabela 4.4.6, onde para efeito de comparação também são apresentados os valores nas mesmas condições para as amostras de referência (idênticos aos apresentados na Tabela 4.4.4).

Figura 4.4.14 – (lado esquerdo) Diagramas de resistividade no plano complexo e (lado direito) resistividade complexa versus o logaritmo de frequência, para as cerâmicas sinterizadas a laser, medidas a 380 °C. Os números e os pontos cheios representam o logaritmo das frequências medidas. Também são indicadas as regiões de grão e de contorno de grão.

Comparando os espectros das amostras sinterizadas pelos dois métodos (ver também Fig. 4.4.7), um mesmo comportamento é observado à temperatura de 380 °C, ou seja, a resistividade na região de contorno de grão é maior que na região de grão. Também é observado que a resistividade do contorno de grão diminui 2 ordens de grandeza em relação ao BT, enquanto que para a região de grão a redução é de apenas uma ordem de grandeza, semelhante ao que acontece nas cerâmicas de referência. No gráfico da Figura 4.4.15 apresentamos em maior detalhe a dependência da resistividade do contorno de grão e do grão em função da concentração de Ca (medida a 380 °C), para as amostras sinterizadas pelos dois métodos. Como pode ser visto, há uma tendência de redução da resistividade com o aumento da concentração de Ca, tanto na região de grão quanto na de contorno de grão. Este resultado sugere que a concentração de vacâncias de oxigênio aumenta com o aumento da concentração de Ca. Note também que a partir de 15 mol% a resistividade referente ao contorno de grão é maior nas cerâmicas sinterizadas a laser.

No lado direito da Figura 4.4.14 são apresentadas as curvas de ρ'' versus o logaritmo da frequência. Por meio das curvas simuladas (linhas tracejadas), podem ser vistos dois processos de relaxação com suas respectivas frequências de relaxação. Na Tabela 4.4.6 pode ser visto que os valores da f_0 para as diferentes concentrações de Ca e para os dois métodos são próximos e, portanto, sugerem uma mesma estrutura de defeitos. Note, porém, que para o BCT30 a f_{0g} apresenta um significativo aumento com relação às outras amostras, e para os métodos de sinterização, indicando que para esta composição há uma alteração na estrutura de defeitos. Também pode ser visto que o fator de descentralização dos semicírculos referentes às contribuições do grão (Ψ_g) e do contorno de grão (Ψ_{cg}) apresentam uma redução com o aumento da concentração de Ca, e possuem valores semelhantes para as amostras sinterizadas pelos dois métodos.

Figura 4.4.15 – Dependência da resistividade do grão e do contorno de grão em função do método de sinterização e da concentração de Ca, valores obtidos a partir dos espectros da Figura 4.4.14, medidos a 380 °C.

Na Figura 4.4.16 são apresentadas as curvas do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura, para cerâmicas sinterizadas a laser, na região de grão e de contorno de grão. Como pode ser visto, um comportamento do tipo Arrhenius também foi observado, indicando novamente a predominância de um único processo de condução, que de acordo com os valores de E_a obtidos (ver tabela 4.4.6) e a discussão apresentada na seção anterior, se deve principalmente ao movimento de vacâncias de oxigênio. Os valores de E_a também foram semelhantes aos observados nas amostras de referência. Note que nas amostras de BCT23 e BCT30 sinterizadas a laser (Fig. 4.4.16e e f), a diferença entre as condutividades do grão e do contorno de grão são maiores que nas cerâmicas de referência, para as mesmas composições.

Figura 4.4.16 – Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas AC das cerâmicas sinterizadas a laser. Nas figuras também são mostrados os valores da energia de ativação para a região de grão e contorno de grão. Note que as curvas para as amostras BCT23 e BCT30 se cruzam, mas a temperaturas maiores que nas cerâmicas convencionais.

Tabela 4.4.6 – Resistividade, frequência de relaxação (dada por f_0) e fator de descentralização, todos a 380 °C, e energia de ativação, do grão e do contorno de grão.

Sinterização a laser								
Amostra	ρ_g (MΩcm)	ρ_{cg} (MΩcm)	f_{0g} (Hz/10 ³)	f_{0cg} (Hz/10 ²)	Ψ_g	Ψ_{cg}	E_{ag} (eV)	E_{acg} (eV)
BT	1.1	180	1.4	1.5	1.001	0.974	1.22 ± 0.04	1.37 ± 0.03
BCT05	0.17	2.8	8.4	2.4	0.993	0.894	0.87 ± 0.04	1.18 ± 0.02
BCT10	0.19	1.5	8.3	5.4	0.990	0.778	0.94 ± 0.03	1.15 ± 0.03
BCT15	0.21	1.6	6.0	2.8	0.867	0.719	0.96 ± 0.05	1.18 ± 0.04
BCT23	0.44	2.0	4.4	1.5	0.812	0.794	0.95 ± 0.01	1.24 ± 0.01
BCT30	0.13	1.1	15.8	2.8	0.815	0.846	0.83 ± 0.04	1.35 ± 0.02

Sinterização convencional								
Amostra	ρ_g (MΩcm)	ρ_{cg} (MΩcm)	f_{0g} (Hz/10 ³)	f_{0cg} (Hz/10 ²)	Ψ_g	Ψ_{cg}	E_{ag} (eV)	E_{acg} (eV)
BT	3.0	130	0.9	1.3	0.998	0.979	1.17 ± 0.03	1.33 ± 0.05
BCT05	0.14	3.5	7.9	0.8	0.995	0.886	0.81 ± 0.03	1.20 ± 0.03
BCT10	0.12	1.6	1.1	1.4	0.961	0.926	0.95 ± 0.04	1.01 ± 0.02
BCT15	0.22	1.3	6.3	0.6	0.979	0.830	0.97 ± 0.02	1.06 ± 0.03
BCT23	0.40	1.0	2.3	1.8	0.840	0.724	1.15 ± 0.02	1.32 ± 0.02
BCT30	0.12	0.27	13.1	30.2	0.879	0.737	0.99 ± 0.03	1.33 ± 0.04

4.4.5 – Proposta de modelo para o aumento da condutividade no BCT

Baseando-se em modelos propostos na literatura para o BaTiO₃ dopado com Ca, temos que o mecanismo de neutralidade de cargas mais provável de acontecer quando o Ca²⁺ não ocupa exclusivamente o sítio A (sítio do Ba) é descrito como [17,18]:

De acordo com essa equação, a compensação de cargas quando o Ca²⁺ ocupa o sítio do Ti⁴⁺ é obtida por meio da criação de $V_O^{\bullet\bullet}$. Esta proposta foi feita pelos autores nas referências [17,18] após estudos por meio de medidas de condutividade DC sob variação da pressão parcial de O₂.

Como foi discutido anteriormente, o processo de condução dominante no BCT é consequência do movimento de $V_O^{\bullet\bullet}$. Também foi observado (Fig. 4.4.15) que a resistividade total no BCT diminui cerca de 2 ordens de grandeza na amostra com 5 mol% de Ca, quando comparada com o material puro (BT), e permanece praticamente constante para

concentrações até 23 mol% (o caso para o BCT30 será discutido separadamente). Este comportamento também pode ser visto na Figura 4.4.17, na qual ilustramos a condutividade total em função da concentração de Ca.

Dessa forma, podemos propor que a maior condução nas cerâmicas de BCT em relação ao BT é resultado da maior concentração de $V_O^{\bullet}$ geradas quando o íon de Ca^{2+} ocupa o sítio do Ti^{4+} .

Entretanto, de acordo com essa proposta, a condutividade deveria continuar aumentando com o aumento da concentração de Ca. Porém é conhecido na literatura que a solubilidade do CaO (quando adicionado) no BaTiO_3 é menor que 3 mol%, a 1450 °C, independente do sítio que ele ocupará [19]. Entretanto não há relatos da quantidade exata de Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} . Como há uma predisposição energética para o Ca^{2+} ocupar o sítio do Ba^{2+} , podemos inferir que a quantidade de Ca^{2+} no sítio do Ti^{4+} será pequena. Portanto, podemos concluir que, em nossas amostras, a condutividade sofre pouca variação porque o limite de solubilidade foi atingido ainda na amostra com 5 mol% de Ca.

Figura 4.4.17 – Condutividade total versus concentração de Ca.

O nosso modelo reforça a idéia de que a difusividade da T_c no BCT ocorre devido a ocupação do sítio do Ti^{4+} por íons de Ca^{2+} . Com base nesta suposição, todas as composições deveriam apresentar uma transição de fase difusa, uma vez que a concentração de Ca^{2+} ocupando a posição do Ti^{4+} não muda com o aumento da concentração total de Ca na amostra. É conhecido que em materiais com transição de fase difusa, não é obedecida a lei de Curie-Weiss, a qual prevê que acima da temperatura de Curie, a permissividade relativa de um material ferroelétrico apresenta uma dependência linear com o inverso da temperatura, dada pela expressão:

$$\varepsilon' = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\varepsilon'} = \frac{T}{C} - \frac{\Theta}{C} \quad (4.4.8)$$

onde C e Θ são respectivamente a constante e a temperatura de Curie-Weiss.

Na Figura 4.4.18 apresentamos os gráfico de $1/\varepsilon'$ versus T para as amostras estudadas. Como pode ser visto, até 15 mol%, as curvas de permissividade relativa obedecem a lei de Curie-Weiss. Já para as amostras BCT23 e BCT30 esta relação não é obedecida próximo a T_c . De acordo com esta análise somente as amostras com maior concentração de Ca apresentam uma transição de fase difusa. Em parte, esse resultado não concorda com nossa proposta para a difusividade no BCT, como descrito acima. Porém, o efeito observado na curva de permissividade dielétrica relativa reflete um comportamento global do material, e dependendo do grau de difusividade da transição, o comportamento difuso pode não ser observado. Somando-se a isso, Tiwari e Pandey relataram que mesmo para uma concentração de 4 mol% de Ca, a transição já é difusa, porém com um baixo grau de difusividade [6]. Dessa forma, a lei de Curie-Weiss pode não ser um bom parâmetro para observar a validade ou não de nosso modelo.

Figura 4.4.18 – Curvas de Curie-Weiss das amostras estudadas. Note que para as amostras BCT23 (e) e BCT30 (f) as curvas não obedecem a lei de Curie-Weiss.

Analisando agora o caso para o BCT30, foi visto que nesta composição a cerâmica sinterizada apresenta uma segunda fase cristalina, indexada como CaTiO_3 . Também foi observado que o BCT30 sinterizado a laser apresenta uma quantidade inferior desta segunda fase (apresentado novamente na Fig. 4.4.19). Portanto, a presença de uma segunda fase pode estar causando a redução da resistividade (aumento da condutividade). Efeitos deste tipo podem ser encontrados na literatura em diferentes materiais [16,20].

Figura 4.4.19 – Difratoograma de raios X das cerâmicas de BCT30 sinterizadas em forno elétrico e a laser. Note que o pico referente ao CaTiO_3 é maior na cerâmica sinterizada no forno.

Por outro lado, o fato das cerâmicas sinterizadas a laser não apresentarem este comportamento, ou apresentarem com menor intensidade, pode estar relacionado com as condições de processamento que, como é conhecido da literatura, o limite de solubilidade do CaTiO_3 na matriz do BaTiO_3 é fortemente influenciado pelas condições de processamento [6,7]. Como o pó precursor para obtenção dos corpos cerâmicos é o mesmo, nos resta a opção de que o processamento a laser é o principal responsável pela maior solubilidade do Ca, que poderia ser favorecida se considerarmos que durante a sinterização a laser a temperatura na amostra é maior do que no processo de sinterização convencional. Esta suposição é bastante coerente, pois apesar de medirmos a temperatura na amostra

durante a sinterização a laser (ver seção 4.3.2), sabemos que o método de medida introduz uma imprecisão para menos nos valores de temperatura medidos, uma vez que o calor é rapidamente dissipado por toda a superfície da amostra.

4.4.6 – Conclusões da seção

A redução do tamanho dos grãos resultou em três alterações na curva de permissividade relativa. i) redução da intensidade do pico na transição de Curie; ii) diminuição da temperatura de Curie; e iii) alterações no valor da constante dielétrica à temperatura ambiente. Para $0.55 \leq \alpha \leq 8 \mu\text{m}$, o aumento da permissividade com a redução de α foi explicado baseando-se no aumento da densidade de domínios ferroelétricos e de sua contribuição para a permissividade total. Por outro lado, a redução de ϵ' a temperatura ambiente e de T_c para grãos menores que $0.77 \mu\text{m}$, foi associado, respectivamente, a presença de uma fina camada não ferroelétrica no contorno de grão e ao stress interno gerado pela redução do tamanho de grãos, semelhante ao comportamento observado para BaTiO₃ puro. Também observamos que o tamanho de grão para se obter o máximo valor de ϵ' a temperatura ambiente esta entre $0.55 \mu\text{m}$ e $0.77 \mu\text{m}$.

A permissividade a temperatura ambiente das cerâmicas sinterizadas a laser apresentou um aumento de cerca de 30% para o BT puro e para as amostras com 5 mol% e 10 mol% de Ca, em relação às amostras de referência, além de uma menor perda dielétrica. Estas alterações foram explicadas baseando-se na maior densidade relativa nos corpos cerâmicos sinterizados a laser. Portanto, o processo de sinterização a laser se mostrou mais eficiente, produzindo corpos cerâmicos densos com melhores propriedades do que as amostras de referência, sendo mais indicadas para possíveis aplicações onde, principalmente, baixas perdas e altas permissividades são requeridas. Também foi observado que a temperatura de Curie manteve-se sempre em torno de 121 °C para todas as

concentrações estudadas, e para os dois métodos de sinterização. Apenas uma leve redução de T_c foi observada nas amostras BCT23 e BCT30.

A caracterização da frequência de relaxação, da energia de ativação e do fator de descentralização, permitiu chegar a conclusão de que o processo de condução dominante no BCT até 23 mol% de Ca é o mesmo do material puro (BT), ou seja, por difusão de vacâncias de oxigênio. Também foi observado que a resistividade total diminui com o aumento da concentração de Ca, apresentando uma redução de 2 ordens de grandeza na região de contorno de grão e de uma ordem de grandeza na região de grão, quando comparadas com BT, e para as cerâmicas sinterizadas pelos dois métodos. Somente para a composição com 30 mol% de Ca um comportamento distinto foi observado. Para esta composição, foi observada uma segunda fase cristalina (CaTiO_3) no corpo cerâmico sinterizado, causando um significativo aumento na frequência de relaxação, com relação às outras amostras, e uma maior redução da resistividade, chegando a 3 ordens de grandeza em relação ao BT puro.

Com base em nossos resultados e em modelos presentes na literatura, foi possível explicar o aumento da condutividade quando o é feita a substituição do Ca no BaTiO_3 , baseando-se no mecanismo de neutralidade de cargas pela formação de vacâncias de oxigênio devido a ocupação do sítio do Ti^{4+} pelo íon de Ca^{2+} . Esta suposição também reforça o modelo que propõe que a difusividade na transição de fase do BCT é resultando da ocupação do sítio do Ti^{4+} por íons de Ca^{2+} .

4.4.7 – Referências bibliográficas

- [1] G. Arlt and D. Hennings, *J. Appl. Phys.* **58**, 1619, (1985).
- [2] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, et al., *Phys. Rev. B*, **70**, N° 024107, (2004).
- [3] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, et al., *Nanotechnology*, **15**, 1113, (2004).
- [4] Q. Hang, X.F. Cui and M. Zhao, *Appl. Phys. A* **78**, 703, (2004).
- [5] J. Ravez, *Chemistry*, **3**, 267, (2000).
- [6] V.S. Tiwari, N. Singh and D. Pandey, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1813, (1994).
- [7] S. Jayanthi and T.R.N. Kutty, *Mater. Sci. Eng. B* **110**, 202, (2000).

- [8] T. Mitsui and W.B. Westphal, *Phys. Rev.* **124**, 1354, (1961).
- [9] C. Kuper, R. Pankrath and H. Hesse, *Appl. Phys. A* **65** (3), 301, (1997).
- [10] Z.Q. Zhuang, M.P. Harmer, et al., *Mater. Res. Bull.* **22**, 1329, (1987).
- [11] A.A. Bokov, *Ferroelectrics* **131**, 49, (1992).
- [12] J.-C. M'Peko, "Alcance y Posibilidades de la Espectroscopia dieléctrica em el Estudio y Caracterização de Materiales Ferroelétricos", Tese de doutorado, FF-DFA Universidad de La Habana, Ciudad de La Habana, Cuba, (1998).
- [13] Z.S. Macedo, "*Sinterização a Laser e Caracterização Física dos Compostos $Bi_4Ge_3O_{12}$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$* ", tese de doutorado, IFSC-USP, São Carlos, SP (2003).
- [14] M. Cherry, M.S. Islam and C.R.A. Catlow, *J. Sol. Stat. Chem.* **118**, 125, (1995).
- [15] N. Hirose and A.R. West, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1633, (1996).
- [16] T.V. Dijk and A.J. Burggraaf, *Phys. Stat. Sol. A* **63**, 229, (1981).
- [17] Y.H. Han, J.B. Appleby and D.M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 96, (1987).
- [18] X.W. Zhang, Y.H. Han, M. Lal and D.M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 100, (1987).
- [19] M. Ceh and D. Kolar, *Mater. Res. Bull.* **29**, 269, (1994).
- [20] Y. Yan, L. Jin, L. Feng and G. Cao, *Mater. Sci. Eng. B* **130**, 146, (2006).

CAPÍTULO 5 – Conclusões finais

Pós nanocristalinos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) foram sintetizados com sucesso por meio do método dos precursores poliméricos modificados. Foram obtidos nanopós com morfologia, tamanho de partículas e nível de aglomeração controlados. Estas condições, juntamente com a rotina de sinterização desenvolvida, tanto convencional quanto a laser, propiciaram a obtenção de corpos cerâmicos densos, com boa homogeneidade microestrutural e tamanho de grãos nanométricos.

A técnica de sinterização a laser se mostrou eficiente na obtenção de corpos cerâmicos com tamanho médio de grãos de até 400 nm, além de ter possibilitado a obtenção de cerâmicas com boa transparência, chegando a 42 % a 940 nm para o BCT30, que é a maior já obtida para este material independente da técnica utilizada, e também é a maior para cerâmicas sinterizadas a laser independente da composição química. Acreditamos que estes valores ainda podem ser melhorados efetuando algumas modificações, como será descrito na próxima seção.

O estudo da equação de condução de calor para o caso linear descreveu, pelo menos qualitativamente, o processo de sinterização a laser de corpos cerâmicos no seu estágio final, podendo ser utilizada como uma importante ferramenta para estudos posteriores de sinterização a laser.

Foi feita a caracterização dielétrica das cerâmicas de BCT, na qual três pontos principais foram abordados: i) o efeito do tamanho do grão; ii) a influência da concentração de Ca; e iii) a influência do método de sinterização.

Com a redução do tamanho dos grãos, foi observado que a intensidade do pico de transição ferro-paraelétrica e a temperatura de Curie também diminuem, e encontramos que o valor máximo da permissividade relativa pode ser obtido para um tamanho de grãos entre 550 nm e 770 nm, para a cerâmica com 23 mol% de Ca.

O aumento da concentração de Ca proporcionou o surgimento de uma transição de fase difusa nas cerâmicas com 23 mol% e 30 mol%, a redução da resistividade total, uma leve redução na temperatura de Curie, e não alterou o processo de condução dominante, que se dá por difusão de vacâncias de oxigênio.

A sinterização a laser resultou em corpos cerâmicos com maior permissividade dielétrica relativa a temperatura ambiente, cerca de 30% para as amostras pura, com 5 mol% e 10 mol% de Ca, menor perda dielétrica, aumento da resistividade na região de contorno de grão, aumento da solubilidade do Ca, e redução da concentração de vacâncias de oxigênio.

Finalmente, foi proposto um modelo para o aumento da condutividade quando é feita a substituição do Ca no BaTiO_3 , o qual se baseia no mecanismo de neutralidade de cargas pela formação de vacâncias de oxigênio devido à ocupação do sítio do Ti^{4+} pelo íon de Ca^{2+} .

CAPÍTULO 6 – Sugestões para trabalhos futuros

Apesar dos resultados serem bastante satisfatórios no que diz respeito à sinterização a laser de cerâmicas, obtendo corpos cerâmicos densos com tamanho de grãos em torno de 500nm, acreditamos ser possível reduzir ainda mais o tamanho do grão, tendo em vista que os primeiros resultados publicados na literatura sobre a obtenção de cerâmicas nanoestruturadas por meio da técnica de *Spark Plasma*, hoje a principal técnica de sinterização de cerâmicas nesta condição, datam de aproximadamente 6 anos atrás, onde na ocasião, eram obtidas cerâmicas com tamanho de grãos igual ou superior ao que obtivemos no presente trabalho. Para isso, poderão ser realizados ensaios aumentando a densidade à verde dos corpos cerâmicos; a utilização de atmosfera com aplicação de pressão durante a sinterização e a utilização de pós com tamanho de grãos ainda menores, obtidos por técnicas de síntese distintas da apresentada aqui. Estes mesmos tratamentos também poderão ser utilizados a fim de se melhorar a transparência das cerâmicas.

Em relação à caracterização dielétrica, ainda são necessários estudos da dependência da condutividade em função do tamanho dos grãos, os quais podem trazer importantes informações sobre possíveis alterações na estrutura de defeitos na região de contornos de grãos. A dopagem do BCT com outros elementos químicos também poderá trazer interessantes mudanças em suas propriedades dielétricas. Como por exemplo, o estudo já realizado por nós dopando o BCT23 com Er^{+3} resulta em um material do tipo PTCR (Coeficiente positivo de resistência com a temperatura), que possui grandes aplicações comerciais como sensores de temperatura.

A técnica de sinterização a laser poderá ainda ser aplicada para o tratamento de superfícies, como por exemplo, na texturização superficial de cerâmicas e no processo de decoração a laser para a produção de peças cerâmicas personalizadas e com padrão reprodutível.

Poderá ser estudado ainda o possível caráter relaxor do BCT23 e BCT30, devido a sua transição de fase difusa e o grande interesse em se obter materiais livres de chumbo com esta característica. Complementando com estudos de EXAFS e de simulação estática para verificar a real posição dos íons de Ca na rede, além de estudos de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio.

Finalmente, para um maior entendimento do processo de sinterização a laser, torna-se também necessário um estudo mais detalhado de simulação da equação de calor para o caso não-linear, levando em consideração todas as etapas da sinterização e a variação dos parâmetros térmicos com a temperatura.