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

PREPARAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE
CORPOS CERÂMICOS DENSOS DO SISTEMA
Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃

EDUARDO ANTONELLI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

São Carlos
2004

USP/IFSC/SBI

8-2-001628

IFSC - SBI
CLASS.....
CUTTER.....
TOMBO.....

Antonelli, Eduardo

“Preparação e estudo de propriedades física de corpos cerâmicos densos do sistema $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ” Eduardo Antonelli – São Carlos, 2004

Dissertação (Mestrado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2004 – páginas: 97

Área: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandez

1. Corpos cerâmicos

1. Título

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP - Fone (16) 273-9189 - Fax (16) 273-9177

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE EDUARDO ANTONELLI APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15-10-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes – IFSC/USP

Profa. Dra. Ducinei Garcia - UFSCar

Prof. Dr. Jean Claude M'Peko – IFSC / USP

*Sempre que alguém daqui vai embora
Dói bastante mais depois melhora, e com o tempo
Vira um sentimento
(...)De martírio duro e lento
Que apavora, mas depois também melhora
E vira uma força inexplicável
Que torna todo mundo mais amável
Um pouco é consequência da saudade
Um pouco é que voltou felicidade
Um pouco é que também já era hora
Um pouco é para ninguém mais ir embora
Vira uma esperança, cresce de um jeito
Que a gente até balança, enfim...
As vezes dói bastante mas melhora*

(Luiz Tatit)

*Ao meu pai
José Leovardo Antonelli ("In memorian")*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez pela grande amizade, confiança, oportunidade, incentivo e valiosa orientação. O meu muito obrigado.

À Dra. Maria Inês Basso Bernardi pela amizade, ensinamentos e colaboração.

Ao Dr. Manuel Lente do GCFerr – UFSCar pela colaboração com as medidas de histerese ferroelétrica.

Ao corpo técnico do GCCMC: Cássio, Geraldo, Manoel, Marcello, Luis e Erica, pela solicitude e amizade.

Aos meus companheiros de trabalho: Ronaldo Santos da Silva, J. Ezequiel de Souza, Cynthia Regina Ferrari, André Luiz Martinez, Renato de Almeida Silva, Péron Pereira Neves, Lauro June Q. Maia, Cristiane N. Santos, Fabio Ribeiro Dias, Marcio R. de Freitas, Ariane B. Lourenço, Seila Silva Rojas e à todos os amigos do GCCMC pela companhia, força e valiosas discussões.

À Wladerez e Cristiane por sua imensa boa vontade e dedicação.

Aos Professores, as bibliotecárias e demais funcionários do IFSC.

À comissão organizadora do VI SICEM.

Aos amigos Marcos, Luciano e Humberto pelos momentos que passamos estudando na biblioteca do IFSC e a todos os meus amigos de Bauru, em especial o André, Juliana e Júlio por me proporcionarem muitos momentos de divertimento.

Aos amigos Tibolão, Rodrigo, Du e todos da república Cabanacana, pela grande amizade e companheirismo.

À toda minha família principalmente minha mãe Rute Felisberto Antonelli, meu pai Jose Leovardo Antonelli “In memoriam”, minha irmã Roberta Antonelli e namorada Alessandra Kamimura Yano, por me apoiarem nos momentos mais difíceis e me darem todo o amor que alguém pode ter nesta vida.

À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Enfim a todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
INTRODUÇÃO.....	01
OBJETIVOS.....	02
ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	02
CAPITULO 1.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
1.1 MATERIAIS FERROELÉTRICOS.....	03
1.2 OS MATERIAIS.....	06
1.3 SINTERIZAÇÃO.....	12
1.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	16
1.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	22
CAPITULO 2.0 MATERIAIS E MÉTODOS	
2.1 SÍNTESE DOS PÓS.....	25
2.1.1 – Síntese dos pós via reação no estado sólido (MO).....	25
2.1.2 - Síntese dos pós pelo método de Pechini.....	28
2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	31
2.2.1 – Sedigrafia.....	31
2.2.2 - Análise Térmica.....	32

2.2.3 – Difractometria de Raios X.....	33
2.2.4 - Medidas de Densidade.....	34
2.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
2.2.6 – Microscopia eletrônica de transmissão.....	37
2.2.7 – Espectroscopia de Impedância.....	37
2.2.8 – Histerese Ferroelétrica.....	38
CAPITULO 3.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	
3.1 TAMANHO DE PARTÍCULA.....	40
3.2 ANÁLISE TÉRMICA.....	45
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	52
3.4 SINTERIZAÇÃO, DENSIDADE E MICROESTRUTURA DOS CORPOS CERÂMICOS.....	57
3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO BZO100.....	66
3.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO BTZO.....	81
CAPITULO 4.0 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	
CONCLUSÕES.....	91
TRABALHOS FUTUROS.....	92
CAPITULO 5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS

BTZO5	$\text{BaTi}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$
BTZO8	$\text{BaTi}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$
BZO100	BaZrO_3
DTA	Análise Térmica Diferencial
TG	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
DRX	Difratometria de Raios X
MO	Reação no estado sólido (Mistura de óxidos)
Pechini	Método polimérico desenvolvido por Pechini (Pechini, 1967)

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 – Curva de histerese ferroelétrica para o ciclo de polarização versus campo aplicado.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 1.2 – Cella unitária do tipo ABO_3 (Perovskita).</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.3 – Cella unitária do $BaTiO_3$ para diferentes temperaturas, e representação da polarização espontânea (P_s). a) cúbica, acima de 120 °C; b) tetragonal, entre 120 °C e 0 °C; c) ortorrômbica, entre 0 °C e -90 °C; d) romboédrica, abaixo de -90 °C (Xu, 1991).</i>	<i>9</i>
<i>Figura 1.4 – Dependência da constante dielétrica com a temperatura na frequência de 1kHz para o BTZO5 e BTZO8. (C: cubico, T: tetragonal, O: ortorrômbico, R: romboédrico). (Yu et al, 2001).</i>	<i>11</i>
<i>Figura 1.5 - Sinterização é um processo de mudança estrutural que recebe contribuição de dois subprocessos, a densificação e o crescimento de grão, a contribuição de cada subprocesso depende das variáveis experimentais. (Shaw, 1989a)</i>	<i>13</i>
<i>Figura 1.6 - Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, formando o pescoço (Shaw, 1989a).</i>	<i>15</i>
<i>Figura 1.7 - Formação de pescoço a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre essas regiões (Shaw, 1989a). A imagem do corpo cerâmico foi obtida para o BZO100 – MO, estudado neste trabalho.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 1.8 – Associação em paralelo de um resistor (R) e um capacitor (C).</i>	<i>18</i>
<i>Figura 1.9 Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2.1 – Fluxograma para obtenção dos pós de BZO100, BTZO5 e BTZO8, via reação no estado sólido.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2.2 - Fluxograma para obtenção dos pós de BZO100 via método de Pechini.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2.3 - Fluxograma para obtenção dos pós cerâmicos de BTZO5 e BTZO8, via método de Pechini.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2.4 – Desenho esquemático para determinar a diferença de caminho entre dois planos atômicos paralelos, d é a separação entre os planos (Kitell, 1978).</i>	<i>34</i>

Figura 2.5 – Esquema do equipamento utilizado para medidas de densidade pelo método de Archimedes.	36
Figura 3.1 – Curvas de distribuição acumulada de partícula em massa e porcentagem de frequência de massa em função do diâmetro médio equivalente para os pós precursores.....	41
Figura 3.2 – Curvas de distribuição acumulada de partícula em massa e porcentagem de frequência de massa em função do diâmetro médio equivalente dos precursores misturados e moídos: (a) Para o BTZO8 (b) Para o BZO100.....	42
Figura 3.3 - Micrografias dos pós de BZO100: a) MO calcinados à 1200 °C, por 2h e submetidos a nova moagem de 12 h e b) Pechini calcinados a 800 °C, por 2h.....	44
Figura 3.4 - Micrografias dos pós. a)BTZO5 MO e b)BTZO8 MO. Calcinados por 2h à 1200°C.....	44
Figura 3.5 - Micrografias dos pós de BTZO5 produzido pelo método de Pechini, calcinados à 750°C/2h: a) MEV e b) MET.	45
Figura 3.6 – DTA/TG dos pós precursores de BZO100 moídos por 24h. Inserido na figura o DTA do precursor BaCO ₃ evidenciando duas transições de fase estrutural.	46
Figura 3.7 – Curvas de DTA/TG dos pós precursores do BTZO5 moídos por 24h. Inserido na figura o TG do precursor BaCO ₃	48
Figura 3.8 – Curvas de DTA/TG dos pós precursores do BTZO8 moídos por 24h. .	48
Figura 3.9 – Curvas de DTA/TG para as resinas de BZO100 produzidas pelo método de Pechini.....	49
Figura 3.10 – Curva de DTA/TG do pó precursor de BTZO5 obtido por Pechini tratado à 400 °C/4h.....	51
Figura 3.11 – Curva de DTA/TG do pó precursor de BTZO8 obtido por Pechini e tratado à 400 °C/2h.....	51
Figura 3.12 – Difratoograma de raios X dos pós de BaZrO ₃ , calcinados à 1200 °C/2h. Fase cristalina única indexada por meio da ficha (JCPDS 06-0399).	52
Figura 3.13 – Difratoograma de raios X dos pós de BZO100 Pechini, calcinados por 2 horas em diferentes temperaturas. Os difratogramas foram indexados com o auxílio da ficha JCPDS: 06-0399.	53
Figura 3.14 - Difratoograma de raios X dos pós calcinados por 2 horas, a 1200 °C e dos corpos cerâmicos sinterizados por 4 horas, a 1300 °C. a) MO BTZO5 e b) MO BTZO8. Inserido na figura (a) análise da fase cristalizada.	54

- Figura 3.15 – Difratoograma de raios X dos pós de BTZO Pechini, calcinados por 2 horas. (1) $x = 0,05$ à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, (2) $x=0,05$ à $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, (3) $x=0,08$ à $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (4) $x=0,05$ à $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os difratogramas foram indexados de acordo com a ficha JCPDS:81-2200, simetria ortorrômbica. 55
- Figura 3.16 – Difratoograma de raios X dos corpos cerâmicos de BTZO Pechini sinterizados (1) $x = 0,05$ à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$, (2) $x = 0,05$ à $1250\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$, (3) $x = 0,05$ à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$, (4) $x = 0,05$ à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ e (5) $x = 0,08$ à $1300\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ 56
- Figura 3.17 – Curvas de densidade a verde em função da pressão aplicada para o BTZO5 e, inserida na figura, a dependência do valor da densidade aparente das amostras sinterizadas à $1250\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ com a pressão aplicada na conformação. 58
- Figura 3.18 – Curva de densidade relativa em função da temperatura, obtida a partir de ensaios de dilatométrica para os corpos cerâmicos de BTZO5, com taxa constante de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ($\rho = 6.073\text{ g}/\text{cm}^3$ JCPDS 36-0019). 59
- Figura 3.19 – Curva de densidade relativa em função do tempo para corpos cerâmicos sinterizados à $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, para cerâmicas de BTZO5 sintetizadas pelo método de Pechini. 61
- Figura 3.20 – Micrografias obtidas dos: a) pó prensado BTZO Pechini b) pó prensado BTZO MO; c, d) pastilha sinterizada de BTZO5 MO $1300\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ e e, f) pastilha sinterizada de BTZO5 Pechini $1300\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ 62
- Figura 3.21 – Micrografia de superfície e fratura, dos corpos cerâmicos de BZO100 sinterizados. a, b) MO $1420\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$; c, d) Pechini $1150\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$; e, f) Pechini $1250\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ e g, h) Pechini $1350\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ 65
- Figura 3.22 – Caracterização elétrica dc para: a) BZO Pechini. b) BZO MO. 67
- Figura 3.23 – Diagramas de impedância no plano complexo das amostras de BZO100 a) MO e b) Pechini, a temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. .. 69
- Figura 3.24 – Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas de BZO100. a) Primeiro semicírculo – Região de grão. b) Segundo semicírculo – Região de contorno de grão. 71
- Figura 3.25 – Fator de descentralização dos semicírculos em função da temperatura. 72
- Figura 3.26 – Permissividade relativa em função da frequência. a) BZO100 MO e b) BZO100 Pechini. 74
- Figura 3.27 – Fator de dissipação em função da frequência para cerâmicas BZO100 (MO e Pechini) a temperatura de $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 75

- Figura 3.28 – Fator de dissipação em função da temperatura, medido na frequência de 1 kHz..... 76
- Figura 3.29 – Permissividade relativa em função da temperatura, medido a 1kHz, para as cerâmicas BZO100 (MO e Pechini) em diferentes condições de sinterização. 77
- Figura 3.30 – Permissividade relativa em função da temperatura para diferente frequências. a) MO e b) Pechini. O aumento na permissividade é mais acentuado para o Pechini e em baixas frequências. 79
- Figura 3.31 – Análise de impedância do BZO100: a) 220 °C Pechini, b) 260 °C Pechini, c) 380 °C Pechini, d) 220 °C MO, e) 260 °C MO e f) 380 °C MO. O ponto marcado nos gráficos corresponde a frequência de 1 kHz. Com o aumento da temperatura podemos observar o movimento deste ponto para a região de contorno de grão. 80
- Figura 3.32 – Permissividade relativa em função da temperatura para o BTZO5 e BTZO8 produzido via MO. Sinterizado à 1300 °C/4h. As cerâmicas apresentaram a mesma densidade relativa 97% e tamanho de grão equivalente $(25\pm5)\mu\text{m}$. Inserido na figura o gráfico de $1/\epsilon'$ em função da temperatura. 83
- Figura 3.33 – Fator de dissipação em função da temperatura para cerâmicas de BTZO5 e BTZO8 obtidas por MO, medido a frequência de 1 kHz. 83
- Figura 3.34 – Permissividade relativa em função da temperatura para o BTZO5 e BTZO8 produzido via Pechini. Sinterizado à 1300 °C/4 h. As cerâmicas apresentaram a mesma densidade relativa 95% e tamanho de grão equivalente $(0,9\pm0,2)\mu\text{m}$. Inserido na figura o gráfico de $1/\epsilon'$ em função da temperatura. 84
- Figura 3.35 – Fator de dissipação em função da temperatura para cerâmicas de BTZO5 e BTZO8 obtidas por Pechini, medido a frequência de 1 kHz. 84
- Figura 3.36 – Permissividade relativa em função da frequência para diferentes temperaturas. a) BTZO5 MO, b) BTZO8 MO, c) BTZO5 Pechini e d) BTZO8 Pechini. 87
- Figura 3.37 - Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas BTZO5, MO e Pechini. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com frequência de 10 Hz. 88
- Figura 3.38 - Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas BTZO8, MO e Pechini. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com frequência de 10 Hz. 89

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1.1 – Densidade relativa e tamanho de grão como função do método de síntese, temperatura de calcinação e sinterização.</i>	7
<i>Tabela 1.2 – Temperaturas de transição de fase estrutural para o $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0,05$ e $x=0,08$).</i>	11
<i>Tabela 2.1 - Reagentes utilizados para a produção dos pós via reação no estado sólido.</i>	26
<i>Tabela 2.2-Reagentes utilizados para a produção dos pós via método de Pechini</i>	29
<i>Tabela 3.1 – D_{p50} dos pós precursores e intervalo do tamanho de partícula.</i>	41
<i>Tabela 3.2 - Acompanhamento do D_{p50} dos pós precursores de BTZO8 misturados e moídos.</i>	42
<i>Tabela 3.3 - Acompanhamento do D_{p50} dos pós precursores de BZO100 misturados e moídos.</i>	43
<i>Tabela 3.4 - Diâmetro médio de grão dos pós calcinados.</i>	45
<i>Tabela 3.5 – Densidade relativa e respectivo tamanho de grão para os corpos cerâmicos sinterizados na temperatura de 1300 °C/4h com taxa de 20 °C/min.</i>	61
<i>Tabela 3.6 – Relação de tempo, temperatura, densidade relativa e tamanho de grão para os corpos cerâmicos produzidos via reação no estado sólido, sinterizadas a taxa de 10 °C/min (densidade de referencia 6,229 g/cm³ (JCPDS 06-0399)).</i>	65
<i>Tabela 3.7 – Relação de tempo, temperatura, densidade relativa e tamanho de grão para os corpos cerâmicos produzidos pelo método de Pechini, sinterizadas a taxa de 10 °C/min (densidade de referencia 6,229 g/cm³ (JCPDS 06-0399)).</i>	66
<i>Tabela 3.8 – Resistividade para o BZO100 medido no modo dc (corrente contínua) e ac (corrente alternada).</i>	67
<i>Tabela 3.9 – Energias de ativação aparentes (E_a) dos processos condutivos em cerâmicas de BZO100 produzidos via MO e método de Pechini.</i>	71
<i>Tabela 3.10 - Método de síntese dos pós, densidade relativa, tamanho médio de grão e respectivas constantes dielétricas obtidas para cerâmicas de BZO100 (medido em 1kHz).</i>	77
<i>Tabela 3.11 – Temperaturas de transição ferro – paraelétrica (T_c), permissividades relativas na temperatura de Curie (T_c) e ambiente (T_a), e densidades relativas para os materiais deste trabalho e observados na literatura.</i>	85
<i>Tabela 3.12 – Polarização remanescente (Pr), campo coercitivo (Ec), para os corpos cerâmicos Pechini e MO.</i>	89

RESUMO

Neste trabalho, corpos cerâmicos de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ com $x = 0,05$, $x = 0,08$ e $x = 1$, chamados BTZO5, BTZO8 e BZO100 respectivamente, foram preparados por duas rotas experimentais distintas (síntese no estado sólido e método Pechini) com o objetivo de se estudar os métodos de síntese e avaliar alterações nas propriedades elétricas e dielétricas das cerâmicas, devido, principalmente, a sua dependência com o tamanho médio de grão. Este tamanho foi determinado pelas técnicas de sedigrafia (sedimentação), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para os compostos produzidos por síntese no estado sólido obtivemos um tamanho médio de partícula de $1\ \mu\text{m}$, enquanto que pelo método de Pechini pós com partículas nanométricas foram produzidos ($\sim 50\ \text{nm}$). Análise térmica diferencial (DTA) dos compostos sintetizados apresentou uma drástica redução nas temperaturas ideais para calcinação – de $1200\ ^\circ\text{C}$ para $750\ ^\circ\text{C}$ – quando analisamos os pós de dimensões micrométricas e nanométricas, respectivamente. Compactos cerâmicos obtidos a partir desses pós foram sinterizados em forno elétrico de atmosfera aberta em diferentes condições experimentais de temperatura e tempo. As mais altas densidades foram: 97% para o BZO100, preparado por ambos os métodos, 97% para o BTZO MO e 95% para o BTZO Pechini. Para o BZO100 sintetizado pelo método de Pechini verificamos uma considerável redução nas temperaturas de sinterização, de $1420\ ^\circ\text{C}$ para $1250\ ^\circ\text{C}$. A substituição de Zr na rede cristalina do BaTiO_3 induziu uma diminuição na temperatura de transição ferro-paraelétrica (até 30°C para BTZO8) e não foi observada influência do tamanho de grão nas temperaturas de transição de fase estrutural do BTZO. Para o BZO100 verificamos uma maior energia de ativação relativa para processos condutivos na região de contorno de grão do Pechini ($1,37 \pm 0,02\ \text{eV}$) para ($0,96 \pm 0,02\ \text{eV}$) do MO. Também foi observado um acentuado aumento da permissividade elétrica relativa para temperaturas acima de $300\ ^\circ\text{C}$, essa característica foi relacionada com processos que ocorrem nas regiões de grão e contorno de grão das cerâmicas. Os valores de permissividade elétrica relativa e de perda dielétrica foram determinados para todas as amostras em função da síntese, curvas de histerese foram obtidas para o BTZO.

ABSTRACT

In this work, ceramics of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ with $x = 0,05$, $x = 0,08$ and $x = 1$, called BTZO5, BTZO8 and BZO100 respectively, were prepared for two different experimental routes (solid state reaction and Pechini's method) with the purpose of studying synthesis methods and evaluate alterations in electric and dielectric ceramic properties, what is due, mainly, their dependence with grain average size. The sedimentation, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) techniques were used to determinate this size. For the compounds produced by solid state reaction, the grain average size was $1\text{ }\mu\text{m}$, while by Pechini's method nanometric particles powder were produced ($\sim 50\text{ nm}$). The thermal analysis of the synthesized compounds presented a reduction in the calcination temperature – from $1200\text{ }^\circ\text{C}$ to $750\text{ }^\circ\text{C}$ – when analysing micrometry and nanometric powders, respectively. The ceramics produced using these powders were sintered in electrically heated furnace for different experimental temperature and time conditions. The highest relative densities observed were: 97% for BZO100 prepared by both methods, 97% to BTZO MO and 95% to BTZO Pechini. It was verified considerable reduction in sintering temperature, from $1420\text{ }^\circ\text{C}$ to $1250\text{ }^\circ\text{C}$, to the BZO100 synthesized by Pechini's method. Replacing Zr in crystalline lattice of BaTiO_3 , induced temperature diminution of the phase ferro-paraelectric transition (until $30\text{ }^\circ\text{C}$ to the BTZO8) and it wasn't observed any influence of grain size in temperature of BTZO structural phase transition. It was verified a activation energy relative to BZO100 in Pechini's grain boundaries region $(1,37 \pm 0,02)\text{eV}$ to $(0,96 \pm 0,02)\text{eV}$ of MO. It was also observed accentuate increasing of the relative dielectric permittivity to temperature up $300\text{ }^\circ\text{C}$. This characteristic was related to the grain region and grain boundaries region. The value of the relative permittivity and dielectric loss were determinated to all compositions and methods, and hysteresis loops were studied to the BTZO.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos são de extrema importância para a indústria em diversas aplicações, tais como: transdutores, refratários e capacitores. Para cada aplicação, características especiais como resistência mecânica, controle de porosidade, condutividade térmica, propriedades elétricas, dielétricas, magnéticas e ópticas são exigidas. Diversos fatores afetam a qualidade e as propriedades dos corpos cerâmicos, incluindo: composição e morfologia dos pós precursores, processos de conformação e ciclo térmico empregado. Correlacionar as propriedades físicas com a microestrutura do corpo cerâmico é fundamental para definir, posteriormente, processos de produção.

Um ponto importante na preparação de corpos cerâmicos é a síntese dos pós precursores. Os processos de obtenção de compostos de fase cristalina única têm-se modificado ao longo dos anos com o objetivo de se conseguir homogeneidade química, diminuição das temperaturas de calcinação e sinterização. O método convencional para a obtenção de pós precursores é o de síntese no estado sólido, governado pela difusão dos átomos ou moléculas constituintes ativados termo-quimicamente. Essa metodologia apresenta como uma de suas características um tamanho médio de partícula da ordem de 1 μm . Técnicas alternativas de processamento de pó têm sido bastante desenvolvidas: sol gel (Sin et al, 2002; Dixit et al, 2002), Pechini (Rajedran et al, 1994; Taglieri et al, 1999) e combustão (Macedo et al, 2004), entre outras. Em particular, métodos como sol-gel e Pechini apresentam uma grande dispersão de precursores. Por meio desses métodos obtemos, em geral, pós com tamanho médio de partícula em escala nanométrica, aumentando a sua reatividade e diminuindo as temperaturas de calcinação e sinterização.

Para este trabalho foram escolhidos dois materiais com estrutura perovskita, mas propriedades físicas bastante diversas: o BaZrO_3 , que apresenta estrutura cúbica e não tem transição de fase estrutural associada a temperatura (Sin et al, 2002), e o BaTiO_3 com pequenas concentrações de Zr, $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0,05$ e $x=0,08$), substituição que introduz variações bastante características nas temperaturas das transições de fase estrutural (Dobal et al, 2001). Os compostos foram sintetizados por reação no estado sólido e pelo método de Pechini. Foram estudadas as características relacionadas a microestrutura, a densificação e as propriedades elétricas e dielétricas.

OBJETIVOS

Obtenção de cerâmicas densas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,05$, $x = 0,08$ e $x = 1$), por meio de dois métodos de síntese: o método de precursores poliméricos (método Pechini) e o método convencional de mistura de óxidos; e o estudo da influência dos métodos nas propriedades elétricas e dielétricas dos corpos cerâmicos.

ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

No capítulo 1 apresentamos uma breve revisão bibliográfica sobre os materiais estudados, o método de Pechini, conceitos básicos sobre sinterização e propriedades dos materiais ferroelétricos.

No capítulo 2 descrevemos a preparação dos pós cerâmicos por meio de reação no estado sólido e pelo método de Pechini. Também apresentamos as técnicas empregadas nas caracterizações.

No capítulo 3 apresentamos os resultados e discussões. E no capítulo 4 são apresentadas as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPITULO 1.0

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Uma definição básica que descreve um ferroelétrico é o fato deste material apresentar polarização espontânea em uma determinada faixa de temperatura. Isto ocorre porque em cada cela unitária existe um momento de dipolo elétrico que provoca uma interação entre os dipolos das celas adjacentes. Esta interação faz surgir os domínios ferroelétricos, isto é, quando um grupo de celas unitárias tem os momentos de dipolo orientados em uma mesma direção, o campo local aumenta em proporção à polarização (Martel, 1991).

Uma importante característica de um material ferroelétrico é o fenômeno de histerese. Devido ao fato de apresentar polarização espontânea, o ferroelétrico tende a ter os domínios orientados pelo campo elétrico externo aplicado e, para campos suficientemente altos, o ferroelétrico se mantém orientado quando o campo é retirado. Uma curva de histerese ferroelétrica pode ser observada no diagrama de polarização versos campo aplicado, Figura 1.1. Neste gráfico, os momentos de dipolo alinham-se com o campo elétrico aplicado a medida que a intensidade deste aumenta. Quando o alinhamento é máximo, o material atinge a máxima polarização, conhecida como polarização de saturação (P_s). Reduzindo-se o campo aplicado a zero, o material preserva um certo grau de polarização, a polarização remanescente (P_r). Invertendo-se o campo, a polarização se reduz a zero e a seguir é invertida até atingir novamente a saturação. O campo necessário para anular a polarização é conhecido como campo coercitivo, (E_c) (Macedo, 2003).

Figura 1.1 – Curva de histerese ferroelétrica para o ciclo de polarização versus campo aplicado.

A estrutura perovskita

Um grupo muito importante de materiais ferroelétricos é o que apresenta a mesma estrutura perovskita do mineral CaTiO_3 . Estes ferroelétricos foram intensamente estudados devido a sua relativa simplicidade estrutural em relação aos demais cristais (Lente, 2001).

A estrutura cristalina perovskita apresenta a fórmula geral do tipo ABO_3 , Figura 1.2, onde: **A** é um metal divalente, **B** apresenta um metal tetravalente e **O** é o oxigênio. Os átomos **A** são localizados nos vértices do cubo, os átomos **B** no centro e os oxigênios nas faces do cubo.

A grande maioria dos materiais com estrutura ABO_3 não apresentam estruturas exatamente como a ilustrada na Figura 1.2, mas pequenas distorções são presentes. Tomando como exemplo o BaTiO_3 abaixo da temperatura de Curie, os átomos de O^{2-} estão na face da cela unitária, os Ba^{2+} ocupam os vértices da cela

unitária e o Ti^{4+} está ligeiramente deslocado do centro da cela unitária (Martel, 1991).

Figura 1.2 – Cella unitária do tipo ABO_3 (Perovskita).

A temperatura de Curie

A temperatura de Curie em materiais ferroelétricos é definida como sendo a temperatura em que o material apresenta a transição de fase ferroelétrica – paraelétrica. Se analisarmos o material do ponto de vista cristalográfico, ocorre uma mudança de simetria cristalina. Esta mudança pode provocar o aparecimento de dipolos elétricos na cela unitária devido ao deslocamento dos íons, imprimindo um deslocamento particular aos cátions e ânions do cristal. Para isto, basta que a cela unitária torne-se assimétrica em relação ao sistema cúbico.

A alta constante dielétrica dos ferroelétricos e a lei de Curie-Weiss

Na temperatura de Curie, os ferroelétricos tornam-se altamente polarizáveis e tanto a polarização iônica como a eletrônica atingem seu nível máximo. Em temperaturas menores, mas próximas à temperatura de Curie, aumenta a mobilidade dos domínios ferroelétricos e os íons da rede oscilam com mais liberdade. As polarizações iônicas e eletrônicas também aumentam, porque a polarização entre os

íons de cargas opostas é reduzida ao longo do eixo polar e, em consequência, pode ser observado um aumento na polarizabilidade em relação ao campo externo (Martel, 1991).

Acima da temperatura de Curie, os efeitos de ativação térmica controlam a resposta dos íons a um campo elétrico externo. A constante dielétrica diminui com o aumento da temperatura de acordo com a lei de Curie-Weiss.

$$K = \frac{b}{T - T_c}, \quad (1.1)$$

em que b é uma constante e T_c é a temperatura de Curie.

1.2 OS MATERIAIS

O BaZrO₃

O zirconato de bário (BaZrO₃) é uma cerâmica da família perovskita com simetria cúbica (grupo pontual $m3m$) e parâmetro de rede ($a = 4.193 \text{ \AA}$) (Ubal dini et al, 2003). Apresenta um grande número de aplicações, devido ao seu alto ponto de fusão (2700 °C), baixo coeficiente de expansão térmica ($87 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ entre 25 e 1080 °C), boa estabilidade química e ausência de transição de fase até 1375 °C. O BaZrO₃ têm sido utilizado em aplicações especiais como cerâmicas refratárias (Taglieri et al, 1999), como substrato inerte para deposição de filmes e como cadinho para crescimento de cristais do material supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) (Sin et al, 2002) .

O BaZrO₃ foi desenvolvido há aproximadamente 40 anos como material dielétrico, no entanto ao contrário do BaTiO₃, que é produzido comercialmente e bem conhecido na indústria de eletrocerâmicas, existe pouca informações na literatura a respeito de suas propriedades elétricas e dielétricas. A maior parte das investigações

envolvendo análise de suas propriedades são de 40 – 50 anos atrás (Stetson and Schwartz, 1961), (Koenig and Jaffe, 1964), (Roberts, 1951), (Granicher, 1951). Os valores observados para a constante dielétrica do BaZrO₃ são relativamente baixos se comparados aos dos materiais com características ferroelétricas. Stetson e Schwartz (1961) encontraram constante dielétrica igual a 32, para frequência de 1 MHz para cerâmicas sinterizadas a 1450 °C/2h. Azad e Subramaniam (2002) encontraram constante dielétrica igual a 15 (1 MHz), para cerâmicas sinterizadas a 1600 °C/6h com tamanho médio de grão de 3µm.

O método mais usado para a síntese do BaZrO₃ é o de reação no estado sólido. No entanto, este método exige altas temperaturas de calcinação e de sinterização. Recentemente foram realizados estudos de síntese por métodos químicos e variações da reação no estado sólido Tabela 1.1. Alguns métodos químicos para a síntese do BaZrO₃ são o método de oxalatos, combustão, e método de citratos (Robertz et al, 2001).

Tabela 1.1 – Densidade relativa e tamanho de grão como função do método de síntese, temperatura de calcinação e sinterização.

Método	Tratamento Térmico		Densidade Relativa (%)	Tamanho de grão (µm)	Referência
	Calcinação (°C/h)	Sinterização (°C/h)			
Variante do sol-gel	1000	1450/10	95	0,4 – 1,2	(Sin et al, 2002)
Decomposição térmica	1200/2	1300/2	97,5	0,4	(Boschini et al, 2003)
A partir de Citratos	700/3	1200	-	0,6 – 4	(Taglieri et al, 1999)
MO		1700	-	-	(Zhang et al, 1994)
MO	800/8	1600/6	-	1	(Azad and Subramaniam, 2002)

O BaTiO₃

A alta constante dielétrica do BaTiO₃ foi primeiramente reportada nos Estados Unidos em 1942 (Buchanan, 1991). No entanto, acredita-se que trabalhos tenham sido desenvolvidos independentemente em vários países e suas divulgações foram dificultadas devido a Segunda Guerra Mundial (Haertling, 1999). O BaTiO₃ é um material ferroelétrico e tem sido utilizado em uma grande quantidade de dispositivos eletrônicos. Suas aplicações mais tradicionais são como capacitor cerâmico e como transdutor piezoelétrico (Zhu et al, 1997).

O BaTiO₃ foi o primeiro material cerâmico a ser identificado com a estrutura perovskita (Xu, 1991). Ele apresenta simetria cúbica (Figura 1.3a), (grupo pontual $m\bar{3}m$), para temperaturas acima de 130°C. Esta temperatura corresponde a transição ferro/paraelétrica e é conhecida como ponto de Curie do material. Quando a temperatura está entre 130°C e 0°C tem-se uma fase ferroelétrica com simetria tetragonal (grupo pontual $4mm$), com a razão entre os parâmetros de rede em torno de 1,01 (c/a). A direção da polarização espontânea é ao longo do eixo c da cela unitária tetragonal (Figura 1.3b). Para temperaturas entre 0° e -90°C, uma nova fase com simetria ortorrômbica (grupo pontual $mm2$) torna-se estável. Esta fase também é ferroelétrica com polarização espontânea paralela a direção [110], considerando a estrutura cúbica original (Figura 1.3c). Abaixo de -90°C, uma terceira transição de fase ocorre e a simetria da rede muda de ortorrômbica para romboédrica (grupo pontual $3m$) e eixo polar ferroelétrico paralelo a direção [111] da cela cúbica Figura 1.3d, (Smolenskii et al., 1984; Xu, 1991).

Figura 1.3 – Cella unitária do BaTiO₃ para diferentes temperaturas, e representação da polarização espontânea (P_s). a) cúbica, acima de 120 °C; b) tetragonal, entre 120 °C e 0 °C; c) ortorrômbica, entre 0 °C e -90 °C; d) romboédrica, abaixo de -90 °C (Xu, 1991).

Pós de BaTiO₃ são tradicionalmente sintetizados pela mistura dos reagentes BaCO₃ e TiO₂ e calcinados em altas temperaturas. Métodos alternativos para a síntese de pós com pequeno tamanho de partícula e homogeneidade química têm sido muito estudados, como o de sol-gel, de oxalatos e por combustão (Duram et al, 2001).

Luan e colaboradores (1999) estudaram o comportamento da constante dielétrica para cerâmicas com tamanho médio de grãos de 280, 760 e 1800 nm.

Observaram que corpos cerâmicos com grãos maiores que 1800 nm apresentam maior constante dielétrica e um pico dielétrico mais estreito, que as cerâmicas com grãos menores. Outro importante efeito do tamanho do grão foi publicado recentemente por Jiang e colaboradores (2004), que verificaram diminuição de até 60°C na temperatura de Curie para partículas menores que 300 nm.

Uma dificuldade no processamento de cerâmicas de BaTiO₃ reside no fato das propriedades dielétricas serem muito sensíveis a variações no processamento. As propriedades dielétricas exibem forte dependência com pequenas variações na estequiometria química e, também, são muito sensíveis a distorções na rede cristalina (Lee et al, 2004).

O BaTi_{1-x}Zr_xO₃

As propriedades do BaTiO₃ podem ser facilmente controladas pela introdução de elementos dopantes dentro da sub-rede catiônica. Por exemplo, substituindo o Ti⁺⁴ (raio iônico 0,68Å) por Zr⁺⁴(0,79Å) varia-se significativamente as propriedades estruturais e elétricas do BaTiO₃ (Askeland, 1994). Dobal e colaboradores (2001) verificaram que a adição de Zr em cerâmicas de BaTiO₃ aumenta a temperatura de transição da fase estrutural ortorrômbica/tetragonal e diminui a temperatura de transição ferro-paraelétrica “temperatura de Curie”. O controle da temperatura de Curie é importante para a confecção de capacitores e define o seu intervalo de utilização (Martel, 1991). Yu e colaboradores (2000, 2001) realizaram estudos em cristais e cerâmicas de BaZr_xTi_{1-x}O₃ nas composições $x = 0,05$ e $x = 0,08$, Figura 1.4 e verificaram que o comportamento da transição de fase é bastante similar entre o

material cristalino e policristalino. As temperaturas de transição observadas estão listadas na Tabela 1.2.

Figura 1.4 – Dependência da constante dielétrica com a temperatura na frequência de 1kHz para o BTZO5 e BTZO8. (C: cubico, T: tetragonal, O: ortorrômbico, R: romboédrico). (Yu et al, 2001).

Tabela 1.2 – Temperaturas de transição de fase estrutural para o $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ($x=0,05$ e $x=0,08$).

	x = 0,05			x = 0,08		
	T1 (°C)	T2 (°C)	Tc(°C)	T1 (°C)	T2 (°C)	Tc(°C)
(Dobal et al, 2001)	0	50	110	33	71	99
(Yu et al, 2001)	0	50	110	-----	71	102

1.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização pode ser descrita como o processo no qual pós compactados, cristalinos ou não, são tratados termicamente de modo a formar um único sólido coerente (Shaw, 1989a).

Quando todos os constituintes permanecem sólidos durante o processo de sinterização, temos a sinterização no estado sólido.

As variáveis importantes no processo de sinterização são:

- A temperatura de processamento
- O tempo utilizado em cada processo
- O tamanho e distribuição de partículas do pó cerâmico
- A composição do sistema, incluindo aditivos e atmosfera
- O controle de pressão para casos onde é usado prensagem a quente ou controle de atmosfera

A principal força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema. Isso pode ser conseguido reduzindo a área superficial e das interfaces do compactado (crescimento do grão), e também pela substituição das interfaces do sólido com gás pela interface de menor energia sólido com sólido (densificação). Assim, da combinação do crescimento de grão e densificação tem-se as variações microestruturais que resultam na sinterização.

Figura 1.5 - Sinterização é um processo de mudança estrutural que recebe contribuição de dois subprocessos, a densificação e o crescimento de grão, a contribuição de cada subprocesso depende das variáveis experimentais. (Shaw, 1989a)

A força motriz para a sinterização (redução da energia livre superficial) atua no nível atômico por meio das diferenças de curvaturas que ocorrem nas superfícies das partículas. As diferenças nas concentrações de vacâncias proporcionam o transporte de massa. A relação entre energia superficial, raio de curvatura e concentração de vacâncias em função da temperatura T , é dada pela equação de Gibbs-Thomson (Shaw, 1989a),

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left\{\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right\}, \quad (1.2)$$

em que $C(r)$ é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , C_{∞} é a concentração de vacâncias no plano, γ é a energia superficial, k é a constante de Boltzman, e Ω é o volume ocupado por uma vacância. Em pós compactados, as concentrações de vacâncias devem ser diferentes para regiões com diferentes

curvaturas, resultando em um gradiente de vacâncias e, conseqüentemente, um fluxo de massa. A taxa de transporte de massa é descrita pela primeira lei de Fick's para difusão:

$$J = -D \frac{dC}{dx}, \quad (1.3)$$

em que **J** é o fluxo de vacâncias, **D** é o coeficiente de difusão e **dC/dx** é o módulo do gradiente de concentração de vacâncias.

O comportamento dos corpos cerâmicos durante a sinterização são, em geral, estudados de modo simplificado e dividido em três estágios: o inicial, no qual ocorre a formação dos contornos de grão, pescoços e também o arredondamento dos poros abertos interconectados; o intermediário, quando ocorre um grande fechamento de poros e densificação e o estágio final, onde ocorrem um acentuado crescimento do tamanho de grão e fechamento de poros residuais com pequena densificação.

Durante o estágio inicial de sinterização ocorre um fluxo de vacâncias através do pescoço formado entre as partículas. Esse fluxo de vacâncias é diretamente proporcional ao fluxo de átomos na direção oposta, o que resulta na formação do pescoço Figura 1.6.

Podemos também representar a força motriz para o movimento dos átomos como resultante de um gradiente de pressão no sólido em regiões próximas as superfícies de diferentes curvaturas. Esta representação leva a um fluxo associado a difusão atômica que pode ser escrito como (Shaw, 1989a):

$$J = -\frac{D}{kT} \frac{dP}{dx}, \quad (1.4)$$

em que **dP/dx** é o módulo do gradiente de pressão. Os átomos tendem a se mover das regiões de maior para regiões de menor pressão. Essa pressão é inversamente

proporcional ao raio de curvatura (que é menor na região de pescoço, onde o raio de curvatura é negativo).

Figura 1.6 - Fluxo de vacâncias e conseqüente fluxo de átomos na direção oposta, formando o pescoço (Shaw, 1989a).

Figura 1.7 - Formação de pescoço a partir do fluxo de átomos entre regiões com diferentes curvaturas, de acordo com o gradiente de pressão entre essas regiões (Shaw, 1989a). A imagem do corpo cerâmico foi obtida para o BZO100 – MO, estudado neste trabalho.

São vários os mecanismos de transporte de massa que contribuem para a sinterização, entre eles: difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluxo viscoso e evaporação/condensação. Qualquer combinação desses 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 (Macedo, 2003).

1.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Quando um potencial elétrico $V(t) = V_m \sin(\omega t)$ numa frequência $f = \omega/2\pi$ é aplicado em uma amostra, esta responde com uma corrente elétrica $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, em que θ é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente elétrica. Define-se então, a impedância do sistema como sendo $Z^*(\omega) = V(t)/i(t)$. Pode-se dizer que o conceito de impedância é mais geral que o de resistência elétrica, pois leva em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema. Numa representação gráfica, em um sistema de eixos cartesianos de $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$, enquanto a parte real, Z' , é representada no eixo x , a parte imaginária, Z'' , é representada no eixo y . O número complexo é igual a $i \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(i\pi/2)$ e indica uma rotação anti-horária de $\pi/2$ em relação ao eixo x , para a representação gráfica.

Impedância é, por definição uma quantidade complexa. Ela somente é real quando $\theta = 0$ e, deste modo $Z(\omega) = Z'(\omega)$, apresentando um comportamento puramente resistivo. Neste caso, a impedância é completamente independente da frequência.

Na técnica de espectroscopia de impedância obtêm-se um conjunto de medidas de Z^* tomadas em um intervalo de frequência ω . Explora-se assim, a

dependência entre a frequência de um estímulo aplicado e a resposta do sistema. Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser tratados dentro de quatro formalismos complexos:

A impedância,

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (1.5)$$

A admitância,

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + iY'' \quad (1.6)$$

O módulo elétrico,

$$M(\omega) = i\omega C_0 Z^* \quad (1.7)$$

E a permissividade complexa,

$$\varepsilon^*(\omega) = Y^*(\omega) / i\omega C_0 = 1 / i\omega C_0 Z^*(\omega), \quad (1.8)$$

em que C_0 é a capacitância da célula de medida (Macdonald, 1987). É possível, a partir dos dados de impedância, calcular a permissividade elétrica. A permissividade complexa $\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ pode ser calculada utilizando a relação (1.8), que pode ser rescrita como,

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{A}{l} Z^*} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (1.9)$$

sendo ε_0 a permissividade no vácuo, l a espessura da amostra, A é a área dos eletrodos e, os termos ε' e ε'' , são a permissividade elétrica real e imaginária.

Separando a parte real e imaginária da equação (1.9) obtemos,

$$\varepsilon' = \frac{lZ''}{\omega\varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad \text{e} \quad (1.10)$$

$$\varepsilon'' = \frac{lZ'}{\omega \varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (1.11)$$

Impedância em um circuito RC paralelo

Podemos representar os dados de impedância como circuitos elétricos equivalentes. O modelo mais simples consiste em um circuito RC (resistência e capacitor) ligados em paralelo. A Figura 1.8 representa este circuito. A partir dos valores determinados para R e C pode-se calcular a resistividade, a condutividade elétrica e a permissividade relativa do material.

Figura 1.8 – Associação em paralelo de um resistor (R) e um capacitor (C).

Considerando o circuito elétrico **RC** submetido a uma voltagem **V** que varia com o tempo, a corrente elétrica resultante corresponderá a soma das correntes individuais dos elementos **R** e **C**:

$$i(t) = i_C(t) + i_R(t). \quad (1.12)$$

Considerando que a tensão aplicada seja do tipo,

$$V^*(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t}, \quad (1.13)$$

A componente resistiva da corrente será dada pela lei de Ohm,

$$i^*_R(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} e^{i\omega t}. \quad (1.14)$$

A componente capacitiva será,

$$i^*_C(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt}. \quad (1.15)$$

Substituindo 1.13 em 1.15 temos,

$$i^*_C(t) = C \frac{d}{dt}(V_0 e^{i\omega t}) = i\omega C V^*(t). \quad (1.16)$$

Somando-se as componentes capacitiva e resistiva da corrente encontramos,

$$i^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega C V^*(t). \quad (1.17)$$

Na expressão (1.17), a componente resistiva faz com que o ângulo entre $i(t)$ e $V(t)$ passe a ser $90^\circ - \delta$. O ângulo δ representa a dissipação de energia elétrica sob a forma de calor, e é, geralmente, representado pela sua tangente, a tangente de perda:

$$\tan \delta = \frac{|i_R|}{|i_C|} = \frac{1}{\omega RC}. \quad (1.18)$$

A expressão para impedância pode ser obtida substituindo-se a equação 1.17 na relação $V(\omega, t) = Z(\omega) i(\omega, t)$:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC}. \quad (1.19)$$

em que $\tau = RC$ é constante e tem dimensão de tempo. Este valor está relacionado ao tempo de relaxação do sistema. Rescrevendo a equação (1.19), de modo a separar a parte real e imaginária e substituindo RC por τ , temos:

$$Z^*(w) = \frac{R}{[1 + (w\tau)^2]} - i \frac{Rw\tau}{[1 + (w\tau)^2]} = Z'(w) + iZ''(w), \quad (1.20)$$

que é a equação para impedância para um circuito elétrico RC paralelo.

O modelo “brick – layer” para cerâmicas

Os modelos de análise, que utilizam circuitos equivalentes, possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistema. Em cerâmicas é possível associar os blocos de circuitos às contribuições do grão e contorno de grão separadamente. Um modelo muito utilizado em cerâmicas é o *brick-layer* (Macdonald, 1987). O modelo *brick-layer* aproxima a microestrutura a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos planos. As relaxações dielétricas do grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos, equação (1.20), ligados em série.

Considerando Z^* em função de Z' e Z'' na equação (1.20):

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2, \quad (1.21)$$

tem-se a equação de uma circunferência de raio $R/2$. Assim, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular cujo diâmetro corresponde ao valor da resistência elétrica R . Neste semicírculo cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto máximo (que corresponde a frequência w_0) tem-se,

$$Z' = Z'' = R/2. \quad (1.22)$$

Da condição 1.22 combinada com a equação 1.20, temos a relação:

$$w_0\tau = 1, \quad (1.23)$$

em que w_0 é a frequência de relaxação.

Quando o centro do semicírculo é deslocado do eixo das abscissas e o arco fica descentralizado, dizemos que o tempo de relaxação não possui um valor único, mas está distribuído em torno de um valor médio. Quando isso ocorre, a equação 1.20 pode ser substituída pela equação empírica,

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^\Psi}, \quad (1.24)$$

em que o parâmetro Ψ assume valores entre 0 e 1, dependendo do ângulo de descentralização θ através da relação,

$$\theta = (1 - \Psi) \frac{\pi}{2} \quad (1.25)$$

O parâmetro Ψ indica a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno de um valor médio (Macdonald, 1987).

Quando $\Psi = 1$ utiliza-se a equação para um circuito **RC** paralelo, quando $\Psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor ligado em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), e teremos uma distribuição de valores possíveis para τ . O (CPE) recebe este nome porque sua impedância, $Z_{CPE} = (i\omega C)^{-\Psi}$, é caracterizada por possuir um ângulo de fase $(i)^{-\Psi}$ que é constante para qualquer valor de ω .

Cada elemento RC gera um semicírculo no plano complexo. Materiais cerâmicos apresentam em geral diagramas com dois semicírculos, Figura 1.9, um correspondente a resposta dielétrica dos grãos (em geral em frequências mais altas) e outro correspondente a resposta dielétrica dos contornos (em geral em menores frequências) (Macedo, 2003).

Figura 1.9 Diagrama de impedância no plano complexo para sistemas caracterizados por dois semicírculos.

A partir dos valores obtidos nos ajustes dos dados experimentais é possível determinar **R** e **C** para ambas as contribuições (grãos e contornos). Com essas informações de resistência podemos calcular a resistividade ou a condutividade elétrica. Para sistemas termicamente ativados podemos usar a lei Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT), \quad (1.26)$$

em que E_a é a energia de ativação do processo de condução, **k** é a constante de Boltzmann, **T** é a temperatura em Kelvin e σ_0 é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$.

1.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Atualmente, existem na literatura diversos métodos de síntese que permitem a obtenção de óxidos com elevado grau de pureza. Entre estes, os métodos convencionais (reações no estado sólido) e não convencionais (métodos químicos).

Métodos convencionais

Os métodos convencionais, baseados em reações no estado sólido, consistem na mistura mecânica de óxidos e/ou carbonatos do metal de interesse na forma de pó com o auxílio de moinhos (moinho de bolas, atritor, vibratório) com posterior tratamento térmico, geralmente em elevadas temperaturas.

Métodos não convencionais

Os métodos de síntese não convencionais estão sendo utilizados com frequência na preparação de óxidos, por apresentarem inúmeras vantagens sobre os métodos convencionais. Um exemplo é o método Pechini, o qual proporciona misturas homogêneas de cátions em escala atômica, resultando em pós com elevada área superficial (Pechini, 1967).

A principal vantagem dos métodos não convencionais sobre os convencionais é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza que podem ser calcinados em temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com propriedades bem definidas e controladas (Bernardi, 2001). O método Pechini é uma alternativa, o qual se fez uso neste trabalho.

O método Pechini

A técnica desenvolvida por Pechini (Pechini, 1967) parte do princípio de que certos ácidos fracos, como o ácido cítrico, têm a capacidade de formar ligações estáveis com inúmeros cátions. Por exemplo, alguns sais metálicos podem ser complexados com o ácido cítrico e o resultado é a formação de um citrato metálico.

A adição de etileno glicol permite a formação de um éster e a polimerização é obtida aquecendo-se a solução. Deste modo, obtém-se uma solução homogênea em

que os íons metálicos estão ligados a matriz orgânica. Esta deve então ser aquecida com o intuito de remover o excesso de solvente e formar uma resina. Após esta ser calcinada, de modo a remover o material orgânico, temos como resultado metais quimicamente misturados e com a estequiometria desejada.

O método Pechini possui a vantagem de fornecer materiais com características bem definidas (pós nanométricos e filmes bastante homogêneos). Possibilita ainda controle e homogeneidade nas dopagens. Variando-se as condições de síntese. Pode-se também controlar a morfologia do pós produzidos (Weber, 1999).

CAPITULO 2.0

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SÍNTESE DOS PÓS

2.1.1. – Síntese dos pós via reação no estado sólido (MO).

Os precursores empregados para a produção dos pós via reação no estado sólido são listados na Tabela 2.1. A massa dos reagentes foi medida em uma balança analítica (Mettler-Toledo PR2003) conforme as razões estequiométricas:

Para diminuir o tamanho médio de partícula dos precursores e obter uma mistura homogênea dos pós efetuou-se, inicialmente, o processo de moagem em moinho de bolas (Marconi, modelo MA500). A mistura dos óxidos foi acondicionada em recipiente plástico juntamente com cilindros de ZrO_2 (com diâmetro de 0,7 mm e altura 0,8 mm) e álcool isopropílico como solvente para o meio. Utilizou-se a proporção em volume de 10:60:30, respectivamente, para os reagentes, cilindros de ZrO_2 e álcool isopropílico. A proporção acondicionada no recipiente plástico foi determinada observando-se o movimento dos cilindros de ZrO_2 ; estes deveriam ir até o ponto mais alto do recipiente plástico durante a rotação e então cair sobre os reagentes. Submeteu-se a mistura a tempos sucessivos de 12 horas, em que se realizou o acompanhamento da evolução do tamanho de partícula utilizando a técnica de sedigrafia. Após os pós homogeneizados, estes foram calcinados e, então, submetidos a uma nova moagem, nas mesmas condições experimentais da primeira,

de modo a diminuir a quantidade de aglomerados. Após secos, em estufa, os pós foram conformados em pastilhas de 6mm de diâmetro por 2mm de espessura sob diferentes pressões, sempre de forma uniaxial. As medidas de densidade a verde foram realizadas pelo método geométrico. A Figura 2.1 ilustra o fluxograma usado na preparação dos pós de BZO100 e BTZO.

Tabela 2.1 - Reagentes utilizados para a produção dos pós via reação no estado sólido.

Reagentes	Formula Química	Fabricante	Pureza (%)
Óxido de Titânio	TiO ₂	Strem Chemicals	99,0
Óxido de Zircônio	ZrO ₂	Alfa Aesar	99,0
Carbonato de Bário	BaCO ₃	Riedel	99,0

Figura 2.1 – Fluxograma para obtenção dos pós de BZO100, BTZO5 e BTZO8, via reação no estado sólido.

2.1.2 - Síntese dos pós pelo método de Pechini.

Preparação dos Citratos

A síntese do citrato de zircônio e do citrato de titânio foi baseada na metodologia usada por Bernardi (2001) e é apresentada no fluxograma da Figura 2.2.

Os compostos utilizados estão listados na Tabela 2.2. Inicialmente foi preparada solução aquosa de ácido cítrico (14g de ácido cítrico para 100ml de H₂O). A solução foi adicionado isopropóxido de zircônio ou titânio. Os reagentes foram submetidos a agitação continua, até sua total dissolução, resultando em uma solução límpida e estável.

A concentração de ZrO₂ e TiO₂ nos citratos correspondentes, foi determinada utilizando a técnica de gravimetria. Nesta técnica, uma quantidade conhecida em massa de citrato é acondicionada em recipiente de platina e levada ao forno a temperatura de 700 °C por 4 horas. Três amostras foram avaliadas para cada citrato. As massas que restam nos recipientes são determinadas e obtêm-se assim a relação entre óxido/citrato. A relação óxido/citrato foi utilizada para a produção das resinas.

Resina de BaZrO₃

Ao citrato de zircônio foi adicionado lentamente o precursor acetato de bário. Adicionou-se etilenoglicol na proporção 40:60 em relação ao ácido cítrico total da solução (Pechini, 1967). De acordo com Weber & Bernardi (1999, 2001) o pH deve ser mantido em valores entre 3 e 4 para que não haja precipitação. O controle do pH foi realizado utilizando etilenodiamina. A solução foi aquecida a temperaturas entre 90 °C e 100 °C de modo a eliminar a água.

O material foi tratado termicamente em dois estágios. Inicialmente foi aquecido a 350°C por 5h com taxa de aquecimento de 10°C/min de modo a eliminar

o material orgânico. Em seguida, foi calcinado no intervalo de temperatura entre 600°C e 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O intervalo de temperatura foi escolhido baseado nos resultados de análise térmica. Os reagentes empregados estão listados na Tabela 2.2 e a preparação esta esquematizada no fluxograma da Figura 2.2.

Tabela 2.2-Reagentes utilizados para a produção dos pós via método de Pechini

Reagentes	Formula Química	Fabricante	Pureza (%)
Isopropóxido de Zircônio	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Alfa Aesar	97,0
Isopropóxido de Titânio	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Alfa Aesar	97,0
Acido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Synth	99,0
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Mallinckrott	99,9
Carbonato de Bário	BaCO_3	Riedel	99,0
Acetato de Bário	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	Baker Analyzed	99,0
Etilenodiamina	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Nuclear	98,0

Figura 2.2 - Fluxograma para obtenção dos pós de BZO100 via método de Pechini.

Resina de BTZO5 e BTZO8

O mesmo procedimento experimental, Figura 2.3, foi utilizado para a preparação das resinas de BTZO, com a diferença de termos utilizado como precursor para o bário o BaCO_3 , ao invés do acetato de bário. Os reagentes empregados estão listados na Tabela 2.2.

Figura 2.3 - Fluxograma para obtenção dos pós cerâmicos de BTZO5 e BTZO8, via método de Pechini

2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 – Sedigrafia

Durante o processo de moagem do pó cerâmico, produzido por reação no estado sólido, a distribuição de tamanho e o diâmetro médio das partículas foi determinado em um sistema que usa o princípio da sedimentação. O sistema utiliza a

velocidade limite v com a qual uma partícula escoa em um fluido sem turbulência. Considerando as partículas como sendo esféricas, é possível calcular seu diâmetro, utilizando a Lei de Stokes para a força de atrito do fluido para um corpo esférico em queda,

$$F_s = -K\eta v, \quad (2.1)$$

em que $K = 3\pi D$ é um fator de forma, η é a viscosidade e D é o diâmetro da partícula esférica do fluido, assim tem-se:

$$D^2 = \frac{18\eta v}{(\rho - \rho_o)g}, \quad (2.2)$$

em que ρ é a densidade do material, ρ_o é a densidade do fluido utilizado e g é a aceleração da gravidade. Para partículas não esféricas o diâmetro de Stokes é o diâmetro da esfera de mesmo material, que tenha a mesma velocidade de sedimentação sob as mesmas condições (Macedo, 2003).

O equipamento utilizado em nosso trabalho foi o Sedigraph 5100 da Micromeritics. Este equipamento nos fornece a curva da massa acumulada como função do diâmetro e um histograma de distribuição do tamanho de partícula. Para a medida, a amostra em forma de pó é dispersa em um meio líquido de densidade conhecida. A concentração das partículas em suspensão em função do tempo e da altura da célula de sedimentação, é determinada pelo espalhamento de um feixe de raios X em nosso equipamento.

2.2.2 - Análise Térmica

Quando um material sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, ele libera (reação exotérmica) ou absorve (reação endotérmica) energia. Na análise térmica diferencial (DTA), a temperatura

da amostra é comparada com a de uma referência inerte durante um programa de variação de temperatura a taxa constante. A curva de DTA registra as diferenças entre as temperaturas da amostra e da referência inerte padrão em função da temperatura da fonte de calor. As reações exotérmicas e endotérmicas são determinadas e correspondem a vales e picos nas curvas de DTA. A análise da variação da massa da amostra durante o processo térmico nos fornecem as curvas da análise termogravimétrica (TG) (Reed, 1995).

As análises térmicas foram realizadas para os pós precursores com o intuito de determinar as temperaturas ótimas para calcinação. Para a análise foi utilizado o equipamento STA409/NETZSCH. A análise foi realizada em atmosfera de ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 °C a 1400 °C.

2.2.3 – Difratometria de Raios X

Para análise do grau de cristalização dos pós calcinados e respectivos parâmetros de rede, empregou-se a técnica de difração de raios X.

O difratômetro utilizado foi o Rigaku Rotaflex RU-200B, com radiação $K\alpha$ do Cu. O sistema de medidas é composto basicamente de uma fonte monocromática de raios X incidindo na amostra a ser estudada, e um detetor para coletar os raios difratados.

Se um feixe de raios X incidir com uma dada frequência sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções. Por outro lado, quando átomos estão regularmente espaçados em uma rede cristalina e a radiação incidente tem um comprimento de onda da

ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras (Silva, 2003).

Considerando-se dois planos paralelos da rede cristalina separados pela distância d , como indicado na Figura 2.4, determinamos que a diferença de caminho para raios refletidos por planos adjacentes é de $2d\sin\theta$, onde θ é medido a partir do plano. Se verificamos que interferência construtiva ocorre, então podemos escrever que:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação. Essa relação é conhecida como lei de Bragg.

Figura 2.4 – Desenho esquemático para determinar a diferença de caminho entre dois planos atômicos paralelos, d é a separação entre os planos (Kitell, 1978).

Nossas análises de difratometria de pó foram realizadas num intervalo de varredura de $2\theta = 20^\circ$ a 80° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2s por passo.

2.2.4 - Medidas de Densidade

As densidades dos corpos sinterizados foram determinadas utilizando a lei de Archimedes. De acordo com Archimedes, o volume de um sólido pode ser

determinado medindo-se o empuxo sofrido pelo sólido, quando este é mergulhado em um líquido de densidade conhecida. Para materiais porosos, o volume considerado é o volume total do sólido, somando-se ao volume do corpo os volumes de poros abertos e fechados.

Para nossas análises, inicialmente, as amostras foram limpas em ultra som e secas em estufa, então foram medidas as massas secas (M_d). Em seguida, os corpos foram imersos em água destilada a 100°C por um período de 2 horas, depois colocados em água destilada a temperatura ambiente por um período de 24 horas. Para determinação das densidades utilizamos uma balança digital (Mettler Toledo, modelo AG285) equipada com aparato próprio para medida de densidade Figura 2.5. Antes de medir o volume, o excesso de água é retirado da amostra com um papel toalha úmido. As amostras, então, são colocadas sobre a balança e determina-se a massa úmida M_u . Em seguida, colocamos a amostra sobre a cesta de metal suspensa e determinamos a massa suspensa M_s . Durante todo o processo a temperatura da água foi monitorada para determinação da densidade do líquido. As densidades foram calculadas utilizando a equação (2.4).

$$\rho_s = \frac{M_d}{M_u - M_s} \rho_l, \quad (2.4)$$

em que ρ_l é a densidade do líquido, em nosso caso água, corrigida para a temperatura ambiente e ρ_s é a densidade do corpo cerâmico (Askeland, 1994).

Figura 2.5 – Esquema do equipamento utilizado para medidas de densidade pelo método de Arquimedes.

2.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a medida do tamanho das partículas dos pós precursores após calcinados e acompanhamento da microestrutura das cerâmicas após a sinterização.

Para preparação das amostras do pó calcinado, esse foi disperso em acetona e colocado em ultra-som de banho por 10min. Em seguida retiramos da parte central do bequer, com o auxílio de uma pipeta, uma amostra da solução que foi gotejada sobre uma placa de vidro presa ao porta amostra.

Os corpos cerâmicos foram polidos com lixa d'água 2000 e pasta de diamante $6\mu\text{m}$ e $0,3\mu\text{m}$, respectivamente. Após cada processo de polimento as amostras foram limpas em ultra som. Imagens foram realizadas com amostras polidas e amostras polidas e tratadas termicamente em temperatura $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ inferior à de sinterização.

Em ambos os casos as amostras foram recobertas com ouro antes da análise.

2.2.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para observação dos pós preparados pelo método Pechini. As medidas de MET foram realizadas no Instituto de Química da UNESP, campus de Araraquara.

Em um Microscópio Eletrônico de Transmissão a amostra é irradiada por um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme. O sistema de iluminação é composto por um canhão que produz e acelera os elétrons por emissão termo-iônica, Schottky ou de campo. Um sistema de lentes condensadoras de 2 ou 3 estágios permite a variação da área iluminada na amostra. Após a incidência sobre a amostra, a distribuição de intensidade do feixe de elétrons passa por um segundo sistema de lentes e incide sobre uma tela fosforescente. A imagem pode ser obtida diretamente utilizando uma chapa fotográfica. No MET pode-se obter imagens com resolução em torno de 0,1-0,3 nm.

Para preparação das amostras, o pó de BTZO calcinado a 750 °C foi disperso em acetona e colocado em ultra-som de banho por 10min. Em seguida, com o auxílio de uma pipeta, a solução foi gotejada sobre uma tela de cobre previamente recoberta com um filme de carbono coloidal.

2.2.7 – Espectroscopia de Impedância

O sistema utilizado para as medidas de impedância consiste basicamente de um porta amostra acoplado a um forno. Este porta amostra é ligado ao analisador de Impedância Solartron 1260 que envia os dados a um microcomputador. Durante o

experimento aplica-se uma tensão alternada, tendo como resposta uma corrente que leva em conta o ângulo de fase entre a corrente e a tensão (Macedo, 2003).

Para realização das medidas, as pastilhas cerâmicas foram polidas com lixa d'água 2000 e limpas em ultra-som, enquanto imersas em banho de acetona. Após secas em estufa a 100 °C as amostras receberam eletrodos de platina e foram tratadas a 700 °C por 1h, com o intuito de cristalizar os eletrodos e eliminar possíveis tensões.

Medidas preliminares possibilitaram verificar que as amostras apresentavam comportamento ôhmico para tensões aplicadas entre 0,2 a 1,5 V. Optou-se então por realizar a coleta de dados aplicando tensões de 1V. A faixa de frequência varrida foi de 100Hz a 1MHz para temperaturas entre 25 °C e 750 °C.

2.2.8 – Histerese Ferroelétrica

As propriedades ferroelétricas das cerâmicas foram obtidas através do levantamento das curvas de histerese ferroelétrica. As medidas foram realizadas no Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr), do departamento de Física da UFSCar.

O sistema de medida empregado tem como base o circuito elétrico do tipo Sawyer – Tower (Lente, 2001). Neste sistema foram utilizados um osciloscópio HP 54645A, um gerador de sinais HP 33120A, uma fonte amplificadora TREK 610D e um microcomputador. Neste circuito dois capacitores C e C_A (sendo C_A da amostra) são ligados em série. Em paralelo com este ramo de capacitores estão acoplados dois resistores em série, R e r . Considerando as seguintes condições,

$$C \gg C_A \quad e \quad R \gg r$$

Desta forma, praticamente toda a tensão elétrica aplicada ao sistema estará sobre a amostra (C_A), que é a mesma sobre o resistor R . Apenas uma baixa tensão é medida pelo osciloscópio em C e r . A tensão medida nos terminais de C é

proporcional a carga Q , que é a mesma para os dois capacitores. Com esse valor podemos determinar o valor da polarização (P) do material:

$$P = Q/A \quad (2.5)$$

em que A é a área dos eletrodos. O campo elétrico aplicado a amostra (E) é obtido a partir da medida da tensão nos terminais do resistor r (V_r):

$$E = \frac{V_r \cdot \frac{R}{r}}{d} \quad (2.6)$$

em que d é a espessura da amostra.

As medidas foram realizadas com as amostras imersas em óleo de silicone, a temperatura ambiente, para evitar a formação de arcos voltaicos.

CAPITULO 3.0

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – TAMANHO DE PARTÍCULAS.

É possível, através do processo de moagem, reduzir consideravelmente o tamanho das partículas, o que proporciona um aumento na reatividade e, conseqüentemente, reduz a temperatura de calcinação. No entanto, existe um limite para esta redução. A partir deste limite, continuar o processo apenas estaria aumentando a possibilidade de contaminação.

A distribuição do tamanho de partícula dos precursores utilizados são apresentados na Figura 3.1. Os valores de diâmetro médio de partícula (D_{p50}) e intervalo de tamanho de partículas são apresentados na Tabela 3.1. Os precursores apresentaram distribuição e tamanho médio de partículas bastante diversos. A distribuição larga de diâmetros dos precursores, principalmente a do ZrO_2 , é indicativo de material com tendência a se aglomerar. Para tentar diminuir este efeito, experimentos foram realizados com diversos defloculantes, como: poliacrilato de amônia, álcool isopropílico, detergente e sódio tripolifosfato (STP). Os melhores resultados foram obtidos com o STP.

Figura 3.1 – Curvas de distribuição acumulada de partícula em massa e porcentagem de frequência de massa em função do diâmetro médio equivalente para os pós precursores.

Tabela 3.1 – D_{p50} dos pós precursores e intervalo do tamanho de partícula.

Precursores	D_{p50} (μm)	Intervalo do tamanho de partícula (μm)
TiO ₂	0,5	0,3 - 0,7
ZrO ₂	2,4	0,8 - 6,5
BaCO ₃	1,5	0,9 - 2,0

As Figuras 3.2 a-b apresentam o acompanhamento durante a moagem dos precursores do BTZO8 e BZO100, respectivamente. A densidade usada para os cálculos dos diâmetros médios de partículas foi obtida a partir da regra das misturas para cada material. Os valores de (D_{p50}) e intervalo de tamanho de partícula são apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3. Para o BTZO considerável redução é observada para as primeiras 12 horas de moagem. Após esse tempo uma pequena redução é observada dentro de uma faixa estreita de tamanho de partícula. Optou-se, então, por interromper o processo de moagem em 36 horas. Para o BZO100, em que utilizou-se

uma maior quantidade do precursor ZrO_2 , verifica-se diminuição no intervalo de diâmetro de partícula para as primeiras 12 horas e pouca redução foi observada para o tempo de 24 horas.

Figura 3.2 – Curvas de distribuição acumulada de partícula em massa e porcentagem de frequência de massa em função do diâmetro médio equivalente dos precursores misturados e moídos: (a) Para o BTZO8 (b) Para o BZO100.

Tabela 3.2 - Acompanhamento do D_{p50} dos pós precursores de BTZO8 misturados e moídos.

Tempo de moagem (horas)	D_{p50} (μm)	Intervalo do tamanho de partícula (μm)
12	1,2	0,7 - 1,8
24	1,0	0,7 - 1,7
36	0,8	0,6 - 1,6

Tabela 3.3 - Acompanhamento do D_{p50} dos pós precursores de BZO100 misturados e moídos.

Tempo de moagem (horas)	D_{p50} (μm)	Intervalo do tamanho de partícula (μm)
12	1,9	0,9 - 5,0
24	1,4	0,7 - 4,0

Após calcinados e submetidos a segunda moagem, os pós produzidos via reação no estado sólido mantiveram a tendência a se aglomerar, o que dificultou a medida por sedigrafia. Determinou-se então, o tamanho médio de grão utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Três imagens foram feitas e analisadas para cada material. O mesmo procedimento foi utilizado para efetuar as imagens do pó sinterizado produzido pelo método de Pechini.

O diâmetro médio de partícula encontrado para o BZO100 MO após a calcinação foi de (700 ± 100) nm, Figura 3.3a, enquanto que o material produzido pelo método de Pechini apresentou tamanho médio de partícula bem inferior (130 ± 30) nm, Figura 3.3b.

Figura 3.3 - Micrografias dos pós de BZO100: a) MO calcinados à 1200 °C, por 2h e submetidos a nova moagem de 12 h e b) Pechini calcinados a 800 °C, por 2h.

O diâmetro médio de grão obtido para BTZO MO após as sucessivas moagens e calcinação foi de (600 ± 50) nm Figura 3.4.

Figura 3.4 - Micrografias dos pós. a) BTZO5 MO e b) BTZO8 MO. Calcinados por 2h à 1200°C.

Os pós calcinados obtidos pelo método de Pechini apresentaram tamanho de grão em escala nanométrica. Visando a melhor determinação do tamanho dos grãos, realizou-se para os pós de BTZO imagens de MEV e também imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 3.5 (a - b). Embora os pós se

apresentem aglomerados, estima-se que estes tenham aproximadamente (50 ± 20) nm de diâmetro.

O resumo dos tamanhos médios de grão obtidos para os pós calcinados são apresentados na Tabela 3.4.

Figura 3.5 - Micrografias dos pós de BTZO5 produzido pelo método de Pechini, calcinados à $750^{\circ}\text{C}/2\text{h}$: a) MEV e b) MET.

Tabela 3.4 - Diâmetro médio de grão dos pós calcinados.

Materiais	Diâmetro MO (nm)	Diâmetro Pechini (nm)
BZO100	700 ± 100	130 ± 30
BTZO5	600 ± 30	50 ± 20
BTZO8	600 ± 50	50 ± 20

3.2 – ANÁLISE TÉRMICA

Curvas de DTA e TG foram obtidas para os precursores misturados e moídos, para o BZO100, BTZO e para o precursor BaCO_3 separadamente. Estas curvas são apresentadas nas Figuras 3.6, 3.7 e 3.8.

Observa-se na curva de TG da Figura 3.6 a presença de uma perda de massa de 1% até a temperatura de 400°C , esta perda foi atribuída a resíduos de álcool

isopropílico utilizado durante a moagem. Entre 800 °C e 1180 °C pode ser verificada uma perda de massa de 14%, atribuída a decomposição do BaCO_3 , liberação de CO_2 e oxidação do material. A curva de DTA apresenta picos endotérmicos a 829 °C e a 986 °C, ambos correspondentes a transição estrutural do BaCO_3 de ortorrômbico – hexagonal e hexagonal – cúbico, respectivamente; evidenciado no detalhe inserido na Figura 3.6 em que o pó precursor BaCO_3 foi submetido as mesmas condições da medida. Temperaturas de transição estrutural similares foram verificadas por (Yu et al, 2000) e (Ubalдини et al 2003). A formação da fase desejada BaZrO_3 ocorre a 1190 °C, indicada pelo pico exotérmico.

Figura 3.6 – DTA/TG dos pós precursores de BZO100 moídos por 24h. Inserido na figura o DTA do precursor BaCO_3 evidenciando duas transições de fase estrutural.

As análises térmicas obtidas para o BTZO5 e BTZO8 são apresentadas nas Figuras 3.7 e 3.8, respectivamente. Em ambas composições foi verificado um

comportamento similar. Até a temperatura de 400 °C observa-se a presença de uma perda de massa de 1%, similar a do BZO100. A curva de DTA apresenta também os picos endotérmicos a 830 °C e a 970 °C, ambos correspondentes a transição estrutural do BaCO₃. A segunda transição está associada a decomposição do BaCO₃ com a liberação de CO₂ e oxidação do material, que ocorrem entre 600 °C e 990 °C. Uma perda de massa de 15% foi detectada. Esse resultado é similar ao de Reed(1995). A formação da fase BTZO é indicada pelo patamar exotérmico que se inicia em 980 °C e termina em 1300 °C.

Comparando-se a análise térmica do BZO e BTZO, verifica-se que no BTZO o precursor BaCO₃ apresentou temperaturas de decomposição entre 600 °C e 990 °C, inferiores se comparadas com o BZO (800 °C a 1180 °C). Quando estudamos termicamente o precursor BaCO₃, curva de TG inserida na Figura 3.7, verifica-se que sua decomposição também ocorre em temperaturas maiores (entre 950 °C e 1250 °C), se comparadas às do BTZO. Beauger e colaboradores (1983) estudaram a cinética de reação entre BaCO₃ e TiO₂ e propõem que o TiO₂ atue como catalisador na decomposição do BaCO₃.

Figura 3.7 – Curvas de DTA/TG dos pós precursores do BTZO5 moídos por 24h. Inserido na figura o TG do precursor BaCO_3 .

Figura 3.8 – Curvas de DTA/TG dos pós precursores do BTZO8 moídos por 24h.

As Figuras 3.9, 3.10 e 3.11 apresentam as curvas obtidas pelas técnicas de TG e DTA para o material sintetizado pelo método polimérico de Pechini. Adotou-se

para cada material uma estratégia diferente para os tratamentos térmicos anteriores às análises. Para o BZO100 as medidas foram realizadas com as resinas sem tratamento térmico prévio, deste modo foi possível determinar a perda total de massa e o rendimento da técnica. O BTZO8 e BTZO5 foram tratados a 400 °C por 2 e 4 h, respectivamente. Para ambos os tempos não ocorreu a total eliminação do material orgânico.

Para o BZO100, Figura 3.9, observa-se entre 25 °C e 180 °C uma perda de massa de 16%, associada a eliminação de H₂O e etilenoglicol. Entre 180 e 400 °C tem-se uma reação exotérmica com perda de massa de 64%, correspondente a reação de pirólise (Durán et al, 2001). Entre 400 °C e 600 °C é observada uma reação exotérmica, atribuída a oxidação do material e formação da fase cristalina, com perda de 16% de massa. A perda de massa total observada foi de 95%, rendimento considerado baixo se o compararmos a perda de 15% obtida para a mistura de óxidos.

Figura 3.9 – Curvas de DTA/TG para as resinas de BZO100 produzidas pelo método de Pechini

As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam as curvas de DTA/TG para os pós obtidos após tratamento térmico das resinas de BTZO. Devido aos diferentes tratamentos térmicos utilizados, obteve-se consideráveis diferenças na perda total de massa observada: de 55% para o BTZO5 e de 75% para o BTZO8.

Assim como ocorre para a reação no estado sólido, o BTZO apresentou um pico de cristalização mais largo do que o BZO100, quando este foi produzido pelo método de Pechini. Na curva de DTA da Figura 3.9 observa-se que o BZO100 a 700 °C tem seu último pico exotérmico, o que não ocorre para o BTZO, Figuras 3.10 e 3.11, em que a reação se estende até 750 °C.

Para o BTZO foi observado uma nova reação exotérmica entre 1100 °C e 1300 °C. Esta reação exotérmica foi atribuída a formação de fases intermediárias. Para nos assegurar que houve a formação de fase apresenta-se os difratogramas de raios X, inserido na Figura 3.10, para os corpos cerâmicos sinterizados, respectivamente, à 1250 °C/2h e 1300 °C/2h. À 1250 °C são observadas as fases intermediárias Ba_2TiO_4 e BaTi_2O_5 . As mesmas passam a não ser mais observadas quando os corpos cerâmicos são sinterizados à 1300 °C.

Para os materiais sintetizados pelo método de Pechini verificou-se uma drástica redução nas temperaturas de calcinação. Estudo das fases presentes e cinética de formação serão discutidos posteriormente.

Figura 3.10 – Curva de DTA/TG do pó precursor de BTZO5 obtido por Pechini tratado à 400 °C/4h.

Figura 3.11 – Curva de DTA/TG do pó precursor de BTZO8 obtido por Pechini e tratado à 400 °C/2h.

3.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os pós precursores de BZO100 obtido por reação no estado sólido foram calcinados à temperatura de 1200°C por 2 horas. Após a calcinação, os pós foram submetidos a uma nova moagem por um período de 12 horas, nas mesmas condições da primeira, com o objetivo de desaglomerar o pó. Foi efetuada análise das fases cristalizadas por meio de difratometria de raios X. O difratograma obtido, Figura 3.12, foi comparado com a ficha (JCPDS 06-0399) e revela fase cristalina única de BaZrO₃, com simetria cristalina cúbica.

Figura 3.12 – Difratograma de raios X dos pós de BaZrO₃, calcinados à 1200 °C/2h. Fase cristalina única indexada por meio da ficha (JCPDS 06-0399).

Para o material produzido pelo método de Pechini realizou-se um estudo da cristalização para temperaturas entre 600 °C e 1000 °C, sempre com tempo de 2 h, Figura 3.13. Enquanto que, para os pós produzidos por reação do estado sólido, a temperatura de calcinação foi de 1200 °C/2 h, para o método Pechini a 600 °C/2 h o

material já apresentou a fase BaZrO_3 com uma porção amorfa. A 800°C a fase desejada estava totalmente cristalizada. Este fato representa uma redução de 400°C nas temperaturas de calcinação.

Figura 3.13 – Difratoograma de raios X dos pós de BZO100 Pechini, calcinados por 2 horas em diferentes temperaturas. Os difratogramas foram indexados com o auxílio da ficha JCPDS: 06-0399.

O procedimento para os pós de BTZO foi o mesmo utilizado na calcinação do BZO100. Devido a ausência em literatura de difratogramas de BTZO com pequenas concentrações de Zr substitucional, utilizou-se para indexar os difratogramas a literatura referente ao BaTiO_3 . Nos difratogramas obtidos foram indexados os planos cristalográficos de maior intensidade relativa.

O pó de BTZO5 calcinado a $1200^\circ\text{C}/2\text{ h}$ apresentou apenas a fase única desejada, e os corpos cerâmicos sinterizados à $1300^\circ\text{C}/4\text{ h}$, também revelam fase única, Figura 3.14a. Para o pó de BTZO8 foi verificado fases intermediárias, quando calcinados a $1200^\circ\text{C}/2\text{ h}$. Estas fases intermediárias não foram observadas nas pastilhas sinterizadas a $1300^\circ\text{C}/4\text{ h}$, Figura 3.14b. Nos difratogramas estudados

apenas a fase ortorrômbica do BaTiO_3 foi cristalizada, inserido na figura 3.14a. Esse resultado está de acordo com a literatura para o BTZO5 e em desacordo para o BTZO8, que é apresentado como romboédrico (Dobal et al, 2001)(Yu et al, 2001). No entanto, a ficha utilizada por estes autores para indexar seus difratogramas como romboédricos (JCPDS 36-0019) é na realidade de estrutura cúbica.

Figura 3.14 - Difratograma de raios X dos pós calcinados por 2 horas, a 1200 °C e dos corpos cerâmicos sinterizados por 4 horas, a 1300 °C. a) MO BTZO5 e b) MO BTZO8. Inserido na figura (a) análise da fase cristalizada.

A Figura 3.15 apresenta os difratogramas para os pós de BTZO5 e BTZO8 sintetizados pelo método de Pechini. Os pós foram calcinados em diferentes temperaturas por 2 horas. Quando calcinados a 650 °C os pós já apresentaram a fase BTZO praticamente única, apenas com uma pequena quantidade de BaCO₃ residual. Quando o pó foi calcinado a 750 °C, apenas a fase desejada foi observada. Se compararmos a temperatura de calcinação do Pechini com a MO deste trabalho verificamos uma redução de 450 °C para obtenção da fase única. Como um de nossos objetivos é a produção de pós cerâmicos com reduzido tamanho de partícula, optamos por calcinar nossos pós na temperatura de 750 °C, minimizando o crescimento dos grãos.

Figura 3.15 – Difratograma de raios X dos pós de BTZO Pechini, calcinados por 2 horas. (1) $x = 0,05$ à 550 °C, (2) $x=0,05$ à 650 °C, (3) $x=0,08$ à 750 °C e (4) $x=0,05$ à 750 °C. Os difratogramas foram indexados de acordo com a ficha JCPDS:81-2200, simetria ortorrômbica.

A Figura 3.16 apresenta os difratogramas para os corpos cerâmicos de BTZO Pechini sinterizados em diferentes condições de temperatura e tempo. Quando os corpos cerâmicos foram sinterizados a 1200 °C/2 h verificou-se a formação de fases intermediárias, o Ba_2TiO_4 e BaTi_2O_5 . O comportamento se repetiu para a temperatura de 1250 °C e mesmo tempo de sinterização. Quando os corpos cerâmicos foram sinterizados à 1300 °C/2 h foi verificada uma redução das fases intermediárias e, a 1300 °C/4 h, apenas a fase desejada foi observada, para ambas as composições de BTZO5 e BTZO8.

Figura 3.16 – Difratograma de raios X dos corpos cerâmicos de BTZO Pechini sinterizados (1) $x = 0,05$ à 1200 °C/2 h, (2) $x = 0,05$ à 1250 °C/2 h, (3) $x = 0,05$ à 1300 °C/2 h, (4) $x = 0,05$ à 1300 °C/4 h e (5) $x = 0,08$ à 1300 °C/4 h.

Beauger e colaboradores (1983) e Brzozowski e colaboradores (2002) estudaram a cinética de formação do BaTiO_3 a partir dos precursores BaCO_3 e TiO_2 .

Segundo esses autores, após a decomposição do BaCO_3 (equação 3.1), existe uma formação inicial de BaTiO_3 através da difusão de BaO para o TiO_2 , esse BaTiO_3 inicial envolve as partículas de TiO_2 (equação 3.2). Após esta formação inicial, o BaO e TiO_2 são separados em camadas. A subsequente formação se dá pela difusão de íons de BaO através das camadas de BaTiO_3 . Todavia, fases secundárias podem ser formadas (equação 3.3), e, finalmente, com o aumento da temperatura a fase secundária reage com o TiO_2 formando o BaTiO_3 (equação 3.4).

Esta hipótese corrobora com nossos resultados para os corpos cerâmicos de BTZO Pechini. Temos inicialmente apenas a fase desejada, BTZO, com o aumento da temperatura para sinterização verificamos a formação de fases intermediárias, que são consequência de BaCO_3 residual. Quando as temperaturas de sinterização são elevadas, apenas a fase desejada se faz presente.

3.4 – SINTERIZAÇÃO, DENSIDADE E MICROESTRUTURA DOS CORPOS CERÂMICOS.

Cerâmicas de BTZO

A densidade a verde tem papel fundamental na obtenção de corpos cerâmicos densos, (Reed, 1995). A Figura 3.17 apresenta a curva de densidade a verde em função da pressão aplicada para os materiais preparados pelo método Pechini. Observou-se um limite para a elevação da densidade a verde para pressão uniaxial de

80 MPa. Acima dessa pressão estaríamos apenas gerando defeitos nos corpos cerâmicos. Para o material MO este limite foi observado em 50 MPa.

Os pós de Pechini conformados com diferentes densidades a verde foram sinterizados a temperatura de 1250 °C por 2 h. Resultados obtidos, inserido na Figura 3.18, para a densidade relativa das pastilhas sinterizadas em função da pressão de conformação, apresentaram um comportamento similar ao da densidade a verde, ou seja, densidade relativa final maior para maior densidade a verde. Também, a partir de 80MPa a densidade relativa a verde do corpo sinterizado não sofreu alteração significativa.

Figura 3.17 – Curvas de densidade a verde em função da pressão aplicada para o BTZO5 e, inserida na figura, a dependência do valor da densidade aparente das amostras sinterizadas à 1250 °C/2h com a pressão aplicada na conformação.

Para avaliar a melhor temperatura de sinterização dos corpos cerâmicos, realizou-se ensaios de dilatometria. Como nosso dilatômetro (NETZSCH - 402 PC) somente pode ser utilizado para temperaturas até 1150 °C, não foi possível determinar a temperatura mais adequada para a sinterização. Os dados de dilatometria foram então completados a partir de ensaios realizados com corpos cerâmicos prensados e submetidos a mesma taxa de aquecimento utilizada no dilatômetro, 5 °C/min, e patamar de 1 minuto. As densidades foram medidas pelo método geométrico. A Figura 3.18 apresenta estas curvas e indica que a temperatura ideal de sinterização encontra-se entre 1250 °C e 1300 °C, para ambos os métodos de síntese.

Figura 3.18 – Curva de densidade relativa em função da temperatura, obtida a partir de ensaios de dilatometria para os corpos cerâmicos de BTZO5, com taxa constante de aquecimento de 5 °C/min. ($\rho = 6.073 \text{ g/cm}^3$ JCPDS 36-0019).

A Figura 3.19 apresenta a evolução das densidades relativas em função do tempo de sinterização para temperatura de 1250 °C. É possível observar um salto na

densidade para tempos acima de 1 hora, com pico entre 2 e 4 horas. Entretanto, tem-se como limite a densidade relativa de $(91 \pm 1)\%$. Aumento no tempo de sinterização tem ocasionado aumento no tamanho de grão e aparecimento de porosidade aberta, como é possível observar nas micrografias inseridas na Figura 3.19. Mesmo para o tempo de 2 horas, melhor condição observada, verificou-se a presença de grãos com crescimento exagerado. Uma explicação para isso é a tendência do material produzido via rota úmida de formar aglomerados (Boschini et al, 2003). Tentou-se minimizar esta característica utilizando técnicas para desaglomerar o pó cerâmico, entre elas, moer o pó em almofariz antes da conformação, diluir o pó cerâmico em acetona e submeter a solução a ultra som de alta potência (Sonic & Materials). Em nenhum dos casos foi observada alteração nas características de sinterização. Para os tempos de 1 a 4 horas de sinterização não foi observado absorção de água pelas pastilhas, durante a medida de densidade pelo método de Archimedes, indicando ausência de porosidade aberta, o que nos levou a concluir que tem-se a presença de considerável quantidade de poros fechados. Uma provável causa é a decomposição do BaCO_3 residual. Tal decomposição libera CO_2 que pode formar porosidade interna (Boschini et al, 2003). Os pós produzidos pelo método de Pechini apresentaram uma grande homogeneidade para o tamanho de grão o que, embora desejável para produção de cerâmicas de alta qualidade, pode dificultar o preenchimento de espaços durante a compactação, levando também à formação de porosidade interna.

Figura 3.19 – Curva de densidade relativa em função do tempo para corpos cerâmicos sinterizados à 1250 °C, para cerâmicas de BTZO5 sintetizadas pelo método de Pechini.

Estudos realizados variando a taxa de aquecimento indicaram melhores densidades relativas quando os corpos foram aquecidos com taxa de 5 °C/min até 800 °C, de modo a eliminar qualquer material residual indesejável e então levado a temperatura de sinterização com taxa de 20 °C/min.

Nossos estudos indicaram a melhor condição de sinterização para o BTZO Pechini na temperatura de 1250 °C/4h, após aquecimento até 800 °C a 5 °C/min e posteriormente a 1250 °C a 20 °C/min. Estudo de DRX das pastilhas sinterizadas nestas condições revelaram fases intermediárias. Efetuou-se então, um aumento na temperatura de sinterização para 1300 °C, onde estas fases não se fizeram presentes. As cerâmicas MO foram sinterizadas nas mesmas condições. As densidades e tamanhos de grão estão resumidas na Tabela 3.5, e as micrografias dos pós prensados e pastilhas sinterizadas são apresentadas na Figura 3.20.

Tabela 3.5 – Densidade relativa e respectivo tamanho de grão para os corpos cerâmicos sinterizados na temperatura de 1300 °C/4h com taxa de 20 °C/min.

Método	Densidade Relativa (%)	Tamanho de grão (μm)
Pechini	95±1	0,9±0,2
MO	97±1	25±5

Figura 3.20 – Micrografias obtidas dos: a) pó prensado BTZO Pechini b) pó prensado BTZO MO; c, d) pastilha sinterizada de BTZO5 MO 1300 °C/4 h e e, f) pastilha sinterizada de BTZO5 Pechini 1300 °C/4 h.

É possível observar na Figura 3.20 acentuadas diferenças no tamanho de grão e morfologia, para as amostras obtidas pelos dois métodos de síntese. Esse resultado é consequência dos compactados a verde, Figura 3.21a - b. A influência do tamanho e morfologia dos grãos nas propriedades serão discutidas posteriormente.

Cerâmicas de BZO100

Obtidos os pós de BZO100 (reação no estado sólido e método Pechini) estes foram conformados como corpos cerâmicos de 6mm de diâmetro por 2 mm de espessura e prensados sob pressão uniaxial de 30 MPa. O material foi então sinterizado em diferentes condições de temperatura e tempo, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As Figuras 3.21 (a - d) apresentam as micrografias da superfície e fratura, respectivamente, para os corpos cerâmicos produzidos via MO e método de Pechini, e sinterizado por 6 horas. O material produzido por reação de estado sólido apresentou melhor condição de sinterização à temperatura de 1420 °C por 6 horas, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min, Tabela 3.6. A microestrutura dos grãos se apresentou uniforme, com tamanho de grão de aproximadamente $(1,4 \pm 0,3)$ μm , Figura 3.21a.

Os corpos cerâmicos Pechini foram sinterizados nas temperaturas de 1150, 1250 e 1350 °C por 6 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, Figura 3.21(b - d). Os resultados de densidades e tamanhos médio de grão estão resumidos na Tabela 3.7. Observa-se que até 1250 °C houve um crescimento homogêneo da estrutura de grãos. A 1350 °C já se tem um crescimento irregular dos grãos. É importante ressaltar que em ambos os casos as amostras apresentaram a mesma densidade (97 ± 1) %. Quando as pastilhas foram sinterizadas à 1150 °C, apresentaram tamanho

médio de grão inferior e homogêneo, aproximadamente de $(0,4 \pm 0,2) \mu\text{m}$. No entanto, as densidades obtidas também foram inferiores $(62 \pm 1)\%$. Tomou-se a temperatura de 1250°C como a melhor condição para o BZO100 Pechini. Estes resultados indicaram uma redução de 170°C nas temperaturas de sinterização do Pechini, se esta for comparada a MO deste trabalho. Sin e colaboradores (2002) e Boschini e colaboradores (2003) sintetizaram BaZrO_3 via rota úmida e sinterizaram seus corpos cerâmicos nas temperaturas de 1450°C e 1500°C , obtendo densidades relativas de 95% e 93,3%, respectivamente.

Figura 3.21 – Micrografia de superfície e fratura, dos corpos cerâmicos de BZO100 sinterizados. a, b) MO 1420 °C/6 h; c, d) Pechini 1150 °C/6 h; e, f) Pechini 1250 °C/6 h e g, h) Pechini 1350 °C/6 h.

Tabela 3.6 – Relação de tempo, temperatura, densidade relativa e tamanho de grão para os corpos cerâmicos produzidos via reação no estado sólido, sinterizadas a taxa de 10 °C/min (densidade de referencia 6,229 g/cm³ (JCPDS 06-0399)).

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Densidade Relativa (%)	Tamanho de grão (μm)
1400	6	89±1	---
1400	12	90±1	---
1420	6	97±1	1,4±0,3
1420	12	96±1	---

Tabela 3.7 – Relação de tempo, temperatura, densidade relativa e tamanho de grão para os corpos cerâmicos produzidos pelo método de Pechini, sinterizadas a taxa de 10 °C/min (densidade de referencia 6,229 g/cm³ (JCPDS 06-0399)).

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Densidade Relativa (%)	Tamanho de grão (μm)
1150	6	62±1	0,4±0,3
1250	6	97±1	1,6±0,3
1350	6	97±1	2,6±0,7

3.5 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO BZO100

Caracterização elétrica

A Figura 3.22 apresenta a medida da voltagem em função da corrente *dc* aplicada aos corpos cerâmico de BZO100, MO e Pechini. A partir do ajuste dos resultados experimentais, determinou-se a resistividade total para o BZO100. Os resultados para resistividade são apresentados na Tabela 3.8, juntamente com os obtidos no modo *ac*. O erro corresponde ao fornecido pelo ajuste das curvas.

Figura 3.22 – Caracterização elétrica *dc* para: a) BZO Pechini. b) BZO MO.

Tabela 3.8 – Resistividade para o BZO100 medido no modo *dc* (corrente contínua) e *ac* (corrente alternada).

Método	ρ (k Ω)/cm (dc)	Temp. ($^\circ C$)	ρ (k Ω)/cm (ac)	Temp. ($^\circ C$)	Diferença relativa ((pdc - pac)/pdc)x100
MO	192 $\pm$ 1	691 $\pm$ 1	172 $\pm$ 2	695 $\pm$ 1	10%
Pechini	74 $\pm$ 1	691 $\pm$ 1	51 $\pm$ 2	695 $\pm$ 1	31%

Na temperatura estudada o material produzido a partir do método de Pechini se mostrou menos resistivo que o produzido por MO. Ambas as amostras apresentaram comportamento ôhmico. Os valores para a resistividade, determinada a partir da medida *dc*, apresentou disparidade com a medida obtida por espectroscopia de impedância, Tabela 3.8. No entanto, a resistividade varia com pequenas alterações na temperatura, e temos uma diferença de ~ 5 °C entre as medidas *dc* e *ac*. Também a estrutura de defeitos contribui significativamente para a resistividade. A diferença relativa no valor da resistividade total, para um mesmo método de síntese, é mais elevada para o método Pechini. Não é claro ainda o porque dessa diferença.

Na Figura 3.23 (a-b) apresenta-se os diagramas de impedância do BZO100 MO e Pechini. Nesses diagramas cada ponto experimental corresponde a uma frequência de medida, aumentando da direita para a esquerda no gráfico. Efeitos de polarização de eletrodo são observados, geralmente, apenas para frequências abaixo de 100 Hz (Macedo, 2002) e estas não foram considerados neste estudo. Os dados experimentais foram ajustados com o *software Zview*, utilizando-se o modelo “Brick-Layer”. Os arcos apresentaram descentralização em relação ao eixo das abscissas; desta forma para um melhor ajuste utilizou-se o circuito equivalente (CPE), discutido no Capítulo 2. Observa-se na Figura 3.23 que os ajustes estão em boa concordância com os dados experimentais.

Figura 3.23 – Diagramas de impedância no plano complexo das amostras de BZO100 a) MO e b) Pechini, a temperatura de 400 °C e 380 °C respectivamente.

Em cerâmicas cada semicírculo corresponde a uma região distinta, com diferentes tempos de relaxação. Para o material estudado, o primeiro semicírculo foi atribuído a região do grão, e o segundo a região de contorno de grão. A razão entre o diâmetro dos semicírculos é dependente da temperatura e característica dos processos

de relaxação em cada região. Observa-se no ajuste dos dados experimentais que o semicírculo correspondente a região do grão tem o diâmetro bastante reduzido em relação ao contorno. Levando-se em conta o menor volume da região de contorno no material, pode-se afirmar que esta é significativamente mais resistiva que a região de grão nas temperaturas estudadas.

Na Figura 3.24 apresentam-se os resultados de condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para cerâmicas preparadas a partir dos dois métodos de síntese. A condutividade do grão e contorno de grão estão separadas. Em ambos os casos ajustou-se os resultados como uma única reta, o que pode ser atribuído a um único mecanismo de condução. Na região do grão, o valor da condutividade foi equivalente para ambos os métodos de síntese. Esse resultado indica que se pode ter a mesma concentração de defeitos gerados durante o processo de sinterização, apesar das diferenças nas temperaturas de sinterização (1420 °C/6h, para o MO e 1250 °C/6h para o Pechini). Quando se analisa a condutividade elétrica na região do contorno de grão, observa-se dois comportamentos distintos. Até 500 °C as cerâmicas MO apresentaram-se mais condutivas e acima desta temperatura as cerâmicas Pechini apresentaram maior condutividade elétrica. Considerando que ambas apresentaram tamanhos de grão equivalentes ($\sim 1,4 \mu\text{m}$) e supondo que a área de contorno são similares, pode-se dizer que as diferenças no comportamento da condutividade elétrica estão associadas a diferença na estrutura de defeitos no contorno. As energias de ativação aparente são apresentadas na Tabela 3.9. Os erros apresentados foram obtidos a partir da média de duas medidas experimentais em amostras distintas.

Figura 3.24 – Diagramas de Arrhenius para as condutividades elétricas das cerâmicas de BZO100. a) Primeiro semicirculo – Região de grão. b) Segundo semicirculo – Região de contorno de grão.

Tabela 3.9 – Energias de ativação aparentes (E_a) dos processos condutivos em cerâmicas de BZO100 produzidos via MO e método de Pechini.

Amostra	E_a (eV) Região do grão	E_a (eV) Região contorno
BZO MO	$0,87 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,08$
BZO Pechini	$0,91 \pm 0,03$	$1,37 \pm 0,02$

As energias de ativação para a região de grão foram equivalentes para ambos os métodos de síntese. Entretanto, na região correspondente ao contorno de grão a energia de ativação para cerâmicas produzidas foram distintas, sendo maiores para o BZO100 Pechini.

A Figura 3.25 apresenta o parâmetro Ψ em função da temperatura. Este parâmetro está relacionado com o grau de desordem da estrutura cristalina e indica o quanto descentralizados estão os semicírculos ajustados. Na região correspondente ao grão, Ψ assumiu valores entre 0,95 e 1, para ambos os métodos de síntese, indicando pequena descentralização e, portanto, pequeno grau de desordem na estrutura. Na região de contorno de grão, o grau de desordem foi significativamente maior, com Ψ apresentando valores entre 0,8 e 0,9, fato previsível em regiões de interface (Macedo, 2002). Um maior grau de descentralização foi observado na região de contorno de grão dos MO se comparado a região do contorno de grão do material sintetizado via método Pechini. Acredita-se ser esta a razão da maior energia de ativação na região de contorno do BZO100 Pechini.

Figura 3.25 – Fator de descentralização dos semicírculos em função da temperatura.

Caracterização Dielétrica

A Figura 3.26 (a-b) apresenta a permissividade relativa em função da frequência para diversas temperaturas. Pode-se observar a presença de dois platôs distintos em ambos os métodos de processamento. Takeuchi e colaboradores (1999) observaram dois platôs para o BaTiO_3 sintetizado por reação no estado sólido. Eles associaram o primeiro platô (baixas frequências) a processos que acontecem na região de contorno de grão dos corpos cerâmicos e o segundo platô (altas frequências) a permissividade relativa da região de grão somada a região de contorno de grão (Takeuchi et al, 1999). Pode-se observar, fixando a frequência de 1 kHz, uma maior constante dielétrica para a região de contorno de grão do material BZO100 sintetizado por Pechini, o que está de acordo com a maior energia de ativação observada para esta região dos corpos cerâmicos.

Figura 3.26 – Permissividade relativa em função da frequência. a) BZO100 MO e b) BZO100 Pechini.

A Figura 3.27 apresenta o fator de dissipação ($\tan \delta$) em função da frequência à temperatura de 260 °C, para as cerâmicas de BZO100 produzidas via MO e método Pechini. Esta temperatura foi escolhida devido ser o limite para um aumento na permissividade com o aumento da temperatura, discutida posteriormente. Utilizou-se

para estas medidas as amostras nas melhores condições de sinterização (1420 °C/6h para MO e 1250 °C/6h para Pechini). O fator de dissipação a 260 °C foi constante, com valores abaixo de $\text{tg } \delta = 0,01$, para ambas as cerâmicas, entre 10^4 Hz e 10^6 Hz. O fator de dissipação representa a energia dissipada por ciclo em um dielétrico. Para aplicações do material como dielétrico é desejável baixa perda dielétrica (Reed, 1995).

Figura 3.27 – Fator de dissipação em função da frequência para cerâmicas BZO100 (MO e Pechini) a temperatura de 260 °C.

Verificou-se também o comportamento da $\text{tg } \delta$ em função da temperatura para ambos os processamentos, Figura 3.28, os resultados são similares. Uma alteração foi observada em temperaturas próximas a 300 °C e foi associada a processos de condução que passam a ocorrer no contorno de grão, esses processos serão discutidos posteriormente.

Figura 3.28 – Fator de dissipação em função da temperatura, medido na frequência de 1 kHz.

Dependência da constante dielétrica com a morfologia das cerâmicas

A Figura 3.29 apresenta a constante dielétrica em função da temperatura para cerâmicas de BZO100, MO e Pechini, nas diferentes condições de sinterização e, conseqüentemente, tamanhos de grão e densidades diferentes. As medidas foram realizadas em três temperaturas distintas (25 °C, 100 °C e 200 °C), na frequência de 1kHz. Realizou-se para cada temperatura 10 medidas de permissividade, de modo a estimar o erro da técnica e verificar possíveis alterações na permissividade relativa devido aos diferentes métodos de síntese. Os resultados não indicaram dependência significativa da constante dielétrica com as variações de tamanho de grão, para cerâmicas de mesma densidade relativa, Tabela 3.10.

Figura 3.29 – Permissividade relativa em função da temperatura, medido a 1kHz, para as cerâmicas BZO100 (MO e Pechini) em diferentes condições de sinterização.

Tabela 3.10 - Método de síntese dos pós, densidade relativa, tamanho médio de grão e respectivas constantes dielétricas obtidas para cerâmicas de BZO100 (medido em 1kHz).

Método (Temperatura (°C)/Tempo (h))		Densidade relativa (%)	Tamanho de grão (μm)	ε'
MO	(1420 / 6)	97±1	1,4±0,3	68±2
Pechini	(1150 / 6)	62±1	0,4±0,3	46±2
Pechini	(1250 / 6)	97±1	1,6±0,3	71±2
Pechini	(1350 / 6)	97±1	2,6±0,7	72±2

Constante dielétrica em altas temperaturas.

A Figura 3.30(a – b) apresenta a dependência da permissividade relativa com a temperatura, para as amostras de BZO100 produzidas via MO e método de Pechini, para três frequências diferentes (1kHz, 100 kHz e 1MHz). Até a temperatura de 300 °C foram observados valores constantes para a permissividade, atribuído ao fato do BZO100 não apresentar transição de fase estrutural para este intervalo de

temperatura (Ubal dini et al, 2003). No entanto, acima desta temperatura, observa-se um acentuado aumento nos valores da permissividade relativa do BZO100. Este comportamento também é observado para o BTZO MO. M'Peko e colaboradores (1998) observaram esta característica para o BaTiO_3 e denominaram de anomalia dielétrica, por se tratar de um desvio na lei de Curie-Weiss. Esta lei não se aplica diretamente ao BZO100, pois este não tem definida a transição ferro-paraelétrica. No entanto, o comportamento da anomalia é bastante similar. Pode-se observar na Figura 3.30 que o aumento na constante dielétrica é maior para menores frequências e o aumento nos valores para constante, em temperaturas elevadas, é mais acentuado para o material preparado pelo método de Pechini, ou seja, o processo se acentua neste material.

Figura 3.30 – Permissividade relativa em função da temperatura para diferente frequências. a) MO e b) Pechini. O aumento na permissividade é mais acentuado para o Pechini e em baixas frequências.

Na Figura 3.31 apresentamos os diagramas de impedância para algumas temperaturas. Cada ponto na figura corresponde a diferentes frequências. Acompanhando a evolução da posição da frequência de 1 kHz, para cada temperatura, nos semicírculos, verificamos que ela passa do semicírculo associado ao

grão para o do contorno de grão de modo distinto para cada método de preparação das cerâmicas. Para cerâmicas MO a temperatura em que a passagem ocorre é de 270 °C, enquanto para o Pechini ocorre a 300 °C. Essa é exatamente a temperatura em se começa observar o aumento nos valores da permissividade. Isto é um forte indicativo de que, o aumento na permissividade a altas temperaturas ocorre devido a processos vinculados ao contorno de grão.

Figura 3.31 – Análise de impedância do BZO100: a) 220 °C Pechini, b) 260 °C Pechini, c) 380 °C Pechini, d) 220 °C MO, e) 260 °C MO e f) 380 °C MO. O ponto marcado nos gráficos corresponde a frequência de 1 kHz. Com o aumento da temperatura podemos observar o movimento deste ponto para a região de contorno de grão.

Quando sujeitamos um monocristal a um campo elétrico externo a resposta dielétrica corresponderá as propriedades intrínsecas do material, no entanto, estas podem ser significativamente afetada pelas interfaces do material com o eletrodo (Macdonald, 1987). Em cerâmicas policristalinas estes fenômenos de polarização interfacial também podem ocorrer devido a heterogeneidades associadas ao contorno de grão (M'Peko, 2000). Materiais cerâmicos são em geral bons isolantes, no entanto, costumam exibir alguma condução eletrônica e/ou iônica. Estes processos condutivos são muitas vezes ativados com a temperatura, o que faz com que os fenômenos de polarização interfacial sejam de grande importância, principalmente em temperaturas elevadas. De posse destas informações torna-se plausível a hipótese de que nossa anomalia seja consequência de polarizações interfaciais no contorno de grão, muito resistivo, geradas devido a portadores de carga termicamente ativados. Como mencionou-se anteriormente o processo de relaxação ocorre para o contorno de grão em menores frequências que para o grão, este fato justifica as maiores temperaturas de início da anomalia para maiores frequências Figura 3.30.

3.6 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO BTZO

Caracterização dielétrica

As Figuras 3.32 e 3.33 apresentam as curvas de permissividade relativa em função da temperatura para ambas as composições de BTZO, preparados via MO e método Pechini, ambos sinterizados nas melhores condições experimentais. Objetivou-se estudar possíveis alterações que as diferentes rotas de processamento, composições e tamanho médio de grão ocasionam nas temperaturas de transição de fase estrutural e na permissividade relativa dos corpos cerâmicos.

Análises de difração de raios X revelaram que para o BTZO5 e BTZO8, a temperatura ambiente, uma estrutura cristalina ortorrômbica. Dobal e colaboradores (2001) observaram para a composição $x = 0,08$ uma estrutura cristalina romboédrica. Atribuiu-se essa diferença pela proximidade da temperatura de transição romboédrica – ortorrômbica com a temperatura ambiente; para essa composição é de 25 °C (Hennings et al, 1982). Considerando os resultados apresentados nas Figuras 3.32 e 3.33, para o BTZO5, observamos que a transição (ortorrômbica – tetragonal), que originalmente para o BaTiO₃ é de 5 °C (Dobal et al, 2001), foi deslocada para temperaturas entre 60 °C e 90 °C. Para esta dopagem a temperatura de Curie (tetragonal – cúbica) também foi deslocada, só que para menores temperaturas (de 135 °C para 112 °C). Para o BTZO8, a transição (tetragonal – cúbica), Figuras 3.32 e 3.33, ocorre em uma faixa de temperatura mais larga, acredita-se que a temperatura da transição (ortorrômbica – tetragonal) esteja dentro desta transição que tem seu pico na temperatura de 99 °C. Comportamento parecido foi observado por Yu e colaboradores (2002) e Dobal e colaboradores (2001). No entanto, estes autores conseguem definir a transição (ortorrômbica – tetragonal) no BTZO8. As temperaturas de transição estão resumidas na Tabela 3.11. O fator de dissipação ($\text{tg}\delta$) também foi estudada, Figuras 3.33 e 3.35, em função da temperatura. Obteve-se para ambos os métodos de processamento, valores baixos a temperatura ambiente. A medida que se aumenta a temperatura verifica-se um aumento nos valores do fator de dissipação, sendo mais acentuado no material MO. Não foi encontrada literatura de $\text{tg}\delta$ nas composições estudadas, mas estas estão de acordo com os valores observados para o BaTiO₃ (Xu et al, 2004).

Figura 3.32 – Permissividade relativa em função da temperatura para o BTZO5 e BTZO8 produzido via MO. Sinterizado à 1300 °C/4h. As cerâmicas apresentaram a mesma densidade relativa 97% e tamanho de grão equivalente $(25 \pm 5) \mu\text{m}$. Inserido na figura o gráfico de $1/\epsilon'$ em função da temperatura.

Figura 3.33 – Fator de dissipação em função da temperatura para cerâmicas de BTZO5 e BTZO8 obtidas por MO, medido a frequência de 1 kHz.

Figura 3.34 – Permissividade relativa em função da temperatura para o BTZO5 e BTZO8 produzido via Pechini. Sinterizado à 1300 °C/4 h. As cerâmicas apresentaram a mesma densidade relativa 95% e tamanho de grão equivalente $(0,9 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Inserido na figura o gráfico de $1/\epsilon'$ em função da temperatura.

Figura 3.35 – Fator de dissipação em função da temperatura para cerâmicas de BTZO5 e BTZO8 obtidas por Pechini, medido a frequência de 1 kHz.

Os valores observados para a constante dielétrica dos corpos cerâmicos sintetizados pelo método de Pechini foram inferiores aos conseguidos para o corpos MO, principalmente próximo a temperatura de transição de fase estrutural. Isso foi associado a menor densidade relativa do material sintetizado por Pechini (95%) do que o MO (97%).

Embora os corpos cerâmicos, MO e Pechini, apresentem grandes diferenças de morfologia e tamanho de grão (25 μm para 0,9 μm), este fatores não representaram alterações na temperatura de Curie do BTZO. Hang e colaboradores (2004) estudaram e modelaram as alterações na temperatura de Curie devido ao tamanho de grão das cerâmicas. Este modelo baseia-se na diminuição da tetragonalidade para cerâmicas com pequeno tamanho de grão. Eles observaram alterações na temperatura de transição para cerâmicas com grãos de no máximo 400nm de diâmetro, o que não é o nosso caso.

Tabela 3.11 – Temperaturas de transição ferro – paraelétrica (T_c), permissividades relativas na temperatura de Curie (T_c) e ambiente (T_a), e densidades relativas para os materiais deste trabalho e observados na literatura.

	BTZO5			BTZO8			Densidade (%)
	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ' (T_c)	ϵ' (T_a)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ' (T_c)	ϵ' (T_a)	
MO	112	14224	3358	99	12784	3484	97
Pechini	112	4983	1965	101	5219	2137	95
(Dobal et al, 2001)	110	16000	-----	99	30000	-----	-----
(Yu et al, 2001)	110	13000	-----	100	14000	-----	Cristal

É possível observar nas curvas de $1/\epsilon$ como função da temperatura, inseridas nas Figuras 3.32 e 3.34, que a partir de 200 $^{\circ}\text{C}$ ocorre um desvio nos valores de $1/\epsilon'$, este desvio é mais acentuado para as cerâmicas preparadas via MO. Também nos valores de $\text{tg}\delta$ (Figura 3.33 e 3.35) verificou-se um acentuado aumento a partir desta

temperatura, principalmente para o MO. Com o intuito de investigar as diferenças observadas apresentamos na Figura 3.36 a permissividade relativa como função da frequência em algumas temperaturas. Assim como, para o BZO100, pode-se observar para o BTZO MO, Figura 3.36a e b, dois platôs. Esses quando são observados em corpos cerâmicos com permissividade relativa (ϵ') do contorno de grão ($\epsilon'cg$) muito maior que a ϵ' do grão ($\epsilon'g$), podem ser associados como sendo o de alta frequência correspondendo a $(\epsilon'g^{-1} + \epsilon'cg^{-1})^{-1}$ e o platô de baixa frequência correspondendo ao ($\epsilon'cg$) (Takeuchi et al, 1999). Observa-se nos corpos cerâmicos preparados via MO que, para temperaturas próximas a 300 °C, a frequência de 1 kHz encontra-se na região intermediária entre os dois platôs, levando ao desvio observado na lei de Curie-Weiss.

Para o BTZO Pechini, Figura 3.36c e d, observou-se, a baixa temperatura apenas um platô definido. A presença de um único platô nos leva a crer que para as cerâmicas de Pechini com tamanho de grão de $\sim 0,94 \mu m$ a permissividade relativa no contorno de grão é bastante próxima à permissividade relativa no grão ($\epsilon'g \sim \epsilon'cg$). Tomonari e colaboradores (1999) observaram a presença de apenas um platô para corpos cerâmicos de baixa densidade (88%) e o associaram à presença de “gaps” de ar na região de contorno, que diminuiriam a permissividade relativa nesta região e, também, para corpos densos sinterizados por “spark-plasma-sintering”, nos quais a alta resistência do contorno de grão tem sido suprimida. Os corpos cerâmicos preparados neste trabalho apresentam densidade relativa de ($\sim 95\%$). Desta maneira, supõe-se que a as diferenças observadas estejam relacionadas com o tamanho de grão, e com diferenças estruturais na região de contorno das cerâmicas sintetizadas

por Pechini. Para determinar o porque destas diferenças estudos mais aprofundados são necessários.

Figura 3.36 – Permissividade relativa em função da frequência para diferentes temperaturas. a) BTZO5 MO, b) BTZO8 MO, c) BTZO5 Pechini e d) BTZO8 Pechini.

Caracterização Ferroelétrica

As curvas de histerese foram medidas na frequência de 10 Hz, a temperatura ambiente, e são apresentadas nas Figuras 3.37 e 3.38, para ambas as composições e métodos de síntese. Os valores de polarização remanescente (**Pr**) e campo coercitivo (**Ec**) estão resumidos na Tabela 3.12.

A polarização remanescente para ambas as composições foi maior para os corpos sintetizados via mistura de óxidos. Os valores de polarização são dependentes da composição, densidade e tamanho de grão (Buchanan, 1991). As cerâmicas de Pechini estudadas são menos densas que as de MO (95% para 97%) e apresentam menor tamanho de grão (0,94 μm para 25 μm), acredita-se que a menor polarização remanescente para o Pechini seja consequência das diferenças no tamanho de grão e densidades.

Figura 3.37 - Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas BTZO5, MO e Pechini. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com frequência de 10 Hz.

Figura 3.38 - Curvas de histerese ferroelétrica das cerâmicas BTZO8, MO e Pechini. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com frequência de 10 Hz.

Tabela 3.12 – Polarização remanescente (P_r), campo coercitivo (E_c), para os corpos cerâmicos Pechini e MO.

	BTZO5		BTZO8	
	MO	Pechini	MO	Pechini
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	10,4	1,1	2,9	0,8
E_c (kV/cm)	2,2	3,4	2,9	2,1

Uma acentuada redução é observada para os valores de polarização remanescente na composição BTZO8 comparada com a BTZO5, principalmente para cerâmicas preparadas via MO. Yu e colaboradores (2002) estudaram as curvas de histerese para estas composições e verificaram aumento na polarização ($x = 0,03 - 14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $x = 0,05 - 13,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $x = 0,08 - 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $x = 0,15 - 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) e para maiores composições, redução. Eles atribuíram estas diferenças na polarização à estrutura cristalina dos corpos a temperatura ambiente, romboédrica para $x = 0,08$,

em nosso trabalho esta composição se apresenta com estrutura cristalina ortorrômbica.

CAPITULO 4.0

CONCLUSÕES

4.1 CONCLUSÕES

Pós de $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ($x = 0,05$, $x = 0,08$ e $x = 1$) foram preparados com fase única a partir dos métodos de reação no estado sólido e Pechini. Os pós preparados pelo método de Pechini apresentaram tamanho de partícula em escala nanométrica, o que resultou em redução de 37% nas temperaturas de calcinação. Corpos cerâmicos densos foram obtidos por ambos os métodos de síntese. O BTZO preparado por Pechini mostrou-se de difícil sinterização se comparado ao MO, exigindo maiores pressões para obtenção de mesma densidade a verde e apresentando aglomerados, não observamos redução nas temperaturas de sinterização e as densidades relativas dos corpos cerâmicos ficaram abaixo dos preparado por MO. Os BTZO Pechini apresentaram menores valores para a constante dielétrica e também para a polarização remanescente. Para o BZO100 preparado por Pechini verificou-se redução de 12% nas temperaturas de sinterização, sem prejuízo das propriedades elétricas.

TRABALHOS FUTUROS

A preparação desta dissertação envolveu o estudo de diversos aspectos da preparação dos pós, sinterização e propriedades dos materiais. Algumas questões ficam como sugestões para trabalhos que devem ser desenvolvidos futuramente. Uma das dificuldades observadas no decorrer deste trabalho, para a sinterização do Pechini, foi a tendência dos pós de formar aglomerados de grande coesão. O estudos de técnicas para desaglomerarão destes pós, aliados aos estudos da influência da densidade a verde no corpo sinterizado, podem possibilitar corpos cerâmicos de maior densidade. O estudos da cinética de sinterização é de extrema relevância para o entendimento dos processos que ocorrem durante a sinterização dos nanopós. Também é de nosso interesse a caracterização das propriedades piezoelétricas e piroelétricas destes materiais. Alguns experimentos realizados indicaram possibilidades de sinterização dos corpos cerâmicos via radiação laser. Também foram irradiadas amostras já sinterizadas de BZO100 em que se verificou alterações das propriedades condutivas do contorno de grão, estes estudos também devem ser continuados.

CAPITULO 5.0

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANURADHA, T. V., Ranganathan, S., Mimani, T. and Patil, K. C., "Combustion synthesis of nanostructured barium titanate", *Scripta Mater*, **44**, 2237-2241 (2001).

ASKELAND, D.R., *The Science and Engineering of Materials* – PWS Publishing Company, Boston, USA (1994).

AZAD, A.M., Subramaniam, S., "Temperature dependence of the dielectric response of BaZrO₃ by immittance spectroscopy", *Materials Research Bulletins*, **37**, 11-21 (2002).

BEAUGER, A., Mutin, J. C. and Niepce, J. C., "Role and behaviour of orthotitanate Ba₂TiO₄ during the processing of BaTiO₃ based ferroelectric ceramics", *Journal of Materials Science*, **19**, 195-201 (1984).

BELL, J. M. and Knight, P. C., "Ferroelectric electrode interactions in BaTiO₃ and PZT thin films", *Integratec Ferroelectrics*, **4**, 325-332 (1994).

BERNARDI, M. I. B., "Desenvolvimento de Filmes de SnO₂", tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, SP (2001).

BOSCHINI, F., Robertz, B., Rulmont, A. and Cloots, R., "Preparation of nanosized barium zirconate powder by thermal decomposition of urea in an aqueous solution containing barium and zirconium, and by calcination of the precipitate", *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 3035-3042 (2003).

BRZOZOWSKI, E., Sanchez, J. and Castro M. S., "BaCO₃TiO₂ Solid state reaction: a kinetic study", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **10** [1], 1-5 (2002).

BUCHANAN, R. C., "Ceramic materials for electronics – processing, properties and applications". Marcel Dekker Inc., New York, USA (1991).

CHOY, J. -H., Han, Y. -S., Kim, J. -T. and Kim, Y. -H., "Citrate route to ultra-fine barium polytitanates with microwave dielectric properties", *J. Mater. Chem.*, **5** [1], 57-63 (1995).

DIXIT, A., Majumder, S. B., Savvinov, A., Katiyar, R. S., Guo, R. and Bhalla A. S., "Investigations on the sol-gel-derived barium zirconium titanate thin films", *Material Letters*, **56**, 933-940 (2002).

DOBAL, P. S., Dixit, A. and Katiyar, R. S., "Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system", *Journal of Applied Physics*, **89** [12], 8085-8091 (2001).

DURAN, P., Capel, F., Tartaj, J., Gutierrez, D. and Moure, C., "Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors", *Solid State Ionics*, **141-142**, 529-539 (2001).

GIJP, V. D., S., Emond, M. H. J., Winnubst, A. J. A. and Verweij, H., "Preparation of BaTiO₃ by Homogeneous Precipitation", *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 1683-1690 (1999).

GRANICHER, H., *Helv. Phys. Acta* 24(1951) 619.

HAERTLING, G. H., "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [4], 797-818 (1999).

HANG, Q., Zhao, M., "Size effects on Curie temperature of ferroelectric particles", *Appl. Phys. A*, **78**, 703-704 (2004).

HEDGES, M. M., Bannister, M. J. and Gani, M. S. J., "The Ba(Ti,Zr)O₃-(Zr,Ti)O₂ field in the phase system BaO-TiO₂-ZrO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [9], 2318-2320 (1991).

HENNNINGS, D., Schnell A., "Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 539-544 (1982).

HIRATA, Y. and Ozaki, T., "Rheology and consolidation of aqueous suspensions with nanometer-sized BaTi_{1-x}Zr_xO₃ powders", *Materials Letters*, **15**, 31-34 (1992).

JIANG, Q., Cui, X.F., Zhao, M., "Size effects on Curie temperature of ferroelectric particles", *Applied Physics A*, **78**, 703-704 (2004).

KITELL, C., *Introdução a Física do Estado Sólido*, Guanabara Dois S.A, Brasil (1978).

KOENING, J., Jaffe, B., *J. Am. Ceram. Soc.* 47(1964) 87.

LEE, E. J. H., Pontes, F. M., Leite, E. R., Longo, E., Varela, J. A., Araujo, E. B. and Eiras, J. A., "Preparation and properties of ferroelectric BaTiO₃ thin films produced by the polymeric precursor method", *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 1457-1459 (2000).

LEE, J. -K., Lee, Y. H., Hong, K. S. and Jang, J. -W., "Role of internal stress on room-temperature permittivity of BaTiO₃ ceramics and thin films", *Journal of Applied Physics*, **95** [1], 219-225 (2004).

LENTE, M.H., "Determinação da Dinâmica de domínios Ferroelétricos em Cerâmicas e Filmes de PZT", tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, SP (2001).

- LI, B., Wang, X. and Li, L., "Synthesis and sintering behavior of BaTiO₃ prepared by different chemical methods", *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 292-298 (2002).
- LUAN, W., Gao, L., Guo, J., "Size effect on dielectric properties of fine-grained BaTiO₃ ceramics", *Ceramics International*, **25**, 727-729 (1999).
- WEBER, I.T., "Síntese e Caracterização de Sensores para Álcoois, a base de SNO₂", tese de doutorado, UFSCAR, São Carlos, SP (1999).
- MACDONALD, J.R., *Impedance Spectroscopy – Emphasizing solid materials and systems*. John Wiley & Sons., New York, USA (1987).
- MACEDO, Z. S., "Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂", tese de doutorado, USP-IFSC, São Carlos, SP (2003).
- MAIA, L. J. Q., Bernardi, M. I. B., Zanatta, A. R., Hernandes, A. C. and Mastelaro, V. R., "β-BaB₂O₄ nanometric powder obtained from the ternary BaO-B₂O₃-TiO₂ system using the polymeric precursor method", *Materials Science and Engineering*, **B107**, 33-38 (2004).
- MARTEL, G. G., "Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃", tese de doutorado, USP-IFSC, São Carlos, SP (1991).
- M'PEKO, J. -C., "Dynamics of the electrical response of ceramic dielectric materials in the presence of interfacial blocking effects", *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 1925-1927 (2000).
- M'PEKO, J. -C., "Effect of negative capacitances on high-temperature dielectric measurements at relatively low frequency", *Appl. Phys. Lett.*, **71** [25], 3730-3732 (1997).
- OUTZOURHIT, A., Raghni, M. A. El I., Hafid, M. L., Bensamka, F. and Outzourhit, A., "Characterization of hydrothermally prepared BaTi_{1-x}Zr_xO₃", *Journal of Alloys and Compounds*, **340**, 214-219 (2002).
- PECHINI, M. P., "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates coating method using the same to form a capacitor", *US PAT.*, 3.330.697 (1967).
- PERRIER, R. L., Safari, A. and Riman R. E., "Experimental design applied to a low-temperature synthetic route to crystalline, submicron barium titanate zirconate powder", *Mat. Res. Bull.*, **26**, 1067-1076 (1991).
- RAJENDRAN, M. and Rao, M. S., "Formation of BaTiO₃ from citrate precursor", *Journal of Solid State Chemistry*, **113**, 239-247 (1994).

- REED, J. S., Principles of ceramics processing. Wiley- Intercience Publication., New York, USA (1995).
- ROBERTS, S., “Polarizabilities of ions in perovskite – type crystals”, *Phys. Rev.* **81**, 865-868(1951).
- SCIAU, Ph., Calvarin, G. and Ravez, J., “X-ray diffraction study of $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ and $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ compositions: influence of electric field”, *Solid State Communications*, **113**, 77-82 (2000).
- SHAW, N. J., “Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models I. Densification”, *Powder Metallurgy International*, **21** [3], 16-21 (1989).
- SHAW, N. J., “Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models II. Grain Growth”, *Powder Metallurgy International*, **21** [5], 31-33 (1989).
- SHAW, N. J., “Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models III. Coarsening”, *Powder Metallurgy International*, **21** [6], 25-29 (1989).
- SMOLENSKII, G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., et al., “Ferroelectrics and Related Materials”, Gordon and Breach Science Publishers, (1984).
- SIN, A., Montaser, B. El and Odier, P., “Synthesis and sintering of large batches of barium zirconate nanopowders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [8], 1928-1932 (2002).
- SILVA, R.S., “Caracterizações de cerâmicas de Germanato de Bismuto para aplicação como cintiladores”, tese de mestrado, UFS (2002).
- SUGAWARA, K., Sakusabe, H., Nishino, T., Sugawara, T., Ogiwara, K. and Dranoff, J. S., “Thermal decomposition of barium titanate precursor prepared by a wet chemical method”, *AIChE Journal Ceramics Processing*, **43** [11A], 2837-2843 (1997).
- TAGLIERI, G., Tersigni, M., Villa, P. L. and Mondelli, C., “Synthesis by the citrate route and characterisation of BaZrO_3 , a high tech ceramic oxide: preliminary results”, *International Journal of Inorganic Materials*, **1**, 103-110 (1999).
- TAKEUCHI, T., Bétourné, E., Tabuchi, M., “Dielectric properties of spark – plasma – sintering”, *Journal of Materials Science*, **34**, 917-924 (1999).
- TSURUMI, T., Yamamoto, Y., Kakemoto, H., Wada, S., Chazono, H. and Kishi, H., “Dielectric properties of BaTiO_3 - BaZrO_3 ceramics under a high electric field”, *J. Mater. Res.*, **17** [4], 755-759 (2002).

- UBALDINI, A., Buscaglia, V., Uliana, C., Costa, G. and Ferretti, M., "Kinetics and mechanism of formation of barium zirconate from barium carbonate and zirconia powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [1], 19-25 (2003).
- VARATHARAJAN, R., Samanta, S.B., Jayavel, R., Subramanian, C., Narlikar, A.V., Ramasamy, P., "Ferroelectric characterization studies on barium calcium titanate single crystals", *Materials Characterization*, **45**, 89-93 (2000).
- XU, H. and Gao, L., "Tetragonal nanocrystalline barium titanate powder: preparation, characterization, and dielectric properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [1], 203-205 (2003).
- XU, Y., "Ferroelectric Materials and Their Applications", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1991).
- YU, Z., Ang C., Guo, R. and Bhalla, A. S., "Dielectric properties and high tunability of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ceramics under dc electric field", *Applied Physics Letters*, **81** [7], 1285-1287 (2002).
- YU, Z., Ang C., Guo, R. and Bhalla, A. S., "Ferroelectric-relaxor behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ceramics", *Journal Applied Physics*, **92** [5], 2655-2657 (2002).
- YU, Z., Ang, C., Guo, Ruyan and Bhalla, A. S., "Piezoelectric and strain properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics", *Journal of Applied physics*, **92** [3], 1489-1493 (2002).
- YU, Z., Guo R., Bhalla, A. S., "Dielectric polarization and strain behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$ single crystals", *Material Letters*, **57**, 349-354 (2002).
- YU, Z., Guo R., Bhalla, A. S., "Growth of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ single crystals by the laser heated pedestal growth technique", *Journal of Crystal Growth*, **233**, 460-465 (2001).
- YU, Z., Guo, R. and Bhalla, A. S., "Orientation dependence of the ferroelectric and piezoelectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ single crystals", *Applied Physics Letters*, **77** [10], 1535-1537 (2000).
- YUAN, Y., Zhang, S. and You, W., "Preparation of BaTiO_3 -based X7R ceramics with high dielectric constant by nanometer oxides doping method", *Materials Letters*, **58**, 1959-1963 (2004).
- ZHU, W., Akbar, S. A., Asiaie, R. and Dutta, P. K., "Sintering and dielectric properties of hydrothermally synthesized cubic and tetragonal BaTiO_3 powders", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 214-221 (1997).