

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PAOLA VIEIRA ALVES SILVA

**ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO EM CERÂMICAS DE TITANATO DE
BÁRIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CORNÉLIO PROCÓPIO
2016

PAOLA VIEIRA ALVES SILVA

ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO EM CERÂMICAS DE TITANATO DE BÁRIO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina Trabalho de conclusão de curso, do Curso Superior de Engenharia Mecânica do Departamento Acadêmico de Mecânica – DAMEC – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo

CORNÉLIO PROCÓPIO
2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Cornélio Procopio
Departamento Acadêmico de Mecânica
Curso de Engenharia Mecânica



TERMO DE APROVAÇÃO
ESTUDOS DE SINTERIZAÇÃO EM CERÂMICAS DE TITANATO DE BÁRIO

por

PAOLA VIEIRA ALVES SILVA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 10 de Agosto de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Ricardo Augusto Mascarello Gotardo
Prof.(a) Orientador(a)

João Roberto Sartori Moreno
Membro titular

Rogério Akihide Ikegami
Membro titular

- O TERMO DE APROVAÇÃO ASSINADO ENCONTRA-SE NA COORDENAÇÃO
DO CURSO –

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo, pela paciência e por estar sempre disponível quando precisei, mesmo nos fins de semana, feriados e até mesmo férias.

Aos meus amigos, Ana Carolina Goulart Pitoli, Bruna Padilha, Jéssika Batista Guimarães, Laryssa Urata, Leonardo Marçon e Marcos Truiz que me ajudaram e me aguentaram reclamando durante o semestre todo.

À minha família, que me deu todo apoio durante esses anos e todos que de maneira direta e indireta colaboraram para que esse trabalho acontecesse.

“Be the change that you want to see in the world.” (GANDHI, Mahatma)

“Seja a mudança que você quer ver no mundo.” (GANDHI, Mahatma)

RESUMO

SILVA, Paola V. A. S. **Estudos de sinterização em cerâmicas de titanato de bário**. 2016. 42f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2016.

O presente trabalho analisa como diferentes temperaturas de sinterização afetam o titanato de bário obtido através de síntese por reação do estado sólido. Cerâmicas de BaTiO₃ tem sido muito estudadas devido suas propriedades, como alta constante dielétrica, amplo coeficiente piroelétrico e baixo custo de fabricação, comparado a outros materiais ferroelétricos a base de chumbo. Entre as aplicações tecnológicas desse material, podem-se citar transdutores, atuadores, sensores, capacitores, termistores de permissividade e aplicações em memórias. O BaTiO₃ foi produzido por reação do estado sólido, onde o pó foi calcinado a 950 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C, sua pureza foi verificada através da difração de raios X. Em seguida os pós foram conformados em discos com aproximadamente 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura e sinterizados a 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C. As densidades das amostras foram obtidas pelo método de Arquimedes.

Palavras-chave: Titanato de bário. Síntese. Sinterização. Ferroeletricidade. Densidade.

ABSTRACT

SILVA, Paola V. A. S. **Studies sintering in barium titanate ceramics**. 2016. 42f. End-of-Course Work (Bachelor of Mechanical Engineering) - Federal Technological University of Parana. Cornélio Procópio. 2016

This work analyzes how different sintering temperatures affect the barium titanate obtained by solid-state reaction. BaTiO₃ ceramics has been studied because of its properties, such as high dielectric constant, large pyroelectric coefficient and low manufacturing cost, compared to other lead-based ferroelectric materials. Among the technological applications of such materials, we can mentioned transducers, actuators, sensors, capacitors, permittivity thermistors and memory devices. The BaTiO₃ was produced synthetically by solid-state reaction, where the powder was calcined at 950 °C, 1000 ° C, 1100 °C, 1150 °C and 1200 °C. In order to verify the materials purity we performed X-ray diffraction. The powders were then formed into discs of approximately 5 mm in diameter and 1 mm thickness and sintered at 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C and 1350 °C for 2 h. The density of the samples was obtained by the Archimedes method.

Keywords: Barium titanate. Synthesis. Sintering. Ferroelectricity. Density.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula unitária de BaTiO ₃ em perspectiva isométrica e vista lateral de uma das faces.....	11
Figura 2 - Classificação das estruturas cristalinas	12
Figura 3 - Modelo esquemático de estruturas para o BaTiO ₃ de acordo com a sua direção de polarização	13
Figura 4 - Ciclo de histerese para um ferroelétrico ideal	14
Figura 5 - Sistema de compactação de ação simples	17
Figura 6 - Representação esquemática do processo de compactação isostática	18
Figura 7 - Representação esquemática de três esferas de sinterização: (a) pontos originais de contato; (b) crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros.....	21
Figura 8 - Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').....	24
Figura 9 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector e O = o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector	25
Figura 10 - Difratograma para uma amostra policristalina de ferro α	26
Figura 11 - Amostra de BaTiO ₃ compactada uniaxialmente e isostaticamente	29
Figura 12 - Gráfico do aquecimento das amostras sinterizadas a 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C.....	30
Figura 13 - Difratograma do BaTiO ₃ calcinado a 950 °C	31
Figura 14 - Difratograma do BaTiO ₃ calcinado a 1000 °C	32
Figura 15 - Difratograma do BaTiO ₃ calcinado a 1100 °C	33
Figura 16 - Difratograma do BaTiO ₃ calcinado a 1150 °C	34
Figura 17 - Difratograma do BaTiO ₃ calcinado a 1200 °C	34
Figura 18 - Amostras de BaTiO ₃ sinterizadas	35
Figura 19 - Gráfico da densidade em relação à temperatura de calcinação	36
Figura 20 - Gráfico da densidade em relação à temperatura de sinterização	37

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 OBJETIVOS	10
1.1.1 Objetivo geral	10
1.1.2 Objetivos específicos.....	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 FERROELETRICIDADE	11
2.2 METALURGIA DO PÓ.....	15
2.2.1 Síntese	15
2.2.2 Compactação	16
2.2.3 Sinterização.....	18
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	23
2.3.1 Difração de raios X (DRX)	23
2.3.2 Densidade	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
3.1.1 Síntese	28
3.1.2 Compactação	29
3.1.3 Sinterização.....	30
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	31
4.1 PUREZA.....	31
4.2 SINTERIZAÇÃO	35
4.3 DENSIDADE	36
5 CONCLUSÃO.....	38
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	39
REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

O Titanato de Bário (BaTiO_3) é um óxido metálico do tipo perovskita que possui uma fórmula estequiométrica do tipo ABO_3 , onde A é o sítio ocupado pelo cátion metálico Ba^{2+} , o sítio B é ocupado pelo cátion metálico Ti^{4+} e os ânions não metálicos são os oxigênios (LEONEL, 2010, p.4). Quando o BaTiO_3 está abaixo de $120\text{ }^\circ\text{C}$, que é sua temperatura de Curie, ele é um material polar, ou seja, ferroelétrico, tendo uma estrutura tetragonal entre $120\text{ }^\circ\text{C}$ e $0\text{ }^\circ\text{C}$, ortorrômbica entre 0° e $-90\text{ }^\circ\text{C}$ e romboédrica quando está abaixo de $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Já quando o BaTiO_3 está acima de $120\text{ }^\circ\text{C}$, ele é um material apolar, ou seja, paraelétrico, com estrutura cúbica do tipo cúbica de face centrada (CFC), onde os átomos de Ba^{2+} estão localizados nos vértices do cubo, os átomos de O^{2-} estão localizados no centro de cada face e o átomo de Ti^{4+} está localizado no centro do cubo. As propriedades ferroelétricas desse material foram descobertas em 1940 (ALVES, 2012).

Cerâmicas de BaTiO_3 tem sido amplamente exploradas para aplicações tecnológicas devido suas propriedades, como alta constante dielétrica, amplo coeficiente piroelétrico e baixo custo de fabricação, comparado a outros materiais ferroelétricos a base de chumbo. Entre as aplicações tecnológicas desse material, podem-se citar transdutores, atuadores, sensores (CHAISAN, 2007, p.1), capacitores, termistores de permissividade e aplicações em memórias (ALVES, 2012, p.8).

Contudo, todas as excelentes propriedades do BaTiO_3 são afetadas por vários fatores como, tamanho de grão, estrutura cristalina, pureza, densidade e outros. Esses fatores podem ser diretamente controlados pela maneira que o material é produzido, principalmente as condições de sinterização (CHAISAN, 2007, p.1). A síntese do BaTiO_3 é geralmente feita pelo método de reação do estado sólido com calcinação a temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, como foi feito nesse trabalho, porém existem outros métodos para a síntese desse material, como o método Pechini e o método sol-gel, que tratam-se de métodos químicos (ALVES, 2012, p.9).

Em seguida, os pós são compactados, comumente em prensas uniaxiais de ação simples e prensas isostáticas, sinterizados com temperaturas acima de sua temperatura de calcinação, geralmente de forma convencional, como foi feito nesse trabalho que terá seus resultados apresentados nos tópicos seguintes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo estudar e analisar diferentes temperaturas de sinterização do material BaTiO_3 obtido através de síntese por reação do estado sólido.

1.1.2 Objetivos específicos

- Compreender o método de síntese por reação do estado sólido.
- Estudar como diferentes temperaturas de sinterização afetam o material BaTiO_3 .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FERROELETRICIDADE

Propriedade que permite que materiais tenham uma polarização espontânea, isto é, polarização na ausência de um campo elétrico (CALLISTER, RETHWISCH, 2008, p. 521). A ferroeletricidade do material está associada à falta de um centro de simetria (ESTEVAM, 2008, p. 23) devido a um deslocamento dos íons dentro da cela unitária, fazendo com que o centro das cargas positivas não coincida com o centro das cargas negativas (ALVES, 2012, p. 11), dessa forma os dipolos existentes não se anulam, originando dipolos elétricos permanentes (ESTEVAM, 2008, p. 23). Os materiais ferroelétricos podem ter a polarização invertida na presença de um campo elétrico externo (ALVES, 2012, p. 11).

A origem dos materiais ferroelétricos pode ser explicada a partir do BaTiO_3 , um dos materiais ferroelétricos mais comuns e estudados (ESTEVAM, 2008, p. 24). A Figura 1 mostra uma célula unitária de BaTiO_3 com simetria tetragonal, onde observa-se o átomo de Ti^{4+} levemente deslocado da posição central.

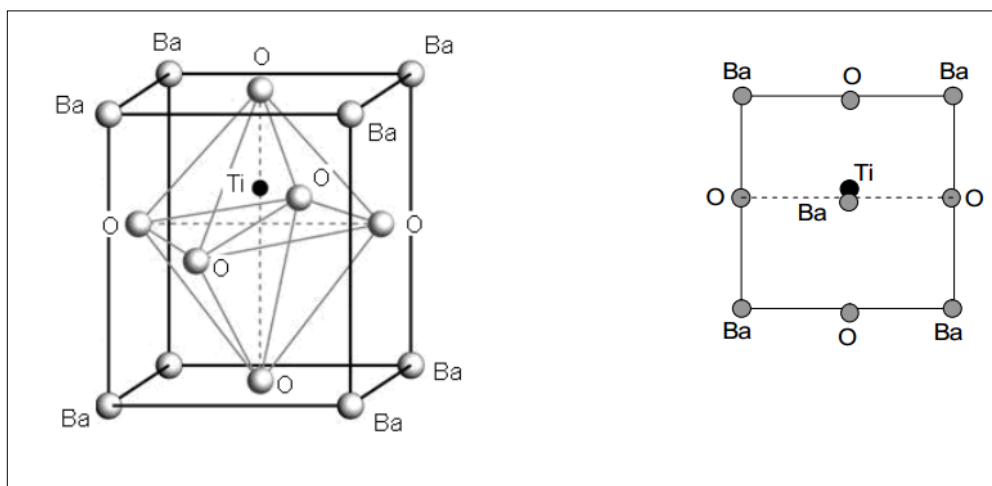


Figura 1 - Célula unitária de BaTiO_3 em perspectiva isométrica e vista lateral de uma das faces

Fonte: ESTEVAM, 2008, p. 24

A polarização espontânea do BaTiO_3 é uma consequência de como os íons de Ba^{2+} , Ti^{4+} e O^{2-} estão dispostos dentro da célula unitária. O momento de dipolo é resultado dos deslocamentos relativos dos íons O^{2-} e Ti^{4+} das suas posições simétricas. Os íons O^{2-} estão localizados próximos, porém levemente abaixo dos centros de cada uma das seis faces, enquanto o íon de Ti^{4+} está deslocado acima do centro da célula unitária. Assim, um momento dipolo iônico permanente está associado com cada célula unitária (ESTEVAM, 2008, p. 25).

Materiais ferroelétricos apresentam uma temperatura de fase característica, nomeada de temperatura de Curie, onde o material sofre uma mudança de fase polar (ferroelétrica) para uma fase não polar (paraelétrica) (OLADEINDE, 2010, p.20). Para o BaTiO_3 , a temperatura de Curie é de $120\text{ }^\circ\text{C}$, dessa forma ele é polar (ferroelétrico) abaixo de $120\text{ }^\circ\text{C}$ e não polar (paraelétrico) acima de $120\text{ }^\circ\text{C}$. Já materiais paraelétricos tem uma polarização induzida quando um campo elétrico é aplicado e quando o campo elétrico é retirado, a polarização vai à zero (ALVES, 2012).

É possível classificar as estruturas cristalinas da maneira apresentada na Figura 2.

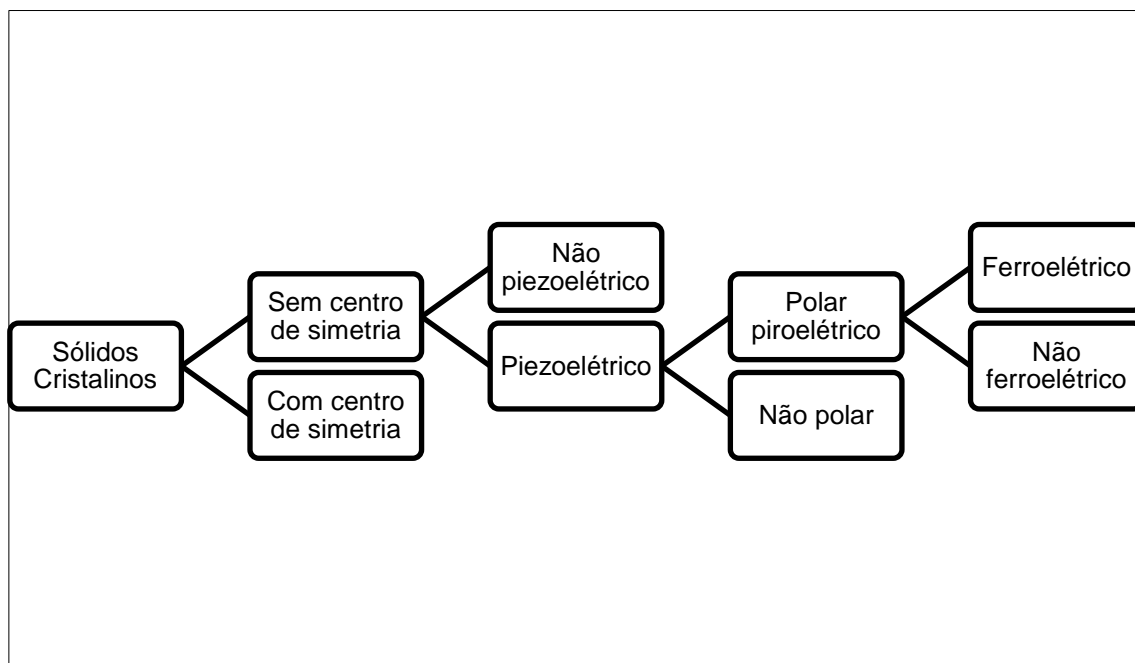


Figura 2 - Classificação das estruturas cristalinas
 Fonte: Adaptado de ESTEVAM, 2008, p. 28

Por ser um material ferroelétrico, o BaTiO_3 possui propriedades piroelétricas e piezoelétricas. Os cristais são denominados de piroelétricos quando seu momento dipolo não se altera pela aplicação de um campo elétrico, mas observa-se uma variação do momento de dipolo espontâneo quando há uma mudança de temperatura (ALVES, 2012, p. 12). É possível observar essa propriedade no material BaTiO_3 através da Figura 3.

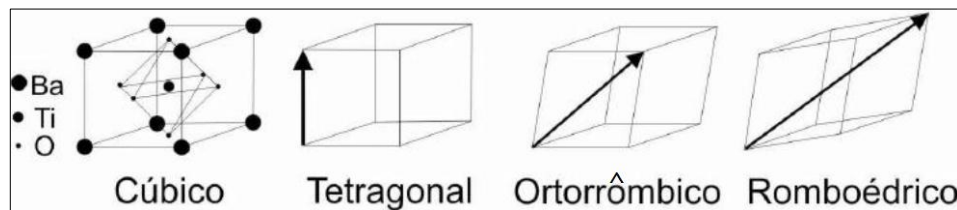


Figura 3 - Modelo esquemático de estruturas para o BaTiO_3 de acordo com a sua direção de polarização
 Fonte: ALVES, 2012, p. 22

O BaTiO_3 tem uma estrutura do tipo romboédrica quando está abaixo de -90°C havendo um deslocamento do íon de Ti^{4+} na direção $[111]$, entre -90°C e 0°C , esse material apresenta uma estrutura do tipo ortorrômbica, onde há um deslocamento na direção $[011]$, já entre 0°C e 120°C o BaTiO_3 tem uma estrutura do tipo tetragonal, com o deslocamento do íon de Ti^{4+} na direção $[001]$. Para temperaturas acima de 120°C o BaTiO_3 tem simetria com estrutura cúbica, tornando-se paraelétrico (ALVES, 2012).

A piezoelectricidade ou efeito piezoelétrico acontece quando um cristal sujeito a uma tensão mecânica responde com sinal elétrico ou apresenta uma deformação mecânica quando sujeito a um campo elétrico (ESTEVAM, 2008, p.28). A intensidade da deformação do material é proporcional ao seu coeficiente piezoelétrico (LEONEL, 2010, p. 6).

Uma característica essencial dos materiais ferroelétricos é a de exibir um efeito de histerese da polarização na presença de um campo elétrico externo aplicado (OLADEINDE, 2010, p. 21). O gráfico típico entre a polarização e o campo elétrico externo pode ser visualizado na Figura 4.

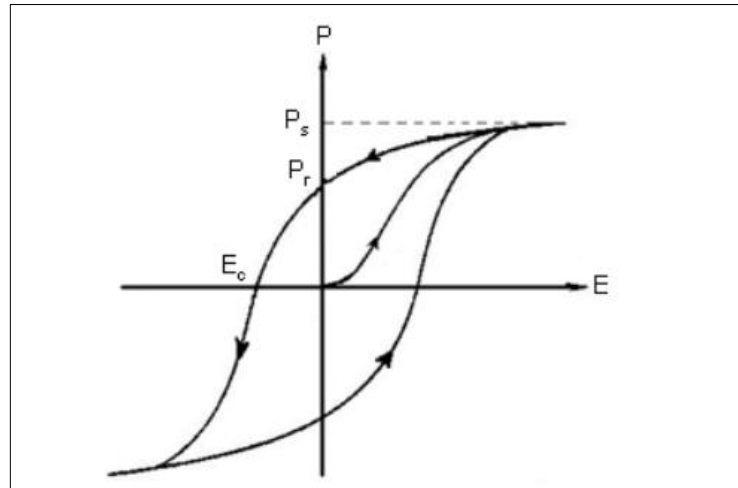


Figura 4 - Ciclo de histerese para um ferroelétrico ideal
Fonte: GOTARDO, 2011, p. 30

A curva denomina-se ciclo de histerese. Esse efeito é observado no estado ferroelétrico do material e é justamente resultado do fato de existir uma polarização espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo (OLADEINDE, 2010, p. 21).

Para um material dielétrico a polarização cresce linearmente com o campo aplicado, de modo que a permissividade não depende da intensidade do campo, já para os materiais ferroelétricos, para determinados valores de campo aplicado, esses materiais apresentam uma dependência não linear da polarização com o campo elétrico. Os momentos de dipolo de um material ferroelétrico tendem a se orientar na direção do campo elétrico aplicado, aumentando a polarização, até o campo atingir uma determinada intensidade onde todos os dipolos elétricos estarão orientados na direção desse campo, essa situação é chamada de polarização de saturação (P_s). Quando o campo elétrico é removido, a maioria dos dipolos permanecem na orientação imposta a eles, havendo assim uma polarização remanescente (P_r). Para haver uma reorientação desses dipolos em uma direção diferente, é necessário reverter o sentido do campo elétrico, com uma intensidade suficiente para que a polarização se torne nula novamente (E_c). Com o aumento contínuo do campo elétrico, a polarização de saturação é novamente alcançada e o ciclo de histerese pode ser completado, revertendo mais uma vez o campo elétrico (GOTARDO, 2011, p. 30).

2.2 METALURGIA DO PÓ

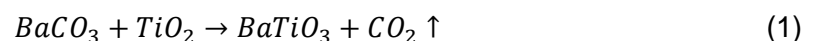
2.2.1 Síntese

A palavra síntese no sentido químico, significa preparação de um composto a partir de substâncias simples que o constituem ou a partir de compostos de fórmula mais simples (BUENO, 2000, p. 718). Existem diversos métodos de síntese de materiais, nesse trabalho será abordado o método conhecido como reação do estado sólido ou mistura de óxidos.

A síntese pela técnica de reação de estado sólido para materiais multicomponentes consiste na reação entre óxidos e/ou o precursor de carbonato (CARMO, 2011, p. 12). O processo se inicia através da mistura dos precursores em um recipiente plástico, adicionando água ou álcool e as esferas de moagem, em seguida essa mistura é moída em um moinho de bolas com tempo controlado, após passar pela secagem em estufa para a eliminação de líquido, o pó é calcinado em temperatura adequada obtendo o material desejado e eliminando gás carbônico.

Os ciclos repetidos de moagem e calcinação são realizados para atingir a reação de estado sólido. Temperaturas relativamente elevadas são necessárias para as reações do estado sólido (SEGAL, 1997, p. 1297), próximas dos pontos de fusão dos componentes, podendo decompor o material final. A técnica de síntese por reação do estado sólido requer que as partículas estejam em contato efetivo, e que a distribuição dos reagentes seja homogênea, para um produto final quimicamente homogêneo (CARMO, 2011, p. 12).

Assim, para o $BaTiO_3$, pós de $BaCO_3$ e TiO_2 são misturados, moídos e calcinados, obtendo no processo a seguinte equação estequiométrica descrita na Equação 1.



Outras desvantagens do método são a formação de fases indesejáveis (como BaTi_2O_5 durante a preparação do BaTiO_3), grandes tamanhos de grão (prejudiciais para componentes cerâmicos de alta resistência), devido à queima em alta temperatura e baixa homogeneidade química, particularmente quando óxidos dopantes são introduzidos em pequenas quantidades durante a síntese do material. Na redução de tamanho de partícula por moagem, podem-se introduzir impurezas químicas no produto cerâmico. No entanto, as vantagens de reações do estado sólido são a disponibilidade do precursor de óxido e o baixo custo para a produção do pó em escala industrial. Estas reações são convenientes para preparações em escala de laboratório. (SEGAL, 1997).

2.2.2 Compactação

O processo de compactação tem como objetivos conformar o pó na forma projetada, conferir as dimensões finais, ou aproximadamente finais, especificadas, levando em conta as possíveis alterações dimensionais que possam ocorrer durante a sinterização, conferir a adequada densidade verde ao compactado, conferir a resistência mecânica necessária para o manuseio posterior, bem como proporcionar o necessário contato entre as partículas de pó, para que a operação de sinterização seja efetuada de modo mais eficiente (CHIAVERINI, 2001, p. 52).

2.2.2.1 Compactação unidirecional em matriz rígida

A compactação unidirecional de matriz rígida segue um ciclo composto pelas etapas de enchimento, compactação e ejeção. Para prensas de ação simples, na etapa de enchimento, acontece o enchimento da cavidade no molde, já na etapa de compactação, há uma aplicação de pressão pela penetração do punção superior na cavidade do molde, e por fim na etapa de ejeção, a peça é ejetada pelo movimento para cima do punção inferior (CHIAVERINI, 2001, p. 62). O processo pode ser observado e compreendido através da Figura 5.

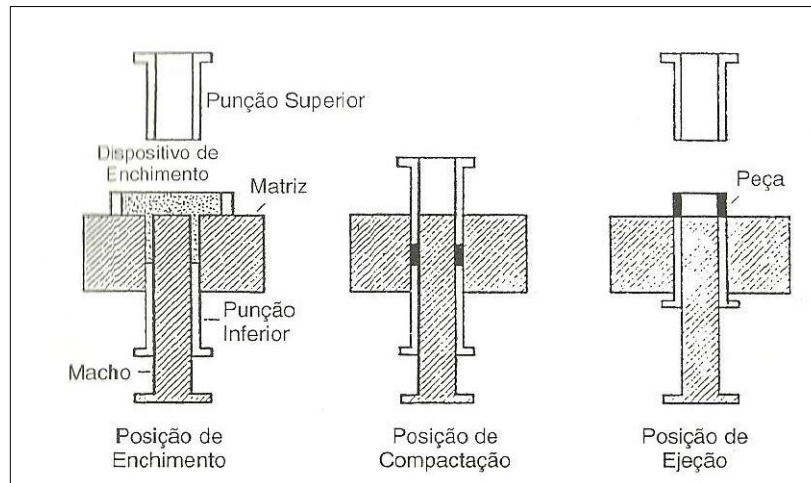


Figura 5 - Sistema de compactação de ação simples
Fonte: CHIAVERINI, 2001, p. 61

Alguns fatores que influenciam sobre o comportamento do pó durante a operação de compactação são a natureza do pó, a forma e dimensões das partículas e a presença de impurezas, além da forma de aplicação da pressão e da presença de aditivos na mistura (CHIAVERINI, 2001, p. 72).

2.2.2.2 Compactação isostática

No processo de compactação isostática, as pressões são aplicadas simultaneamente em todas as direções, produzindo compactados de máxima uniformidade em relação à estrutura granular e à densidade. Essa técnica é utilizada em formas simples e complexas que exigem maior resistência mecânica (CHIAVERINI, 2001, p. 76).

O equipamento é basicamente um receptáculo de material flexível que atua como matriz ou molde, ou seja, onde o pó é colocado. Após ser submetido a vácuo para a remoção do ar retido, o receptáculo é vedado e mergulhado em um líquido situado no vaso de pressão, onde o fluido pode ser submetido a pressões relativamente elevadas, de maneira a exercer-se pressão isostática sobre o receptáculo e, em consequência, no pó (CHIAVERINI, 2001, p. 78).

É possível observar o processo de compactação isostática através do esquema apresentado na Figura 6.

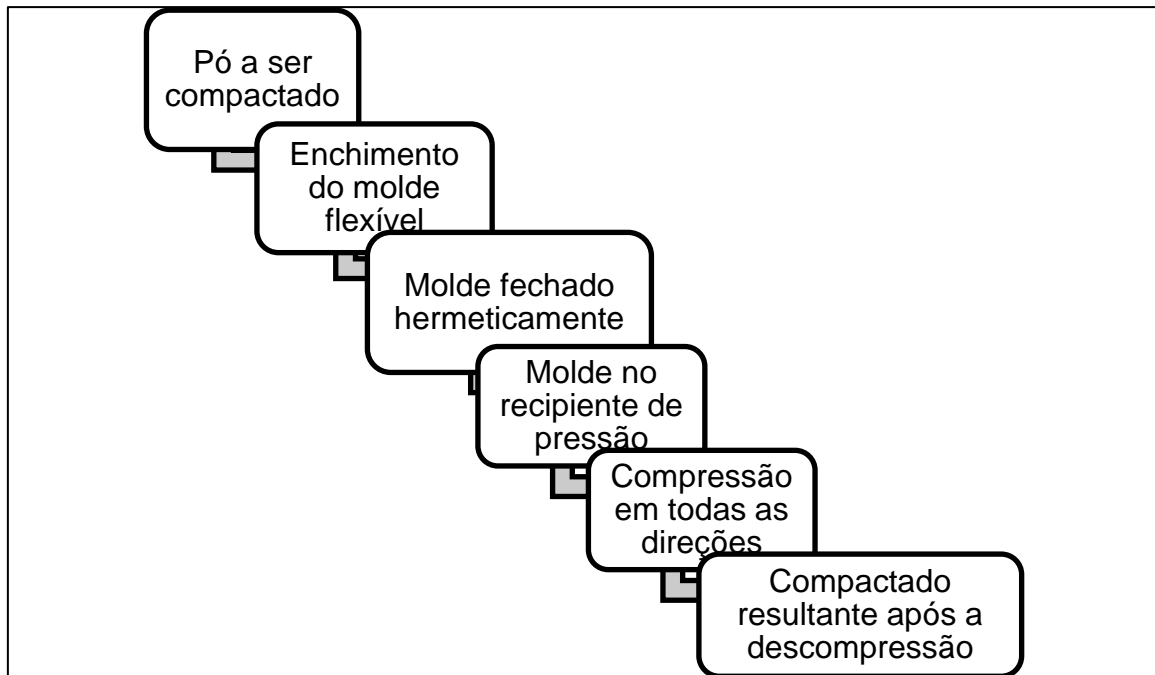


Figura 6 - Representação esquemática do processo de compactação isostática
Fonte: Adaptado de CHIAVERINI, 2001, p. 78

2.2.3 Sinterização

Define-se sinterização como o processo onde agregados de pós, podendo ser compactados ou não, são transformados em corpos sólidos por mecanismos de transporte atômico difusionais a temperaturas abaixo do ponto fusão do elemento principal (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009, p. 209), sob condições controladas de tempo, temperatura e ambiente (CHIAVERINI, 2001, p. 97). Geralmente a temperatura especificada de sinterização é da ordem de 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão da liga considerada (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009, p. 209).

Durante o processo de sinterização, a amostra se contrai e apresenta uma redução de porosidade e uma melhora na sua integridade mecânica. Essas alterações ocorrem devido à aglutinação das partículas de pó em uma massa mais densa (ALVES, 2012, p.40).

Muitas equações e modelos matemáticos foram desenvolvidos a fim de explicar os fenômenos de sinterização tanto na fase inicial, nas fases intermediárias e nas fases mais avançadas. Esses modelos e equações são de grande complexidade e muitos foram verificados em observações experimentais e não foram aceitos (CHIAVERINI, 2001, p. 103). Não há uma teoria de sinterização que possa ser aplicada universalmente, porém todas as teorias podem ser resumidas considerando que na sinterização ocorrem os seguintes estágios (CHIAVERINI, 2001, p. 105):

- Ligação inicial entre as partículas e formação de um pescoço: Ocorre quando o material é aquecido, em consequência da difusão de átomos acarretando o desenvolvimento de contornos de grão. Essa difusão acontece nas posições em que há um contato íntimo entre partículas adjacentes. Essa ligação inicial não leva a qualquer alteração de dimensão da peça compactada, mas já causa um elevado grau de coesão.
- Crescimento do pescoço: Há um maior grau de ligação no interior da massa que está sob sinterização. Embora esse crescimento exija o transporte de material no interior dessa massa, não existe qualquer concentração do material.
- Fechamento dos canais que interligam os poros: Existe uma mudança considerável na natureza da porosidade da massa sinterizada. Formam-se poros isolados. Uma das causas desse fechamento de canais é o crescimento do pescoço, além da contração dos poros.

- Arredondamento dos poros: É uma consequência natural do crescimento do pescoço. Quando o material é transportado das regiões do pescoço a partir das superfícies dos poros, estes tendem a ficar mais arredondados. Para que ocorra esse arredondamento, não é necessário que ocorra contração dos poros. É possível verificar que com tempo suficiente à temperatura de sinterização, os poros podem se tornar completamente esféricos. Dessa forma, o arredondamento de poros é causado por temperaturas de sinterização elevadas. Esse estágio da sinterização é considerado importante no que diz respeito à influência da porosidade nas propriedades mecânicas dos materiais sinterizados.
- Contração dos poros ou densificação: É considerado o estágio mais importante da sinterização. No entanto, o estágio só fica evidente pela densificação da massa sob sinterização com tempo suficiente à temperatura. Em um sistema com um único componente, a densificação pode corresponder à contração dos poros. Já em sistemas mais complexos, outros fenômenos podem levar tanto à contração como à expansão. O processo de contração dos poros que ocasiona um decréscimo em volume da massa sinterizada, deve envolver movimento do sólido em direção à porosidade e movimento de qualquer gás de porosidade em direção às superfícies externas.
- Crescimento eventual dos poros: Trata-se da contração e eliminação de poros pequenos e isolados e no crescimento dos poros maiores. Assim, há uma diminuição do número de poros e os remanescentes apresentam um tamanho maior, o que significa que a quantidade total de porosidade permanece a mesma.

É possível observar alguns dos estágios descritos anteriormente através da Figura 7.

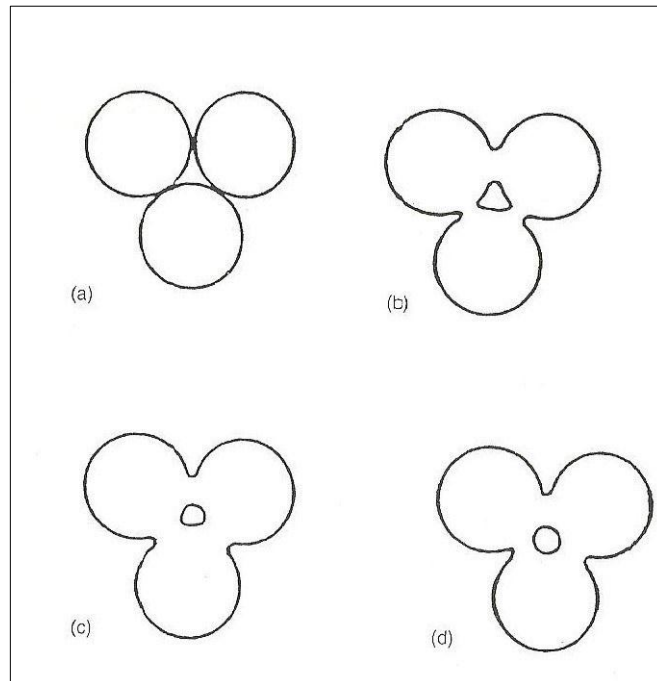


Figura 7 - Representação esquemática de três esferas de sinterização: (a) pontos originais de contato; (b) crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros
Fonte: CHIAVERINI, 2001, p. 106

A sinterização é um processo relativamente simples, entretanto exige um controle rigoroso das variáveis que podem afetar a formação do material. A variável de maior importância no processo é a temperatura, uma vez que o grau de ligação das partículas aumenta consideravelmente com pequenos aumentos da temperatura de sinterização. A segunda variável mais importante é o tempo de sinterização, pois, quanto maior o tempo, maior o grau de ligação devido à grande quantidade de material difundido. Outra importante variável é a atmosfera do forno e sua função básica é proteger o material da ação do oxigênio, ela também aumenta a transferência de calor, alterando a taxa de aquecimento e resfriamento, uniformiza a temperatura nas diferentes regiões do forno e pode funcionar como agente controlador das reações químicas do processo (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009, p. 210).

Outro fator que influencia na qualidade de transporte do material é o tamanho de partículas dos pós utilizados no compactado, de forma que quanto menor o tamanho da partícula, maior a sua área superficial, portanto maior a área de contato entre partículas com diminuição da distância de fusão sobre a qual os átomos devem se movimentar durante a transformação. A porosidade do compactado e a natureza do pó influenciam na taxa de difusão, pois quanto menor a quantidade de poros, maior o grau de ligação, porque há um maior contato físico entre as partículas e maior área para difusão (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009, p. 211).

Existem diferentes técnicas de sinterização, como a sinterização por plasma e a sinterização rápida. Nesse trabalho será realizada a sinterização convencional no estado sólido, onde todos os constituintes permanecem sólidos durante o processo.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 Difração de raios X (DRX)

Grande parte do conhecimento sobre arranjos atômicos e moleculares nos sólidos se deve às investigações da difração de raios X, que foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen e tiveram seu nome determinado por ser de natureza desconhecida na época. (ALVES, 2012, p.33).

O fenômeno da difração acontece quando uma onda encontra vários obstáculos regularmente separados que possuem a capacidade de dispersar a onda, além de apresentarem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. A difração também é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos. (CALLISTER; RETHWISCH, 2013, p.63).

De acordo com Alves (2012, p.33), “os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia e de comprimento de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos, ou seja, $1 \text{ \AA} (10^{-10} \text{ m})$ ”.

Supondo que um feixe de raio X, paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda λ , incida sobre dois planos atômicos e paralelos $A-A'$ e $B-B'$, que estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} , segundo um ângulo θ , é possível observar através da Figura 8 que dois raios nesse feixe, identificados como 1 e 2, são dispersos pelos átomos denominados P e Q (CALLISTER; RETHWISCH, 2013, p.65).

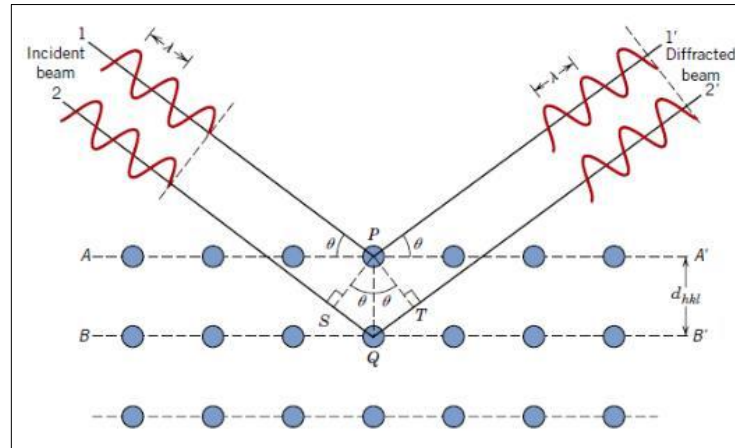


Figura 8 - Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B')
Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2012, p.65

Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias $1-P-1'$ e $2-Q-2'$, isto é, $\overline{SQ} + \overline{QT}$, for igual a um número inteiro, n , de comprimento de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos $1'$ e $2'$ também acontecerá com um ângulo θ em relação aos planos. Dessa forma, tem-se que a condição para a difração é descrita na Equação 2, que quando simplificada, é obtida a lei de Bragg, descrita na Equação 3, onde n é a ordem de reflexão, que pode ser qualquer número inteiro. (CALLISTER; RETHWISCH, 2013, p.65).

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (2)$$

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3)$$

Quando a lei de Bragg não for satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva e um feixe difratado de baixíssima intensidade será produzido. Essa lei especifica quando a difração acontecerá para células unitárias que possuem átomos localizados somente nos vértices da célula, assim, os átomos localizados em outras posições atuam como centros de dispersão adicionais, produzindo uma dispersão fora de fase para alguns ângulos de Bragg. Dessa forma, há uma ausência de alguns feixes difratados que, de acordo com a lei de Bragg, deveriam estar presentes, tornando a lei necessária, porém não suficiente para a difração de cristais (CALLISTER; RETHWHISCH, 2013, p.65).

Os métodos de difração de raios X usados para estudos de materiais monocristais e policristais diferem-se apenas na fixação do ângulo de incidência e na radiação incidente. É comum a utilização de um aparelho chamado difratômetro para estudos de materiais policristalinos. O difratômetro é utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração nas amostras analisadas. A Figura 9 ilustra as características deste tipo de equipamento, onde uma amostra S é disposta de forma que sejam permitidas rotações ao redor do eixo denominado O . É gerado o feixe monocromático de raios X no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas através de um contador C montado sobre uma plataforma móvel que pode girar ao redor de O também. É imprescindível garantir que os ângulos incidentes e de reflexão sejam iguais, justificando a plataforma e a amostra estarem acopladas mecanicamente, de maneira que uma rotação da amostra de um ângulo θ é acompanhada de uma rotação de 2θ do contador. (ALVES, 2012, p. 35).

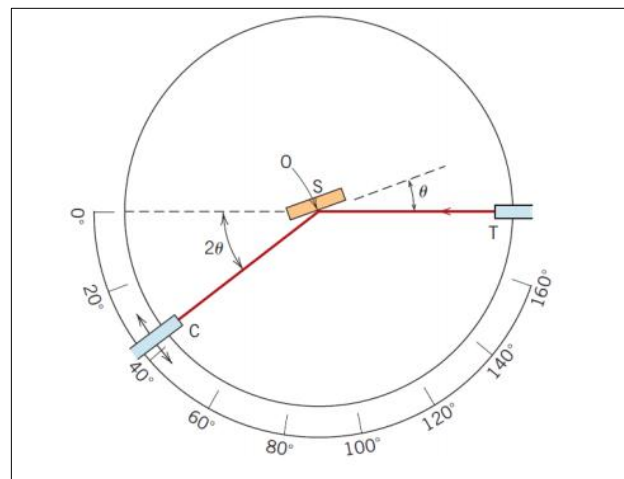


Figura 9 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector e O = o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector

Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2012, p. 66

Conforme o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado, que é monitorada pelo contador, em função do ângulo de difração 2θ . A Figura 10 mostra um padrão de difração para uma amostra policristalina de ferro α , onde os picos de alta intensidade acontecem quando a lei de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos, pode-se observar que esses picos estão identificados de acordo com seus respectivos planos. (CALLISTER; RETHWISCH, 2013, p.66).

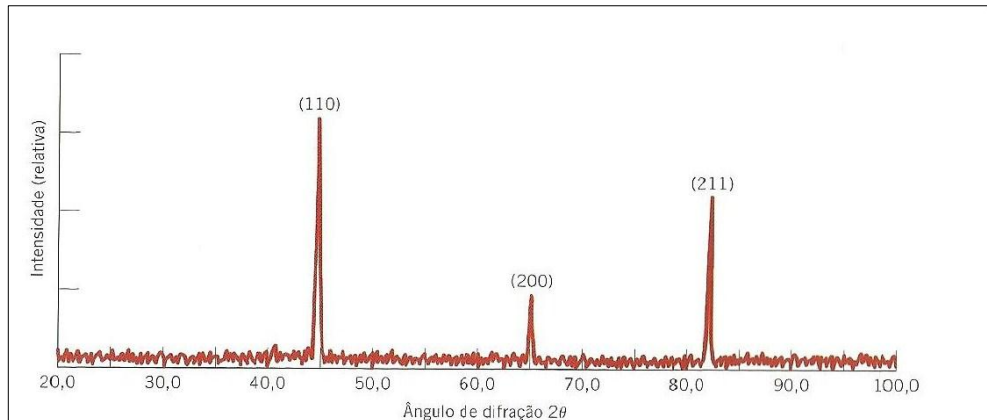


Figura 10 - Difratograma para uma amostra policristalina de ferro α
Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2012, p.67

Uma das principais aplicações da difratometria de raios X é a determinação da estrutura cristalina (CALLISTER; RETHWISCH, 2013, p.67), visto que cada sólido cristalino possui um padrão de difração de raios X único, tendo assim sua caracterização e identificação (ALVES, 2012, p. 33). A partir das posições angulares dos picos de difração, é possível obter o tamanho e a geometria da célula unitária, já o arranjo dos átomos no interior da célula unitária está associado às intensidades relativas desses picos (CALLISTER; RETHWISCH, 2013, p.67).

2.3.2 Densidade

É possível calcular a densidade teórica de um material através do volume da célula unitária obtido pela difração de raios X e da massa da célula unitária. Esse cálculo pode ser observado na Equação 4, onde m_c é a massa da célula unitária e V_c o volume da célula unitária.

$$\rho_{teórica} = \frac{m_c}{V_c} \quad (4)$$

O volume da célula unitária é calculado através da Equação 5, onde a , b e c são os parâmetros de rede da célula.

$$V_c = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \quad (5)$$

Para a célula unitária de simetria hexagonal, o seu volume é dado pela Equação 6.

$$V_c = a^2 \cdot c \quad (6)$$

Os parâmetros de rede são obtidos pela relação, para simetria hexagonal, entre os índices de Miller e a distância interplanar d_{hkl} apresentada na Equação 7 (PADILHA, 2000, p. 82).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

Rearranjando a Equação 3, pode-se calcular a distância interplanar d_{hkl} através da Equação 8.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (8)$$

Já para o cálculo da massa da célula unitária, deve ser feita a soma do produto das massas atômicas pelos átomos que contribuem na célula unitária. A massa atômica pode ser calculada pela Equação 9.

$$m_{\text{átomo}} = \frac{m_{\text{molar}}}{N_A} \quad (9)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Síntese

Para a obtenção do BaTiO₃ em pó, foi utilizado o método de síntese por reação do estado sólido, onde foram utilizados os precursores BaCO₃ e TiO₂ com purezas analíticas. No entanto, para que o material seja puro, é necessário realizar o cálculo estequiométrico da reação a partir das massas molares dos compostos. A partir desse cálculo foi possível verificar as massas necessárias de cada precursor para produzir dez gramas de BaTiO₃, onde os valores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Massas dos precursores para dez gramas de BaTiO₃ calculadas estequiometricamente

Precursor	Massa (g)
BaCO ₃	7,1189
TiO ₂	2,8811

Fonte: Autoria própria

Após os cálculos serem efetuados, os compostos foram pesados em uma balança analítica com tolerância de $\pm 0,0002$ e misturados de acordo com a estequiometria desejada em um recipiente com 75% de seu volume preenchido com água destilada e esferas de zircônio de 10 mm de diâmetro. Em seguida, o recipiente foi vedado e levado para o moinho onde permaneceu por 24 horas com uma velocidade de 100 rpm.

Posteriormente, a mistura foi retirada do recipiente, separada das esferas e colocada em um forno e micro-ondas por 25 minutos a fim de se secar toda a água destilada. Depois de seco, o material foi calcinado a 950 °C, 1000°C, 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C durante 2 horas para a formação da fase, em seguida realizou-se a

difração de raios X onde os dados foram obtidos por meio de um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ do Grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá. A tensão no tubo foi de 40kV, a corrente de 30mA e o modo de varredura utilizado foi Fixed Time, com intervalo de 20° a 80° , passo de 0,02 e tempo de 8 segundos. Os picos dos difratogramas foram indexados com fichas do banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies).

3.1.2 Compactação

O pó de BaTiO_3 foi compactado uniaxialmente formando quatro discos com aproximadamente 5,0 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura, em seguida essas amostras foram compactadas isostaticamente com uma pressão de 25 toneladas, utilizando uma prensa isostática do Grupo de desenvolvimento de dispositivos multifuncionais, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, a fim de obter uma amostra mais uniforme, visto que as pressões são aplicadas simultaneamente em todas as direções.

A Figura 11 ilustra como ficou a amostra após as compactações.

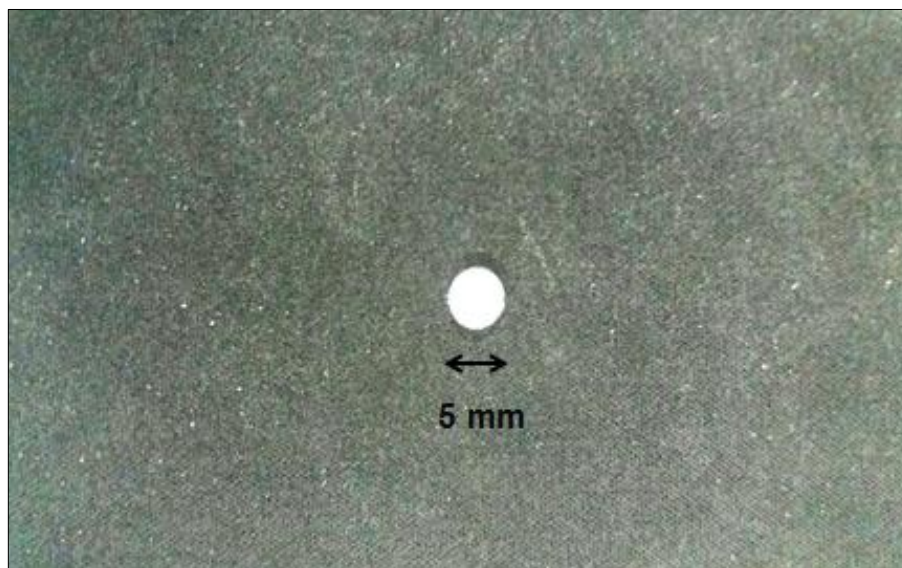


Figura 11 - Amostra de BaTiO_3 compactada uniaxialmente e isostaticamente
Fonte: Autoria própria

3.1.3 Sinterização

Todas amostras foram sinterizadas com uma taxa de 5 °C/min até 1000 °C/min e uma taxa de 2 °C/min até sua temperatura de sinterização, permanecendo nessa temperatura por 3 horas. Em seguida a amostra foi resfriada até 800 °C com uma taxa de 2 °C/min e uma taxa de 5 °C/min até 30 °C.

A primeira amostra foi sinterizada a 1200 °C, a segunda a 1250 °C, a terceira a 1300 °C e a quarta a 1350 °C.

É possível visualizar melhor como os processos funcionaram através do gráfico na Figura 12.

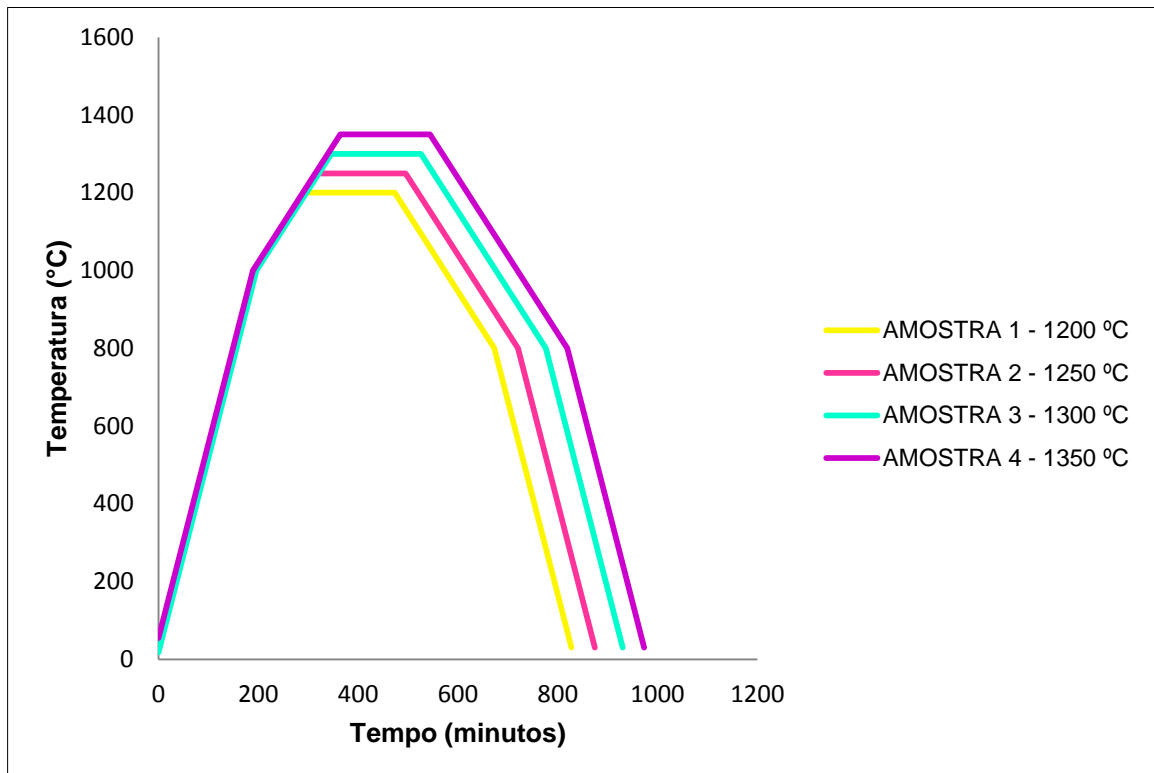


Figura 12 - Gráfico do aquecimento das amostras sinterizadas a 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C e 1350 °C

Fonte: Autoria própria

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 PUREZA

Foi feita a difração de raios X no pó calcinado de BaTiO_3 a fim de verificar a pureza do material e os seus difratogramas podem ser observados nesse capítulo.

A Figura 13 é o difratograma do pó de BaTiO_3 calcinado a $950\text{ }^\circ\text{C}$, onde pode-se observar uma segunda fase, que para esse caso é o BaCO_3 , nos picos sinalizados com um asterisco.

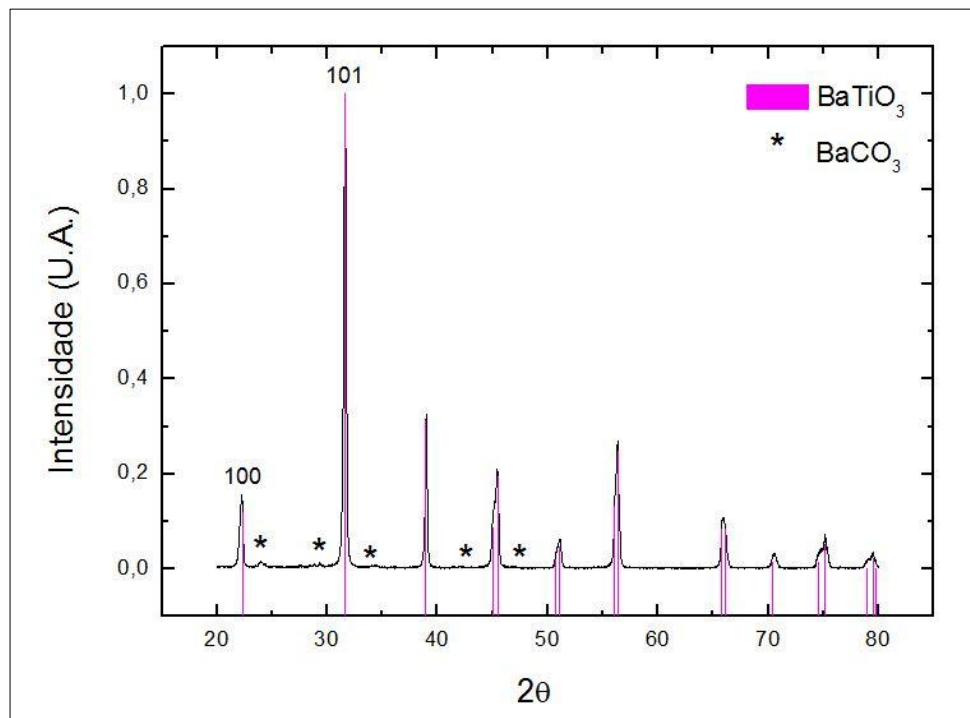


Figura 13 - Difratograma do BaTiO_3 calcinado a $950\text{ }^\circ\text{C}$
Fonte: Autoria própria

Para o pó de BaTiO_3 calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, tem-se a mesma situação, onde o BaCO_3 é segunda fase, porém um pouco menos evidente. O seu difratograma pode ser analisado na Figura 14.

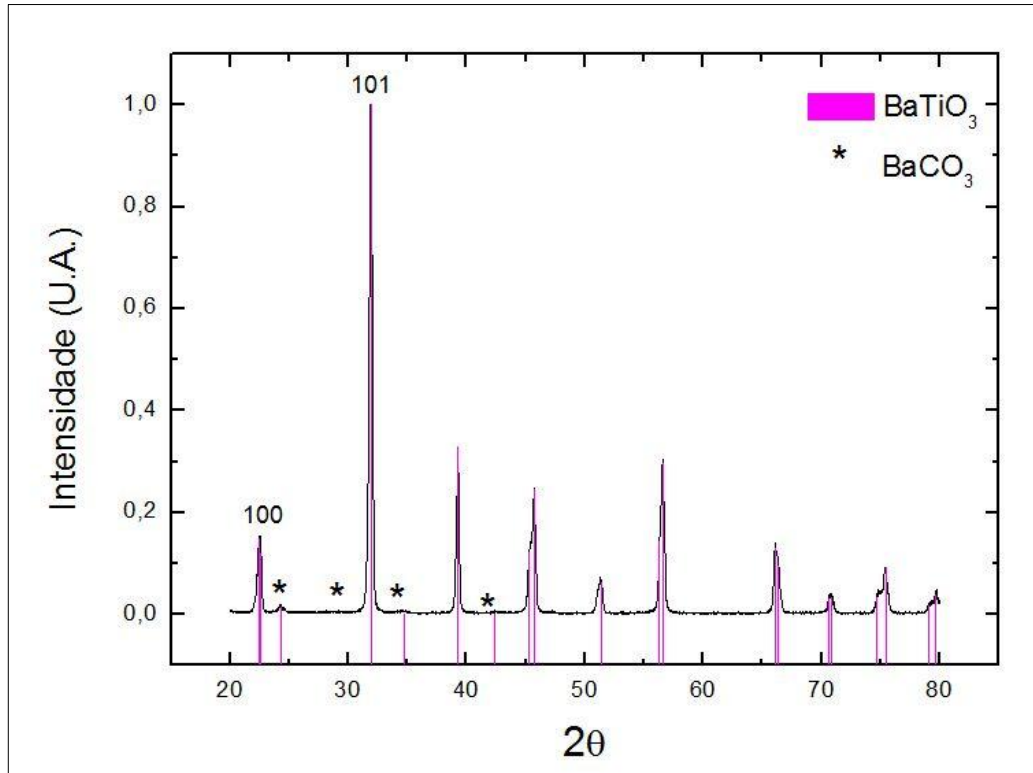


Figura 14 - Difratoograma do BaTiO_3 calcinado a 1000°C
Fonte: Autoria própria

Já para o pó de BaTiO_3 calcinado a 1100°C , o BaCO_3 está presente em pouca quantidade, mas há a formação de uma fase de Ba_2TiO_4 , sinalizada com um círculo na Figura 15.

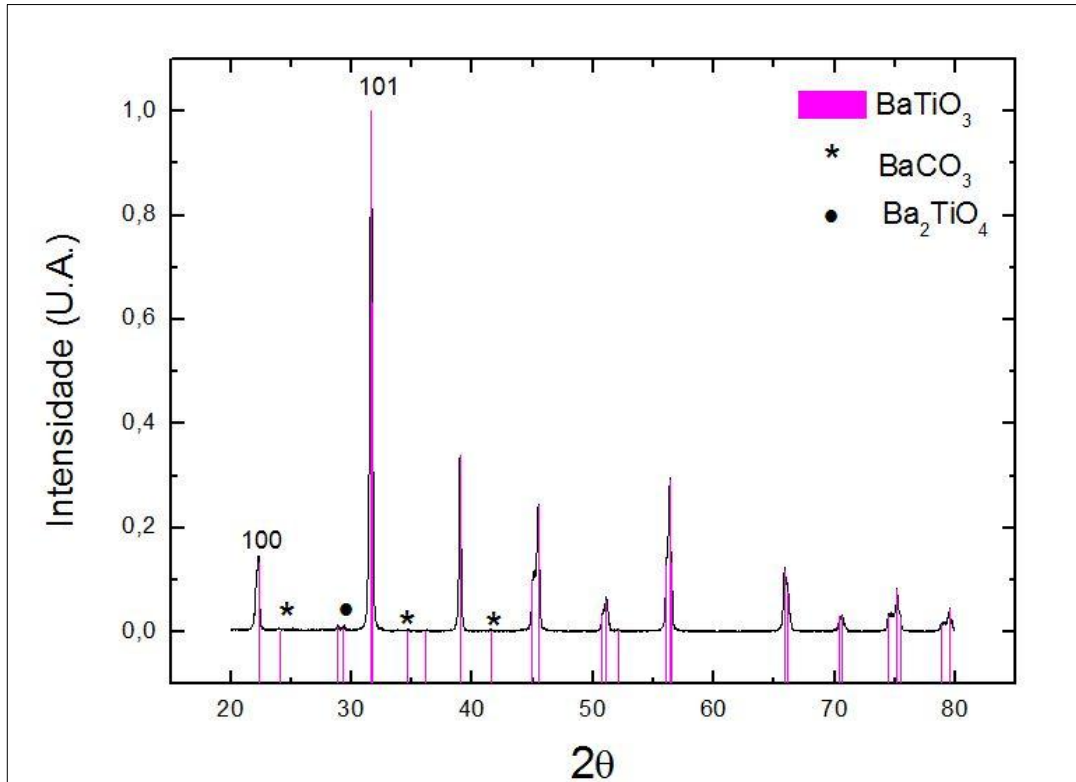


Figura 15 - Difratoograma do BaTiO_3 calcinado a 1100°C
Fonte: Autoria própria

Para o caso do pó de BaTiO_3 calcinado a 1150°C , tem-se o BaCO_3 em menor quantidade que o pó calcinado a 1100°C , porém com uma quantidade maior de Ba_2TiO_4 , como pode-se visualizar na Figura 16.

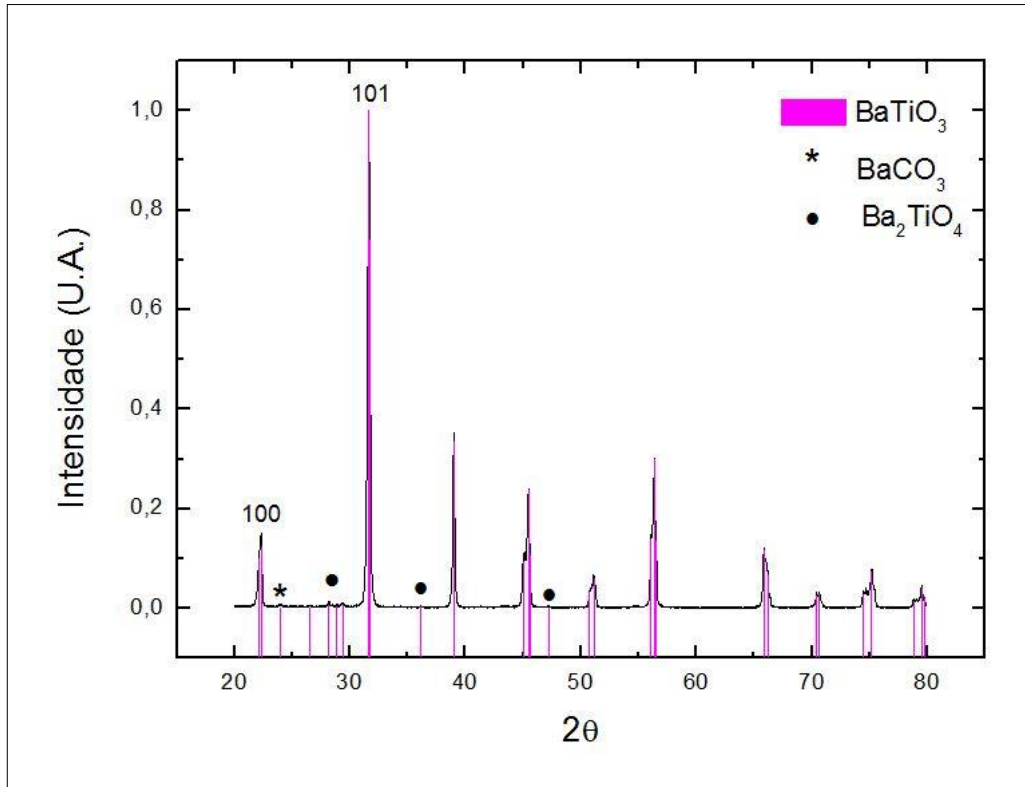


Figura 16 - Difratoograma do BaTiO_3 calcinado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$
 Fonte: Autoria própria

Na Figura 17 tem-se o difratograma do pó de BaTiO_3 calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. É possível observar a eliminação da fase de BaCO_3 , restando somente a fase Ba_2TiO_4 .

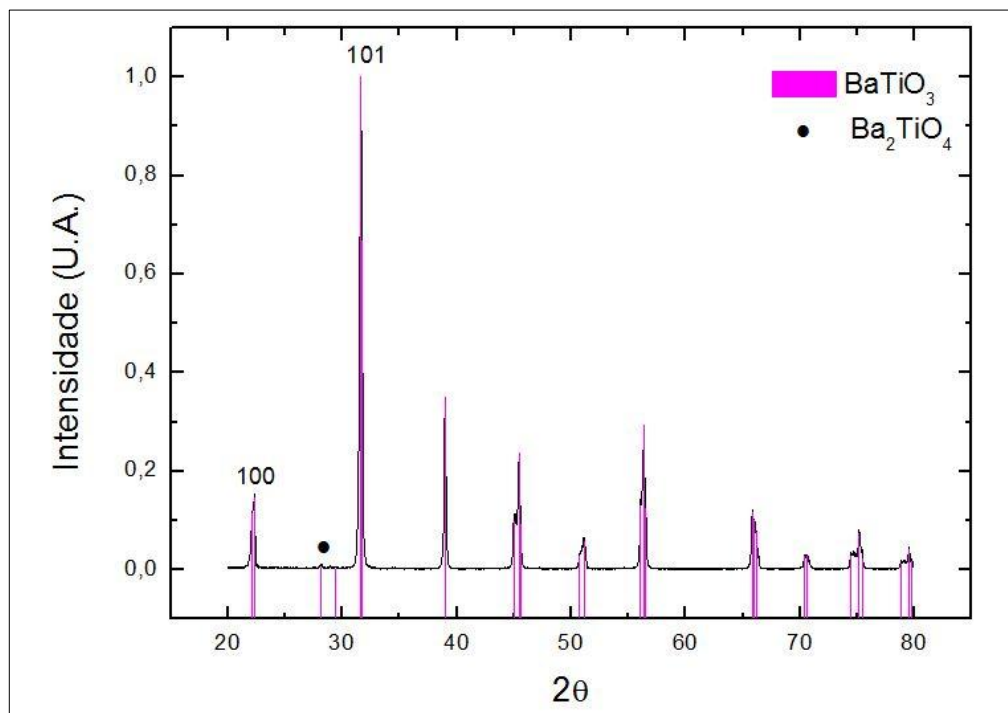


Figura 17 - Difratoograma do BaTiO_3 calcinado a $1200\text{ }^\circ\text{C}$
 Fonte: Autoria própria

4.2 SINTERIZAÇÃO

Foi possível sinterizar as amostras cerâmicas nas temperaturas predeterminadas para o trabalho, porém algumas manchas na cor cinza surgiram após o processo de sinterização. É possível visualizar essas pequenas manchas na Figura 18.

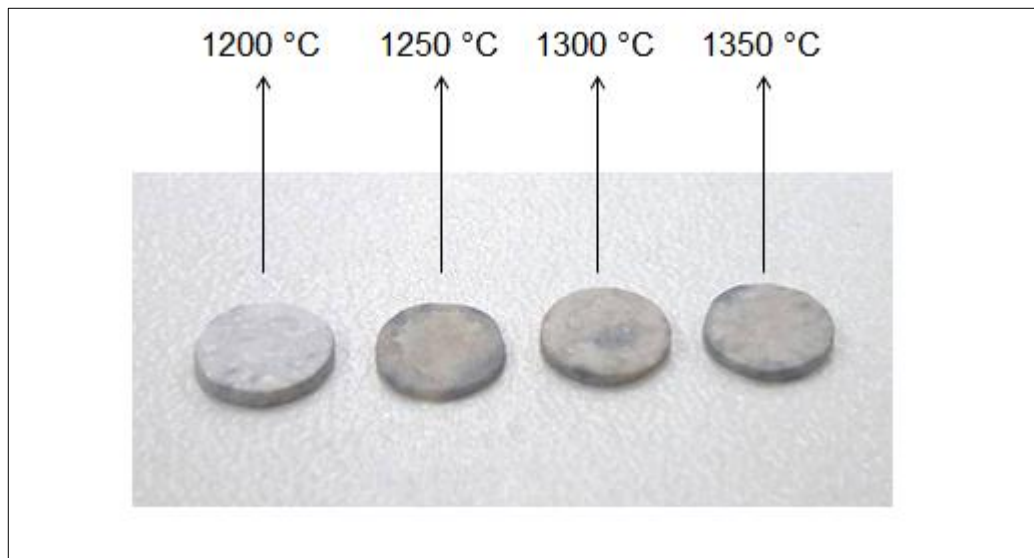


Figura 18 - Amostras de BaTiO₃ sinterizadas
Fonte: Autoria própria

4.3 DENSIDADE

Utilizando os difratogramas e equações apresentadas nesse trabalho, foram calculadas as densidades teóricas dos pós de BaTiO₃ para suas respectivas temperaturas de calcinação. Os resultados estão apresentados na Tabela 2 e na Figura 19.

Tabela 2 - Densidades teóricas dos pós calcinados de BaTiO₃

Temperatura de calcinação (°C)	Densidade teórica (g/cm ³)
950	6,079
1000	6,2541
1100	6,0646
1150	6,0179
1200	6,0229

Fonte: Autoria própria

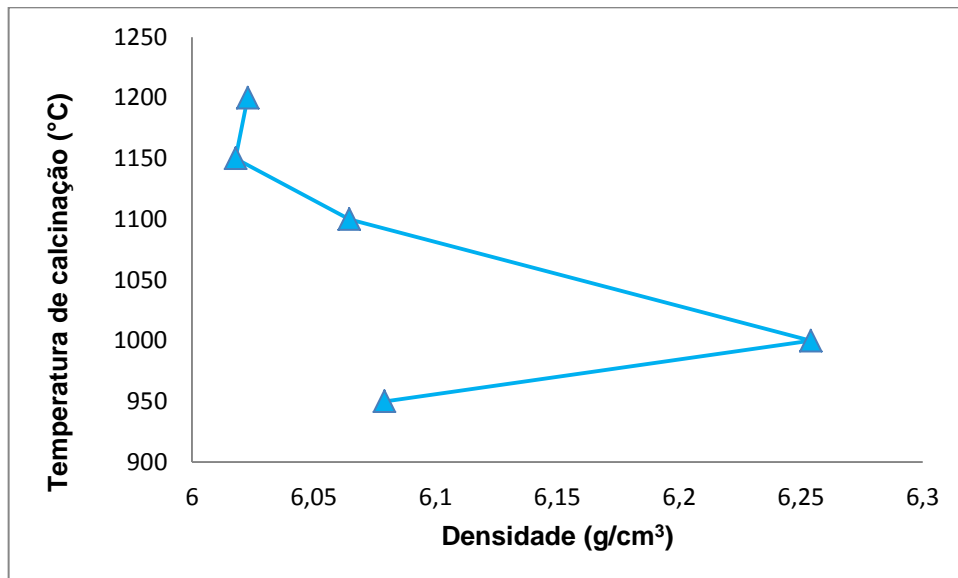


Figura 19 - Gráfico da densidade em relação à temperatura de calcinação
Fonte: Autoria própria

Utilizando o método de Arquimedes, as densidades das amostras sinterizadas foram medidas, e visto que o pó do qual as amostras foram sinterizadas foi calcinado a 1200 °C, adotou-se como densidade teórica o valor de 6,0229 g/cm³. Os resultados estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 20.

Tabela 3 - Densidades aparentes das amostras sinterizadas de BaTiO₃

Temperatura de sinterização (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densificação + desvio padrão (%)
1200	4,9025	81,3977 ± 2,9595
1250	5,5907	92,8241 ± 4,2077
1300	5,4805	90,9944 ± 1,7093
1350	5,9398	98,6203 ± 0,7188

Fonte: Autoria própria

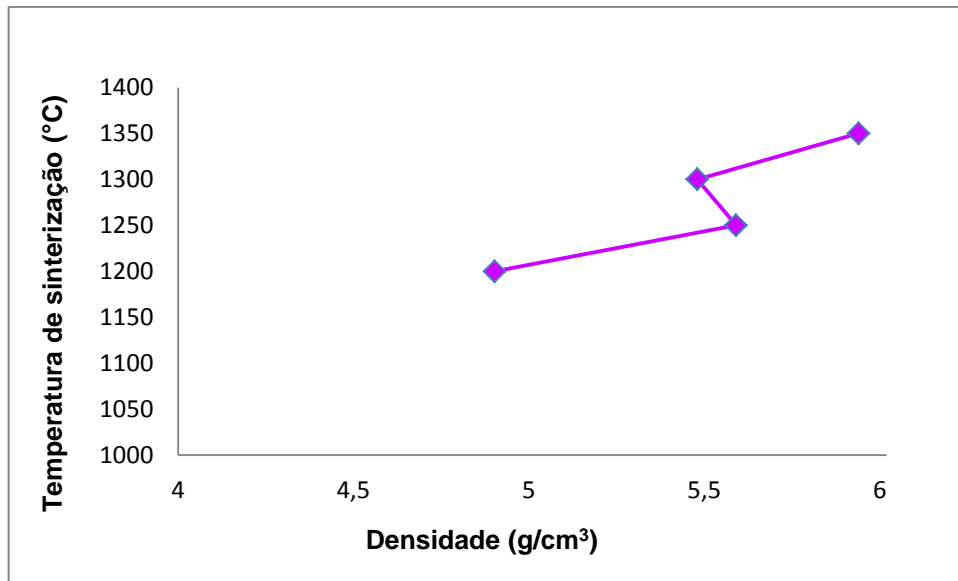


Figura 20 - Gráfico da densidade em relação à temperatura de sinterização
 Fonte: Autoria própria

5 CONCLUSÃO

O método de síntese por reação do estado sólido mostrou-se eficaz na produção do pó de BaTiO_3 , uma vez que aumentando a temperatura de calcinação, as fases de impureza, BaCO_3 e Ba_2TiO_4 , foram eliminadas ou suavizadas.

A sinterização das amostras de BaTiO_3 também se mostrou eficaz, em relação as manchas na cor cinza, seria necessário realizar uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para uma melhor análise.

O cálculo de densidade teórica apresentou-se satisfatório, visto que foi encontrado um valor similar em trabalhos utilizados para revisão bibliográfica. Para as densidades medidas, ocorreu o esperado, onde a amostra sinterizada com a temperatura mais alta, 1350 °C, obteve uma maior densificação, aproximadamente 98,6% da densidade teórica calculada, o que é uma densidade ótima para aplicações.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Produzir o BaTiO_3 por reação do estado sólido, sinterizar a temperaturas entre $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e $1400\text{ }^\circ\text{C}$ e fazer análises de MEV e DRX, a fim de verificar a causa das manchas nas amostras, além de histerese ferroelétrica e medidas dielétricas.

REFERÊNCIAS

- ALVES, Marcos F. S. **Cerâmicas nanoestruturadas de BaTiO₃**: síntese e propriedades estruturais e ferróicas. 2012. 104f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- BUENO, Silveira. **Silveira Bueno**: minidicionário da língua portuguesa. Ed. rev. e atual. São Paulo, SP: FTD, 2000.
- CALLISTER, William D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008.
- CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CARMO, João R. do. **Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro**. 2011. 116f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- CHAISSAN, Wanwilai. Effect of Sintering Temperature on the Hysteresis Properties of Barium Titanate Ceramic. **NU Science Journal**. 2007, 4(2), 132 – 139.
- CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do pó**. 4. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.
- SEGAL, David. Chemical synthesis of ceramic materials. **J. Mater. Chem.**, 1997, 7(8), 1297–1305.
- ESTEVAM, Giuliano P. **Preparo, caracterização e aplicação do compósito PTCa (Titanato de chumbo modificado com cálcio)/PEEK (Poliéter éter cetona) como sensor de radiação**. 2008. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP, Ilha Solteira, 2008. .
- GOTARDO, Ricardo A. M. **Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos**. 2011. 154f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.
- GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **A metalurgia do pó**: alternativa econômica com menor impacto ambiental. 1. ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2009.
- LEONEL, Liliam V. **Síntese e caracterização de compósitos titanato de bário-ferrita de cobalto preparados a partir de método sol-gel**. 2010. 149f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

PADILHA, Angelo F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e propriedades**. 1 ed. Curitiba: Hemus livraria, distribuidora e editora S.A., 2000.

OLADEINDE, Taiwo O. **Síntese e propriedades elétricas de cerâmicas a base de Titanato de Bário dopado com Er^{3+} e Zr^{2+} : $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x(\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02})\text{O}_3$ ($x=0,01, 0,02$ e $0,04$)**. 2010. 76f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia Elétrica com ênfase em Eletrônica. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.