

Preparação e caracterização microestrutural de cerâmicas ferroelétricas de $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$

(Preparation and microstructural characterization of $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ ferroelectric ceramics)

T. Mazon, C. E. B. Silvério, A. C. Hernandes

Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

Instituto de Física de S. Carlos, Universidade de S. Paulo

C.P. 369, 13560-970, S. Carlos, SP

tmazon@bol.com.br ; hernandes@if.sc.usp.br

Resumo

Cerâmicas de titanato de bário e cálcio com composição $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ (BCT23) foram produzidas usando o método de síntese por reação de estado sólido. Um estudo sistemático de temperatura e tempo de calcinação foi realizado com o objetivo de se determinar as condições experimentais ótimas para a obtenção da fase única BCT23. Observou-se a presença das fases $BaTiO_3$ e $CaTiO_3$ para os pós calcinados em temperaturas inferiores a 1200 °C e tempo de até 12 horas. Um aumento na temperatura para 1250 °C leva a formação da fase BCT23. Os pós calcinados a 1250 °C foram prensados uniaxialmente em diferentes condições e sinterizados a 1450 °C / 4 h. Verificou-se que o método utilizado para a preparação dos compactos influenciou na microestrutura e densidade relativa das cerâmicas. Cerâmicas mais densas foram obtidas a partir da prensagem com pressão uniaxial equivalente a 1×10^7 N/m² dos pós de BCT23 peneirados.

Palavras-chave: BCT, perovskitas, síntese de estado sólido.

Abstract

Barium calcium titanate ceramics with composition $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ (BCT23) were prepared by solid state reaction. A systematic study of temperature and time of calcination was performed aiming to determine the experimental conditions to obtain only BCT23 phase. It was only observed the $BaTiO_3$ and $CaTiO_3$ phases at calcination temperature up to 1200 °C and time up to 12 h. However, it was possible to obtain the BCT23 phase by increasing the temperature to 1250 °C for 12 h. The powders calcined at 1250 °C for 12 h were uniaxially pressed at different conditions and sintered at 1450 °C / 4 h. The method utilized to prepare the compacts influenced on the microstructure and relative density of the ceramics. Denser ceramics were obtained by pressing a BCT23 powder with 1×10^7 N/m².

Keywords: BCT, perovskite, solid state synthesis

INTRODUÇÃO

O titanato de bário e cálcio ($Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ - BCT) é um material ferroelétrico com estrutura perovskita a temperatura ambiente e está sendo muito pesquisado por apresentar excelentes propriedades físicas. O BCT apresenta temperatura de transição de fase ferro/paraelétrica a 98 °C. A adição de cálcio aumenta o comportamento eletromecânico, os coeficientes eletro-ópticos do material e o intervalo de temperatura de estabilidade da fase tetragonal, evitando uma transição de fase tetragonal-ortorrômbica em temperaturas maiores que -120 °C [1-3]. Outra vantagem deste material está na possibilidade de preparar capacitores cerâmicos de multicamadas de BCT com eletrodos de baixo custo, tal como níquel, sem perder o bom desempenho dielétrico [4].

Alguns pesquisadores [5, 6], no entanto, têm observado que o comportamento da transição de fase ferro/paraelétrica

está diretamente relacionado com a preparação da cerâmica BCT. Particularmente, em [6] foi reportado que cerâmicas de BCT com controle da estequiometria dos íons Ba^{2+} e Ca^{2+} somente são obtidas a partir do método de co-precipitação dos precursores $(Ba,Ca)CO_3$ e TiO_2 . Segundo eles, a preparação de cerâmicas de BCT pelo método de síntese convencional do estado sólido é inviável, pois este método não garante uma boa homogeneidade estequiométrica do cálcio. No entanto, os autores não se preocuparam em obter o mesmo tamanho de grãos nos pós de BCT preparados pelos dois métodos. O tamanho de grão obtido na amostra preparada por síntese convencional de estado sólido foi 4 vezes maior que o obtido para o pó preparado pela rota de co-precipitação. Como a não homogeneidade estequiométrica do cálcio é resultante de limitações difusionais, o maior tamanho de grão obtido no pó preparado por síntese do estado sólido pode ter favorecido a obtenção de uma mistura não homogênea.

Neste trabalho estabelecemos uma rota de processamento para a produção de cerâmicas densas de $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ (BCT23) com composição estequiométrica, usando o método de síntese por reação do estado sólido, e efetuamos a sua caracterização microestrutural em função dos parâmetros experimentais de processamento.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O titanato de bário e cálcio foi preparado com a composição $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ (BCT23), a partir dos precursores $BaCO_3$ (Merck, 99% de pureza), $CaCO_3$ (Riedel-de-Haën, 99% de pureza) e TiO_2 (Alfa AESAR, 99,9% de pureza). O fluxograma da preparação é apresentado na Fig. 1.

Quantidades apropriadas dos precursores foram pesadas e moídas por 96 horas em moinho de bolas, usando bolas de ZrO_2 (com tamanho 0,94 mm) e álcool isopropílico como solvente para o meio de moagem. A moagem teve por finalidade diminuir efetivamente o tamanho das partículas. Em seguida os pós foram calcinados em forno tipo mufla em diferentes condições de temperatura, visando a obtenção da fase única BCT23.

O pó calcinado a 1250 °C por 12 h, o qual apresentou apenas a fase BCT, foi novamente moído por 96 h em álcool isopropílico, prensado uniaxialmente e os compactos obtidos foram sinterizados a 1450 °C por 3 h. Com a finalidade de obter cerâmicas densas e verificar a influência da pressão utilizada em sua densificação, os compactos foram prensados basicamente em três condições:

(a) Prensagem uniaxial do pó em prensa hidráulica com pressão equivalente a 1×10^8 N/m².

(b) Prensagem uniaxial do pó com pressão equivalente a 1×10^7 N/m².

(c) Prensagem uniaxial do pó peneirado em peneira com abertura de 100 mesh, com pressão equivalente a 1×10^7 N/m².

Após a moagem da mistura dos precursores, a distribuição do tamanho de partículas e o tamanho médio de partículas foram obtidos por sedigrafia (Micromeritics Sedigraph modelo 5100) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (DSM 960, Zeiss)

As transformações físicas e químicas do pó sem reagir e do pó reagido foram acompanhadas por análise térmica (TG/ATD) (Netzsch STA 409) no intervalo de temperatura de 25 °C a 1400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com atmosfera de ar sintético e alumina como material de referência. Após a análise por TG/ATD, os pós calcinados em diferentes condições de tempo e temperatura foram caracterizados por difração de raios X (DRX) (Rigaku Rotaflex RU-200B), visando determinar a formação de fases cristalinas.

As densidades dos compactos sinterizados foram determinadas pelo método de Arquimedes. A microestrutura das cerâmicas foi examinada por MEV (Zeiss-DSM960) da superfície polida e atacada termicamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de TG a ATD obtidas para a mistura dos precursores moídos por 96 h estão apresentadas na Fig. 2. Observamos a presença de uma banda exotérmica até 550 °C, a qual foi atribuída à perda do álcool isopropílico utilizado durante a moagem, correspondendo a uma perda de massa de 0,3%. Nas curvas de ATD é possível observar, na região entre 580 °C e 750 °C uma banda exotérmica referente à decomposição do $CaCO_3$ e formação da fase $CaTiO_3$. Os picos endotérmicos a

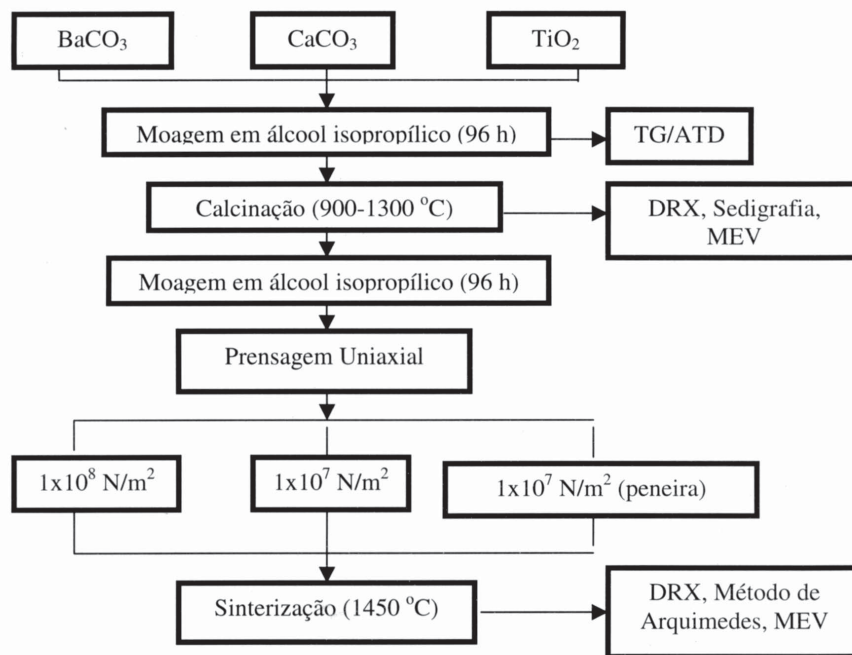
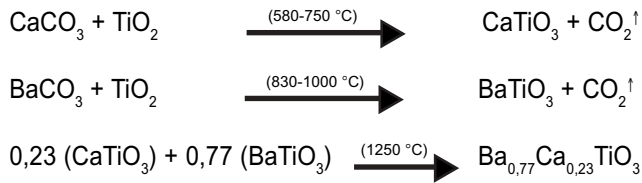


Figura 1: Fluxograma de preparação da cerâmica BCT23.
[Figure 1: Flow chart of BCT23 ceramics preparation.]



830 e 990 °C foram atribuídos à transições estruturais que ocorrem no BaCO₃ [7]. Estas transições estruturais são acompanhadas de perda de massa, referentes à perda de CO₂. A perda de massa total é de 18%. A 1000 °C não há mais perda de massa, indicando que ocorreu a formação da fase BaTiO₃.

Uma pequena banda exotérmica, sem perda de massa, com o máximo em torno de 1250 °C, também é observada na curva de ATD (Fig. 2). Como não há mais perda de massa nesta temperatura, esta banda foi atribuída à reação entre CaTiO₃ e

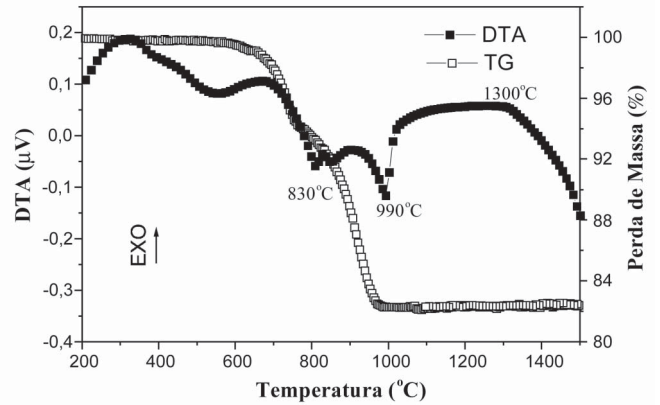


Figura 2: Curvas de TG e ATD da mistura dos pós precursores moída por 96 h; taxa de aquecimento 10 °C/min, atmosfera de ar sintético. [Figure 2: DTA and TG curves for non-reacted powders milled for 96 h. Heating rate of 10° C/min and air.]

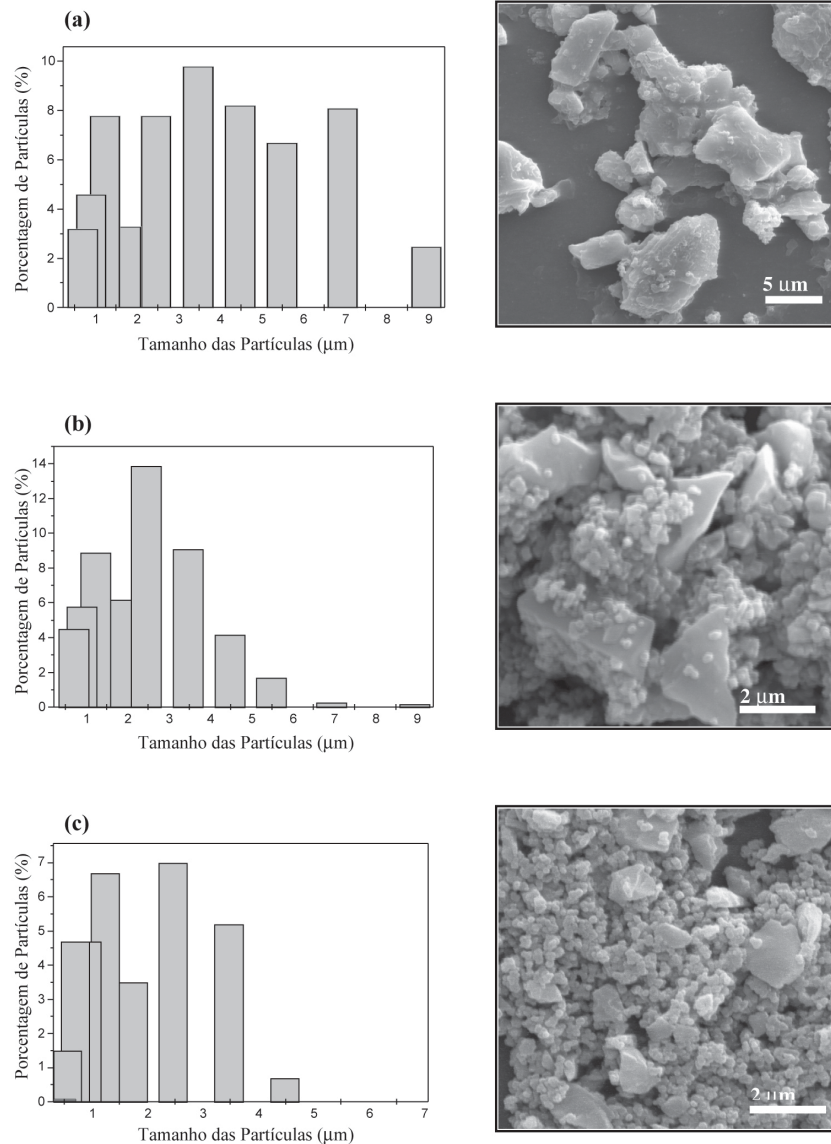


Figura 3: Distribuição do tamanho de partícula e sua morfologia para diferentes condições de tempo de moagem: (a) 24 h; (b) 72 h; (c) 96 h. [Figure 3: Sedigraph results and SEM micrographs of precursor powders milled at different time conditions: (a) 24 h; (b) 72 h; (c) 96 h.]

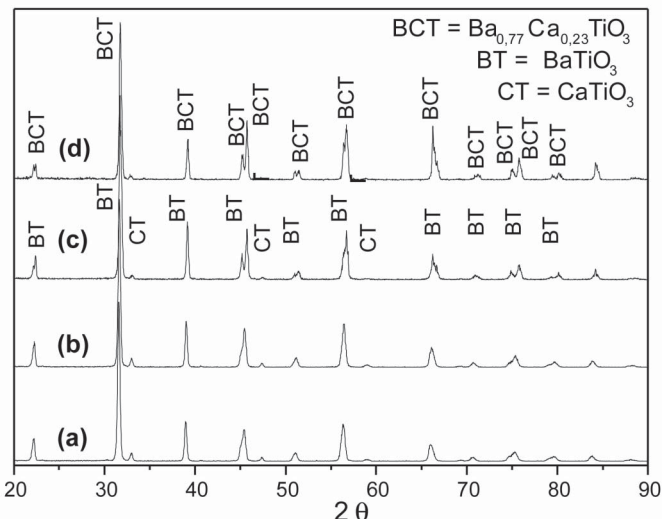


Figura 4: Difratomogramas de raios X dos pós de BCT calcinados sob diferentes condições: (a) 1100 °C / 6 h; (b) 1200 °C / 6 h; (c) 1250 °C / 6 h; (d) 1250 °C / 12 h.

[Figure 4: XRD patterns of the calcined powders at different temperature conditions: (a) 1100 °C / 6 h; (b) 1200 °C / 6 h; (c) 1250 °C / 6 h; (d) 1250 °C / 12 h.]

Tabela I - Densidades relativas das cerâmicas de BCT23 prensadas sob diferentes condições e sinterizadas a 1450 °C por 4 h.
[Table I - Relative densities of the BCT23 ceramics pressed under different conditions and sintered at 1450 °C/4h.]

Forma de prensagem:	Densidade Relativa (%)
Pó prensado com pressão de 1×10^8 N/m ² .	74
Pó prensado com pressão de 1×10^7 N/m ² .	90
Pó peneirado e prensado com pressão de 1×10^7 N/m ² .	98

BaTiO₃ para formação da fase BCT. Desta forma, o processo para a formação da fase BCT pelo método utilizado pode ser descrito pelas seguintes reações:

A distribuição do tamanho de partículas e os valores de tamanho médio de partículas foram obtidos por sedigrafia e MEV para as amostras moídas por tempos diferentes. Os resultados estão apresentados na Fig. 3. Podemos notar que o tamanho médio das partículas diminui com o aumento do tempo de moagem e o intervalo de distribuição do tamanho

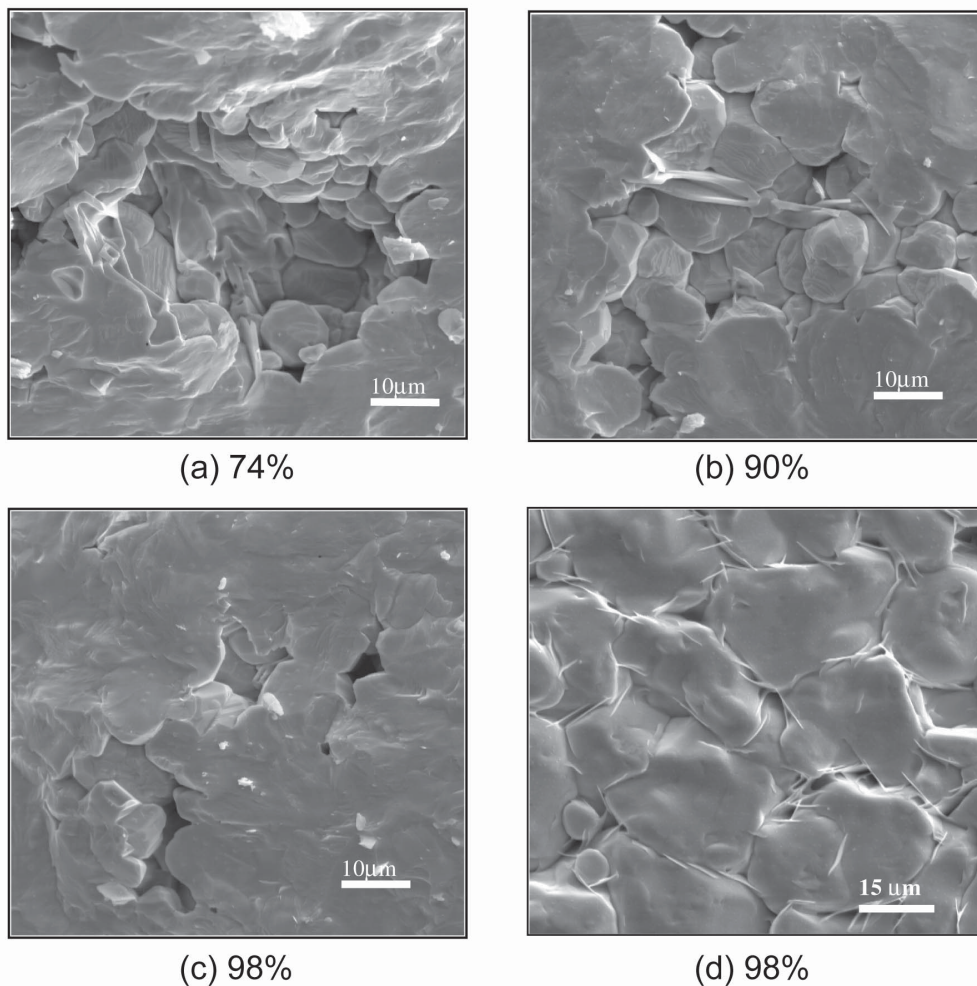


Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas de BCT sinterizadas a 1450 °C por 4 h.
[Figure 5: SEM micrographs of specimens sintered at 1450 °C for 4 h.]

de partículas se torna mais estreito. Comparando o tamanho médio de partículas obtidos por sedigrafia e por MEV, observamos que há uma pequena diferença nos valores para as amostras moídas por um tempo maior que 72 h. O tamanho médio de partículas obtido por MEV, para a amostra moída por 96 h está em torno de 0,4 μm , enquanto que o valor obtido por sedigrafia é de 1,5 μm . Esta diferença está relacionada à aglomeração das partículas durante a análise de sedigrafia.

Tamanho de partícula pequeno é um fator fundamental para obter maior reatividade entre os compostos óxidos. Principalmente no caso do BCT, onde composições com mais de 20 mol% de Ca^{2+} precisam de um tempo maior de moagem para garantir que todo Ca^{2+} se distribua de uma maneira homogênea, para favorecer a formação da fase BCT durante a calcinação. O tempo de moagem otimizado neste trabalho foi de 96 h, garantindo a obtenção de fase única de BCT23 e uma estreita distribuição do tamanho de partículas. Nesta condição, o tamanho médio de partículas foi da ordem do obtido por [7] utilizando uma rota semi-úmida para preparar pós de BCT.

Os difratogramas de raios X obtidos para os pós de $\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23}\text{TiO}_3$ calcinados em diferentes condições de tempo e temperatura estão apresentados na Fig. 4. Observa-se a presença das fases BT e CT para temperaturas de calcinação inferiores a 1250 °C. Um aumento na temperatura e no tempo de calcinação para 1250 °C por 12 h favoreceu a formação da fase BCT23. A temperatura de calcinação para a obtenção da fase BCT23 neste trabalho foi 100 °C menor que a citada na literatura [8], quando se utiliza a mesma composição de cálcio. O menor tamanho médio de partículas obtido em nosso processo possibilitou obter resultado semelhante, mas em temperatura mais baixa.

Visando determinar a melhor metodologia de prensagem para obter cerâmicas densas de BCT, o pó calcinado a 1250 °C por 12 h foi prensado em diferentes condições e sinterizado a 1450 °C por 4 h. Os resultados de densidades relativas obtidas para os compactos sinterizados estão apresentados na Tabela I e as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as cerâmicas estão apresentadas na Fig. 4.

A forma de prensagem influenciou diretamente na densidade relativa da cerâmica. A maior densidade relativa foi obtida para o pó peneirado e prensado sob uma pressão uniaxial de $1 \times 10^7 \text{ N/m}^2$. A utilização de pressões maiores durante a compactação dos pós leva à formação de defeitos nos compactos, dificultando a densificação dos corpos cerâmicos.

Embora as cerâmicas de BCT apresentassem 98% de densidade relativa, pode-se notar que ocorreu um crescimento exagerado dos grãos e a presença de uma fase tipo vítrea

segregada no contorno de grãos (Fig. 4d). Análises por EDX apontam que esta fase é rica em titânio. O crescimento exagerado de grãos e segregação de Ti no contornos de grãos também foram verificados em cerâmicas de BaTiO_3 [10]. Esta fase segregada nos contornos de grãos pode ser prejudicial para as propriedades elétricas do material. Novos trabalhos estão sendo realizados visando a eliminação desta fase.

CONCLUSÕES

Desenvolvemos uma metodologia para a obtenção de cerâmicas densas de BCT23 com alta reprodutibilidade no processo. As condições experimentais otimizadas para a calcinação foram 1250 °C por 12 h em forno de atmosfera aberta. A rota de preparação dos pós de BCT estabelecida neste trabalho favoreceu a obtenção da fase BCT23 em temperaturas mais baixas que as citadas na literatura. O método de prensagem influenciou na microestrutura e densificação das cerâmicas. Cerâmicas com 98% de densidade relativa foram obtidas a partir do pó peneirado em peneira com abertura de 100 mesh e prensado uniaxialmente com pressão equivalente a $1 \times 10^7 \text{ N/m}^2$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Mazur, C. Veber, O. F. Scirmer, C. Kuper, H. Hesse, *Radiat. Eff. Defect. Sol.* **150** (1999) 281.
- [2] H. Veenhuis, T. Boger, K. Peithmann, M. Flaspohler, K. Buse, R. Pankrath, H. Hesse, E. Kratzig, *Appl. Phys. B.* **70** (2000) 797.
- [3] C. H. Kuper, R. Pankrath, H. Hesse, *Appl. Phys. A.* **65** (1997) 301.
- [4] J. M. Hebert, *Ceramic Dielectrics and Capacitors*, Gordon and Breach, New York, London (1985) cap. 6.
- [5] V. S. Tiwari, D. Pandey, P. Groves, *J. Phys. D* **22** (1989) 837.
- [6] D. Pandey, V. S. Tiwari, T. B. Singh, L. Pandey, O. Parkash, P. R. Rao, *Phase Trans.* **9** (1987) 11.
- [7] V. S. Tiwari, N. Singh, D. Pandey, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1813.
- [8] R. C. De Vries, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **38** (1955) 142.
- [9] W. Z. Black, J. G. Hartley, *Thermodynamics SI version*, Harper Collins, New York (1991) 675.
- [10] Y. Yamamoto, *Brit. Ceram. Trans.* **94**, 5 (1995) 196. (*Rec. 18/07/03, Ac. 20/02/04*)