

# Sinterização ultra-rápida de materiais cerâmicos usando radiação laser

## *(Ultra-fast laser sintering of ceramic materials)*

Z. S. Macedo<sup>2</sup>, A. C. Hernandez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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, S. Carlos, SP, 13560-970

<sup>2</sup>Departamento de Física  
Universidade Federal de Sergipe  
C. P. 353, S. Cristovão, SE, 49100-000  
zmacedo@if.sc.usp.br, hernandes@if.sc.usp.br

### Resumo

Nessa comunicação apresentamos nossos primeiros resultados de sinterização ultra-rápida em materiais cerâmicos óxidos usando a radiação de um laser de CO<sub>2</sub> como fonte de aquecimento. Os compostos Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BIT) e Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BGO) foram sintetizados via reação do estado sólido, conformados em corpos cerâmicos cilíndricos de 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura e, posteriormente, levados ao laser para o processo de sinterização. A análise dos pós reagidos, efetuada por difratometria de raios X, confirmou a presença de fase cristalina única em cada um dos sistemas investigados. A potência máxima do laser necessária para a sinterização apresentou forte dependência com a estratégia usada na irradiação. A análise da microestrutura, realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), revelou um alto grau de eficiência do processo desenvolvido. Em alguns casos, pudemos verificar que a sinterização ocorreu a uma profundidade de até 1 mm, apontando para a viabilidade de obtenção de corpos cerâmicos sinterizados como um todo.

Palavras-chave: sinterização, laser, microestrutura.

### Abstract

*In this communication we present our first results on ultra-fast laser sintering of oxide ceramics employing a CO<sub>2</sub> laser as the heating source. The Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BIT) and Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BGO) compounds were synthesized following a solid state route in air atmosphere. Cylindrical ceramic bodies with 12 mm in diameter and 2 mm in thickness were shaped and sintered under laser irradiation. The X-ray diffraction of the calcined powders confirmed the presence of single phase in each of the investigated systems. The maximum laser power required to the sintering process showed to have a strong dependency on the strategy used for irradiation. The microstructure analysis of the samples, performed by scanning electron microscopy (SEM), revealed the high efficiency of the process. In some cases we could verify that the sintering occurred until a depth of 1mm, indicating the feasibility of obtaining the ceramic bodies sintered as a whole.*

*Keywords: sintering, laser, microstructure.*

A tecnologia laser vem sendo empregada há muito anos no processamento de diversos materiais. As características que fazem a radiação laser atrativa para este propósito são a coerência e a colimação, que permitem ajustar a distribuição de energia com elementos ópticos convencionais. No estágio atual, a tecnologia laser tem sido aplicada com diferentes objetivos no processamento de materiais, podendo se destacar: perfuração, corte e soldagem [1], tratamento térmico de superfícies e sinterização [2], solidificação direcional aplicada ao crescimento de fibras monocristalinas [3, 4]; produção de materiais eutéticos [5], cristalização superficial e texturização em materiais vítreos

[6], desenvolvimento e desenho de componentes ópticos em vidros transparentes na região do visível e infravermelho [7], entre outras.

Nessa comunicação apresentamos nossos primeiros resultados de sinterização ultra-rápida, via aquecimento com radiação laser, dos materiais cerâmicos óxidos Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BIT) e Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BGO). A principal vantagem da tecnologia de sinterização de materiais por radiação laser é a sua rapidez, baixo consumo de energia e, consequentemente, baixo custo de produção em processos de larga escala.

O BGO é um material sintético que possui a mesma estrutu-

ra do mineral  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (eulíta), e vem sendo estudado devido às suas propriedades eletro-ópticas, eletro-mecânicas e luminescentes, que lhe proporcionam grande aplicabilidade como cintilador [8, 9]. O BIT é um material piezoelétrico e ferroelétrico que possui importantes aplicações como dispositivo piezoelétrico de alta temperatura, devido a sua elevada temperatura de Curie ( $675\text{ }^\circ\text{C}$ ) [10, 11]. Sua estrutura é formada por duas celas unitárias de  $\text{BiTiO}_3$  do tipo perovskita, intercaladas por camadas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , o que lhe proporciona uma morfologia de camadas [12].

Esses compostos são de grande interesse para as indústrias do setor eletro-eletrônico, novos materiais, sensores especiais, etc.

Os reagentes empregados, sempre na razão estequiométrica, foram  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar) e  $\text{TiO}_2$  (Merck) (para o BIT) e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{GeO}_2$  (Alfa Aesar) (para o BGO). O grau de pureza desses reagentes foi de 99,99%. A mistura de óxidos foi inicialmente submetida a moagem por períodos de 48 a 100 h. A análise por sedimentação dos compostos após a moagem (Sedigraph 5100 da Micromeritics) revelou tamanhos médios de partícula de  $0,9\text{ }\mu\text{m}$  (BIT) e  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  (BGO). Esses compostos foram, em seguida, calcinados durante

Tabela I - Condições experimentais do processo de sinterização ultra-rápida a laser. Estratégia A: varredura ao longo de uma linha sobre a superfície; estratégia B: feixe fixo sobre a amostra.

[Table I - Experimental conditions during the fast laser sintering. Strategy A: laser scanning on the surface; strategy B: spot fixed on the sample.]

Material	Estratégia de Irradiação	Potência nominal do laser de $\text{CO}_2$ (W)	Tempo (min)
BGO	A	Aumento gradual até 12	5
	B	5	3
BIT	A	12	0,5
	B	Aumento gradual até 12	5

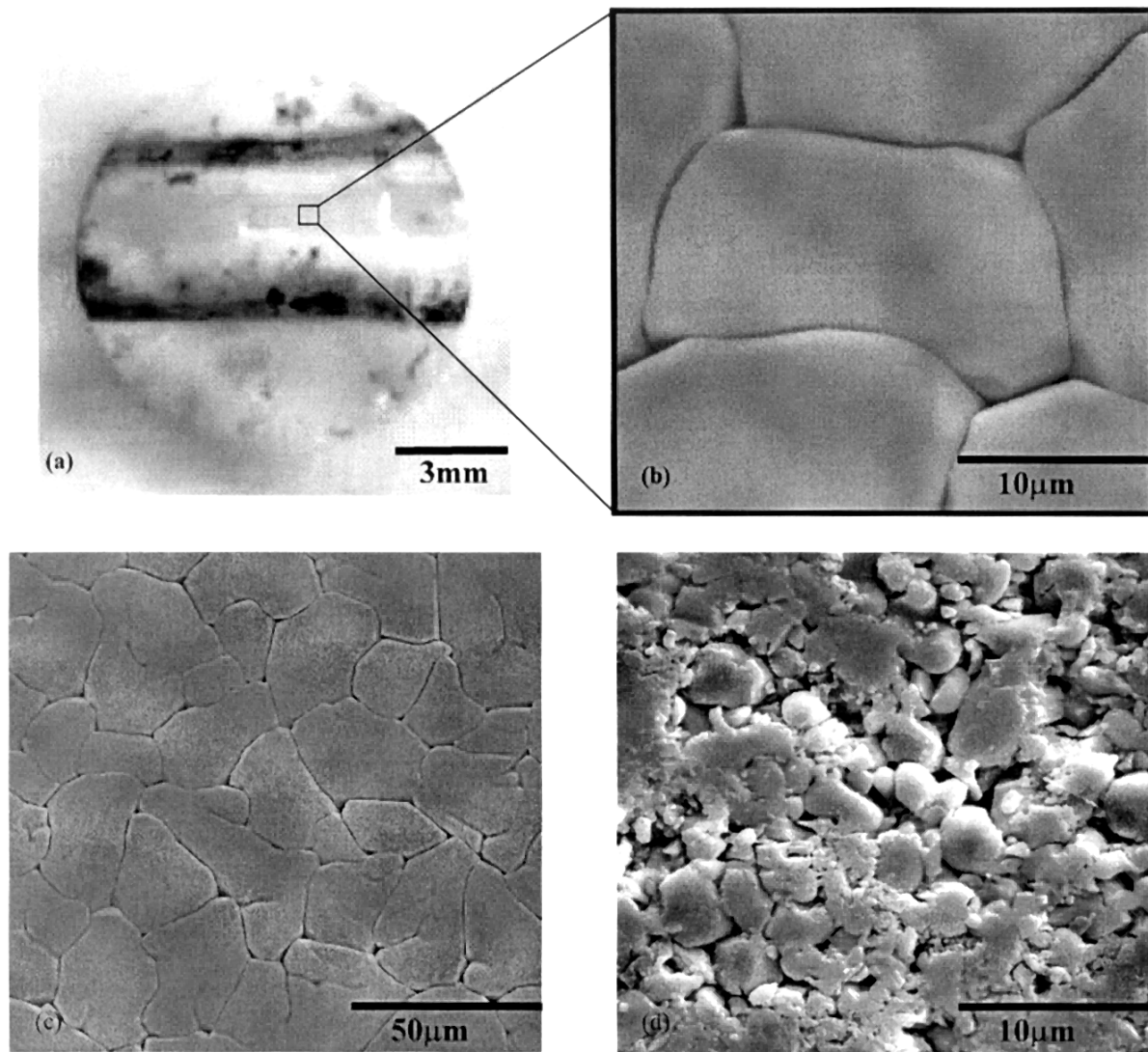


Figura 1: (a) Fotografia do corpo cerâmico de BGO processado segundo a estratégia A. (b) Micrografia obtida por MEV da região central da linha irradiada, (c) Mesma região, com um aumento 5 vezes menor, (d) Cerâmica de corpo-verde (região não atingida pelo laser).

[Figure 1: (a) Photography of BGO ceramic body processed following the strategy A; (b) micrograph obtained by SEM of the central zone of the irradiated line; (c) same zone, with magnification 5 times smaller; (d) green ceramic body (zone not targeted by laser).]

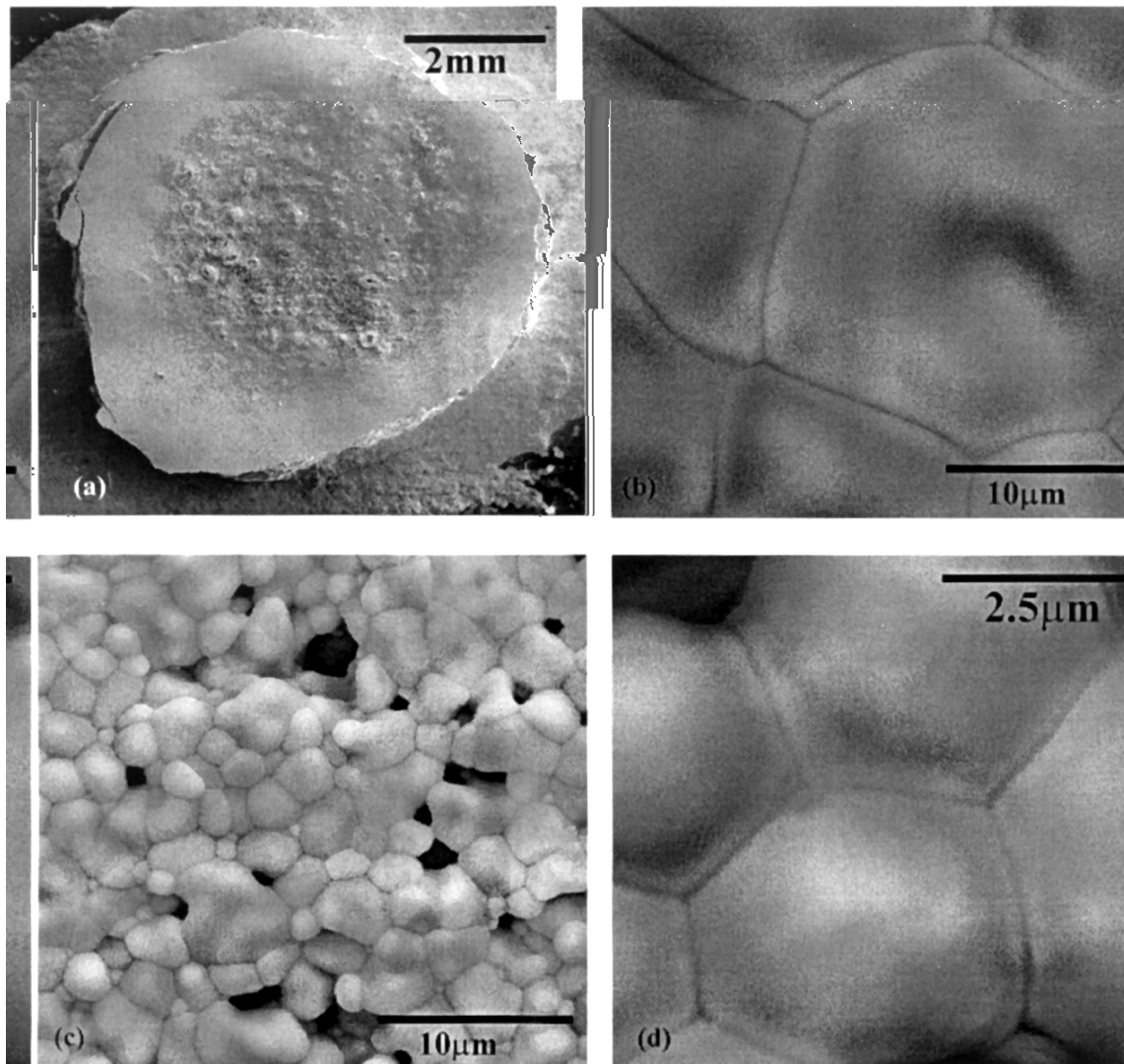


Figura 2: (a) Corpo cerâmico de BGO processado segundo a estratégia B (b) região central do ponto irradiado, (c) e (d) região da borda do feixe, em estágio inicial de sinterização.

[Figure 2: (a) BGO ceramic body processed following the strategy B; (b) central zone of the irradiated point; (c) and (d) peripheral zone, with sintering at an initial stage.]

10 horas a temperaturas de 750 °C (BIT) e 850 °C (BGO), e posteriormente conformados em corpos cerâmicos de 12 mm de diâmetro por 2 mm de espessura. A análise dos pós reagidos, efetuada por difratometria de raios X (difratômetro Rigaku Rotaflex - RU-200B), revelou a presença de fase cristalina única nos dois sistemas investigados.

Um laser de CO<sub>2</sub> (Coherent Medical, modelo 400), que se apresentou estável para valores de potência entre 1 W e 15 W, foi empregado como fonte de calor no processo de sinterização dos corpos cerâmicos. O diâmetro do feixe foi de 4±1 mm no ponto de incidência sobre a amostra. Foram testadas duas formas de irradiação: na primeira (que chamaremos **estratégia A**), foram realizadas várias varreduras com o laser ao longo de uma linha sobre a superfície do corpo cerâmico, e na segunda (**estratégia B**) o feixe foi mantido fixo no ponto central da amostra. A potência necessária para a sinterização, além de depender do material, mostrou também forte dependência com a estratégia de irradiação empregada, uma vez que a incidência contínua provoca um maior aquecimento da superfície do que o processo de varredura. Os detalhes sobre a

potência empregada e o tempo de irradiação em cada caso são apresentados na Tabela I. Estes valores se mostraram adequados para a sinterização do BGO segundo as duas estratégias e do BIT segundo a estratégia A. Para o BIT submetido ao processo de sinterização segundo a estratégia B foram observadas pequenas regiões fundidas entre as partes sinterizadas, indicando que os valores de potência e tempo empregados neste caso estiveram acima do necessário.

A Fig. 1a mostra uma fotografia do corpo cerâmico de BGO processado segundo a estratégia A. Não foram observados pontos de fusão na amostra. A análise da microestrutura foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM960. Na micrografia da região atingida pelo laser (Fig. 1b) podem-se observar grãos com dimensões em torno de 20 µm, e a formação de contornos bem definidos entre os grãos, indicando que a sinterização dos materiais foi bem sucedida.

A estratégia B também se mostrou bastante eficiente na sinterização do BGO, como pode ser visto na Fig. 2. Neste caso também não foram observados sinais de fusão na superfície atingi-

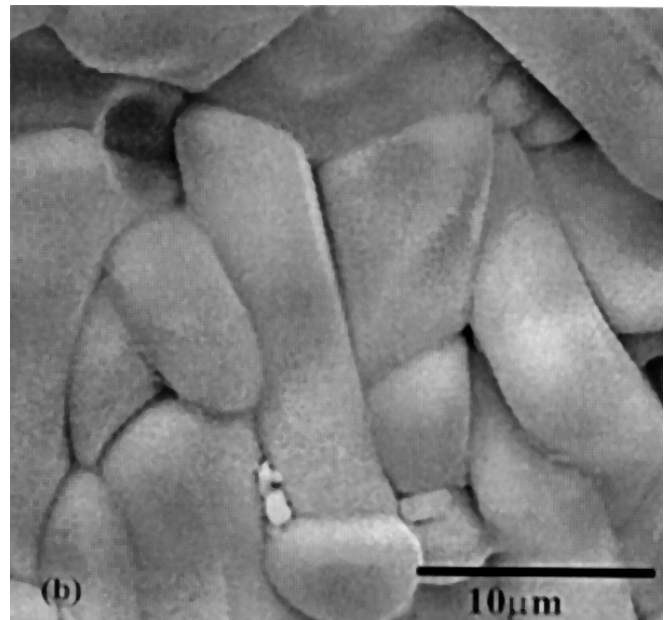
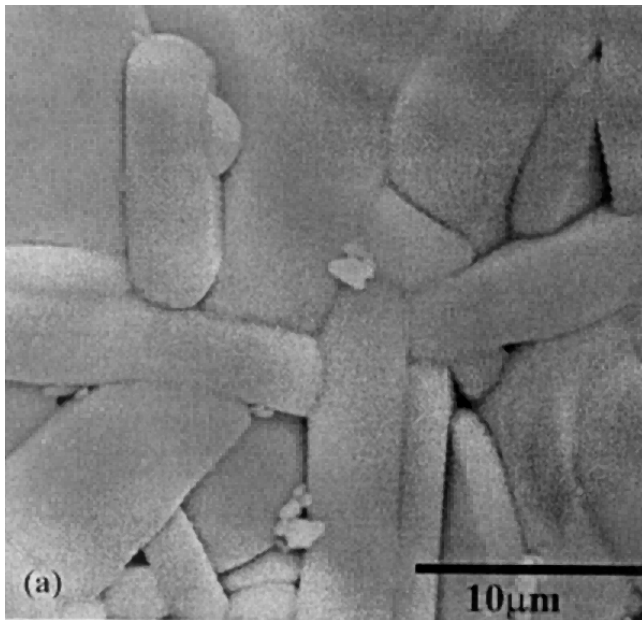


Figura 3: Micrografias do corpo cerâmico de BIT sinterizado segundo a estratégia B. (a) superfície da pastilha, (b) vista lateral, a 1 mm de profundidade. [Figure 3: Micrograph of the BIT ceramic body sintered following the strategy B; (a) sample surface; (b) lateral view, with depth of 1 mm.]

da pelo laser. Comparando estes resultados com os apresentados na Fig. 1, podemos observar que o tamanho de grão obtido foi semelhante, porém com a estratégia B conseguimos um melhor fechamento dos poros. Em ambos os processos, a região periférica à zona irradiada apresentou-se em estágio inicial de sinterização, como podemos observar na Fig. 2c e d.

No processo de sinterização do BIT segundo a estratégia A, nas condições indicadas na Tabela I, o processo de sinterização ocorreu sem que fossem observados pontos de fusão na superfície da amostra. As partículas de titanato de bismuto apresentaram crescimento segundo uma direção preferencial, alcançando largura em torno de 2  $\mu\text{m}$  e comprimento em torno de 5  $\mu\text{m}$ . Empregando a estratégia B, foram observados eventuais pontos de fusão entre as partes sinterizadas. Por outro lado esta segunda estratégia resultou em um crescimento dos grãos bem mais expressivo. Estes atingiram dimensões aproximadas de 5  $\mu\text{m}$  (largura) por 18  $\mu\text{m}$  (comprimento) (Fig. 3a). Verificamos ainda que, para o BIT processado segundo a estratégia B, a sinterização ocorreu a uma profundidade de até 1mm (Fig. 3b), apontando para a viabilidade de sinterização da amostra como um todo.

O aperfeiçoamento do método de sinterização a laser das cerâmicas de BIT e BGO prossegue com um estudo minucioso do compromisso entre a potência empregada no laser e o tempo de incidência sobre a amostra. Uma investigação mais detalhada da eficiência e da conveniência de cada uma das estratégias de irradiação empregadas, visando a sinterização da cerâmica como um todo também já se encontra em andamento. As etapas posteriores deste trabalho envolvem a caracterização mecânica, bem como medidas das propriedades elétricas e ópticas dos materiais processados pelo método de sinterização por laser.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro, e a D. R. Ardila pelo auxílio prestado durante a realização deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Empresa **LaserTools**, criada dentro do programa da FAPESP de pequenas empresas, realiza diversos trabalhos em peças de metais e de plásticos, IPEN/SP.
- [2] Z. S. Macedo, A. C. Hernandez, "Tratamento térmico superficial e sinterização rápida de materiais cerâmicos via radiação laser" – Processo de patente em andamento, setembro/2000.
- [3] A. C. Hernandez, "Dielectric crystal growth for devices applications". *Recent Res. Devel. Crystal Growth Res.* **1** (1999) 123.
- [4] M. R. B. Andreetta, A. C. Hernandez, S. L. Cuffini, J. A. Guevara, Y. P. Mascarenhas. *J. Crystal Growth* **200**, 3-4 (1999) 621.
- [5] A. C. Hernandez, M. R. B. Andreetta, E. R. M. Andreetta, "Laser heated pedestal growth of oxide fibers" - invited paper to be published in *Solid State Sciences*; a volume dedicated to *Materials Chemistry in Latin America*.
- [6] A. Maciente, A. L. Martinez, R. Lebullenger, V. R. Mastelaro, A. C. Hernandez, "Surface crystallization of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase induced by laser irradiation". to be submitted to *J. Non-Crystalline Solids*, oct., 2000.
- [7] R. Lebullenger, "Desenvolvimento de Guias de Ondas Planares em Vidros por Tratamento Laser", Relatório Científico do Projeto FAPESP, Proc. n° 98/15520-8 (1999).
- [8] L. Dimesso, G. Gnappi, A. Montenero. *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 4215.
- [9] L. Kóvacs, S. G. Raymond, B. J. Luff, Á. Péter, P. D. Townsend, *J. Luminescence* 60&61 (1994) 574.
- [10] K. Shoji, Y. Uehara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 3265.
- [11] J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 4 (1999) 921.
- [12] M. Villegas, A. C. Caballero, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 9 (1999) 2411.

(Rec. 20/10/00, Ac. 10/11/00)