

Sinterização de filmes espessos de $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})\text{O}_3$ por varredura laser

(Laser scanning sintering of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15})\text{O}_3$ thick films)

E. Antonelli, A. C. Hernandes

Grupo de Pesquisa 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

antonelli@if.sc.usp.br, hernandes@if.sc.usp.br

Resumo

São apresentados os resultados de sinterização de filmes espessos de $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ (BTZ15), depositados pela técnica de eletroforese, utilizando como fonte de calor um laser de CO_2 . A montagem experimental foi otimizada de modo a permitir a sinterização de filmes com dimensões de até 70 mm de comprimento por 10mm de largura e espessuras variáveis. Os processos térmicos envolvidos durante a varredura contínua a laser atuaram de modo similar à sinterização em duas etapas. Os tempos de patamares em cada etapa foram dependentes da velocidade e do número de varreduras. A temperatura máxima que se pode atingir no filme espesso, durante cada varredura e para uma potência nominal do laser fixa, foi correlacionada com a densidade relativa. Após sinterizados, os filmes apresentaram homogeneidade microestrutural e uma porosidade aparente de ~7%.

Palavras-chave: sinterização laser, titanato de bário, filmes espessos, deposição por eletroforese.

Abstract

The results for sintering of $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ (BTZ15) thick films, deposited by electrophoresis, using as heat source a CO_2 laser are presented. The characteristics of the experimental apparatus were optimized in such a way as to allow the sintering of thick films whose dimensions were up to 70 mm in length, 10 mm in width and variable thicknesses. The related thermal process during the continuous laser scanning acted in a similar way as a two-step sintering. The step times in each stage were dependent on the speed and scan number. The maximum temperature that can be achieved in the thick film, during each scanning, and for a fixed rated laser power, was correlated with the relative density. After sintering the films presented a microstructural homogeneity and an apparent porosity of ~7%.

Keywords: laser sintering, barium titanate, thick film, electrophoretic deposition.

INTRODUÇÃO

Recentemente, novas estratégias para obtenção de corpos cerâmicos densos têm sido estudadas. As técnicas propostas procuram contornar ou modificar algum estágio da cinética de sinterização, favorecendo ou inibindo determinados mecanismos de transporte de massa. Entre as técnicas mais promissoras estão a “spark plasma sintering” [1], sinterização por microondas [2], a sinterização em duas etapas [3] e a sinterização laser [4].

Tem sido demonstrado que o uso da técnica de sinterização a laser é eficiente na obtenção de cerâmicas com alta densidade relativa, excelente homogeneidade de tamanho médio de grãos e baixo dano microestrutural [4-6]. No entanto, a utilização da técnica para sinterização de corpos cerâmicos tem como fator limitante a espessura das amostras. Isto ocorre porque a absorção da radiação laser é preferencialmente superficial. A condução de calor a partir da superfície passa a ser responsável pelo aquecimento no interior da amostra e o resultado final irá depender das propriedades térmicas do material. Além disso, para uma situação em que o feixe do laser é fixo, o diâmetro da amostra

também será limitado à dimensão do feixe de luz laser [5].

Materiais ferroelétricos produzidos na forma de filmes espessos (>10 μm de espessura) têm sido utilizados em transformadores de impedância, micro-atuadores, sensores piezelétricos [7-9] e no desenvolvimento de MEMS (microelectromechanical systems) devido a sua alta sensibilidade e amplo intervalo de frequência de trabalho quando comparados aos filmes finos [8, 9]. Entre os materiais viáveis para estas aplicações, o $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ é um dos candidatos por apresentar propriedades elétricas sintonizáveis com alterações na quantidade de Zr na composição química das cerâmicas [10, 11].

A técnica de deposição por eletroforese (EDP - Electrophoretic Deposition) permite a produção de filmes espessos de diferentes espessuras sobre substratos condutores. As características das suspensões e a intensidade do campo elétrico em corrente contínua são parâmetros importantes que afetam a qualidade do filme espesso final. A técnica possibilita a combinação de uma grande variedade de materiais, morfologias e dimensões [12].

Neste trabalho apresentamos a montagem experimental desenvolvida para a sinterização contínua de filmes espessos

por varredura a laser e os resultados alcançados com o ferroelétrico $\text{BaTi}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{O}_3$ (BTZ15).

EXPERIMENTAL

Pós nanométricos de BTZ15 foram preparados pelo método Pechini modificado; detalhes da preparação e caracterização foram publicados anteriormente [13, 14]. Como agente auxiliar na densificação dos filmes espessos usamos como aditivo (1 mol%) o composto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), como sugerido [15]. A preparação do BIT seguiu a rotina estabelecida [4, 5].

Para deposição dos filmes espessos por EDP utilizamos suspensões preparadas a partir da solução de etanol + acetilacetona na razão 1:1 em volume [16], adicionando 0,5 g de nanopós para cada 100 mL de solução. A suspensão como preparada foi, então, submetida à homogeneização em moinho de bolas (esferas de zircônia estabilizada de 1 mm de diâmetro) por 1,5 h. Imediatamente após esta etapa os filmes foram depositados sobre substratos de platina (99,5% de pureza, Heraeus Vectra). Para a preparação dos substratos, foi feito um polimento óptico com pasta de diamante (1 μm e 1/4 μm) e limpeza com acetona e solução de NaOH em água (0,1 g/100 mL). As deposições foram realizadas com tensões de 200 V aplicadas entre os substratos separados por 15 mm. O tempo utilizado para a deposição foi 2 min, o que proporciona filmes com 50 μm de espessura. Os filmes espessos como preparados foram tratados a 600 $^\circ\text{C}/2$ h para evaporação dos solventes e, em seguida, usados para a calibração do sistema de varredura a laser e sinterizados para análise microestrutural. A temperatura utilizada como parâmetro inicial foi 1230 $^\circ\text{C}$; este parâmetro foi obtido em estudos de dilatométrica para cerâmicas, não mostrados aqui.

A Fig. 1 ilustra a montagem experimental desenvolvida para a sinterização a laser dos filmes. O sistema consiste de um laser de CO_2 (a) (Synrad 57-1; MPB Technologies, operando num comprimento de onda de 10,6 μm continuamente e com potência nominal controlada de 0 a 100 W) que é direcionado utilizando espelhos refletores (e) de modo a incidir no filme/substrato que se encontra sobre uma base pré-aquecida por um forno (f), evitando assim choques térmicos. Os espelhos empregados possuem uma cobertura de alumínio, que é um bom refletor para o comprimento de onda do laser de CO_2 . O sistema amostra/forno/base se move em uma mesa xy microcontrolada (Microplan) (g), possibilitando a varredura em diferentes direções (curso de 72 mm) e com controle de velocidade de translação (0 a 20 mm/min). Uma lente de formato cilíndrico (distância focal de 45 cm) (d) converte o feixe circular do laser em uma linha com largura definida (em nosso caso ~ 1 mm) e comprimento dependente do feixe circular inicial. Um feixe de laser de He-Ne, propagando-se paralelo ao de infravermelho, é usado como guia no alinhamento óptico do sistema (b, c).

O efeito do material utilizado para confeccionar a base do forno, Fig. 1, no processo de troca de calor durante a sinterização a laser foi avaliado para bases de aço inoxidável, alumina e cerâmica refratária (Fiberfrax Duraboard). A

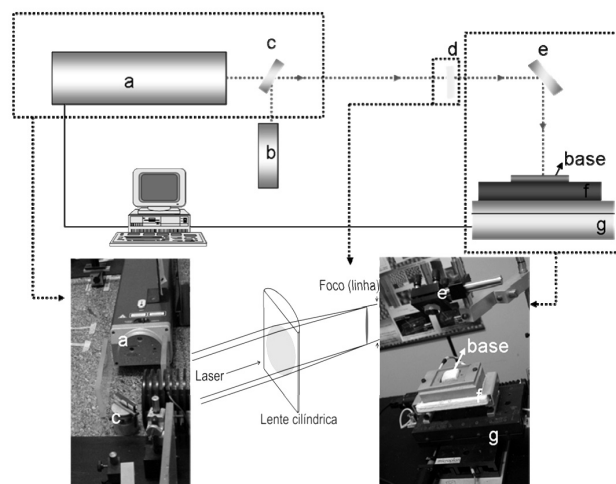


Figura 1: Representação esquemática do sistema de sinterização a laser. a - Laser de CO_2 , b - Laser de He-Ne, c - Divisor de feixe de ZnSe, d - Lente cilíndrica de KCl, e - Espelho refletor, f - Forno de pré-aquecimento, g - Sistema de translação xy.

[Figure 1: Schematic representation of the laser sintering system. a - CO_2 laser, b - He-Ne laser, c - ZnSe spot divisor, d - KCl cylindrical lens, e - Reflector mirror, f - Pre-heated furnace, g - xy translation system.]

escolha adequada do material da base do forno auxilia na definição da melhor relação entre a potência máxima a ser utilizada e a dimensão do substrato/filme espesso. A determinação da geometria do feixe foi realizada por meio de sua incidência direta sobre um papel termosensível, a uma potência de 6 W, por um tempo de 2 s. A imagem óptica do padrão do feixe registrado foi digitalizada, e analisada por meio do programa “Densitometria” [17]. Este programa registra diferenças nos padrões de coloração do papel exposto à radiação laser, atribuindo intensidades entre 0 e 1 aos diferentes tons de cinza. Na Fig. 2a apresentamos uma fotografia do papel marcado pelo feixe de laser de CO_2 e o perfil de distribuição em tons de cinza da imagem digitalizada na largura da linha. A curva ajustada para o perfil de distribuição foi uma gaussiana. Utilizando estes resultados, apresentamos na Fig. 2b uma representação em 3 dimensões da linha laser digitalizada. A representação nos permite visualizar a distribuição de energia do feixe.

A temperatura da amostra durante a sinterização foi monitorada com um termopar do tipo S (0,5 mm de diâmetro), que foi fixado sobre a superfície do filme espesso. A aquisição da temperatura foi, então, realizada com o auxílio de um computador durante todo o processo de sinterização (aquecimento/patamar/varredura /resfriamento). Com a aquisição dos dados foi possível gerar curvas de temperatura em função do tempo e da potência aplicada.

Os filmes espessos sinterizados foram examinados em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss-DSM960 para avaliação da microestrutura e de sua espessura. A porosidade aparente foi estimada analisando as imagens com o auxílio do programa “Densitometria” [17, 18]. Foram analisadas três imagens para cada condição de sinterização.

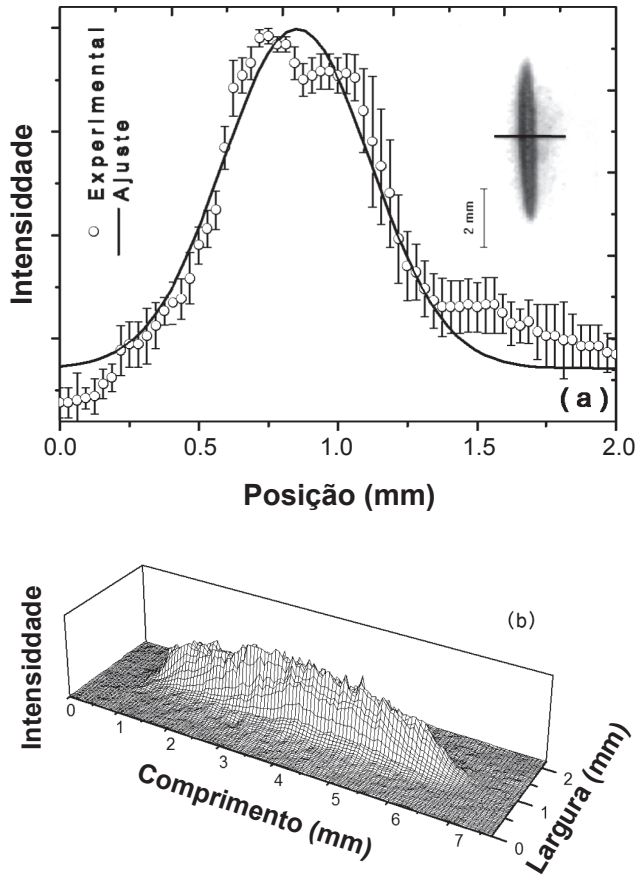


Figura 2: a) Perfil do feixe laser ajustado por uma função gaussiana $y = y_0 + y_1 \exp[-2(x-x_0)^2/\sigma^2]$, onde $x_0 = 0,85 \text{ mm}$ e $\sigma = 0,53 \text{ mm}$. Inserido na figura apresentamos uma fotografia do papel marcado pelo feixe do laser; b) Representação em três dimensões da linha laser digitalizada.

[Figure 2: a) Spot laser profile fitted by a gaussian function $y = y_0 + y_1 \exp[-2(x-x_0)^2/\sigma^2]$, where $x_0 = 0.85 \text{ mm}$ e $\sigma = 0.53 \text{ mm}$. Inserted in the figure we show a photograph of the paper stamped by the spot laser; b) Three dimensional representation of the laser line.]

O tamanho médio de grão foi calculado utilizando o método dos interceptos [19].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura medida na superfície do filme espesso de BTZ15 (50 μm de espessura) em função do tempo para os três materiais usados na confecção da base do forno que sustenta o substrato/filme, é ilustrada na Fig. 3a. Nestes ensaios o feixe de luz laser, mantido sem movimentação, foi posicionado sobre o termopar. Na figura é possível detectar as regiões do programa de aquecimento/patamar/resfriamento utilizado, sendo a região I correspondente ao programa de aquecimento linear a taxa de 18 W/min. A resposta em temperatura na superfície do filme espesso é aproximadamente linear e apresenta valores de 585 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 410 $^\circ\text{C}/\text{min}$ e 328 $^\circ\text{C}/\text{min}$ para as bases do forno de cerâmica refratária, alumina densa e aço inoxidável, respectivamente. As bases do forno de aço e alumina, no início, estavam a temperatura de 350 $^\circ\text{C}$, a mesma temperatura do forno. Por

outro lado, a base de cerâmica refratária encontrava-se a 200 $^\circ\text{C}$, para uma temperatura de 350 $^\circ\text{C}$ do forno.

A temperatura na região de patamar, região II na Fig. 3a, foi atingida após 120 s do início do processo de aquecimento, sendo a potência nominal do laser de CO_2 mantida a 37 W por 220 s. A temperatura permanece constante para as três bases e uma diferença de aproximadamente 300 $^\circ\text{C}$ foi observada entre a temperatura de patamar alcançada para a base de aço inoxidável e a de cerâmica refratária. Com as bases do forno de aço e alumina não atingimos a temperatura desejada para a sinterização do filme espesso de BTZ15, em consequência de suas elevadas condutividades térmica. O feixe de luz laser que incide sobre o filme/substrato é, preferencialmente, absorvido pelo material e transformado em calor; que é rapidamente transferido para fora do substrato/filme devido a elevada condutividade térmica da base, levando a uma condição estacionária em que se atinge a temperatura final de

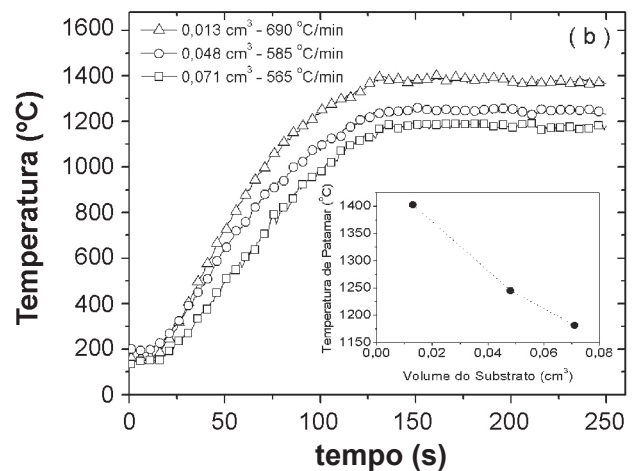
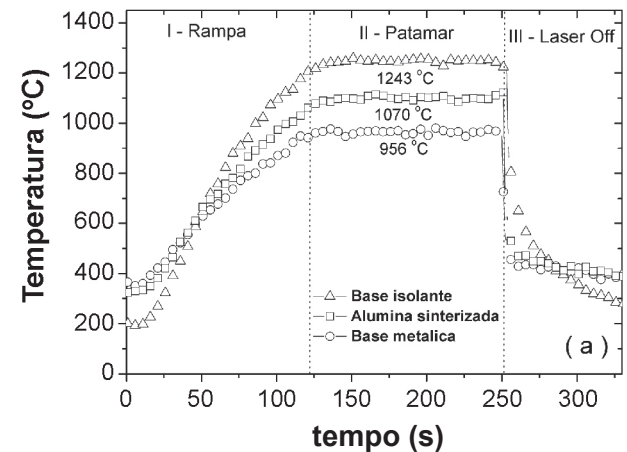


Figura 3: Dependência da temperatura atingida na amostra em função do tempo durante a sinterização a laser, para três bases distintas para o forno; b) Dependência da temperatura para três tamanhos distintos de substrato de platina.

[Figure 3: Dependence of the temperature reached in the sample as time function during the laser sintering using three distinct bases for the furnace; b) Dependence of three distinct sizes of platinum substrates on temperature.]

956 °C e 1070 °C, para as bases de aço inoxidável e alumina densa, respectivamente. Para a base de cerâmica refratária, de baixa condutividade térmica, a temperatura final de patamar é a desejada (1243 °C). Para os demais experimentos de sinterização do BTZ15 usamos a base de cerâmica refratária. A região III corresponde ao resfriamento da amostra, em que nenhum programa foi pré-estabelecido. O laser foi desligado e foi permitido ao filme/substrato resfriar naturalmente. A taxa de resfriamento estimada variou de 600 °C/min a 1000 °C/min, dependendo da base. Após 60 s, aproximadamente, em que o laser foi desligado, o filme/substrato encontrava-se na mesma temperatura de início do processo de aquecimento para as três bases do forno. A Fig. 3b ilustra a temperatura em função do tempo, para diferentes volumes de substrato de platina, mantendo-se a base do forno de cerâmica refratária. O efeito do volume do substrato na temperatura do patamar é ilustrado no gráfico inserido na Fig. 3b. É nítida a queda de temperatura máxima que se pode atingir no patamar, para uma potência nominal do laser de 37 W, quando o volume do substrato aumenta de 0,013 cm³ para 0,071 cm³. A maior quantidade de platina (elevada condutividade térmica) faz com que a temperatura de patamar seja reduzida em aproximadamente 250 °C. Para os experimentos posteriores usamos substratos de platina de 0,048 cm³.

A Fig. 4a apresenta as temperaturas medidas, em função do tempo, para um ciclo completo de aquecimento, patamar e varredura. Nesta figura, cada parte do programa (região) está numerada e detalhada na Tabela I. Diferentemente do procedimento descrito para a Fig. 3, aqui a linha laser é posicionada, inicialmente, na borda do substrato/filme, distante 6 mm do termopar; que se encontra no centro do filme, como ilustrado na Fig. 4a. Neste caso, o aumento da temperatura, no ponto em que se encontra o termopar fixo, ocorre por transferência térmica. Durante a translação do filme espesso, a uma velocidade constante de 6 mm/min, foi possível registrar a aproximação da linha laser como uma taxa de aquecimento de 140 ± 20 °C/min (região III). Esta taxa foi mantida até o momento em que a linha laser iniciou sua translação sobre o termopar (região IV). Nesta região, a taxa de aquecimento foi da ordem de 1800 ± 400 °C/min. A consequência direta dessas duas taxas de aquecimento, regiões III e IV, foi que o filme experimentou um gradiente de temperatura para cada região (Fig. 4b). O gradiente foi dependente da velocidade de translação do filme/substrato. Para uma varredura a 6 mm/min, determinamos um gradiente de temperatura da ordem de 18 °C/mm na aproximação da linha laser, e 255 °C/mm durante sua translação sobre o termopar. Este resultado nos permitiu inferir que cada região do filme espesso experimentou sempre dois patamares de temperatura. Um de alta temperatura e baixo tempo de patamar, e outro de temperatura inferior e tempo maior de patamar, de modo similar à sinterização em duas etapas.

Para uma melhor interpretação de como ocorre o aquecimento do filme logo abaixo da linha laser, a região IV da Fig. 4a foi analisada (Fig. 5a). Note que as espessuras da linha laser e do termopar são da mesma magnitude. As gaussianas ajustadas para o perfil de temperatura apresentaram larguras

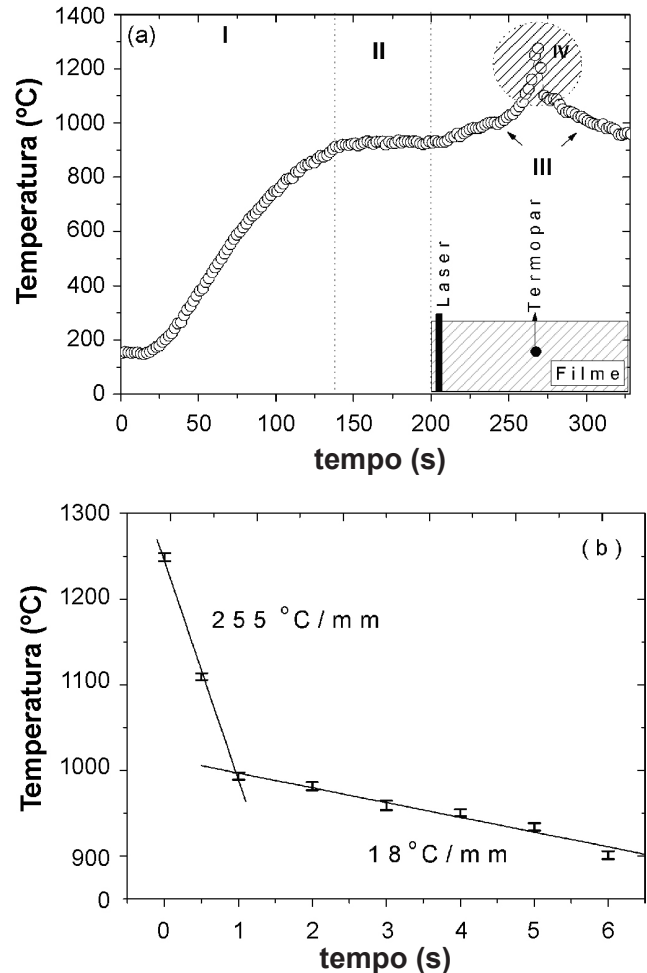


Figura 4: a) Monitoramento da temperatura com o tempo durante o aquecimento e varredura a laser do filme espesso. As diferentes regiões de aquecimento estão enumeradas e os valores das taxas de aquecimento são apresentados na Tabela I. b) Temperatura em função da distância da linha laser ao termopar (gradiente térmico). O erro foi estimado a partir de uma média de 30 aquisições de temperatura.

[Figure 4: a) Monitoring of the temperature dependence on the time during the heating and laser sintering of the thick film. The different heating regions are enumerated and the heating rates are presented in Table I. b) Temperature is presented as a function of the distance of the thermocouple up to the laser line (thermal gradient). The deviation was estimated in an average of 30 acquisitions of temperatures.]

que dependem da velocidade de varredura, conseqüentemente, a taxa de aquecimento também depende desta velocidade (Fig. 5b). Observe que a taxa de aquecimento varia linearmente com a mudança da velocidade de varredura. A temperatura desejada para a sinterização foi obtida no centro do feixe gaussiano e o tempo a que o filme foi mantido a esta temperatura (temperatura de patamar) depende da velocidade, uma vez que a variação da velocidade faz variar a largura a meia altura do perfil gaussiano (Fig. 5b). Esta largura também varia linearmente com a velocidade, de modo que o tempo do patamar, de altas temperaturas, pode ser ajustado sintonizando a velocidade e o número de varreduras.

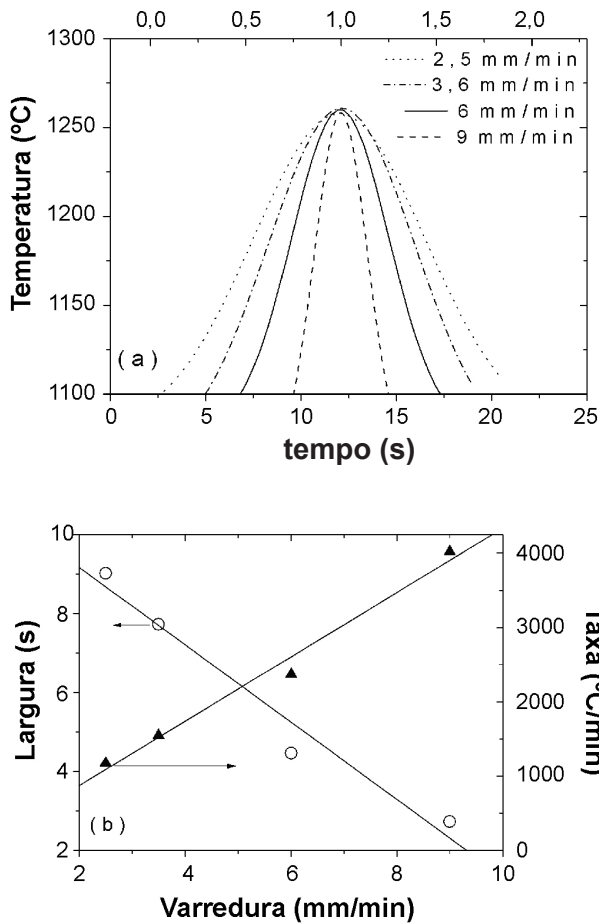


Figura 5: a) Temperatura em função do tempo e deslocamento da linha laser em relação ao termopar. Os perfis apresentados correspondem aos ajustes dos dados experimentais. b) Largura à meia altura dos perfis gaussianos e taxas de aquecimento em função da velocidade de varredura.

[Figure 5: a) Temperature is presented as time function and laser line displacement related to the thermocouple. The presented profiles correspond to the experimental data fitting. b) The width at mid-height of the gaussian profiles and heating rates as a function of the scanning speed.]

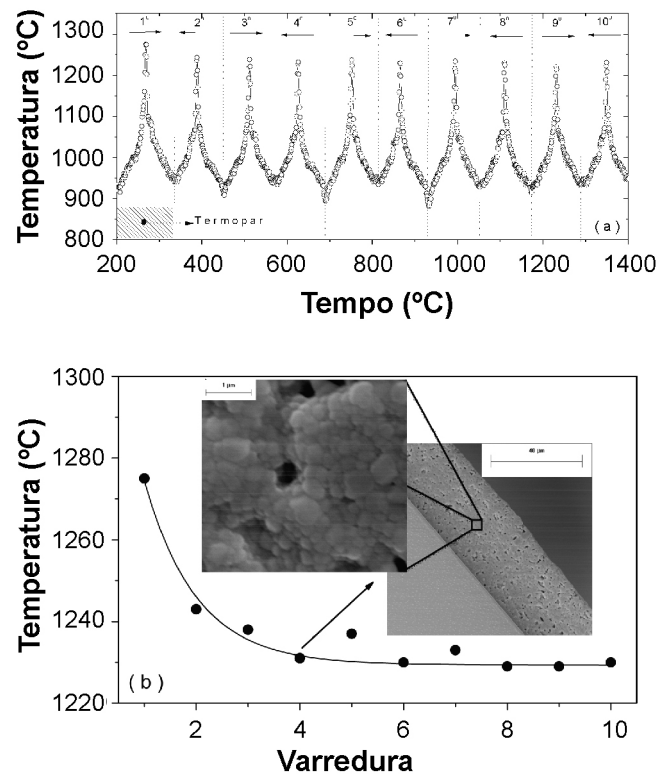


Figura 6: a) Temperatura em função do tempo para 10 varreduras no filme. Inserida na figura esta uma ilustração que indica a posição do termopar sobre o filme. As varreduras seguintes correspondem a movimentos de “vai-vem” e o termopar permanece na mesma posição durante todo o experimento. b) Temperatura máxima que se pode atingir no filme espesso, durante cada varredura e para uma potência nominal do laser fixa. Como ilustração são apresentadas micrografias dos filmes sinterizados.

[Figure 6: a) Temperature is presented as time function for 10 scanings on the film. An illustration to point out the thermocouple position on the film is inserted in the figure. The following scanings correspond to the back and forth movements, while the thermocouple is kept in the same position during the experiment. b) Maximum temperature that can be achieved in the thick film, during each scanning and for a fixed rated laser power. Micrographics of the sintered films are presented as example.]

Tabela I - Taxas de aquecimento e temperaturas para cada ciclo (referente a Fig. 4a).

[Table I - Heating rates and temperatures for each step (according to Fig. 4a).]

	Região	Taxa de aquecimento	Temperatura
Rampa de aquecimento (16 W/min)	(I)	~400 °C/min	-
Patamar (37 W)	(II)	0	900 °C
Início da varredura laser	(III)	(140 ± 20) °C/min	-
Aproximação linha-termopar	(IV)	(1800 ± 400) °C/min	1250 °C

A Fig. 6a apresenta a curva de temperatura com o tempo durante a sinterização a laser para um programa de 10 varreduras. A metodologia para o experimento foi à mesma descrita anteriormente (Fig. 4a), entretanto, não

apresentamos nesta figura o processo de aquecimento/patamar. Estão separadas e enumeradas cada varredura e a indicação do sentido do movimento do filme em relação à linha laser (“vai-vem”). A curva resultante para cada

varredura é aproximadamente uma imagem no espelho da anterior. As temperaturas máximas, para cada varredura, estão apresentadas na Fig. 6b, em que se verifica uma diminuição de 3,5 % após as três primeiras varreduras. A partir da quarta varredura não observamos variação significativa na temperatura máxima alcançada na superfície do filme espesso. Inseridas na Fig. 6b estão micrografias obtidas para os filmes sinterizados com 4 varreduras. Observou-se para esta condição uma baixa porosidade aparente (7 ± 3) % e os filmes sinterizados apresentaram um tamanho médio de grão de 250 ± 110 nm.

Para entender o por que da diminuição na temperatura máxima que se atinge na superfície do filme espesso, podemos avaliar a alteração da condutividade térmica em diferentes tempos do processo de sinterização por varredura contínua a laser. As condutividades térmicas do BTZ15, ar (poros) e platina são da ordem de 6 W/(m.K), 0,026 W/(m.K) e 71 W/(m.K), respectivamente. Logo, durante a irradiação laser, o filme aquece superficialmente e o calor é transferido para o seu volume e para o substrato por transferência térmica. O substrato de platina atua como um dreno térmico até atingir o equilíbrio com a base do forno. Na primeira varredura, o filme espesso, com uma densidade relativa de 50%, tinha uma condutividade térmica da ~ 3 W/(m.K). Após a primeira varredura, o filme apresentou uma porosidade aparente de (16 ± 4) % e uma condutividade térmica de ~ 5 W/(m.K). A menor condutividade térmica do filme espesso no início do processo de sinterização acarretou em uma menor quantidade de calor transferida para o seu volume, o que levou a uma temperatura máxima na superfície do filme espesso mais elevada. Durante as posteriores varreduras ocorreu o aumento da densidade relativa e, conseqüentemente, um aumento da condutividade térmica. Em 4 varreduras o filme apresentou uma porosidade aparente de (7 ± 3) % e condutividade térmica de $\sim 5,6$ W/(m.K), atingindo uma situação térmica estacionária, com um valor de condutividade térmica muito próxima a do BTZ15.

CONCLUSÕES

A montagem experimental e a metodologia desenvolvida mostraram um alto grau de eficiência para a sinterização de filmes espessos de BTZ15 por varredura laser, sem a presença de trincas, homogeneidade microestrutural e com porosidade aparente de $\sim 7\%$. Os processos térmicos envolvidos durante a varredura contínua a laser atuaram de modo similar á sinterização em duas etapas, o que possibilita a obtenção de materiais cerâmicos de altas densidades e com reduzido tamanho de grão.

AGRADECIMENTOS

À Fapesp, à Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, J. Petzelt, M. Savinov, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, C. Harnagea, Z. Zhao, M. Nygren, *Nanotechnology* **15** (2004) 1113.
- [2] J. Binner, K. Annapoorani, A. Paul, I. Santacruz, B. Vaidhyanathan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (2008) 973.
- [3] I. -Wei Chen, X. -H. Wang, *Nature* **404** (200) 168.
- [4] A. S. Macedo, A. C. Hernandez, *Mater. Lett.* **59** (2005) 3456.
- [5] Z. S. Macedo, A. C. Hernandez, *Cerâmica* **46** (2000) 300.
- [6] R. S. Silva, A. C. Hernandez, *Mater. Sci. Forum* **514** (2006) 1216.
- [7] Y. Sakai, T. Futakuchi, T. Iijima, M. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5a (2005) 3099.
- [8] B. Xu, D. White, J. Zesch, A. Rodkin, S. Buhler, J. Fitch, K. Littau, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 192902.
- [9] A. Wu, P. M. Vilarinho, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2 (2006) 575.
- [10] E. Antonelli, R. S. Silva, A. C. Hernandez, *Ferroelectrics* **334**, 1 (2006) 75.
- [11] M. Tanmoy, R. Guo, A. S. Bhalha, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 114109.
- [12] O. Van Der Biest, S. Put, G. Anné, J. Vleugels, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 779.
- [13] M. I. B. Bernardi, E. Antonelli, A. B. Lourenço, C. A. C. Feitosa, L. J. Q. Maia, A. C. Hernandez, *J. Therm. Anal. Cal.* **87**, 3 (2007) 725.
- [14] E. Antonelli, M. I. B. Bernardi, A. C. Hernandez, *Cerâmica* **51** (2005) 428.
- [15] J. C. M'Peko, J. Portelles, G. Rodríguez, *J. Mater. Sci. Lett.* **16** (1997) 1850.
- [16] E. Antonelli, R. S. Silva, F. S. Vicente, A. R. Zanatta, A. C. Hernandez, *J. Mater. Process. Tech.* **203**, 1-3 (2008) 526.
- [17] Programa desenvolvido pelo Ms. Eng. Luis Carlos Caraschi, e-mail: caraschi@ifsc.usp.br.
- [18] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 2 (1984) 83.
- [19] American Society for Testing and Materials (ASTM), "Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis", Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.01, E1382 (1991). (Rec. 09/05/2008, Ac. 20/06/2008)