

Síntese de pós nanométricos e sinterização de cerâmicas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ a baixas temperaturas

(Low temperature synthesis and sintering of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ nanometric powders)

R. S. Silva, E. Antonelli, 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

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

Resumo

Pós nanométricos de titanato de bário e cálcio ($Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$; $x = 0,05/0,10/0,15/0,23$ mol%) foram sintetizados a temperaturas relativamente baixas (800 °C) por meio do método de precursores poliméricos modificado. Corpos cerâmicos foram obtidos com alta densidade relativa (> 97%) e microestrutura com tamanho de grãos homogêneos, a temperatura e tempo de sinterização relativamente baixos (1275 °C/1 h). Observamos também que o tamanho de cristallitos no pó calcinado e o tamanho médio de grãos nos corpos cerâmicos sinterizados diminuem com o aumento da concentração de Ca.

Palavras-chave: BCT, pós nanométricos, $BaTiO_3$.

Abstract

Barium calcium titanate nanopowders ($Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$; $x = 0.05, 0.10, 0.15$ and 0.23 mol%) have been synthesized at relative low temperature (800 °C) through the modified polymeric precursor method. High relative density ceramics (> 97%) and microstructure with homogeneous grain size were obtained at relative low temperature and time of sintering (1275 °C/1 h). It was also observed that the crystallite size of the calcined powder and the average grain size of the sintered ceramics decrease with the increase of the calcium concentration.

Keywords: BCT, nanometric powders, $BaTiO_3$.

INTRODUÇÃO

O titanato de bário e cálcio ($Ba_xCa_{1-x}TiO_3$ - BCT) é um material ferroelétrico à temperatura ambiente com estrutura tetragonal, e grupo pontual 4mm. Recentemente o BCT tem sido estudado por diversos pesquisadores na forma de cristais puros [1, 2] e dopados [3], fibras monocristalinas [4], filmes finos [5] e corpos cerâmicos [6-10]. As principais motivações para o estudo deste material são seu bom desempenho dielétrico mesmo com eletrodos de baixo custo, como o níquel [8, 9], e o fato desse material aumentar o intervalo de estabilidade da fase tetragonal, além de não apresentar transição de fase destrutiva a até 100 K [6].

Vários estudos têm mostrado que a solubilidade dos íons de Ca no $BaTiO_3$, a microestrutura, e suas propriedades dielétricas são fortemente influenciadas pelo método de síntese dos pós. Frequentemente, pós de BCT têm sido sintetizados por meio de reação de estado sólido ou por co-

precipitação química utilizando como precursores o $BaCO_3$, $CaCO_3$ e TiO_2 . No entanto, para elevadas concentrações de Ca (> 16 mol%), tem sido relatado grandes problemas de solubilidade durante a síntese, resultando em pós com separação de fases cristalinas. Com o intuito de solucionar este problema, altas temperaturas e elevados tempos de síntese e sinterização têm sido aplicados para obtenção de fase cristalina única [6-10].

Recentemente, Mazon e cols. [8] demonstraram que é possível obter fase cristalina única de $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$, pelo método de reação no estado sólido, a uma temperatura e tempo de calcinação e sinterização inferiores aos apresentados na literatura. Jayanthi e Kutty em 2004 [10], estudando a preparação de BCT seguindo três rotas químicas distintas, verificaram uma completa dissolução de Ca para concentrações de até 50 mol%, reduzindo a temperatura de calcinação para 1150 °C; uma redução de 100 °C em relação aos resultados de Mazon e cols. [8]. De acordo

com os autores, a microestrutura das cerâmicas de BCT foi fortemente influenciada pelo método de preparação, mas de um modo geral ocorreu uma diminuição do tamanho médio dos grãos com o aumento da concentração de Ca.

No presente trabalho discutiremos a síntese de pós nanométricos do sistema $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, com $x = 0,05, 0,10, 0,15$ e $0,23$ mol%, por meio do método de precursores poliméricos modificado, visando a redução nas temperaturas de síntese e sinterização, e a obtenção de cerâmicas com alta densidade relativa. Uma análise das alterações microestruturais resultantes da variação na concentração de cálcio será discutida.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A síntese dos pós foi feita a partir do método de precursores poliméricos modificados [11-13], utilizando como precursores o acetato de bário ($C_4H_6BaO_4$ - Synth 99%), o carbonato de cálcio ($CaCO_3$ - Alfa Aesar 99,9%) e o isopropóxido de titânio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ - Alfa Aesar 97%). Foram preparadas 4 composições diferentes: $Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$ ($x = 0,05$), $Ba_{0,90}Ca_{0,10}TiO_3$ ($x = 0,10$), $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$ ($x = 0,15$), e $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ ($x = 0,23$). O processo de preparação dos pós de titanato de bário e cálcio é ilustrado no fluxograma da Fig. 1. Inicialmente os precursores catiônicos foram, separadamente, misturados ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada (0,1 g/mL), na razão molar 1:6 para o titânio, e 1:3 para o bário e o cálcio. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação e aquecidas ($\approx 70^\circ C$) até a completa dissolução dos cátions. Em seguida foi adicionado etileno glicol (EG), na razão em massa AC:EG = 3:2. As resinas contendo Ba, Ca e Ti foram preparadas misturando-se as soluções catiônicas na razão estequiométrica, e, após a completa homogeneização, o pH foi ajustado entre 3 e 4, com a adição de hidróxido de amônia. A temperatura foi elevada até $120^\circ C$ para promover as reações de condensação, com simultânea formação e eliminação de moléculas de H_2O [12, 13]. Durante todo o processo de preparação a solução foi mantida sob agitação. Após esta etapa, foi efetuado um primeiro tratamento térmico a $400^\circ C/10$ h, com o objetivo de quebrar a cadeia polimérica, resultando na formação de um “puff”, ainda com matéria orgânica. Em seguida, o “puff” foi desagregado em almofariz de ágata e calcinado a $800^\circ C/2$ h.

As transformações físicas e químicas das resinas precursoras foram estudadas por meio de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) (Netzsch STA 409), no intervalo de temperatura de $25^\circ C$ a $1200^\circ C$, com taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$, em atmosfera de ar sintético ($O_2/N_2 - 1/4$), e utilizando alumina como material de referência. Os difratogramas de raios X foram obtidos em modo de varredura contínuo em um difratômetro Rigaku Rotaflex - RU-200B, com radiação CuK_α , em um intervalo de varredura 2θ entre 20° e 60° , com passo de $0,02^\circ$. O cálculo do tamanho dos cristalitos foi efetuado utilizando a relação

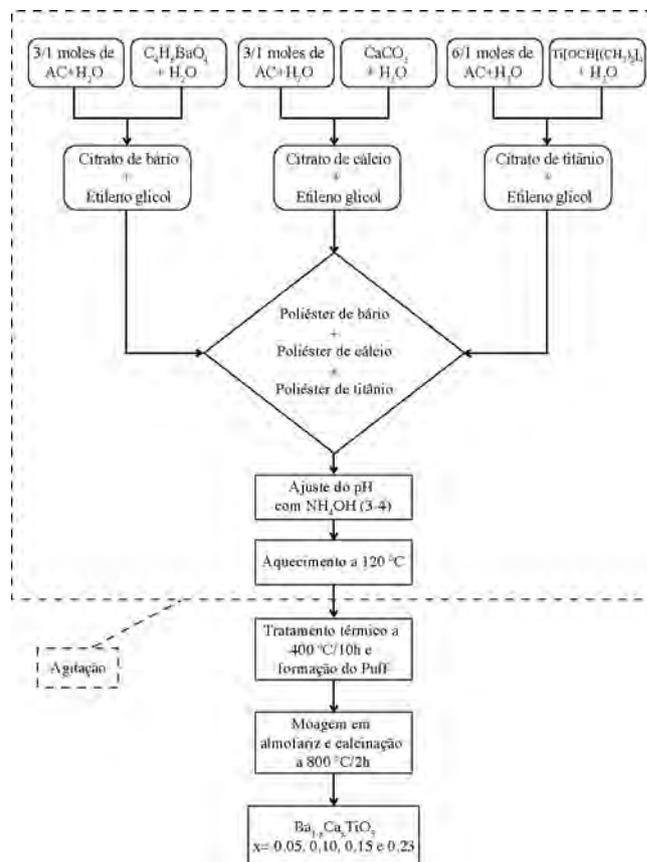


Figura 1: Fluxograma da preparação de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ pelo método de precursores poliméricos modificado. A concentração de cálcio foi definida no início do processo.

[Figure 1: Flowchart of $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ preparation by modified polymeric precursor method. The calcium concentration was defined at the beginning of the process.]

de Scherrer e o pico referente ao plano [111] ($\approx 38,82^\circ$), cuja escolha é adequada por se tratar de um pico isolado no difratograma.

Para a sinterização, os pós calcinados foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (0,1 g/mL), e em seguida conformados, por prensagem uniaxial, em corpos cerâmicos cilíndricos de (1,0 a 1,5) mm de espessura por 4 mm de diâmetro. A densidade à verde das amostras foi determinada pelo método geométrico e ficou em torno de $(53 \pm 2)\%$ para todas as composições. Após a prensagem, as amostras foram aquecidas à taxa de $2^\circ C/min$ até $420^\circ C/1$ h, para eliminação do ligante orgânico, e em seguida, foi iniciado o processo de sinterização em forno elétrico de atmosfera aberta seguindo uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ C/min$. A densidade relativa dos corpos cerâmicos sinterizados foi determinada com base no princípio de Arquimedes.

A análise microestrutural da superfície das amostras sinterizadas foi examinada sem nenhum tratamento térmico, químico, ou polimento, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (modelo Zeiss DSM960). O

tamanho médio dos grãos foi estimado a partir das imagens de MEV pelo método dos interceptos [14].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 2 é ilustrada a curva de DTA/TG do “puff” para o $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$. Um comportamento semelhante foi observado para todas as outras composições. A curva de decomposição térmica das amostras caracteriza-se por um processo de múltiplas reações exotérmicas (ver curva de DTA), seguidas por perdas de massa (ver curva de TG), desde a temperatura ambiente até aproximadamente 750 °C. Segundo Duran e colaboradores [15] esse processo pode ser subdividido em 3 estágios: o primeiro estágio, da temperatura ambiente até 190 °C, é atribuído principalmente a reações de desidratação do polímero; de 190 °C a 600 °C, segundo estágio, ocorrem principalmente

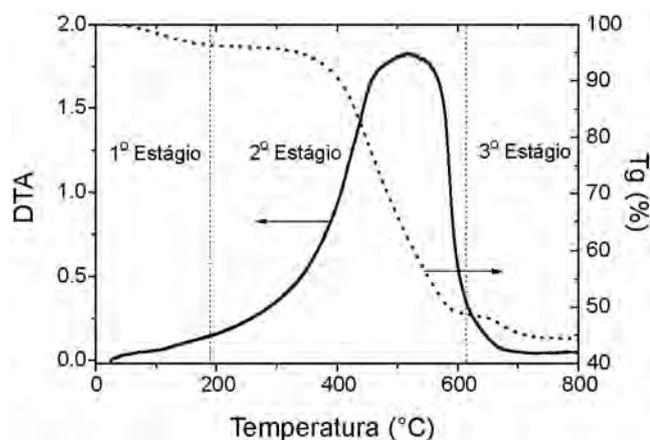


Figura 2: Curvas de DTA e TG do “puff” de $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$.
[Figure 2: DTA/TG curves of the $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$.]

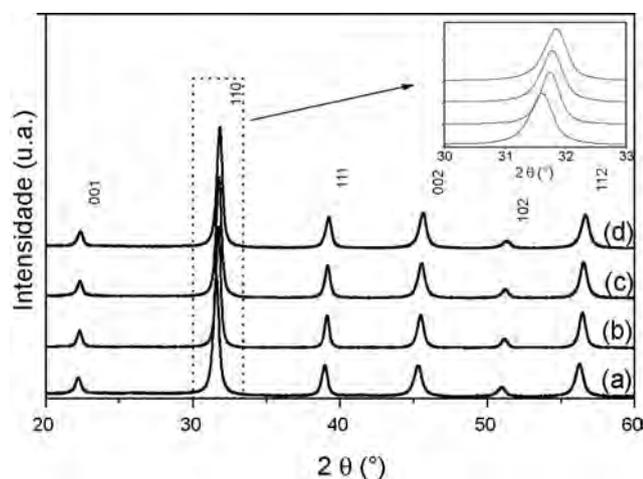


Figura 3: Difratograma de raios X dos pós de BCT calcinados a 800 °C/2 h: (a) $Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$; (b) $Ba_{0,90}Ca_{0,10}TiO_3$; (c) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$; (d) $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$.
[Figure 3: XRD patterns of the BCT powders calcined at 800 °C/2 h: (a) $Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$; (b) $Ba_{0,90}Ca_{0,10}TiO_3$; (c) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$; (d) $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$.]

reações de combustão/oxidação seguidas por formação de fases intermediárias contendo íons de Ba, Ca e Ti; no terceiro intervalo, de 600 °C a 750 °C, há principalmente a quebra das últimas cadeias orgânicas e a formação da fase desejada.

Com base nos resultados de análise térmica, que sugerem a formação de fase cristalina e eliminação de toda matéria orgânica a partir de 750 °C, calcinamos os pós de BCT a 800 °C/2 h. Como pode ser visto na Fig. 3, todas as composições apresentam fase cristalina única com estrutura pseudo-cúbica, a qual ocorre devido ao reduzido tamanho das partículas, Fig. 4. Este resultado confirma a completa dissolução dos íons de cálcio na rede do titanato de bário,

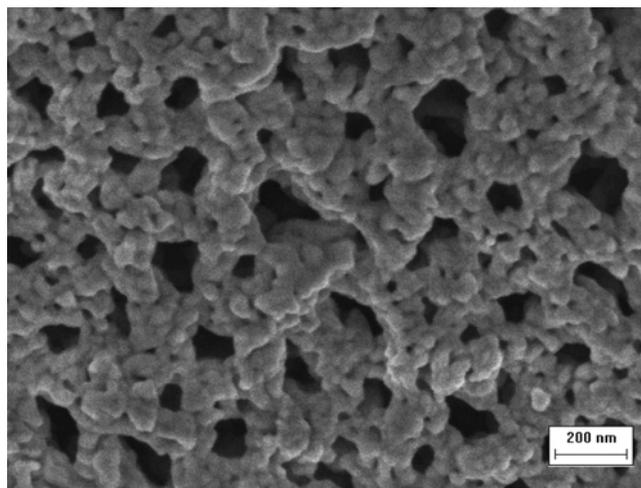


Figura 4: Imagem de MEV (FE) do pó de $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ calcinado a 800 °C/2 h

[Figure 4: FE-SEM image of the $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ powder calcined at 800 °C/2 h.]

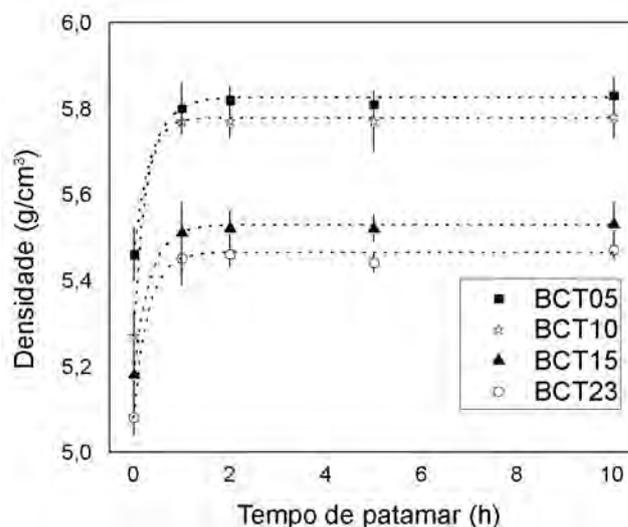


Figura 5: Evolução da densidade das cerâmicas de BCT em função do tempo de sinterização, a 1275 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.
[Figure 5: Density evolution of the BCT ceramics as a function of the sintering time at 1275 °C and heating rate of 10 °C/min.]

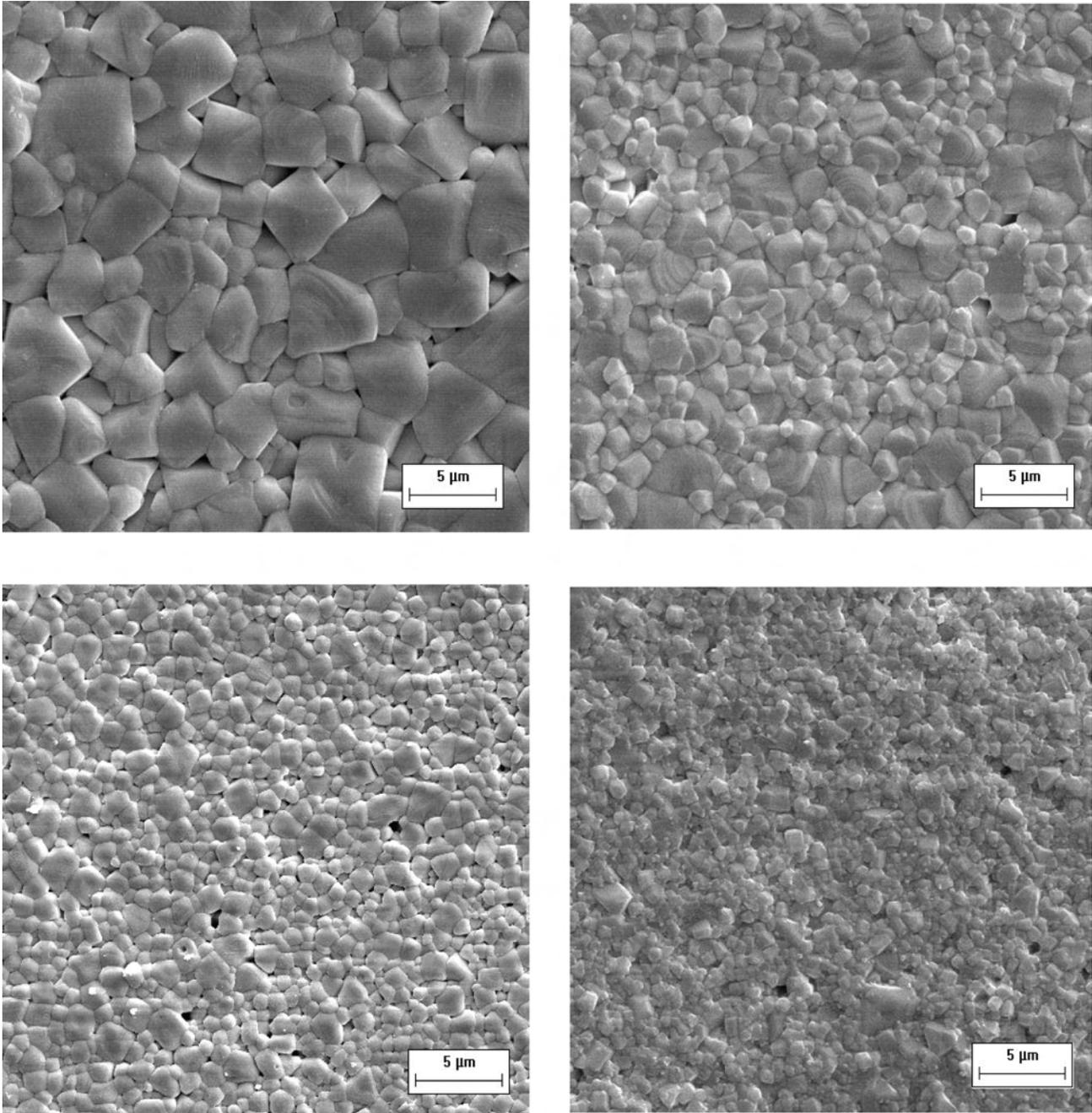


Figura 6: Imagens de MEV da superfície das cerâmicas de BCT sinterizadas a 1275 °C/1 h: (a) $Ba_{0,5}Ca_{0,05}TiO_3$; (b) $Ba_{0,90}Ca_{0,10}TiO_3$; (c) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$; (d) $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$.

[Figure 6: SEM images of the BCT ceramics surface sintered at 1275 °C/1 h: (a) $Ba_{0,5}Ca_{0,05}TiO_3$; (b) $Ba_{0,90}Ca_{0,10}TiO_3$; (c) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$; (d) $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$.]

e é bastante inovador, pois não há relatos na literatura da obtenção de BCT em nenhuma das composições estudadas a tão baixas temperaturas. A menor temperatura de obtenção de BCT encontrada na literatura é de 1150 °C, apresentada por Jayanthi e Kutty em 2004 [10]. Na Fig. 3 também é ilustrado, em detalhe, o deslocamento do pico principal (110) do difratograma de raios X do pó calcinado, que se move para ângulos superiores com o aumento da concentração de

cálcio. Este comportamento ocorre devido ao menor raio iônico do Ca^{2+} (1,00 Å) em relação ao Ba^{2+} (1,35 Å) [16], e é também um indicativo da ocupação dos íons de Ca^{2+} no sítio do Ba^{2+} .

A Fig. 4 ilustra uma imagem de microscopia eletrônica por emissão de campo do pó de $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ calcinado a 800 °C/2 h. Os pós se caracterizam por apresentar grandes aglomerados, cuja formação é favorecida pelo fenômeno de

coalescência. Este fenômeno é ocasionado pela elevada área superficial das partículas, juntamente com a alta temperatura de calcinação, que apesar de ser relativamente baixa em relação aos trabalhos apresentados na literatura, é suficiente para favorecer a coalescência dos pós. O tamanho médio de partículas em todas as composições estudadas ficou em torno de (60 ± 14) nm.

Na Fig. 5 é ilustrada a evolução da densidade como função do tempo de patamar, em que a temperatura foi mantida constante a 1275 °C. Podemos observar que a densidade aumenta até o tempo de 1 h de patamar e permanece constante para tempos maiores, em todas as composições estudadas. A densidade relativa obtida foi superior a 97% para todas as amostras. As Figs. 6a, 6b, 6c e 6d ilustram a microestrutura das cerâmicas de $Ba_{0,95}Ca_{0,05}TiO_3$, $Ba_{0,90}Ca_{0,10}TiO_3$, $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$, $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$, respectivamente, sinterizadas a 1275 °C/1h. Todas as amostras apresentaram microestrutura homogênea sem crescimento anômalo de grãos.

A evolução do tamanho médio de grãos em função da concentração de Ca, observada nos corpos cerâmicos sinterizados, apresenta um comportamento semelhante ao encontrado para o tamanho de cristalitos, ou seja, diminui com o aumento da concentração de Ca, variando desde 4 µm, para 5 mol% de Ca, até 0,75 µm, para 23 mol% (ver Fig. 7). Jayanthi e Kutty [10] também observaram a redução do tamanho médio dos grãos nas cerâmicas de BCT sinterizadas a 1380 °C/4 h, variando de 100 µm (sem cálcio - $BaTiO_3$) a 10 µm (com 30 mol% de Ca), para os pós sintetizados pelo método carbonato-oxalato. O tamanho médio de grãos obtido em nosso trabalho é menor que os apresentados por Jayanthi e Kutty [10] para todas as composições estudadas, chegando a ser cerca de 20 vezes menor ao obtido pelo método carbonato-oxalato. Se compararmos com os resultados apresentados por Mazon e cols. [8] para o $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$, a redução é ainda maior, cerca de 40 vezes. Esta redução no tamanho de grão leva a alterações nas propriedades dielétricas das cerâmicas e os resultados serão discutidos em trabalhos posteriores.

Um outro ponto inovador deste trabalho é a diminuição no tempo e temperatura de sinterização das cerâmicas. Comparando com os valores relatados por Jayanthi e Kutty [10], o qual é o único relato da preparação de pós por meio de métodos químicos, o valor de temperatura utilizado em nosso trabalho é cerca de 10% inferior, com um tempo de sinterização 4 vezes menor. O reduzido tempo e a baixa temperatura de sinterização apresentados no presente trabalho estão relacionados com o reduzido tamanho de partículas dos pós calcinados, os quais, em escala nanométrica, possuem alta reatividade devido a elevada área superficial. Essa elevada área superficial resulta em um elevado valor de energia livre superficial, cuja redução é a força motriz no processo de sinterização [17].

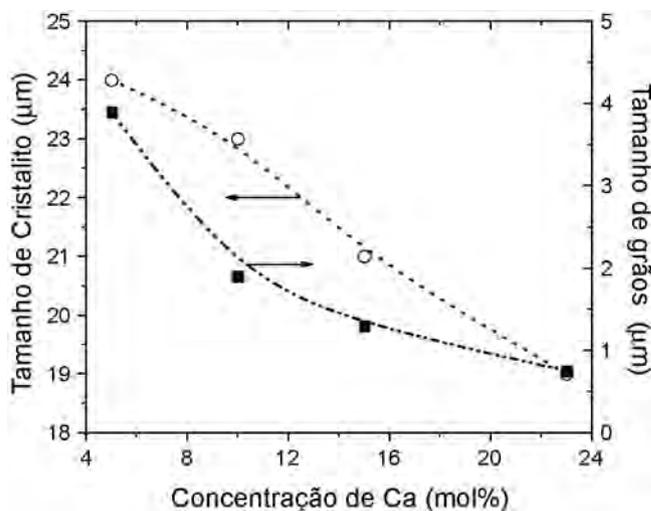


Figura 7: Dependência do tamanho de cristalito no pó calcinado (○) e tamanho médio de grãos nas cerâmicas sinterizadas (■) com a concentração de cálcio.

[Figure 7: Crystallite size in the calcined powder (○) and average grain size in the sintered ceramics (■) dependence with the calcium concentration.]

CONCLUSÕES

Pós nanométricos de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, nas composições com $x = 0,05, 0,10, 0,15$ e $0,23$ mol%, foram obtidos com sucesso por meio do método de precursores poliméricos modificado, após calcinados a 800 °C/2 h. Este resultado é bastante inovador, pois não há relatos na literatura da obtenção de BCT em nenhuma das composições estudadas a tão baixas temperaturas. A reduzida temperatura de calcinação resultou em pós com tamanho de grãos nanométricos, possibilitando a obtenção de corpos cerâmicos com densidade relativa superior a 97%, a temperatura e tempo de sinterização relativamente baixos (1275 °C/1 h). Observamos que o tamanho médio de grãos nos corpos sinterizados apresentaram dependência com a concentração de cálcio, diminuindo com o aumento da concentração de Ca, de 3,9 µm, para 5 mol% de Ca, até 0,75 µm, para 23 mol%. Estes valores chegam a ser 40 vezes menor que os apresentados na literatura. A influência da microestrutura, e da concentração de Ca nas propriedades elétricas das cerâmicas estão sendo analisadas, e serão discutidas em trabalhos posteriores.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Balakumar, R. Ilangovan, C. Subramanian, P.

- Ramasamy, J. Mater. Sci. Lett. **12**, 1 (1993) 20-2.
- [2] R. Varatharajan, S. B. Samanta, R. Jayavel, C. Subramanian, A. V. Narlikar, P. Ramasamy, Mater. Characterization **45** (2000) 89-93.
- [3] H. Veenhuis, T. Borger, K. Buse, C. Kuper, H. Hesse, E. Kratzig, J. Appl. Phys. **88**, 2 (2000) 1042-9.
- [4] L. B. Barbosa, D. R. Ardila, J. P. Andreetta, J. Crystal Growth **231** (2001) 488-92.
- [5] P. Victor, R. Ranjith, S. B. Krupanidhi, J. Appl. Phys. **94**, 12 (2003) 7702-9.
- [6] T. Mitsui, W. B. Westphal, Phys. Rev. **124**, 5 (1961) 1354-1359.
- [7] V. S. Tiwari, D. Pandey, P. Groves, J. Phys. D - Appl. Phys. **22** (1989) 837-843.
- [8] T. Mazon, C. E. B. Silvério, A. C. Hernandez, Cerâmica **50** (2004) 156-160.
- [9] T. Mazon, A. C. Hernandez, A. G. Souza Filho, A. P. A. Moraes, A. P. Ayala, P. T. C. Freire, J. Mendes, J. Appl. Phys. **97** (2005) 104113.
- [10] S. Jayanthi, T. R. N. Kutty, Mater. Sci. & Eng. B **110** (2004) 202-212.
- [11] G. Gasparotto, A. Z. Simões, M. A. Zaghete, L. Perazolli, J. A. Varela, E. Longo, Cerâmica **49** (2003) 110-115.
- [12] S. Kumar, G. L. Messing, W. B. White, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 3 (1993) 617-624.
- [13] E. Antonelli, M. I. B. Bernardi, A. C. Hernandez, Cerâmica (2005) REF. 1065 aceito.
- [14] E. D. Case, J. R. Smyth, V. Monthei, J. Am. Ceram. Soc. **64**, 2 (1981) C24-C25.
- [15] P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, C. Moure, Solid State Ionics **142** (2001) 529-539.
- [16] R. D. Shannon, Acta Cryst. **A32** (1976) 751-767.
- [17] N. J. Shaw, Adv. Ceramics **21**, 3 (1989) 16-21.
(Rec. 03/10/2005, Ac. 09/12/2005)