Universidade Federal de Goiás

Instituto de Física

ESTUDOS DA SINTERIZAÇÃO DE $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO) VISANDO OBTER CERÂMICAS TRANSPARENTES

THIAGO MARTINS AMARAL

ORIENTADOR: Prof. Dr. JESIEL FREITAS CARVALHO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GOIÂNIA-2011

Universidade Federal de Goiás

Instituto de Física

ESTUDOS DA SINTERIZAÇÃO DE $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO) VISANDO OBTER CERÂMICAS TRANSPARENTES

THIAGO MARTINS AMARAL

ORIENTADOR: Prof. Dr. JESIEL FREITAS CARVALHO

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás como requisito para obtenção do título de Mestre em Física

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GOIÂNIA-2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

GPT/BC/UFG

A485e

Amaral, Thiago Martins.
Estudos da sinterização de $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO) visando obter cerâmicas transparentes [manuscrito] / Thiago Martins Amaral. – 2011.
ix, 69f. : il.; figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 2011.
Bibliografia.
Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Titanato de bismuto - Sinterização. 2. Cerâmica transparente I. Título.

CDU: 666.3-187

À minha família.

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho pelos ensinamentos, tempo dedicado e apoio. Que seu esforço, perseverança e dedicação sirvam de inspiração para outros pesquisadores.

À minha família pelo amor, carinho, apoio e compreensão.

Aos amigos de graduação e mestrado pela amizade, conversas e discussões.

À todos os membros do Grupo de Física de Materiais pelas conversas e bons momentos.

Aos professores Dr. Adolfo Franco Júnior, Dr. Lauro June Queiroz Maia e Dr. Salviano de Araújo Leão pelas discussões, apoio e companheirismo.

Ao CNPq, à Capes, à Funape e à Fapeg pelo apoio financeiro.

Sumário

Lista de figuras ii
Lista de tabelas vii
Resumo viii
Abstract ix
Capítulo 1 1
Introdução 1
Capítulo 2 4
Cerâmicas transparentes: uma visão geral 4
2.1- Cerâmicas transparentes, requisitos e limitações 4
2.1-Técnicas de obtenção de cerâmicas transparentes 10
2.1.1-Métodos de obtenção de pó 10
2.1.2-Conformação 13
2.1.3-Sinterização 15
2.1.4- Sucessos reportados 21
Capítulo 3 25
Metodologia 25
3.1-Obtenção do pó de BTO 25
3.2-Conformação das pastilhas 28
3.3-Sinterização e análise das pastilhas 30
Capítulo 4 36
Resultados e discussão 36
4.1-Experimentos preliminares 36
4.1.1- Sinterização em atmosfera ambiente (ar) 36
4.1.2-Sinterização em vácuo 38
4.2- Otimização do processo de síntese e sinterização 49
4.2.1- Otimização do processo de síntese e processamento do pó. 49
4.2.2- Pastilhamento 54
4.2.3- Sinterização e estudos ópticos preliminares 55
Capítulo 5 67
Conclusões 67
Referências bibliograficas 68

Lista de figuras

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Bi_20_3-TiO_2. O BTO pode ser crescido a partir de solução com excesso de Bi_2O_3 [3]. 2

Figura 2 - a) Elétron de um átomo isolado absorvendo fóton com energia igual à diferença entre os níveis eletrônicos; b) Elétron de rede cristalina absorvendo fóton com energia maior que a do gap. 6

Figura 3 - Onda eletromagnética plana incidindo ortogonalmente sobre material com índice de refração n. 7

Figura 4 - Esquema de microestrutura de material policristalino e centros espalhadores de luz. a)Espalhamento devido ao contorno de grão; b)espalhamento devido aos poros; c) espalhamento devido a fases secundárias; d) espalhamento devido a birrefringência e; e) espalhamento devido a rugosidade de superfície. 8

Figura 5 - Diferença entre material translúcido (a) e transparente (b). Na parte inferior da imagem, os polímeros estão em contato com o papel impresso e, em ambos os casos, pode-se observar a imagem com nitidez comparável. No entanto, na parte superior, onde uma pinça foi utilizada para afastar os filmes poliméricos do papel impresso, percebe-se como as letras somem no material translúcido (a) ao passo que continuam visíveis no material transparente(b). 9

Figura 6 - Esquematização das etapas envolvidas na conformação por *slip casting* [16]. 14

Figura 7 - Representação da fase inicial de sinterização, evidenciando os pescoços entre grãos de BTO. 16

Figura 8 – Micrografia de cerâmica de BTO na segunda etapa de sinterização, após formação de todos os pescoços, mostrando grãos unidos e poros interligados. 17

Figura 9 - Meios de transporte de material durante segunda etapa da sinterização: 1) difusão pela superfície, 2) difusão pela rede, 3) transporte por

vapor, 4) difusão pelo contorno de grão, 5) difusão do contorno de grão pela rede e 6) difusão pelo interior do grão. 18

Figura 10 - Placas de cerâmica transparente de Nd:YAG. 22

Figura 11 - Cerâmicas transparentes de PLZT [19] obtidas por hot isostatic pressure. 23

Figura 12 - Cerâmicas transparentes de Nd:YSAG [29] obtidas por sinterização a vácuo. 23

Figura 13 - a) moinho de bolas utilizado no trabalho e b) condição ótima de moagem. 26

Figura 14 - Tratamentos térmicos para síntese do pó de BTO. a) Tratamento térmico preliminar e b) tratamento térmico final, após moagem. 27

Figura 15 - Pastilhador utilizado neste trabalho 29

Figura 16 – a)Prensa uniaxial e b)prensa isostática utilizadas no trabalho. 30

Figura 17 - Configuração da balança utilizada para medir densidades pelo método de Arquimedes. 31

Figura 18 - Montagem utilizada para medidas de atividade óptica. 1)Fonte de luz, 2)Polarizador de entrada, 3)Amostra, 4)Polarizador de saída (analisador) e 5)Detector 33

Figura 19 – Montagem óptica utilizada para medidas de coeficiente eletro-óptico. 1)Laser, 2-Lâmina quarto de onda; 3-Filtro espacial; 5-Polarizador; 6-Amostra; 7-Analisador; 8-Lente projetora;9-Detector 34

Figura 20 - Tratamento térmico utilizado nos primeiros ensaios de sinterização no ar. 36

Figura 21 - Micrografia eletrônica recorrente nas amostras tratadas com o programa térmico da figura 20 , onde observa-se uma enorme densidade de poros fechados e a ausência de contornos nítidos entre os grãos 37

Figura 22 – Programa de sinterização 1: Tratamento térmico utilizado durante experimentos preliminares com vácuo. 38

Figura 23 - Aspecto da superfície das amostras de BTO ao final do tratamento térmico com vácuo, evidenciando o filme de $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico. 39

Figura 24 - Difratograma da superfície da amostra, no qual se pode identificar as fases BTO sillenita e $Bi_4Ti_3O_{12}$. 40

Figura 25 - Micrografia eletrônica do pó de $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico removido da superfície das amostras ao final do tratamento térmico em vácuo..... 41

Figura 26 - Amostras de BTO a) após limpeza em ultra som e b) após abrasão física para remoção de fina camada superficial da amostra. 41

Figura 27 - Difratograma da face não-lixada (figura 26-a), mostrando presença de bismuto metálico e $Bi_4Ti_3O_{12}$. 42

Figura 28 - Difratograma da face lixada (figura 26-b), mostrando a presença de bismuto metálico em menor quantidade que na face não lixada. A seta mostra pico de difração do porta-amostra de PVC utilizado. 43

Figura 29 – Tratamento térmico em atmosfera ambiente utilizado para oxidar as amostras tratadas em vácuo. 44

Figura 30 - Amostra BTO 05.12 antes (parte a esquerda) e depois (parte a direita) do processo de oxidação..... 44

Figura 31 - Difratograma da face lixada da amostra BTO 05.12 mostrando presença de bismuto metálico. A seta mostra pico de difração do porta-amostra de PVC utilizado. 45

Figura 32 - Difratograma da face lixada da amostra BTO 05.12 após oxidação, não há traços de bismuto metálico. 46

Figura 33 - Amostra BTO 05.16 sob condições de iluminação ambiente. 47

Figura 34 - Transmissividade óptica da cerâmica BTO 05.16 comparada à de um monocristal de BTO com mesma espessura. 48

Figura 35 - Difratograma do pó de BTO sintetizado, em vermelho, e o espectro simulado em preto, para comparação. 50

Figura 36 - Micrografia mostrando pequenos grãos de BTO da síntese 8, após a moagem. 51

Figura 37 - Histograma com o tamanho das partículas do pó de BTO após moagem. 51

Figura 38 - Óxido de bismuto micrométrico utilizado como aditivo. 52

Figura 39 - Histograma do tamanho de partícula do aditivo Bi_2O_3 após moagem. 53

Figura 40 – Micrografia mostrando pequenos grãos de óxido de bismuto após a moagem. 54

Figura 41 – Densidade relativa à verde das amostras sob diferentes pressões uniaxiais de pastilhamento. Mostrando que o melhor valor é obtido com pressão uniaxial de 225 MPa. 55

Figura 42 – Programa de sinterização 2: Programa de sinterização com melhores resultados de densificação de amostras cerâmicas de BTO. 56

Figura 43 - Centros absorvedores escuros recorrentes em todas as amostras de BTO após sinterização e polimento. 57

Figura 44 – Micrografia eletrônica de fratura da amostra BTO 05.16 mostrando poros que podem ter sido gerados por vapor e condensação de bismuto metálico resultante da redução do BTO e do 0,5% em massa de Bi_2O_3 utilizado como aditivo. 58

Figura 45 - Grão micrométrico de óxido de bismuto em meio a grãos submicrométricos de BTO. 59

Figura 46 - Amostras 1)BTO 8 00.03, 2)BTO 8 02.03 e 3)BTO 8 05.03 sinterizadas e polidas. 62

Figura 47 - Amostras 1)BTO 8 00.01, 2)BTO 8 02.01 e 3)BTO 8 05.01 sinterizadas, oxidadas e polidas. 62

Figura 48 - Amostras sinterizadas sem vácuo, completamente opacas. 1)BTO 8 00.02, 2)BTO 8 02.02 e 3)BTO 8 05.02. 63

Figura 49 - Microestrutura da amostra BTO 8 00.01. 64

Figura 50 - Transmissividade das amostras BTO 8 00.01, BTO 8 02.01 e BTO 8 05.01 comparada à da amostra BTO-2. 65

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tabela mostrando densidade relativa à verde relativa, programa se sinterização, condição atmosférica durante a sinterização, densidade relativa final e existência de transmissão luminosa em linha das amostras citadas no trabalho. Lembrando que deve se atentar para as incertezas das medidas de densidade relativa, que estão entre 0,1 e 0,4 % 61

Resumo

Neste trabalho são apresentados resultados de estudos sistemáticos referentes à sinterização do $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO) visando a obtenção de amostras cerâmicas transparentes. Isso porque o BTO é um material de grande interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades ópticas, elétricas e eletro-ópticas, mas ainda pouco explorado como cerâmica.

O material de partida para sinterização foi obtido por reação no estado sólido entre Bi_2O_3 e TiO_2; o BTO assim sintetizado foi moído em moinho de bolas até tamanhos submicrométricos. As condições de preparação de pastilhas a verde foram investigadas, permitindo a obtenção de corpos com densidade relativa a verde, entre 58% e 62%, com uso de prensagem uniaxial e isostática. O estudo do processo de sinterização envolveu avaliar diferentes rampas de aquecimento, atmosfera de sinterização e utilização de aditivos. Condições otimizadas foram estabelecidas e os fatores limitantes discutidos.

As cerâmicas foram avaliadas com respeito à densidade relativa final, homogeneidade de fase, microestrutura e propriedades ópticas (transmissividade, atividade óptica e modulação eletro-óptica). Amostras com densidade relativa maior que 99,9%, transmitância óptica de até 50% daquela do monocristal em 633 nm e atividade óptica idêntica foram obtidas. No entanto, as cerâmicas ainda apresentam centros espalhadores e nenhum efeito líquido de modulação eletro-óptica foi observado.

Abstract

This work presents the systematic results of studies concerning the sintering of the $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO) aiming the production of transparent ceramic samples. All that because the BTO is a material that has great scientific and technologic visibility due to its optical, electro and electro-optical properties, but still little explored as ceramic.

The sintering starting material was obtained by solid state reaction between Bi_2O_3 e TiO_2; the synthesized BTO was grinded in ball milling until sub micrometric sizes. The conditions for preparing green samples were also investigated, allowing samples with green relative density between 58% and 62%, with uniaxial and isostatic pressing techniques. The study of the sintering process involved different sintering programs, under different atmospheres conditions and additive utilization. Optimized conditions were established and the limiting factors discussed.

The quality of the obtained ceramics was assessed by their final relative density, phase homogeneity, microstructure and optical properties (transmission, optical activity and electro-optical performance). Samples with relative density above 99,9% and 50% of the monocrystal´s optical transmission in the 633 nm wavelength and equal optical activity were obtained. Nevertheless, the ceramics still show scattering centers and none liquid electro-optical effect was observed.

Capítulo 1

Introdução

Em 1937, Síllen [1] identificou uma nova fase do Bi_2O_3, com estrutura cúbica de corpo centrado, identificada como fase γ. Verificou-se posteriormente que a fase identificada por Sillen era uma fase impura do óxido de bismuto e que a impureza atuava para estabilizá-la, pois o composto puro era metaestável. Compostos do tipo $Bi_{12}MO_{20}$, onde M pode ser Si, Ge, Ti, e vários outros íons metálicos que estabilizam a fase γ identificada por Sillen, são conhecidos como sillenitas, em homenagem a ele.

Estes cristais despertam grande interesse científico e tecnológico pois são opticamente ativos, piezoelétricos, fotocrômicos, eletro e magneto ópticos e fotocondutivos. Especialmente, a combinação do efeito eletro-óptico com a fotocondutividade resulta no efeito fotorrefrativo, o qual consiste em uma mudança reversível do índice de refração do cristal induzida por iluminação inomogênea [2].

Dentre os cristais sillenita destacam-se os formados com titânio, $Bi_{12}TiO_{20}$ (BTO), pois são mais promissores em relação a seus isomorfos $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO) e $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO) por características como: atividade óptica inferior e coeficiente eletro-óptico maior, o que aumenta sua eficiência fotorrefrativa em relação aos demais, e ainda apresenta sensibilidade mais elevada para luz vermelha [2].

O BTO vem sendo estudado pelo Grupo de Física de Materiais da Universidade Federal de Goiás, onde é crescido pela técnica de puxamento a partir de solução em altas temperaturas ou *Top Seeded Solution Growth* (TSSG) [3], uma técnica derivada do método de Czochralski para permitir o crescimento de materiais que apresentam fusão incongruente. Este é o caso do BTO, como pode ser observado no diagrama de fases mostrado na figura 1. para o qual a solução de crescimento é constituída por excesso de Bi_2O_3. Devido o BTO ser crescido a partir

de solução, a obtenção de monocristais de boa qualidade óptica é mais complexa, demorada e onerosa do que os cristais crescidos por Czochralski.

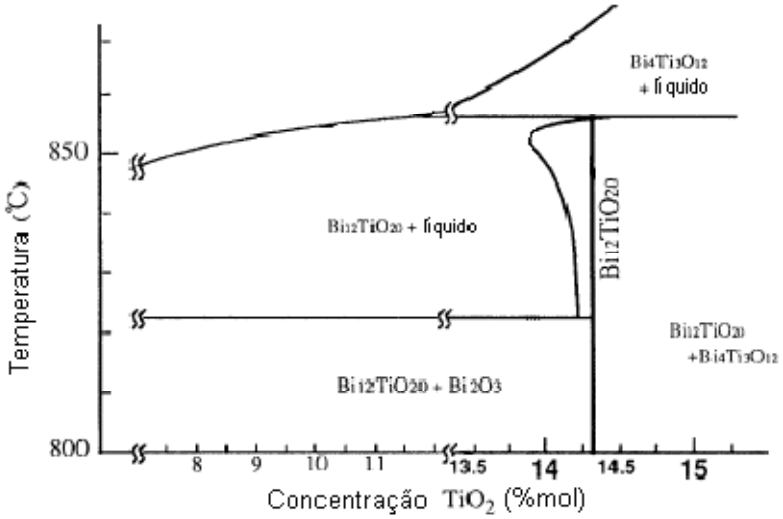

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema Bi_20_3-TiO_2. O BTO pode ser crescido a partir de solução com excesso de Bi_2O_3 [3].

Devido as aplicações eletro-ópticas requererem materiais opticamente homogêneos, as investigações têm focado, principalmente, a preparação de monocristais [4-6], havendo poucos estudos envolvendo filmes finos e cerâmicas; conquanto quase não há estudos de sinterização e caracterização microestrutural de cerâmicas sillenitas [7,8]. De modo geral, materiais na forma monocristalina são tipicamente muito mais difíceis e caros de serem preparados do que materiais cerâmicos ou vitreos. As cerâmicas apresentam desvantagens associadas à presença de contornos de grãos e outros centros espalhadores de luz [13], limitando seu uso para aplicações ópticas.

Em anos recentes, porém, uma alternativa que tem ganhado força é a obtenção de materiais cerâmicos transparentes. Bons resultados têm sido obtidos com diversos óxidos para atuarem tanto como elementos passivos (janelas ópticas de Al_2O_3), quanto como fontes de luz laser (Nd:YAG, Yb^{3+}:Sc_2O_3) e moduladores eletro-ópticos (PLZT) [9, 19, 25, 26, 27, 29].

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de cerâmicas

transparentes de BTO. O fato de ser cúbico e não birrefringente, torna o BTO um material potencialmente adequado para ser obtido na forma de cerâmica transparente porque o espalhamento Fresnel nos contornos de grãos devido à anisotropia do índice de refração fica suprimida [9]. O desenvolvimento de uma metodologia para preparação de cerâmicas transparentes de BTO pode representar um avanço na direção de sua utilização tecnológica corrente, na medida em que o processo pode ser mais simples e de custo mais baixo do que a preparação do monocristal. A escolha do BTO como material de estudo está associada, além de todas suas propriedades e interesses já citados, à experiência consolidada do Grupo de Física de Novos Materiais da UFG no crescimento de monocristais de BTO para estudos de engenharia de defeitos [4, 5, 28] e aplicações em holografia dinâmica [2].

Os estudos que obtiveram sucesso em obter cerâmicas transparentes [9, 19, 25, 26, 27, 29] demonstram não existir uma metodologia de sucesso única, sendo ela específica para cada material. Portanto, a busca por uma metodologia para obtenção de cerâmicas de BTO transparentes consiste em um desafio original, além de ser técnica e cientificamente relevante.

Capítulo 2

Cerâmicas transparentes: uma visão geral

2.1- Cerâmicas transparentes, requisitos e limitações

As cerâmicas acompanham o homem desde a pré-história. Técnicas de manuseio de argila foram utilizadas por diversas sociedades na confecção de utensílios de uso cotidiano. Hoje em dia, as cerâmicas estão presentes nos mais diversos instrumentos tecnológicos criados pelo homem, desde o automóvel, até lasers de alta potência. A este tipo de cerâmica com aplicação tecnológica deu-se a denominação de "cerâmica técnica", pelos cuidados envolvidos em sua fabricação e aplicações [22].

Em meados da década de 60, foi proposto por Coble [10] a obtenção de cerâmicas translúcidas. Na época, pensava-se que bastaria acabar com os poros remanescentes para se obter o material transparente. A motivação era produzir bulbos para lâmpadas de alta potência, pois os materiais disponíveis na época não resistiam às condições extremas nas quais estas lâmpadas trabalham (o plasma de sódio a 3700°C, mas o bulbo trabalhando a 1200°C) [20]. Desta maneira, conseguiu-se obter alumina translúcida utilizando, adequadamente, MgO como aditivo de sinterização [10], e hoje, com a disseminação da técnica, é usada em encapsulamento de lâmpadas no mundo todo [20]. Atualmente a busca de cerâmicas transparentes para substituição de monocristais se alimenta no fato de se conseguir, a custos mais baixos, maiores áreas de secção transversal de material com qualidade óptica comparável à dos monocristais [9].

A obtenção de material cerâmico translúcido ou transparente apresenta alguns limitantes associados às propriedades do material. Como cerâmicas são constituídas de grãos aleatoriamente orientados, anisotropias são fatores que levarão à discordância quando as propriedades das cerâmicas forem comparadas às de um monocristal [9], portanto materiais cúbicos tem vantagem sobre os demais

quanto a obtenção de cerâmicas transparentes por não serem birrefringêntes. Além disso, absorção óptica de fases secundárias e espalhamento devem ser evitados para se atingir o objetivo proposto.

Absorção óptica. Em um átomo isolado, um elétron absorve um fóton para sair de um nível de mais baixa energia para outro mais energético; isto ocorre somente se a energia do fóton for exatamente a diferença entre as energias (ΔE) destes estados (figura 2-a). Também o elétron pode perder energia na forma de um fóton para sair de um orbital mais energético para outro de menor energia, onde a freqüência υ do fóton emitido será: $\upsilon = \Delta E / h$ (onde h é a constante de Planck). Já em uma rede, a superposição dos níveis eletrônicos dá origem às bandas eletrônicas, tais representações envolvem um contínuo de energias possíveis e a diferença de energia entre a banda de valência de um material e sua banda de condução é conhecida como band gap (figura 2-b) [11]. O processo de absorção de fótons em uma rede se dá obedecendo ao fato de que um fóton só será absorvido se o elétron for de uma banda permitida para outra (por intermédio de níveis eletrônicos introduzidos por defeitos ou na ausência destes), também funcionando assim a emissão de fótons por parte de um elétron excitado.

Metais e semicondutores com gap eletrônico curto interagem com a luz absorvendo fótons e excitando seus elétrons ao invés de transmiti-la. O resultado é que estes materiais não são transparentes. Ao contrário, materiais com gap largo, os dielétricos, podem apresentar diferentes níveis de transparência podendo, eventualmente, ser obtidos na forma de cerâmicas translúcidas ou transparentes.

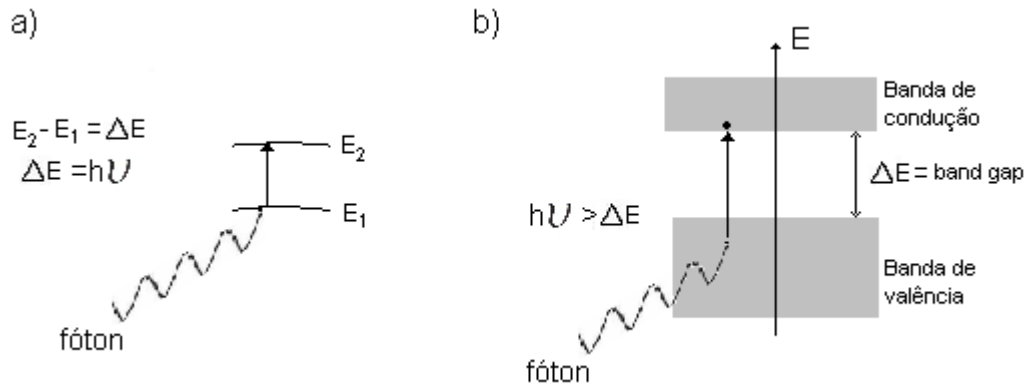

Figura 2 - a) Elétron de um átomo isolado absorvendo fóton com energia igual à diferença entre os níveis eletrônicos; b) Elétron de rede cristalina absorvendo fóton com energia maior que a do gap.

Espalhamento. A quantidade máxima de luz que será transmitida por um material não absorvente e não condutor é limitada, em primeiro lugar, simplesmente por ter índice de refração diferente do índice de refração do meio no qual se encontra devido à reflexão [9 e 12]. A transmissividade limite teórica (T_{max}) para uma onda eletromagnética plana incidindo normalmente em um material hipotético não condutor, com comprimento d, e índice de refração n, posicionado entre dois meios semi-infinitos de índice de refração unitário, conforme figura 3, levando em consideração múltiplas reflexões, é dada pela equação 1.

$$T_{\max} = \frac{2n}{n^2 + 1} \tag{1}$$

Portanto, há uma limitação no valor transmitido pelo material, mesmo sendo um material não-absorvente de luz no comprimento de onda em questão.

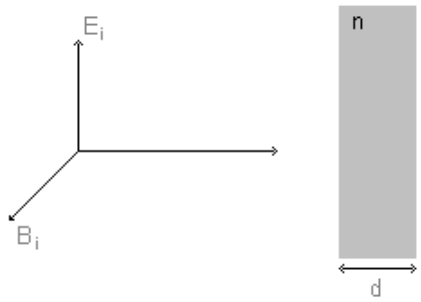

Figura 3 - Onda eletromagnética plana incidindo ortogonalmente sobre material com índice de refração n.

Estendendo esta teoria para o interior de um material policristalino, onde podem ser encontradas diferentes estruturas, com variados índices de refração [13], são identificados inúmeros centros espalhadores de luz como ilustrado na figura 4 e enumerado abaixo:

1- Poros fechados no interior ou no contorno de grãos

2- rugosidades na superfície, por alterar o ângulo de incidência, podendo provocar múltiplas reflexões;

4- região de contorno de grão, cujo índice de refração difere levemente daquele do interior do grão [9];

4- presença de outras fases e;

5- birrefringência.

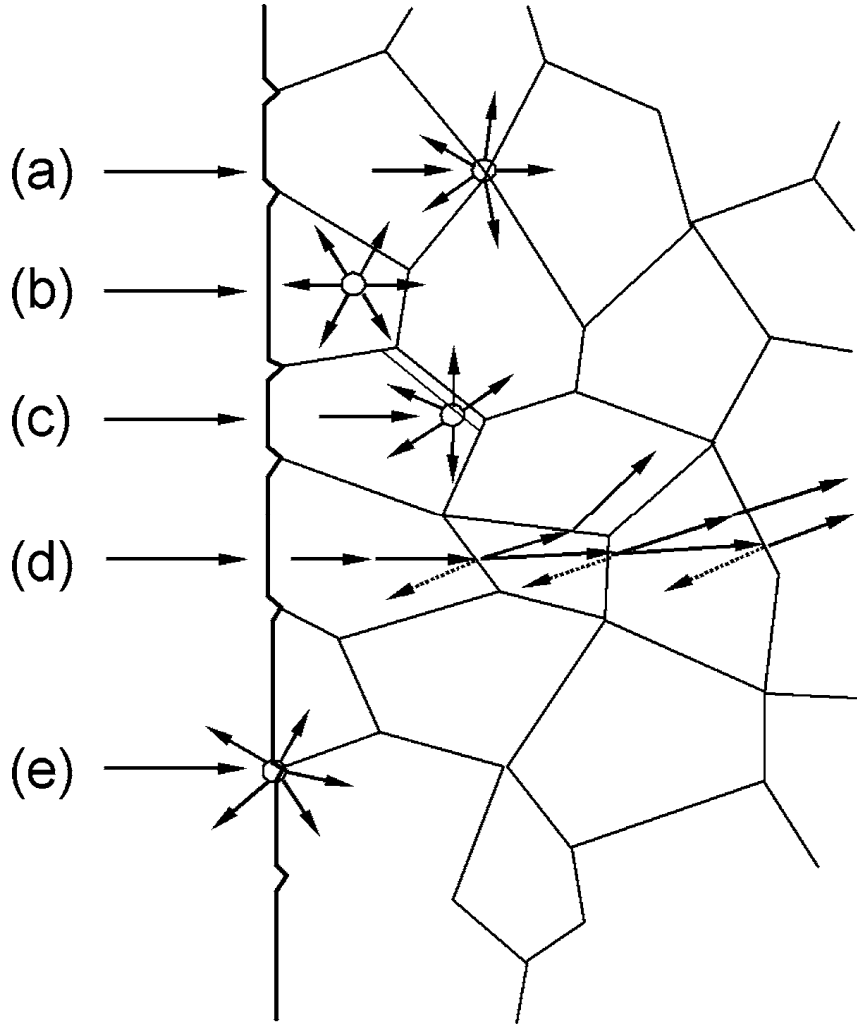

Figura 4 - Esquema de microestrutura de material policristalino e centros espalhadores de luz. a)Espalhamento devido ao contorno de grão; b)espalhamento devido aos poros; c) espalhamento devido a fases secundárias; d) espalhamento devido a birrefringência e; e) espalhamento devido a rugosidade de superfície.

Em materiais não cúbicos um modelo físico utilizando espalhamento Mie [9] mostra que, além do índice de refração, o tamanho do grão (r) em relação ao comprimento de onda incidente (λ) e o comprimento do caminho óptico (d) também são fatores limitantes da transmitância máxima teórica, sendo esta agora dada por [9]

$$T_{\max} = \frac{2n}{n^2+1}\exp\left[-3\pi^2\frac{\Delta n^2 r d}{n^2\lambda^2}\right]. \qquad (2)$$

Comparando materiais cúbicos na forma monocristalina e de cerâmicas, os principais fatores que afetam a transmissividade destas são a existência de poros e de contornos de grãos [9]. Desta maneira, a obtenção de cerâmicas transparentes está relacionada à obtenção de materiais de alta densidade (eliminação de poros) e com a diminuição da região de contorno de grão, seja pela obtenção de grãos grandes ou pelo ajuste do índice de refração nestes contornos utilizando uma fase intermediária.

A avaliação da transmissividade dos corpos cerâmicos obtidos também deve ser cuidadosa devido à facilidade com que se confundem translucência com transparência. Apesar de a quantidade de luz que atravessa o material ser semelhante nos dois casos, o que os distingue é a transmissão em linha da luz [9]. Logo, para se verificar a transparência deve-se posicionar a amostra afastada da imagem que se deseja observar. Na figura 5 é apresentado o resultado de um teste utilizando dois filmes poliméricos, um translúcido e outro transparente. Na parte inferior das imagens, os polímeros estão em contato com o papel impresso e pode-se observar uma nitidez equivalente nos dois casos. No entanto, na parte superior, onde uma pinça foi utilizada para afastar os filmes do papel impresso, percebe-se como as letras somem no material translúcido (a), ao passo que continuam visíveis no material transparente (b)

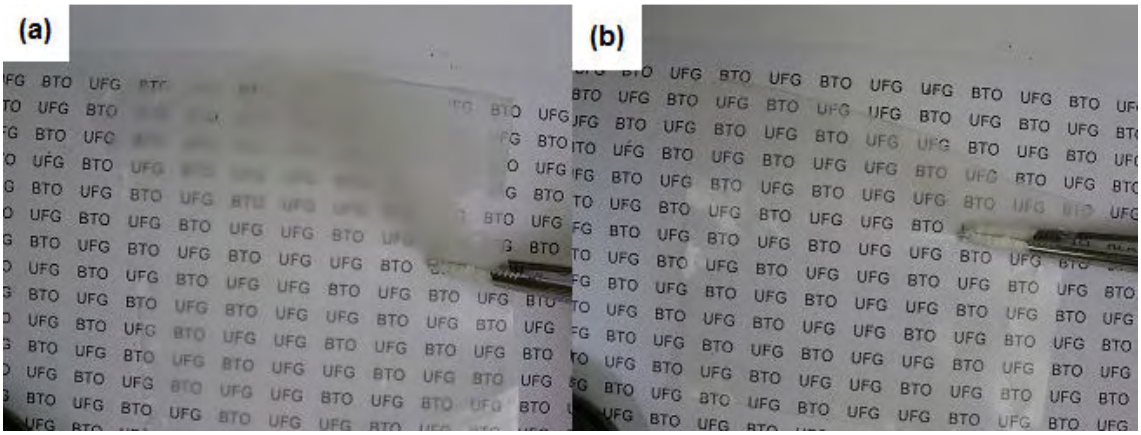

Figura 5 - Diferença entre material translúcido (a) e transparente (b). Na parte inferior da imagem, os polímeros estão em contato com o papel impresso e, em ambos os casos, pode-se observar a imagem com nitidez comparável. No entanto, na parte superior, onde uma pinça foi utilizada para afastar os filmes poliméricos do papel impresso, percebe-se como as letras somem no material translúcido (a) ao passo que continuam visíveis no material transparente(b).

2.1-Técnicas de obtenção de cerâmicas transparentes

Apesar dos centros espalhadores serem conhecidos, ainda não existe somente uma abordagem para obtenção de cerâmicas transparentes. A grande variedade de materiais e seus comportamentos a diferentes temperaturas, fazem com que cada proposta seja única. Felizmente, sucessos ajudam a nortear posteriores trabalhos e a indicar os caminhos para tratamento com outros materiais. Abaixo, será brevemente discutido as técnicas utilizadas por trabalhos que obtiveram êxito em obter cerâmicas transparentes, como por exemplo, Nd:YAG [14] e PLZT [15].

2.1.1-Métodos de obtenção de pó

O primeiro cuidado deve ser tido durante a preparação do pó, pois materiais cerâmicos finalizados refletem a natureza do pó utilizado em seu processamento [21].

2.1.1.1-Síntese no estado sólido

A síntese no estado sólido parece ser a técnica mais utilizada para se obter cerâmicas transparentes [9, 13, 14 e 15]. É um procedimento simples, onde, tendo-se pesado os precursores, estes são levados a moinhos para homogeneização da mistura e redução dos grãos para diminuir os caminhos de difusão durante tratamentos térmicos posteriores, específicos para cada material. Durante o tratamento térmico, átomos difundem-se entre as interfaces dos grãos, se rearranjando nas fases desejadas [20].

2.1.1.2-Síntese por via úmida

Dentre os vários métodos de síntese por via úmida, ou métodos químicos como também são conhecidos, podem ser citados: método de sol-gel, método de

coprecipitação, Pechini, entre outros [21]. A síntese via úmida é utilizada pois se consegue condições mais favoráveis para obtenção do pó que a no estado sólido. Uma destas condições é a possibilidade de obter o pó em temperaturas mais baixas que as necessárias no processo descrito acima, desta maneira, menor tamanho de grão é obtido. No entanto, devem ser tomadas precauções durante o processamento do pó para evitar contaminação por subprodutos da síntese.

2.1.1.3-Impurezas:

A homogeneidade de fase é uma característica crucial em uma cerâmica transparente, logo, contaminantes devem ser sumariamente evitados. Dentre as fontes de impurezas podem ser citados [20]:

Impureza proveniente do material de partida;

Impureza dos equipamentos de processamento (moinhos, moldes, forno, etc) e;

Impurezas de outros materiais quando mesmos equipamentos são compartilhados por experimentos com compostos diferentes (cross-talk).

A fim de minimizá-las, é consenso utilizar reagentes de alta pureza para se obter o pó do material desejado pelas diversas técnicas existentes, individualizar equipamentos e cuidar de sua manutenção.

2.1.1.4-Moagem:

Além da pureza, também é desejável obter pós com a menor dimensão possível para aumentar a sinterabilidade das pastilhas [20].

A moagem consiste na conversão de energia cinética em energia de superfície [21], ou seja, os choques entre as partículas e o meio de moagem reduzem seu tamanho. No processamento de cerâmicas, o objetivo da moagem é

reduzir o tamanho das partículas, aumentando a energia de superfície que, posteriormente, será a força motriz da sinterização [20]. Outro efeito desejável é um pequeno alargamento da distribuição de tamanho de partículas, pois, comparado a pós monodispersos, proporcionará melhor empacotamento [21].

Nos processos de moagem, a diminuição do tamanho das partículas depende do material a ser moído, da frequência dos choques e da quantidade de energia cedida, havendo diferença entre moagem a seco ou úmida no que diz respeito a utilização de moinhos de bolas (caso deste trabalho), pois a viscosidade do fluido é fonte de amortecimento, dissipando parte da energia destinada a quebrar as partículas [24].

Dentre os processos mais utilizados podem ser citados [21]:

Moagem sem meio ativo:

1- Moinhos de jatos de ar: Injeção de partículas e gás comprimidos para acelerá-las de encontro umas com as outras.

2- Moinhos de alta compressão: Passagem do material por rolos compressores

Moagem com meio ativo:

1- Moinho de bolas: material colocado para moagem com esferas de alta dureza.

2- Moinho de bolas agitado: o frasco não gira, pás giram as esferas e o pó; a maioria é operada úmida e continuamente.

Cuidados que devem ser tidos durante a moagem é quanto ao desgaste dos insumos por longos tempos de processamento, que podem comprometer a homogeneidade e contaminar o pó obtido.

2.1.1.5-Aditivos de sinterização

Se junto ao pó do material é adicionado compostos em pequenas quantidades para ajudar a sinterização dos corpos cerâmicos, estes compostos são denominados aditivos. Dentre as funções dos aditivos, durante a sinterização, podem ser citadas [10, 21]:

-formar uma fase líquida entre os grãos, facilitando a difusão de material;

-impedir crescimento de grãos, atuando como inibidor de avanço do contorno e;

-facilitando a difusão de gases no contorno.

2.1.2-Conformação

O tamanho de poro no corpo verde influencia diretamente o comportamento do material durante a sinterização, podendo comprometer a densificação homogênea e ou estendendo o tempo de sinterização [20, 21]. Deste modo, o objetivo de qualquer processo de conformação é obter corpos com menor tamanho médio de poro possível.

2.1.2.1-Conformação por prensagem uniaxial

Conformar as pastilhas por prensagem uniaxial consiste em utilizar um molde e fazer pressão suficiente para a pastilha verde se tornar manuseável. Geralmente utiliza-se alguma substância aglutinante (água ou polivinilálcool-PVA) para melhorar a manipulação da pastilha e lubrificantes externos (geralmente vaselina) para diminuir o atrito nas peças que compõem o molde, facilitando a remoção das pastilhas após prensagem, melhorando a distribuição das tensões em seu interior e melhorando a reprodutibilidade dos experimentos, pois o atrito entre as peças diminui a força efetiva utilizada para compactar o pó e conformar a cerâmica [21].

2.1.2.2-Conformação por *slip casting*

Slip casting é uma técnica utilizada, principalmente, para conformação de objetos com formas complicadas. A técnica consiste em passar, lentamente, uma suspensão do material de estudo por um molde poroso até que o agente dispersante seja completamente removido e tenha-se um corpo cerâmico com a forma do molde. Após isto, retira-se o molde, restando o corpo cerâmico à verde com o formato desejado. As várias etapas do processo estão esquematicamente ilustradas na figura 6.

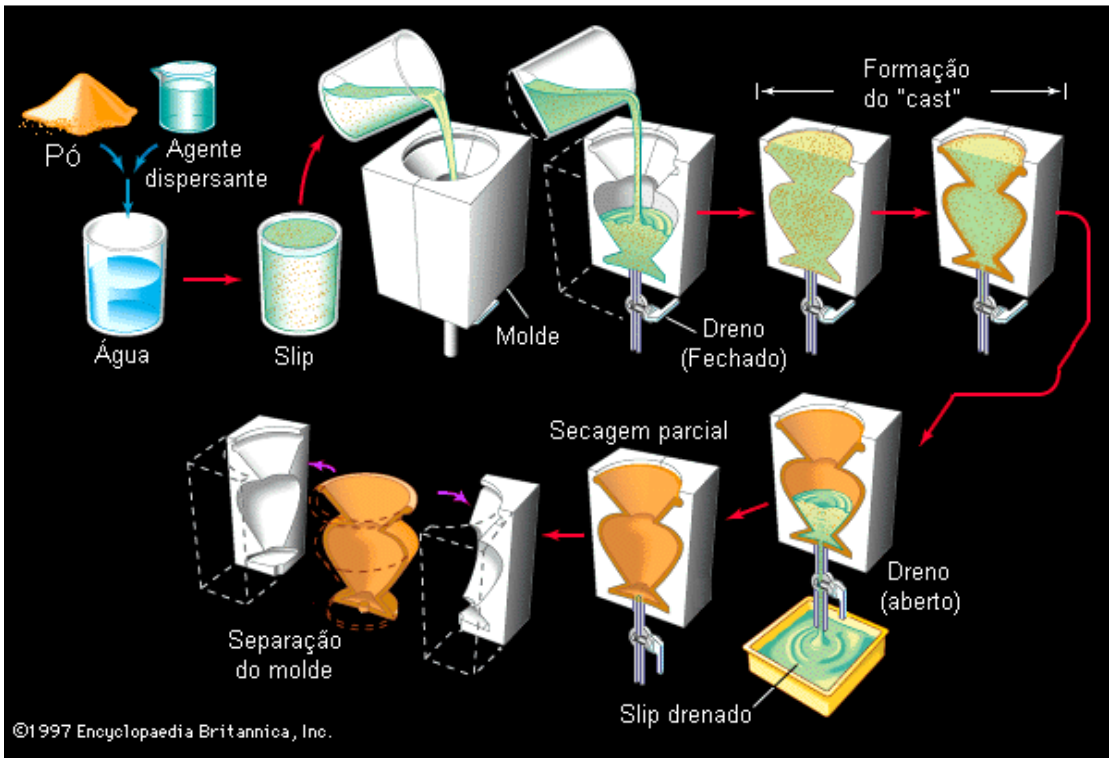

Figura 6 - Esquematização das etapas envolvidas na conformação por *slip casting* [16].

Como a deposição dos grãos se dá de maneira lenta e gradativa, a sua acomodação respeita condições de encaixe e contorno, aumentando a densidade relativa da pastilha a verde em relação a pastilhas somente prensadas. Além disso, o molde pode ser fabricado em qualquer forma. No entanto, o agente dispersante deve ser cuidadosamente selecionado para facilitar sua remoção durante o programa de sinterização e evitar perda de qualidade.

Para melhorar a eficiência do processo ou adaptá-lo a experimentos específicos, o *slip casting* pode ser modificado de várias maneiras, dentre elas pode-se citar:

- Utilização de vácuo para acelerar a passagem do solvente nos poros do molde;
- Utilização de prensa para forçar a passagem da suspensão do material pelo molde e;
- Substituição do molde poroso por regiões porosas específicas, como por exemplo, utilização de membranas porosas para formação de pastilhas.

2.1.2.3-Prensagem isostática

Independente de a conformação ser por *slip casting* ou prensagem uniaxial, costuma-se utilizar a prensagem isostática para finalizar a obtenção do corpo cerâmico à verde, permitindo atingir maiores densidades relativas e possibilitando usinagem do corpo cerâmico antes da queima [21].

Neste processo, a pastilha é protegida por um material elástico, depois inserida em uma câmara com óleo e então esta câmara recebe pressão de uma prensa uniaxial. O fluido transfere isostaticamente esta pressão para o corpo cerâmico por tempo suficiente até o sistema entrar em equilíbrio. Por fim, remove-se a pressão lentamente para evitar que gases no interior das amostras se expandam rapidamente e provoquem rachaduras indesejadas.

2.1.3-Sinterização

Finalizado o processo de obtenção da pastilha à verde, é necessário densificar termicamente, processo que ocorre durante a sinterização, ou seja duranta um tratamento térmico que tem o objetivo de promover transporte de material entre os grãos, coalescendo-os e aumentando a resistência cerâmica da amostra.

Geralmente os materiais cerâmicos têm alto ponto de fusão, requerendo tratamentos térmicos a altas temperaturas para promover o transporte de material e a densificação. O processo de sinterização é governado por transporte de material devido à capilaridade e pode ser separado em três etapas [20]:

1ª etapa. Formação de pescoços, que são regiões de contato entre os grãos do material, como evidenciado pela figura 7, onde as setas destacam situações representativas.

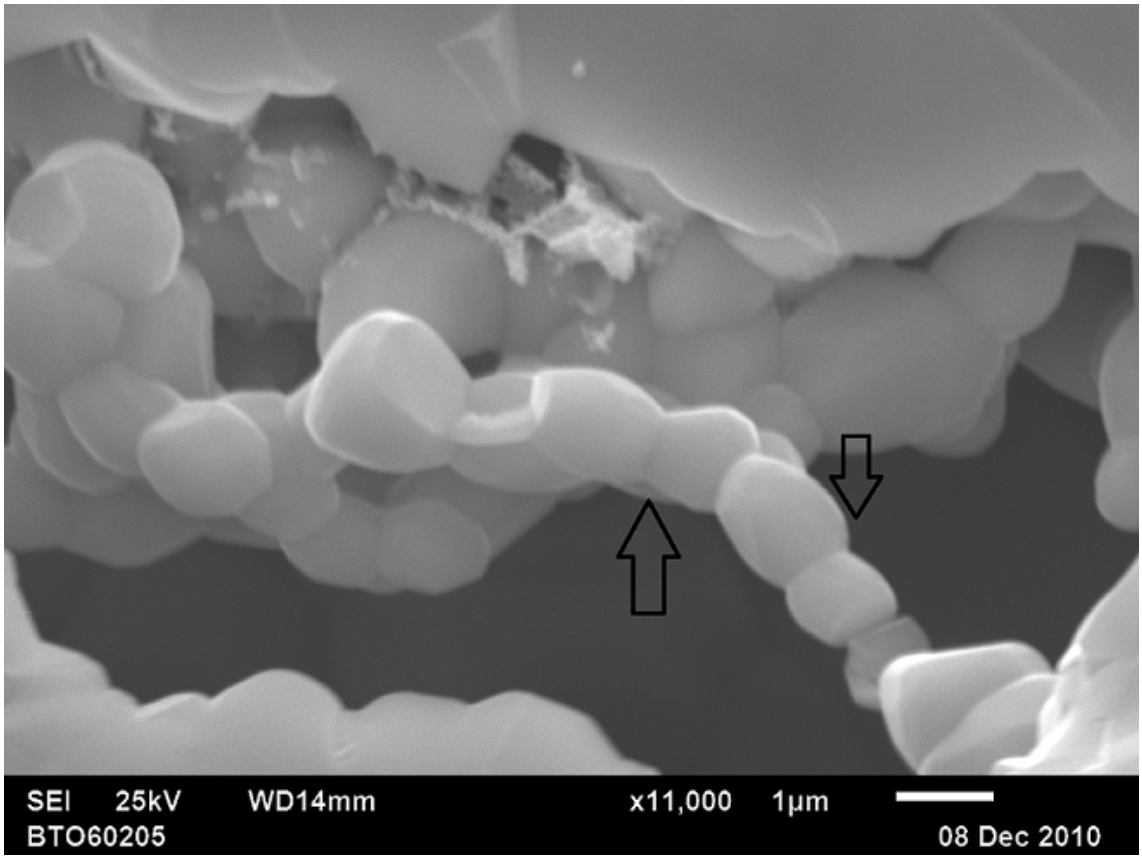

Figura 7 - Representação da fase inicial de sinterização, evidenciando os pescoços entre grãos de BTO.

2ª etapa. Caracterizada pela formação de poros interligados, como mostrado na figura 8 e grande transporte de material. A maior densificação ocorre durante esta etapa, conjuntamente com o início do crescimento dos grãos.

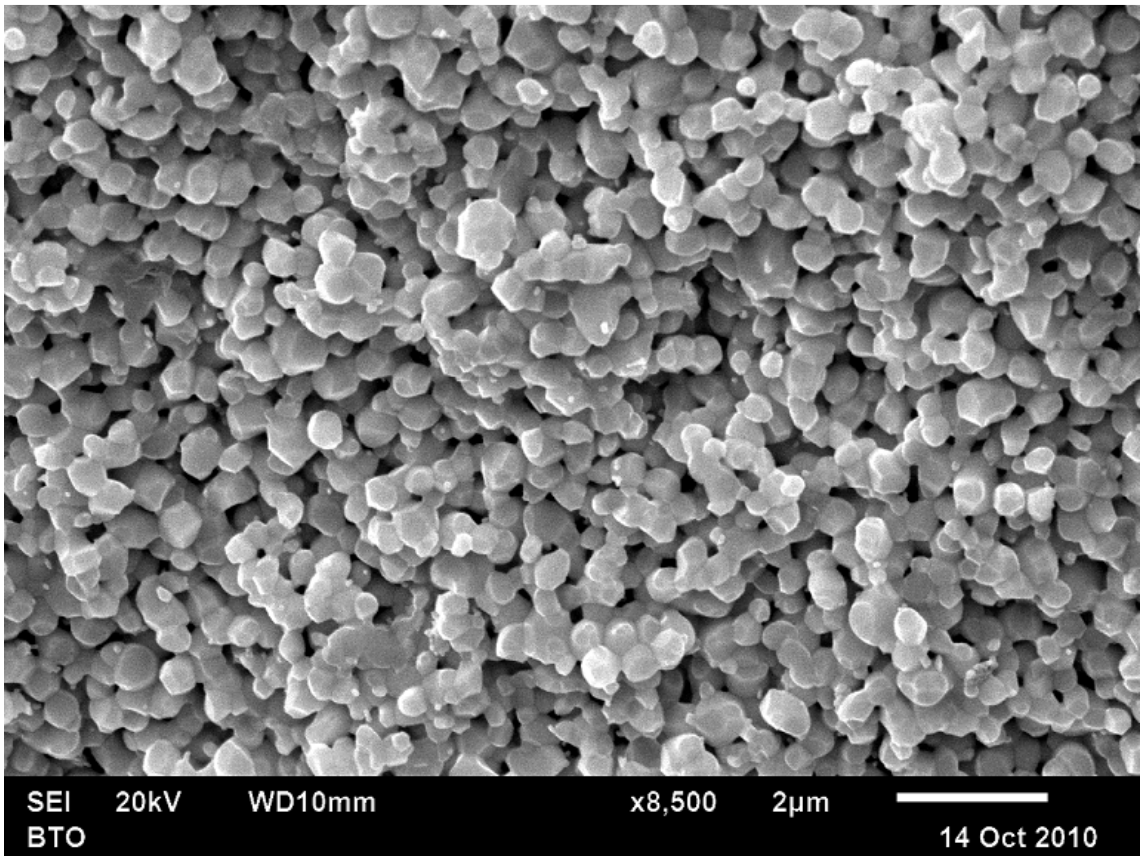

Figura 8 – Micrografia de cerâmica de BTO na segunda etapa de sinterização, após formação de todos os pescoços, mostrando grãos unidos e poros interligados.

Neste segunda etapa, modela-se o transporte de material por 6 possíveis maneiras de ocorrer, onde todos os processos têm, como depósito final de material, a região do pescoço formada entre os grãos. A movimentação de material é uma resposta a gradientes de potencial químico gerados pela curvatura dos grãos. Isto é manifestado em diferentes pressões de vapor: maior na região convexa que nas côncavas (pescoço), gerando movimentação de material em direção ao pescoço, tanto da superfície quanto da rede. Na zona do pescoço há menor pressão de vapor que na atmosfera, originando uma pressão de compressão na região central do contorno de grão e, assim, transporte de material do contorno para o pescoço. Desde modo, os 6 mecanismos de transporte, também mostrados na figura 9, são [20, 22]:

1-difusão pela superfície: transporte de material da superfície do grão pela própria superfície;

2-difusão pela rede: transporte de material da superfície dos grãos pelo interior do grão;

3-transporte por vapor: transporte de material da superfície do grão por vapores;

4-difusão pelo contorno de grão: transporte de material do contorno de grão pelo próprio contorno de grão;

5-difusão do contorno de grão pela rede: transporte de material do contorno de grão pelo interior do grão e;

6-difusão pelo interior do grão: ocorre deslocamento de material do interior do grão para a região do contorno de grão.

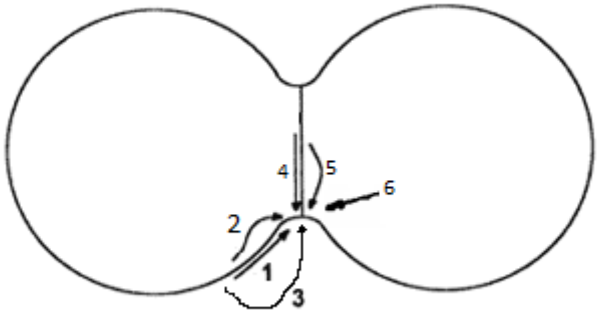

Figura 9 - Meios de transporte de material durante segunda etapa da sinterização: 1) difusão pela superfície, 2) difusão pela rede, 3) transporte por vapor, 4) difusão pelo contorno de grão, 5) difusão do contorno de grão pela rede e 6) difusão pelo interior do grão.

Destes seis processos de transporte de material, 3 são responsáveis pelo crescimento de grão sem densificação: a difusão pela superfície (1), a difusão pela rede (2) e o transporte por vapor (3). São processos que promovem a redução da

concavidade do pescoço, reduzindo a energia de superfície sem aproximar os centros dos grãos [20, 21]. Os demais processos aproximam os grãos e levam ao aumento da densidade do corpo cerâmico.

No entanto, os vários mecanismos não operam isoladamente, mas alguns podem ser privilegiados em detrimento de outros. Por exemplo, longos tempos de sinterização a baixa temperatura são indicados para produzir materiais porosos, pois nestas condições, os transportes de superfície (1 e 2) são mais evidentes. Ao passo que altas taxas de aquecimento para se chegar a temperaturas mais elevadas promovem melhor densificação (fast firing) [21] .

Nesta etapa, os tamanhos de grãos e sua distribuição de tamanhos se torna importante. Grãos pequenos e bem compactados possuem menor caminho para difusão, permitindo maior densificação, ao passo que grãos grandes crescem às custas dos menores (Ostwald ripening) [20, 22], aumentando as distâncias de difusão e exaurindo a densificação [21].

3ª etapa. Ela é caracterizada pela presença de poros isolados, sejam nas regiões entre grãos ou aprisionados no interior deles. Nesta etapa, o processo de densificação é bastante lento, podendo tornar-se inviável devido ao tipo de transporte de material necessário para preenchimento do poro. Os poros no interior de grãos só desaparecem por difusão volumétrica, enquanto poros na interface desaparecem por difusão no contorno de grão, permitindo que centros de grãos adjacentes se aproximem, finalizando a densificação da amostra [21].

Os processos de sinterização podem ser classificados quanto a presença ou não de fase líquida durante o processo [21]:

a) Sinterização com fluxo viscoso: ocorre vitrificação de alguma fase com menor ponto de fusão no material e, por capilaridade, este material viscoso preenche os poros entre os grãos.
b) Sinterização com fase líquida: a presença de fase líquida facilita transporte de massa e deslizamento de grãos, promovendo rápida densificação, no

entanto é necessário líquido que molhe o grão, ou seja, de baixa energia de interface líquido/grão.

c) Sinterização no estado sólido: não há formação de líquido e toda densificação se dá por transformações nas superfícies dos grãos. A força motora deste processo é a substituição da interface sólido-gás por sólido-sólido, promovendo difusão dos átomos. É usada em cerâmicas técnicas de alta qualidade (exemplo alumina de bulbos de lâmpadas) e requer altas temepraturas para privilegiar transportes de massa densificadores e pós finos para aumentar a força motriz de densificação devido à alta energia de superfície, diminuir caminhos de difusão e facilitar o deslizamento de grãos.

Ultimamente, duas condições de sinterização têm ganhado bastante visibilidade pelos bons resultados obtidos e pela possibilidade de estudos aprofundados em transporte de massa. São eles: sinterização a vácuo e hot isostatic pressure [9, 13, 14, 15, 20 e 21].

2.1.3.1- Sinterização a vácuo

Na sinterização a vácuo de material óxido, o tratamento térmico em baixa pressão favorece a remoção de oxigênio da superfície dos grãos, reduzindo o material sendo sinterizado. Por exemplo, em óxido de molibdênio sinterizado a vácuo, as possíveis maneiras de redução são [18]:

$$\begin{aligned} &MoO_{3(s)} \longrightarrow MoO_{3(g)} \\ &Mo + MoO_{3(s,g,l)} \longrightarrow 2MoO_{2(s)} \\ &MoO_{2(s)} \longrightarrow MoO_{2(g)} \\ &MoO_{2(s)} \longrightarrow Mo_{(s)} + O_{2(g)} \end{aligned} ,$$

A redução limita o transporte de massa entre os grãos, evitando seu crescimento e, consequentemente, permitindo que a densificação ocorra acompanhada da minimização do risco de aprisionamento de poros no interior de

grãos que coalesceram durante o processo. Este tipo de sinterização é seguido de oxidação da amostra em atmosfera rica em oxigênio para corrigir o caráter metálico adquirido durante o tratamento térmico. Atualmente é uma técnica muito utilizada na fabricação de cerâmicas de alta densidade, sendo de fácil implementação.

2.1.3.2- Pressão isostática a quente (Hot isostatic pressure - HIP)

Esta técnica consiste em utilizar pressões externas para alimentar a sinterização, somando-a com os processos já discutidos anteriormente. Sua maior vantagem é a possibilidade de suprimir processos não densificadores, promovendo deslocamento forçado de grãos uns contra os outros e maior difusão de massa pelo contorno (processos 4, 5 e 6). Desta maneira, esta técnica é utilizada para corrigir cerâmicas já fabricadas, obter corpos cerâmicos de alta densidade e estudar modelos de densificação [21]. No entanto, tem a desvantagem de ser uma técnica onerosa, de baixa produtividade e difícil de ser adaptada a fornos convencionais.

2.1.4- Sucessos reportados

Nd:YAG. Ikesue, em 1995 [14], conseguiu o resultado mais expressivo em cerâmicas transparentes ao obter cerâmicas de Nd:YAG com dopagem de Nd maior que em monocristais. As cerâmicas de Nd:YAG produzidas apresentaram boa qualidade óptica e eficiência de conversão para laser semelhante ao do monocristal, com a vantagem de que apresentam uma área de seção transversal várias vezes maior do que aquela tipicamente obtida para monocristais [26].

Em materiais monocristalinos o coeficiente de segregação de Nd limita a dopagem durante o processo de crescimento dos cristais de YAG. Em cerâmicas este problema da segregação é minimizado devido a presença da região de contorno de grão, rica em defeitos e que comporta maior dopagem, gerando meios para laser com maior quantidade de centros ativos. O método utilizado envolve obtenção dos precursores do pó por coprecipitação, seguida de síntese no estado sólido para obter o pó de Nd:YAG. É seguida moagem e adição de 0,5% em massa

de tetra etil ortossilicato (TEOS), que durante o processo de sinterização reage com o ítrio formando uma fase com ponto de fusão menor, que se liquefaz e contribui para facilitar o transporte de massa. Este pó é conformado em prensa uniaxial e prensado isostaticamente. Após isso, é sinterizado sob baixa pressão a 1700ºC por 20 horas, seguido de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. Finalmente faz-se o polimento das faces e obtêm-se a cerâmica transparente de Nd:YAG, como mostradas na figura 10.

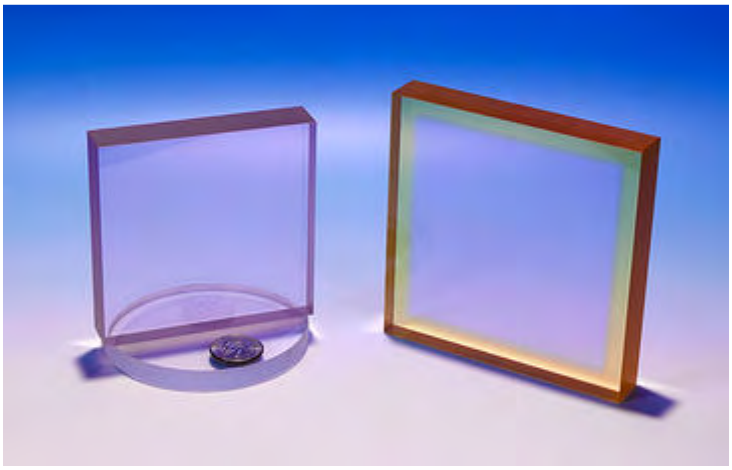

Figura 10 - Placas de cerâmica transparente de Nd:YAG.

PLZT. Já em materiais eletro-ópticos, foi também obtido PLZT, figura 11 [19] policristalino transparente a partir de pó fabricado por coprecipitação. O pó é levado a moagem e então o corpo cerâmico é obtido por prensagem uniaxial. Após, é sinterizado sob pressão isostática (hot isostatic pressure), produzindo cerâmicas ferroelétrica e eletro-ópticas com boa transmissividade [15, 19].

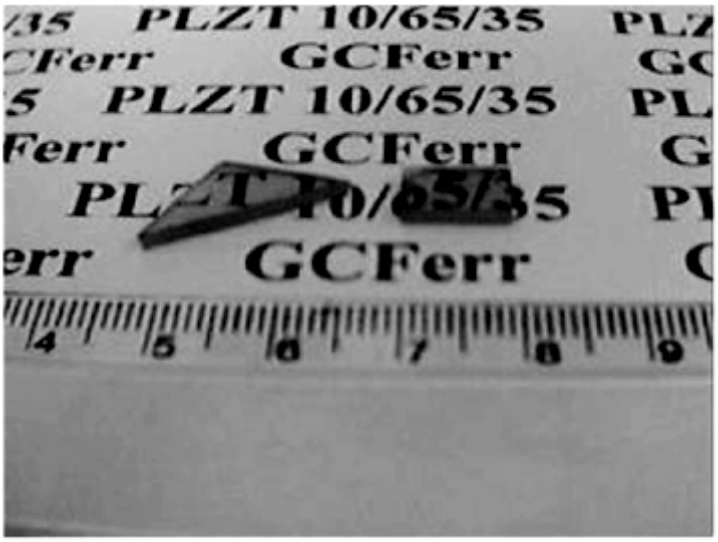

Figura 11 - Cerâmicas transparentes de PLZT [19] obtidas por hot isostatic pressure.

Óxido de ítrio (Y_2O_3). As cerâmicas transparentes de óxido de ítrio são obtidas a partir de pó comercial de ítria, prensagem uniaxial e isostática seguida por pré-tratamento térmico. Para finalizar o processo, faz-se prensagem isostática a quente (HIP) com 200 MPa a 1500ºC por 2 horas [25].

$Y_3ScAl_4O_{12}$:Nd (Nd:YSAG). O Nd:YSAG cerâmico transparente, figura 12, é obtido a partir de síntese por reação no estado sólido de mistura moída de pós comerciais seguida de conformação por prensagem isostática e sinterização a vácuo ($1{,}3x10^{-3}$Pa) a 1750ºC por 20 horas [29].

Figura 12 - Cerâmicas transparentes de Nd:YSAG [29] obtidas por sinterização a vácuo.

Zircônia cúbica (ZrO_2). A cerâmica transparente de zircônia é obtida a partir de prensagem isostática de pós comerciais tendo TiO_2 como aditivo, seguida de sinterização a vácuo ($1x10^{-3}$ Pa) a 1650ºC por 3 horas e prensada isostaticamente a quente (HIP) com 196 MPa a 1750ºC por 1 hora [27].

Oxinitreto de alumínio (ALON). Obtido a partir de reação no estado sólido, conformação por prensagem uniaxial seguida de isostática e então sinterização a 1880ºC em atmosfera de N_2 [28].

Capítulo 3

Metodologia

3.1-Obtenção do pó de BTO

O pó de BTO utilizado foi obtido a partir de reação no estado sólido de uma mistura de óxido de bismuto (Bi_2O_3), Sigma-Aldrich 99,999% lote 14202ME, e óxido de titânio (TiO_2), Alfa Aesar 99,99% lote L07D14. Os óxidos foram pesados na estequiometria desejada para obter o BTO ($Bi_{12}TiO_{20}$), ou seja, $6Bi_2O_3$:$1TiO_2$. Em seguida foram misturados em um almofariz de ágata e a mistura levada à moagem em moinho de bolas.

O moinho de bolas, mostrado na figura 13-a, consiste de um tubo de PVC que gira em torno do eixo horizontal, no qual é colocado um frasco (Nalgene HDPE de 125mL) contendo o material a ser moído e homogeneizado, esferas de zircônia estabilizadas com ítria (YSZ, Tosoh Co.) com diâmetro de 5 mm e álcool isopropílico. A eficiência da moagem, como já dito anteriormente, depende da quantidade de energia envolvida no choque, portanto, a rotação do cilindro é ajustada para garantir choques mais energéticos, condição conseguida quando as esferas caem da altura mais alta possível sobre o pó, como mostrado na figura 13-b.

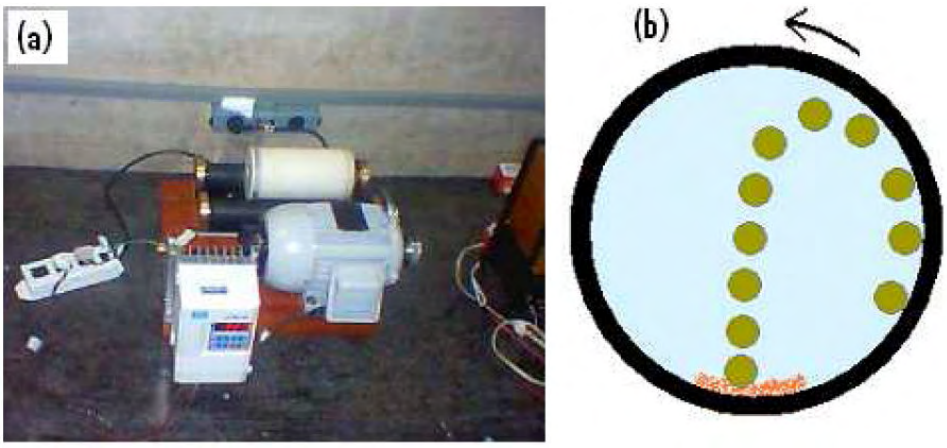

Figura 13 - a) moinho de bolas utilizado no trabalho e b) condição ótima de moagem.

No moinho de bolas, o pó é processado durante dois dias e, após retirado, é lavado para posterior tratamento. A lavagem e recuperação do pó após a moagem é padrão para todos os materiais. Consiste em utilizar álcool isopropílico para recuperar o material que ficou preso às esferas e ao frasco utilizado e depois secar esta suspensão em estufa a 90°C, devidamente protegida para evitar contaminação. Após secagem, o material é levado ao forno a 300°C, por 3 horas em cadinho de platina, para eliminar eventual contaminação pelo plástico do frasco.

Tendo a mistura de Bi_2O_3 com TiO_2 sido devidamente moída, homogeneizada, recuperada e limpa, ela é levada para pré-tratamento térmico com rampa de aquecimento e resfriamento de 3°C por minuto e patamar de 10 horas a 750°C, conforme esquema da figura 14-a. Este pó é novamente colocado em moagem por mais dois dias conforme procedimento já descrito e, após recuperado, é levado a tratamento térmico final para conclusão da síntese. O tratamento térmico final consiste em rampa de aquecimento e de resfriamento com taxa de 3°C por minuto e patamar de 10 horas a 800°C, conforme esquema da figura 14-b. Finalizada a síntese, a confirmação da fase é realizada por difração de raios-X pelo método do pó.

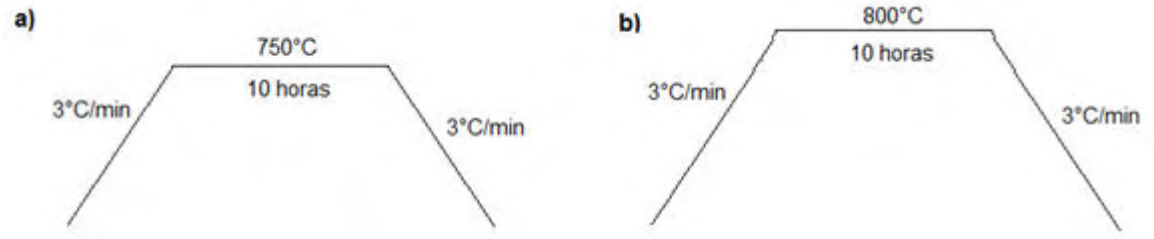

Figura 14 - Tratamentos térmicos para síntese do pó de BTO. a) Tratamento térmico preliminar e b) tratamento térmico final, após moagem.

A difração de raios-X pelo método do pó consiste em coletar dados acerca da passagem de raios-X através da estrutura cristalina da amostra. Como os raios-X têm comprimento de onda da ordem da separação dos planos cristalinos dos sólidos, eles difratam, gerando um padrão de claros e escuros correspondentes às interferências construtivas e destrutivas dos raios difratados. As interferências construtivas originadas de raios-X com comprimento de onda λ, incidindo com ângulo θ em planos cristalinos distanciados por um comprimento *d* são previstas pela lei de Bragg quando satisfazem:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \tag{3}$$

onde n é a ordem da difração.

Esta técnica é valiosa para identificação de fases presentes em amostras, pois o padrão de difração é único para cada composto cristalino. Neste trabalho, foi utilizado um difratômetro automático SHIMADZU XRD–6000 do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG). Usou-se radiação Cu-K_α de um tubo selado com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. As varreduras foram efetuadas para intervalos de 2θ entre 10º e 70º, com passo de 0.02° e tempo de coleta de 3 segundos em cada passo.

Nas análises por difração de raio-x dos corpos cerâmicos, foi utilizado um porta amostra de PVC com ajuste de posicionamento da amostra produzido para acomodar as pastilhas sem a necessidade de sua destruição, por isto, em alguns difratogramas apresentam um pico de difração em torno de 28° que é referente ao material deste porta-amostra e não a amostra analisada. Já nas análises dos pós foi utilizado porta-amostra não difrativo.

A última etapa de processamento do pó, antecedendo a preparação dos corpos cerâmicos, consiste em nova moagem por um período de tempo mais longo, chegando a aproximadamente 30 dias, pois como não foram feitos testes envolvendo eficiência da moagem, este tempo garantiria exaustão do processo e, consequentemente, obtenção de grãos com dimensões sub-micrométricas e uma distribuição de tamanhos mais estreita. A caracterização do pó, quanto ao tamanho e morfologia, foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6610 do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG, localizado no Instituto de Física .

Como aditivo para auxiliar no processo de sinterização, foi testado o próprio óxido de bismuto (III), Sigma-Aldrich 99,999% lote 14202ME, em quantidade de 0,2% e 0,5% em massa; a inclusão do aditivo foi testada com moagem prévia por 30 dias e sem moagem. Este aditivo foi escolhido por apresentar ponto de fusão, 817ºC [23] , menor que o do BTO, 855°C [3], e porque o BTO é um material não estequiométrico, podendo ser obtido com excesso de Bi_2O_3. Desta maneira, seria possível sinterizar as cerâmicas de BTO por estado sólido até uma alta densidade relativa e, por fim, fundir o excesso de Bi_2O_3 para dar início a um processo de sinterização com fase líquida que também contribuiria para a densificação. Além disso, o excesso de Bi_2O_3 poderia reagir com o BTO na superfície dos grãos formando uma fase intermediária de BTO mais rica em óxido de bismuto que atuaria suavizando os contornos de grãos.

3.2-Conformação das pastilhas

Ao término do processo de síntese e preparação dos pós, procede-se ao pastilhamento das amostras. Elas recebem nomes conforme a síntese da qual seu pó originou , a quantidade de aditivo colocada e a numeração da pastilha feita na mesma condição. Desta maneira, estabeleceu-se nomes mnemônicos como *BTO X 0Y.0Z* onde X é a síntese do pó, Y é a quantidade de aditivo e Z a numeração individual da pastilha. Vale destacar que X pode receber valores entre 1 e 8 pois foram realizadas 8 sínteses do BTO, Y pode receber o valor 0, sem aditivo, 2 para adição de 0,2% e 5 para adição de 0,5% em massa de Bi_2O_3.

As medidas de massa foram realizadas em balança analítica SHIMADZU com 5 casas decimais, disponível no laboratório. Os corpos cerâmicos continham 0,4 gramas de BTO mais as quantidades correspondentes de aditivo (0,0008 gramas de Bi_2O_3 para Y=2 e 0,002 gramas de Bi_2O_3 para Y=5).

Após pesagem, homogeneiza-se o material em almofariz de ágata com auxílio de álcool isopropílico. Com a evaporação do álcool, adiciona-se 0,05 mL de água (1 gota) para servir como aglutinante. A pasta obtida é colocada no pastilhador (tendo vaselina como lubrificante), mostrado na figura 15, levada para prensagem uniaxial e, posteriormente, prensagem isostática, utilizando as prensas mostradas nas figura 16-a e 16-b, respectivamente.

Figura 15 - Pastilhador utilizado neste trabalho.

Um estudo foi realizado visando obter as melhores condições de prensagem combinando as duas técnicas disponíveis no laboratório, isto é, prensagem uniaxial seguida de isostática. Primeiramente foi estabelecido que a prensagem isostática seria feita com pressão de 350 MPa por 7 minutos. Então estudou-se qual a melhor condição de prensagem uniaxial. Foram pastilhadas amostras com prensagem uniaxial de 150 MPa, 187,5 MPa, 225 MPa, 262,5 MPa e 300 Mpa por três minutos. Como resultado deste estudo, o protocolo de conformação ficou definido como: prensagem uniaxial a 225 MPa por 3 minutos seguido de prensagem isostática a 350 MPa por 7 minutos.

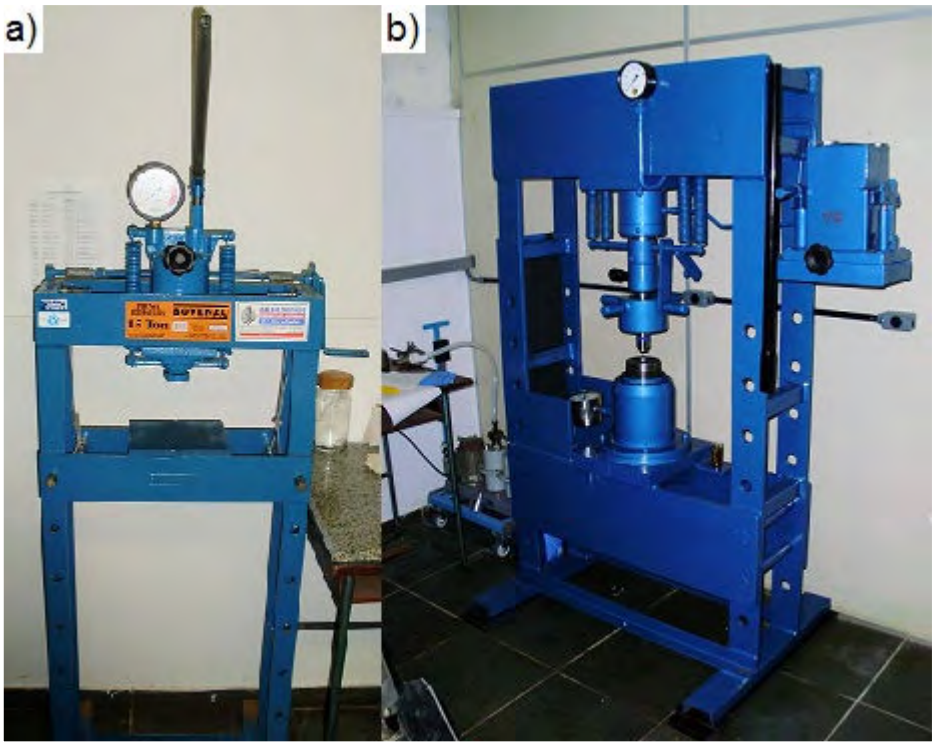

Figura 16 – a)Prensa uniaxial e b)prensa isostática utilizadas no trabalho.

3.3-Sinterização e análise das pastilhas

No processo de queima dos corpos à verde foram testadas duas condições diferentes de atmosfera, ar e vácuo, e vários programas de temperatura. Para a sinterização em ar foi utilizado um forno tubular construído no próprio laboratório. Na sinterização a vácuo, utilizamos um forno EDG10P-S F1700-I com um tubo cerâmico horizontal com flanges de aço refrigeradas nas extremidades. O vácuo foi obtido com bombas mecânicas, nos primeiros experimentos com uma bomba Symbol Vácuo modelo A-25 que atingia pressões de 100 mtorr e, nos demais, uma bomba Adixen modelo Pascal 2005 SD que atingia pressões de 1 mtorr. Após a sinterização a vácuo, as amostras eram submetidas a tratamento de oxidação em atmosfera ambiente para reverter a ação da atmosfera de sinterização.

A microestrutura foi estudada por microscopia eletrônica de varredura de fraturas e superfícies reveladas termicamente após polimento e a densidade relativa das amostras foi medida pelo método de Arquimedes. A técnica de Arquimedes consiste em determinar o volume de um objeto, que tem forma complicada, pelo

volume de água deslocada quando o objeto é imerso nela. Ele requer conhecer a massa do objeto sob três condições:

1- Massa seca: a amostra é deixada em estufa por 1 hora a temperatura de 100°C para que toda água em sua superfície, ou poros abertos, evapore. Após este tempo, a massa é medida;

2- Massa úmida: a amostra é deixada por 2 horas imersa em água destilada em ebulição. O objetivo deste processo é medir a massa com líquido em seus poros abertos para descontar este empuxo na terceira etapa do método e;

3- Massa imersa: é feita uma montagem, mostrada na figura 17, de modo a medir a massa da amostra subtraída do empuxo de um fluido com densidade conhecida (no caso, água destilada). Deixa-se a amostra em água em ebulição para evitar contar o empuxo em poros abertos com bolhas de ar na amostra e, deste modo, ter uma medida mascarada da massa imersa.

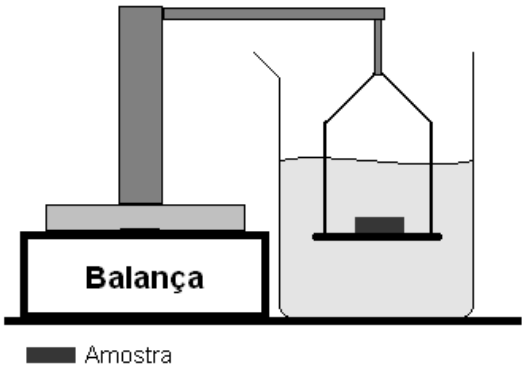

Figura 17 - Configuração da balança utilizada para medir densidades pelo método de Arquimedes.

De posse destes três dados e da densidade do fluido no qual foi medida a massa imersa, determina-se a densidade da amostra sem necessidade de medir o volume de água deslocada. O corpo de volume V e densidade ρ_c tem peso $P_c = \rho_c V g$ e quando mergulhado completamente em um líquido de densidade ρ_l sente sobre si um empuxo $E = \rho_l V g$, onde g é a aceleração gravitacional. Combinando as equações, têm-se que:

$$E\rho_c = \rho_l P_c \,. \tag{4}$$

Se o corpo for poroso e tiver densidade maior que a do líquido, haverá uma força resultante chamada “peso aparente”(P_{ap}) dada por

$$P_{ap} = P_c - E + \rho_l V_l^p g \,, \tag{5}$$

onde E é o empuxo caso o corpo não tivesse poros e V_l^p é o volume que o líquido ocupa nos poros do corpo. Este volume é dado por

$$V_l^p g = \frac{P_u - P_c}{\rho_l} \,, \tag{6}$$

sendo P_u a massa do corpo com seus poros preenchidos por água. Assim, reescreve-se a equação 5 de P_{ap} como

$$P_{ap} = P_u - E \,, \tag{7}$$

ou melhor,

$$E = P_u - P_{ap} \,. \tag{8}$$

Substituindo a equação 8 na equação 4 que relaciona E e P_c , tem-se que

$$\rho_c = \frac{P_c}{P_u - P_{ap}} \rho_l \,, \tag{9}$$

dividindo pela gravidade, é obtido

$$\rho_c = \frac{m_c}{m_u - m_{ap}} \rho_l \,, \tag{10}$$

onde m_c é a massa seca, m_u é a massa úmida e m_{ap} a massa imersa.

Para obter o valor de densidade, cada uma das massas foram medidas 5 vezes, de maneira independente. A densidade final foi calculada como a média dos cinco valores obtidos e a incerteza dada pelo desvio padrão, pois este é maior que a incerteza instrumental.

3.4-Medidas Ópticas

Para realização das medidas ópticas, as cerâmicas obtidas tiveram suas faces cuidadosamente polidas utilizando soluções diamantadas de 15 μm, 6 μm e 1 μm, finalizando o polimento com sílica coloidal. Foram realizadas medidas de atividade óptica, absorção óptica e atividade eletro-óptica.

Atividade Óptica. A atividade óptica é a propriedade que materiais possuem de girar o plano da luz polarizada que neles incide. A atividade óptica de um material, ou rotação específica, pode ser facilmente medida com arranjo composto de dois polarizadores, fonte de luz e detector, como ilustrado na figura 18.

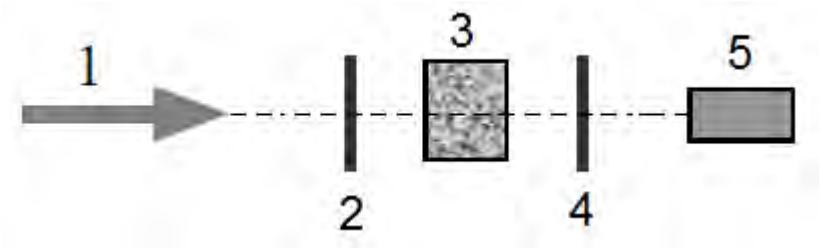

Figura 18 - Montagem utilizada para medidas de atividade óptica. 1)Fonte de luz, 2)Polarizador de entrada, 3)Amostra, 4)Polarizador de saída (analisador) e 5)Detector.

Para realizar esta medida, primeiramente cruza-se os polarizadores até a luz se extinguir no detector. Em seguida, posiciona-se a amostra entre os polarizadores. Girando cuidadosamente o analisador, extingue-se novamente a luz no detector e anota-se o quanto foi necessário girá-lo. Dividindo este ângulo pelo comprimento do caminho óptico da amostra têm-se sua atividade óptica.

Absorção Óptica. Medidas de absorção óptica foram realizadas para avaliar a transmissividade óptica das cerâmicas obtidas e compará-las com a de um monocristal. Para isto foi utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda 45 UV/VIS com abertura de fendas de 1 nm, velocidade de varredura de 240 nm por minuto com intervalo de varredura entre 800 nm e 300 nm. As amostras escolhidas para este estudo foram: um monocristal de BTO (BTO-2 com caminho

óptico de 0,83 mm) para comparação e cerâmicas obtidas a partir do pó da síntese 8: BTO 8 00.01, BTO 8 02.01 e BTO 8 05.01 com caminhos ópticos de 0,84 mm, 0,83 mm e 0,82 mm de comprimento e quantidade de excesso de óxido de bismuto de 0%, 0,2% e 0,5% da massa respectivamente.

Atividade eletro-óptica. A atividade eletro-óptica, também conhecida como birrefringência induzida, é a alteração do índice de refração de um material por um campo elétrico externo aplicado. Esta relação entre campo elétrico aplicado e birrefringência induzida tem como constante de proporcionalidade o tensor eletro-óptico, que em materiais cúbicos é um tensor diagonal com seus coeficientes iguais, ou seja, $r_{41}=r_{52}=r_{63}$, logo basta-se medir um dos coeficientes. Em materiais fotorrefrativos, este coeficiente é importante pois a eficiência fotorrefrativa é linearmente dependente dele [28].

O coeficiente eletro-óptico pode ser medido a partir da elipticidade da polarização da luz que emerge de um material eletro-óptico sob ação de campo elétrico externo, portanto, em materiais como o BTO, o método deve levar em consideração também efeitos da atividade óptica.

Estas medidas são realizadas em bancada óptica, com montagem presente no método proposto [28], mostrada na figura 19.

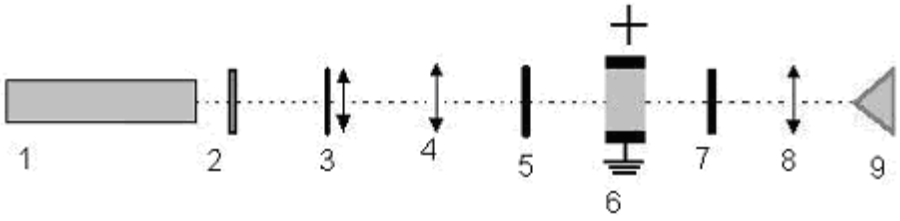

Figura 19 – Montagem óptica utilizada para medidas de coeficiente eletro-óptico. 1)Laser, 2-Lâmina quarto de onda; 3-Filtro espacial; 5-Polarizador; 6-Amostra; 7-Analisador; 8-Lente projetora;9-Detector

Nesta montagem, o material tem eletrodos aplicados em faces paralelas a direção de propagação do laser, fazendo com que o campo elétrico esteja perpendicular ao caminho óptico. Além disso, o feixe de laser é expandido e ilumina

a amostra uniformemente para se evitar regiões de sombras que podem acumular cargas e gerar um campo elétrico extra que se soma ao aplicado, mascarando as medidas realizadas.

A medida consiste em coletar a elipticidade da luz que emerge da amostra para diferentes potenciais elétricos aplicados em seus eletrodos e diferentes direções incidentes de polarização. Ou seja, para um dado valor inicial de voltagem aplicadado nos eletrodos da amostra, varre-se o analisador para buscar e anotar as intensidades luminosas máximas e mínimas transmitidas que chegam ao detector. Com estes valores de intensidade luminosa sob aplicação de diferentes tensões (no caso aplica-se de 0 V a 1600 V com intervalos de 200V), gera-se um gráfico da soma dos quadrados das elipticidades de saída de luz incidente com polarização de entrada de 0° e 45° (ou seja: $y = \nu_{0°}^2 + \nu_{45°}^2$, onde ν é a elipticidade da polarização incidente dada pelo índice inferior) pela tensão aplicada (V), um gráfico y x V.

Os pontos deste gráfico são ajustados pela equação 11, de onde se obtém o coeficiente eletro-óptico da amostra,

$$y = 1 + \left[1 - \frac{(aV)^2}{2} \left(\frac{\operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{(aV)^2 + \rho^2}}{2} \right)}{\frac{\sqrt{(aV)^2 + \rho^2}}{2}} \right)^2 \right]^2 , \qquad (11)$$

onde ρ é a atividade óptica específica do material e *a* é dado na equação 12.

$$a = (2\pi n^3 r_{41} d) / (\lambda l) , \qquad (12)$$

sendo n é o índice de refração do material, d o tamanho do caminho óptico, λ o comprimento de onda utilizado e l é a distância entre os eletrodos.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1-Experimentos preliminares

Nestes experimentos preliminares foram avaliadas duas condições distintas de sinterização utilizando pós de BTO já disponíveis no laboratório. Foram realizados ensaios quanto ao programa térmico e ao efeito da atmosfera de sinterização para determinação de parâmetros iniciais que nortearam experimentos posteriores.

4.1.1- Sinterização em atmosfera ambiente (ar)

Estes primeiros experimentos consistiam em sinterizar pastilhas de BTO com adição de 0,5% em massa de óxido de bismuto, utilizando o programa térmico mostrado na figura 20.

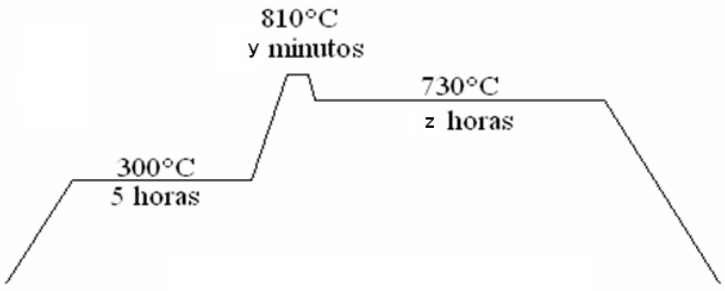

Figura 20 - Tratamento térmico utilizado nos primeiros ensaios de sinterização no ar.

O programa consiste de três patamares e taxas de aquecimento e resfriamento de 3°C por minuto. O primeiro patamar (patamar 1), a 300°C, tem a função de remover resíduos orgânicos porventura ainda presentes nas amostras. Com o patamar a 810°C (patamar 2), próximo ao ponto de fusão do Bi_2O_3, objetivava-se produzir um amolecimento do aditivo para ajudar no processo de

sinterização. O patamar final a 730°C (patamar 3) deveria promover o crescimento de grãos e a consolidação do processo de sinterização.

Foram avaliados diferentes tempos de permanência nos patamares 2 e 3, variando entre 5 e 10 minutos no patamar 2 e entre 5 e 10 horas no patamar 3. Os experimentos assim realizados renderam cerâmicas opacas e de densidade relativa, variando entre 97,1% e 97,9% quando comparada com à do monocristal (ρ_{BTO}=9,06 g/cm^3).

A causa da baixa densidade relativa é a grande quantidade de poros fechados como pode ser observada na microestrutura revelada pela imagem obtida por MEV e mostrada na figura 21. Este comportamento é característico de todas as cerâmicas obtidas com este programa térmico. Ele sugere que a temperatura do patamar 2 foi excessiva, produzindo uma fase líquida que acelerou consideravelmente o transporte de material pela superfície dos grãos, que são vias não densificadoras, favorecendo seu crescimento acelerado e provocando o aparecimento de grande quantidade de poros fechados.

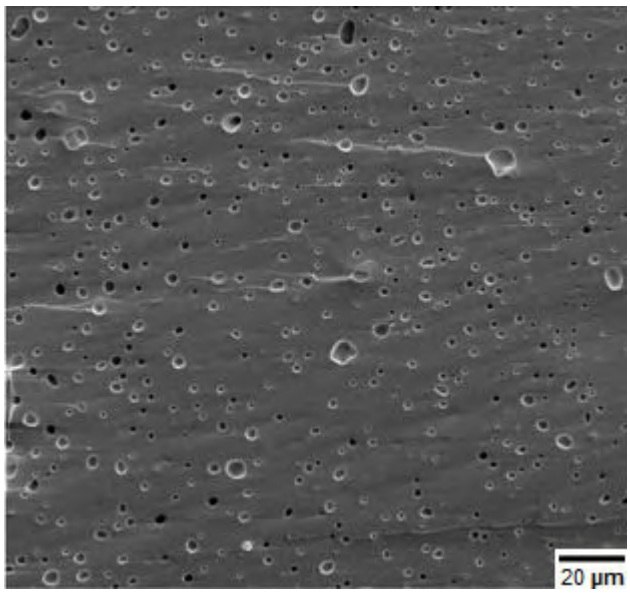

Figura 21 - Micrografia eletrônica recorrente nas amostras tratadas com o programa térmico da figura 20 , onde observa-se uma enorme densidade de poros fechados e a ausência de contornos nítidos entre os grãos.

Nenhuma das amostras desta etapa é translúcida e os resultados apontam para a necessidade de mudar o programa térmico de sinterização, buscando evitar a formação de fase líquida antes do processo de densificação.

4.1.2-Sinterização em vácuo

Após a análise dos resultados obtidos nos primeiros experimentos com sinterização em atmosfera ambiente, um novo tratamento térmico, denominado *programa de sinterização 1* mostrado na figura 22, foi proposto para ser seguido nestes novos estudos.

Estes novos estudos se diferenciam dos anteriores por duas alterações no programa de sinterização. A primeira delas é a inversão da ordem entre o patamar de densificação e o patamar de formação da fase líquida. A temperatura de 730 °C, no patamar 2, promove densificação somente com fases sólidas por não ser suficiente para fundir o aditivo. Posteriormente, a 810 °C, o processo de densificação é concluído auxiliado pela formação de fase líquida com fusão do excesso de óxido de bismuto.

A segunda alteração do programa de sinterização é a substituição da atmosfera ambiente por uma atmosfera a baixa pressão, evacuada por bomba mecânica até atingir 100 mtorr. Esta atmosfera de vácuo é utilizada para minimizar o crescimento de grãos por meio da redução dos óxidos em suas superfícies o que dificulta a troca de material entre eles [9, 13, 14].

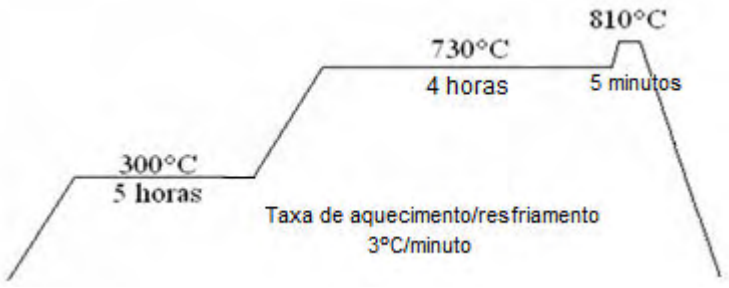

Figura 22 – Programa de sinterização 1: Tratamento térmico utilizado durante experimentos preliminares com vácuo.

As amostras, nas quais este tratamento térmico a vácuo foi empregado, ficaram cobertas por um filme de $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico, responsável pela coloração branca das amostras mostradas na figura 23. Esta fase foi identificada por medidas de difração de raios-X realizadas na amostra cerâmica sem a remoção da camada branca. O resultado é mostrado no difratograma da figura 24, que mostra, além dos picos de difração correspondentes ao BTO, os picos desta fase monoclínica. A formação do $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico está relacionada com a perda de Bi_2O_3 pelo BTO nas condições de altas temperaturas e baixa pressão durante a sinterização das amostras.

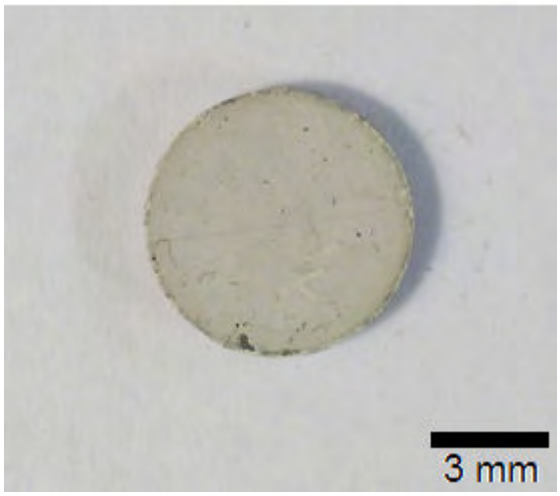

Figura 23 - Aspecto da superfície das amostras de BTO ao final do tratamento térmico com vácuo, evidenciando o filme de $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico.

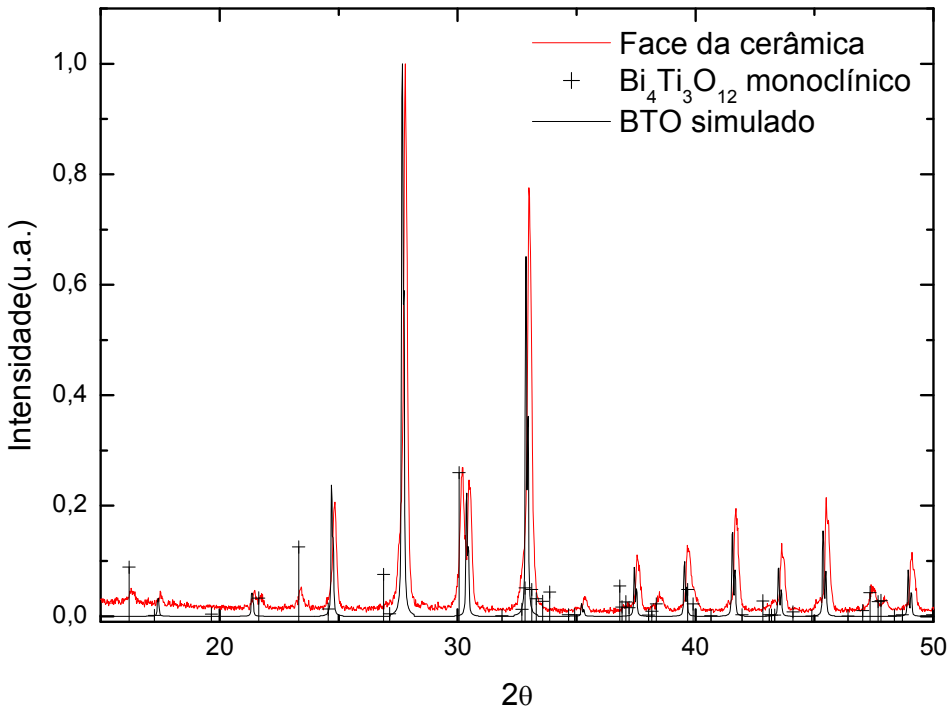

Figura 24 - Difratograma da superfície da amostra, no qual se pode identificar as fases BTO sillenita e $Bi_4Ti_3O_{12}$.

A remoção desta camada superficial de $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico deu origem ao pó cuja micrografia eletrônica é mostrada na figura 25. Observa-se a formação de aglomerados micrométricos com aspecto de plaquetas. Já a cerâmica, após remoção do filme branco, apresenta coloração acinzentada, como mostrado na figura 26. A figura 26-a mostra a superfície obtida com apenas a remoção da camada de $Bi_4Ti_3O_{12}$, enquanto que aquela da figura 26-b é a mesma superfície após lixada para remoção de 0,2 mm de material, mostrando que a coloração se mantém no interior da cerâmica.

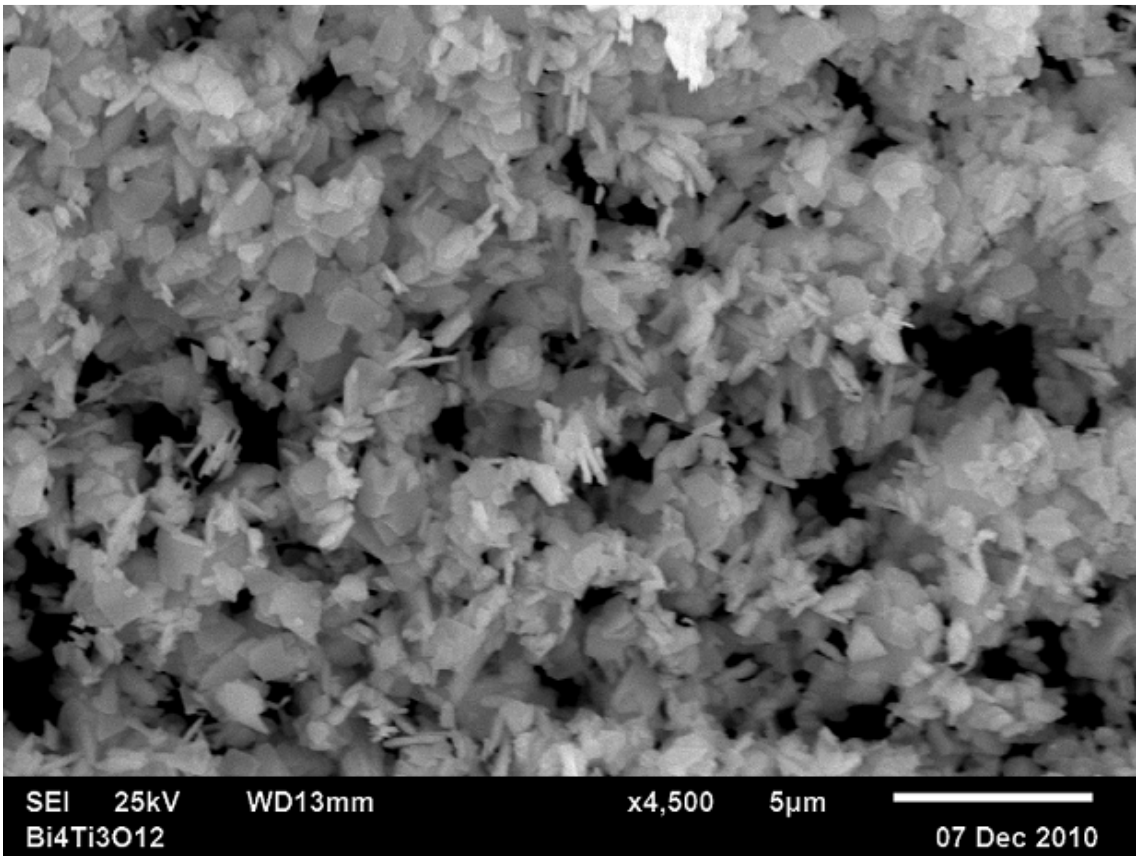

Figura 25 - Micrografia eletrônica do pó de $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico removido da superfície das amostras ao final do tratamento térmico em vácuo.

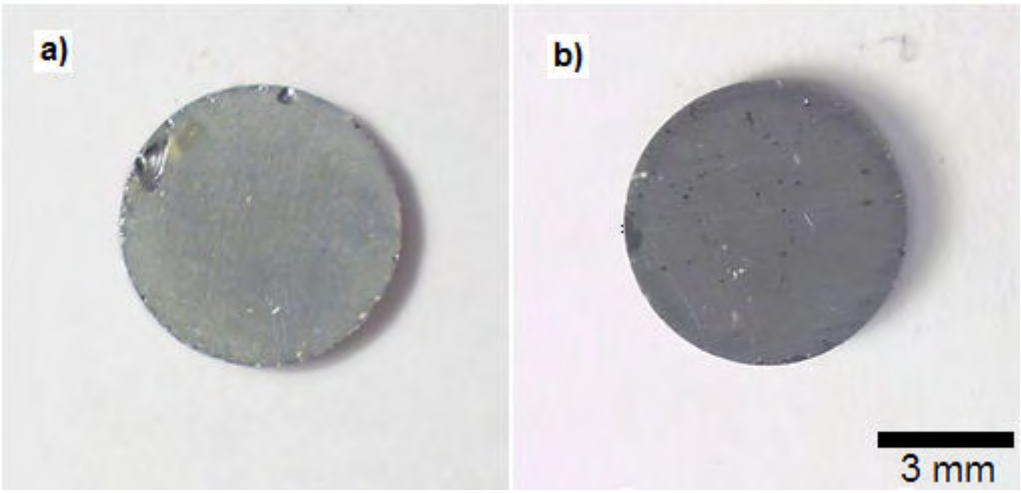

Figura 26 - Amostras de BTO a) após limpeza em ultra som e b) após abrasão física para remoção de fina camada superficial da amostra.

A origem da cor acinzentada está na perda de oxigênio por parte do BTO juntamente com a redução do óxido de bismuto em bismuto metálico, sendo que este Bi_2O_3 é proveniente tanto do aditivo de sinterização quanto da formação do $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico a partir do BTO.

Nas figuras 27 e 28 são mostrados os difratogramas das superfícies mostradas, respectivamente, nas figuras 26-a e 26-b. O que se percebe é a presença de bismuto metálico no volume da cerâmica, mas com concentração decrescente à partir da superfície, e a presença de $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico somente na superfície.

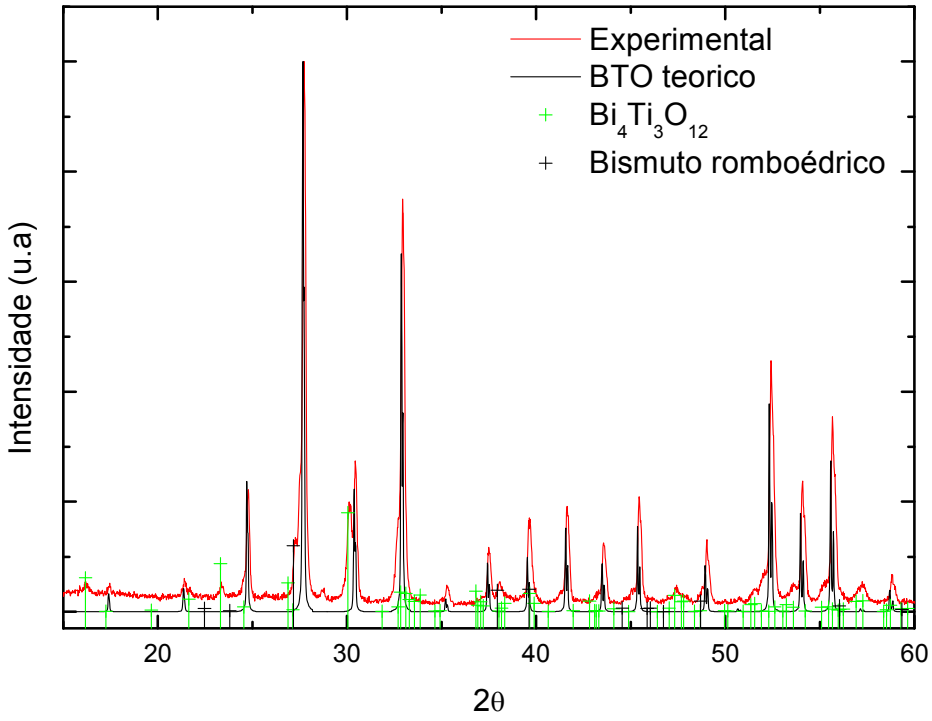

Figura 27 - Difratograma da face não-lixada (figura 26-a), mostrando presença de bismuto metálico e $Bi_4Ti_3O_{12}$.

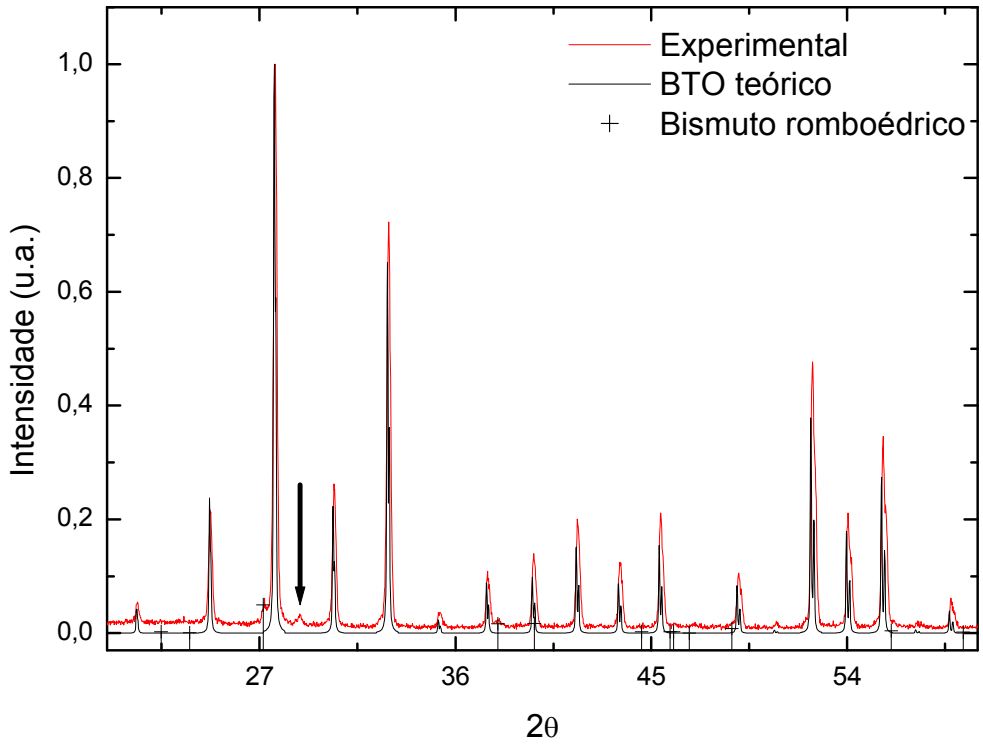

Figura 28 - Difratograma da face lixada (figura 26-b), mostrando a presença de bismuto metálico em menor quantidade que na face não lixada. A seta mostra pico de difração do porta-amostra de PVC utilizado.

Para tentar reverter o efeito da perda de oxigênio das cerâmicas sinterizadas em vácuo, foi realizado o tratamento térmico esquematizado na figura 29 em atmosfera ambiente. O resultado deste procedimento aplicado a amostra BTO 05.12, fraturada em duas partes, é mostrado na figura 30, a metade à esquerda está sem tratamento térmico e a da direita tratada como descrito acima; como se verifica, a perda de oxigênio foi revertida através deste tratamento térmico, voltando o material à sua coloração amarelada característica. Isto também foi verificado por difração de raios-X. As figuras 31 e 32 mostram, respectivamente, os difratogramas das partes da cerâmica com e sem o tratamento térmico de oxidação. Na metade oxidada, figura 30, não é observada a presença do bismuto metálico, como ocorre na parte não tratada, figura 31.

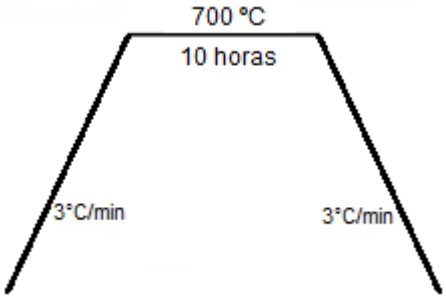

Figura 29 – Tratamento térmico em atmosfera ambiente utilizado para oxidar as amostras tratadas em vácuo.

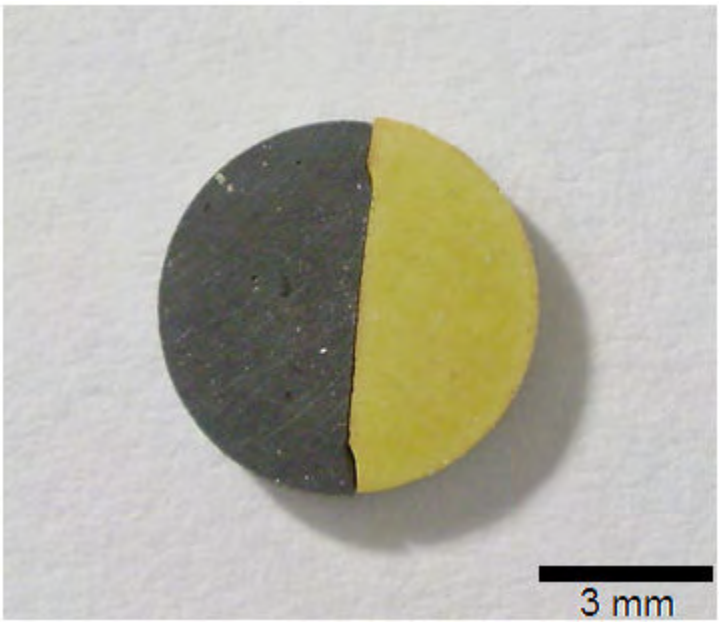

Figura 30 - Amostra BTO 05.12 antes (parte a esquerda) e depois (parte a direita) do processo de oxidação.

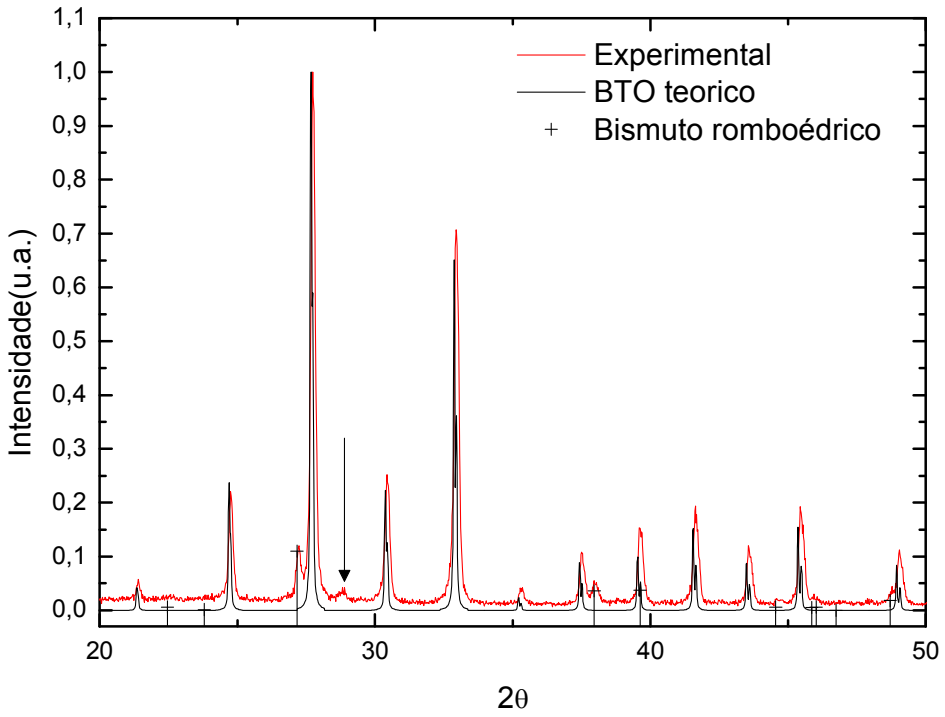

Figura 31 - Difratograma da face lixada da amostra BTO 05.12 mostrando presença de bismuto metálico. A seta mostra pico de difração do porta-amostra de PVC utilizado.

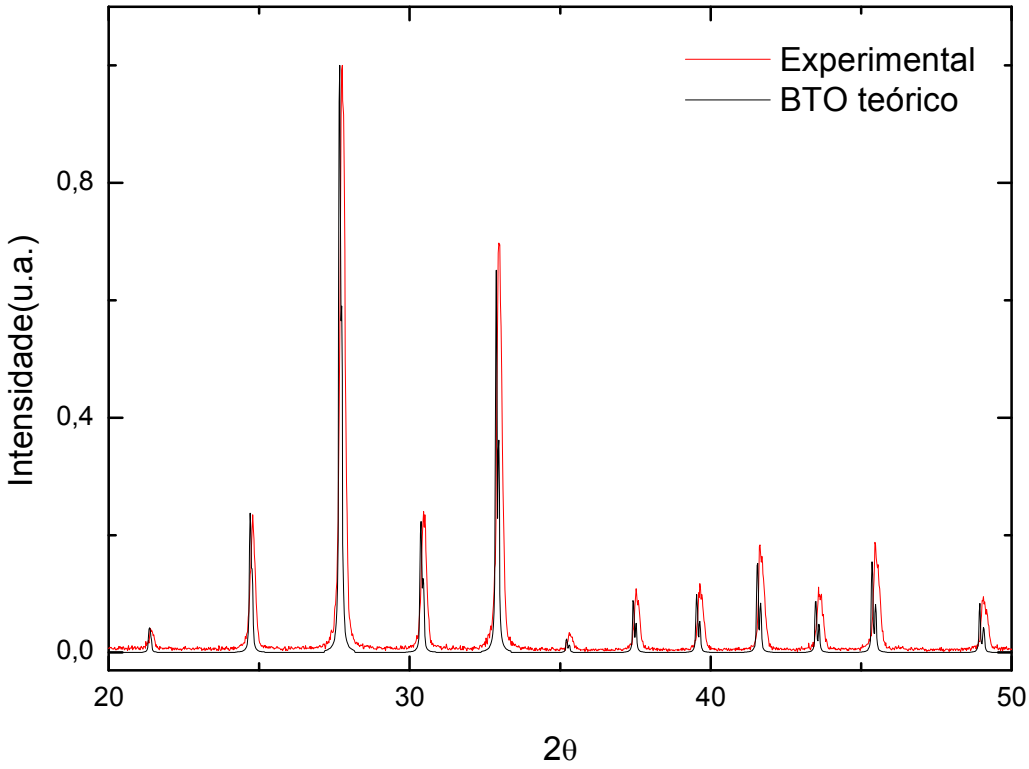

Figura 32 - Difratograma da face lixada da amostra BTO 05.12 após oxidação, não há traços de bismuto metálico.

As densidades de algumas das cerâmicas obtidas nestes experimentos preliminares com vácuo foram medidas pelo método de Arquimedes e os resultados são mostrados na tabela 1 junto as outros dados referentes a densidade relativa à verde, programa de sinterização utilizado e uso de vácuo na página 59 que se encontra na sub-seção ***Experimentos com aditivo moído*** da seção ***4.2.3 – Sinterização e estudos ópticos preliminares*** para facilitar comparação com demais amostras futuramente citadas. Os valores obtidos de densidade relativa em torno de 99,9% demonstram que o programa térmico utilizado e o vácuo melhoraram significativamente a densificação das cerâmicas.

Deste lote, a cerâmica BTO 05.16 foi submetida ao tratamento de oxidação e cuidadosamente lixada e polida. O resultado foi uma cerâmica com boa transmissividade, apesar da persistência de centros espalhadores, como mostra a figura 33. As curvas de transmissão óptica da cerâmica e de um monocristal de mesma espessura são mostradas na figura 34; a transmissividade da cerâmica, apesar dos centros espalhadores, chega a cerca de 25% daquela do monocristal.

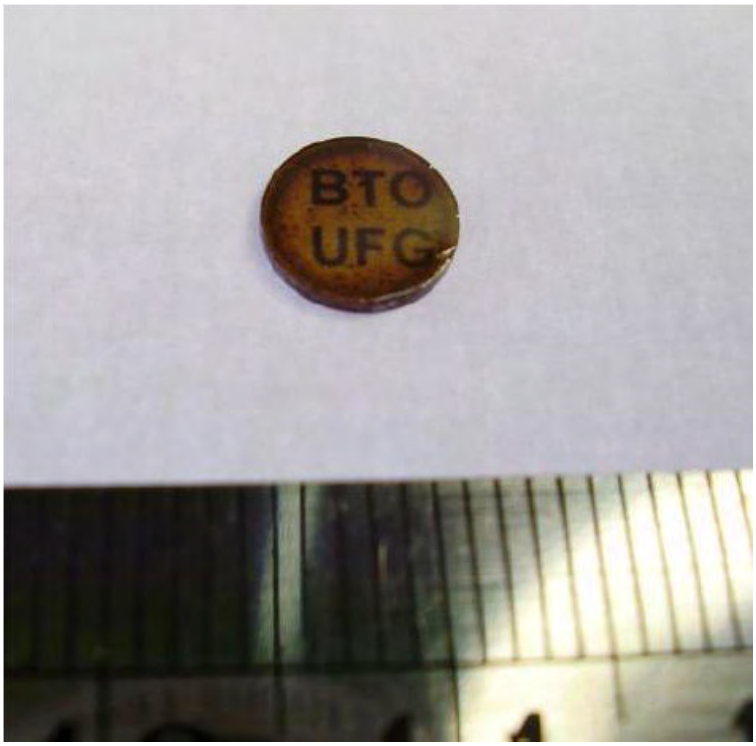

Figura 33 - Amostra BTO 05.16 sob condições de iluminação ambiente.

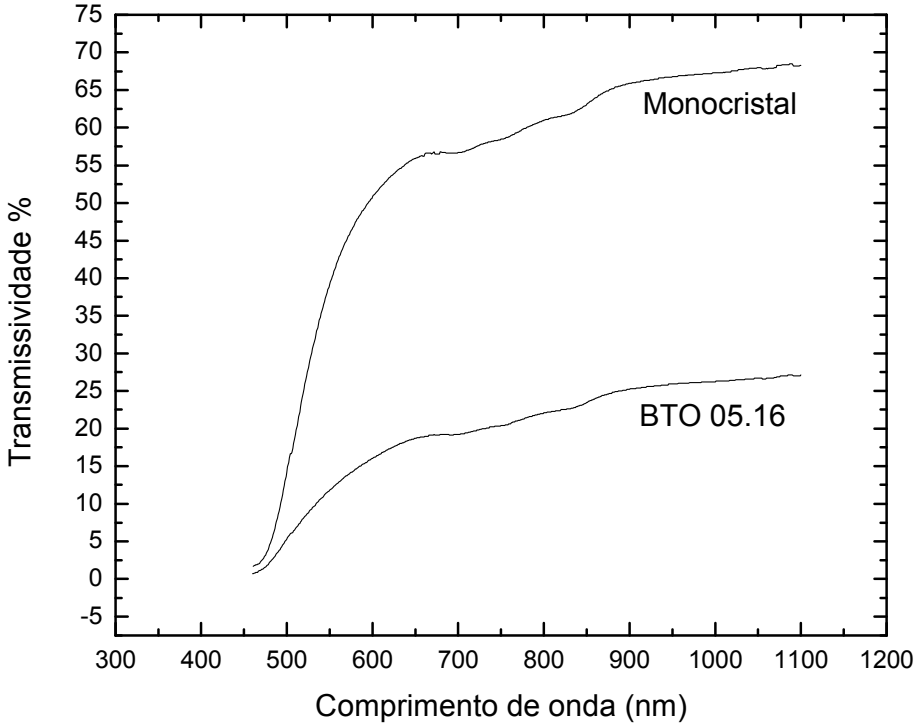

Figura 34 - Transmissividade óptica da cerâmica BTO 05.16 comparada à de um monocristal de BTO com mesma espessura.

Mesmo com os defeitos, foi possível medir a atividade óptica da amostra BTO 05.16, encontrando-se o valor de 6,1 ± 0,2°/mm, valor idêntico ao do monocristal (6,3°/mm), considerando o erro experimental. O interesse pela medida da atividade óptica, além de ser uma propriedade isotrópica intrínseca do material, é que a manutenção do estado de polarização linear da luz, após atravessar a cerâmica, é uma indicação de que há pouco espalhamento.

Os centros espalhadores observados na cerâmica BTO 05.16 são principalmente poros e evitar sua formação consiste no principal desafio a ser superado visando a obtenção de cerâmicas transparentes de BTO.

4.2- Otimização do processo de síntese e sinterização

Nesta etapa procurou-se otimizar os processos envolvidos na preparação das cerâmicas, desde a melhoria das condições de síntese e pastilhamento, até o processo de queima, estudando as condições de tratamento térmico e atmosfera de sinterização. Os resultados serão discutidos a seguir.

4.2.1- Otimização do processo de síntese e processamento do pó.

Foram realizadas 8 sínteses de BTO visando a obtenção de um pó com grãos pequenos, distribuição estreita de tamanho e homogeneidade de fase. O sucesso em obter cerâmica com transmissão em linha com o pó já disponível no laboratório motivou o uso de aditivo não moído em todas as demais amostras preparadas com pós da síntese 1 a 6. A síntese 8 é uma exceção pois, além de ter preparadas pastilhas somente com aditivo moído, também foram preparada amostras sem este excesso de Bi_2O_3.

O pó de BTO obtido foi analisado por difração de raio-x para verificar a síntese da fase desejada. O difratograma é mostrado na figura 35, junto com o resultado da simulação, demonstrando que foi obtida a fase pura do BTO.

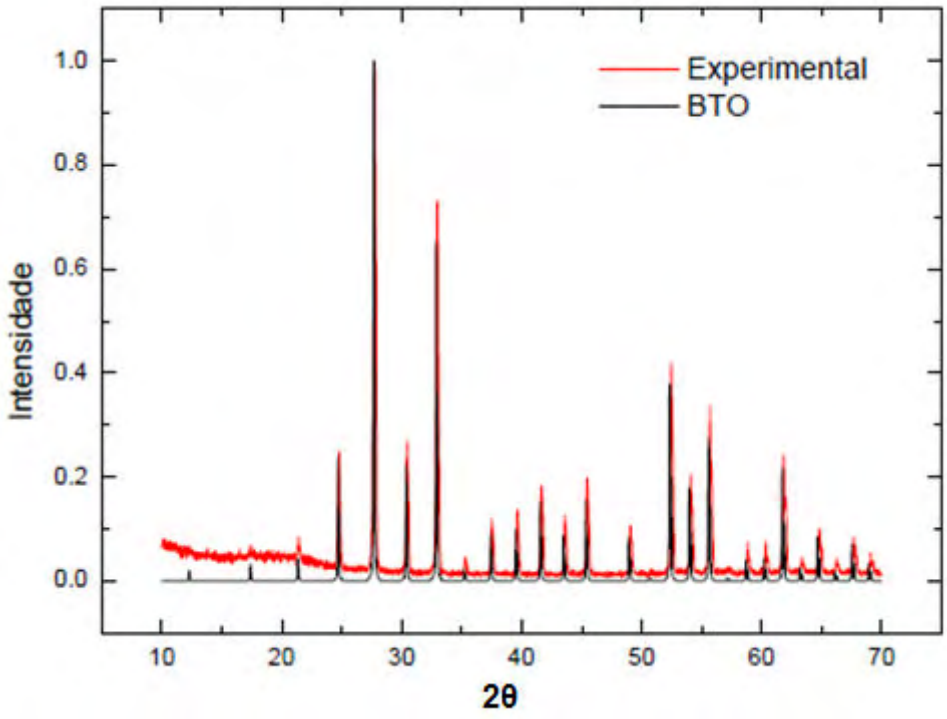

Figura 35 - Difratograma do pó de BTO sintetizado, em vermelho, e o espectro simulado em preto, para comparação.

Também foram feitas micrografias eletrônicas, como a mostrada na figura 36, para caracterização morfológica e construção da distribuição de tamanho dos grãos. Um histograma contendo a distribuição de tamanhos das partículas componentes do pó de BTO é mostrado na figura 37, do qual se obteve que o tamanho médio das partículas é de 0,18 ± 0,05 μm, sendo a incerteza o desvio padrão da média dos dados coletados.

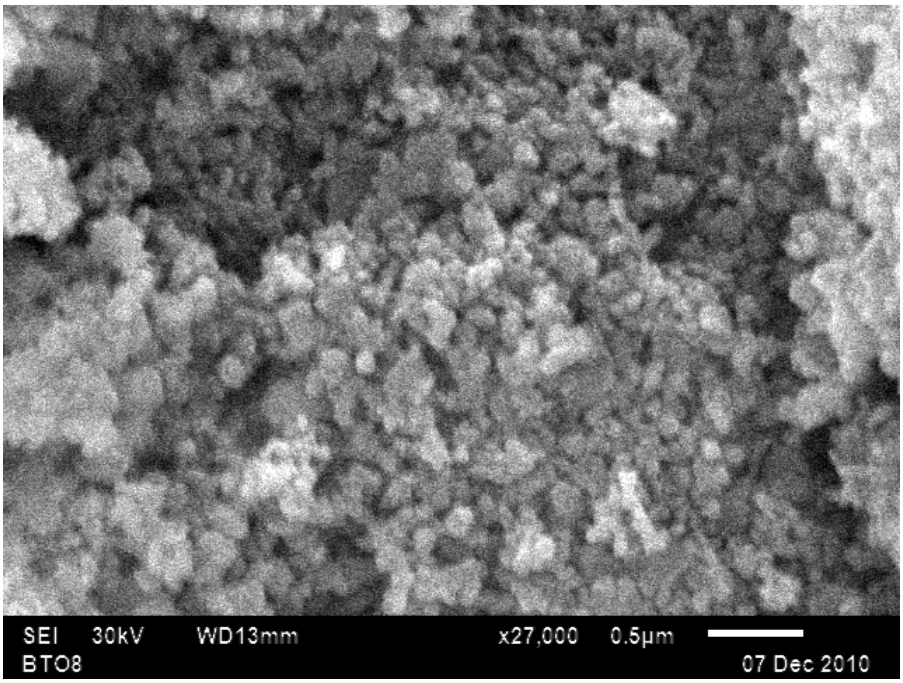

Figura 36 - Micrografia mostrando pequenos grãos de BTO da síntese 8, após a moagem.

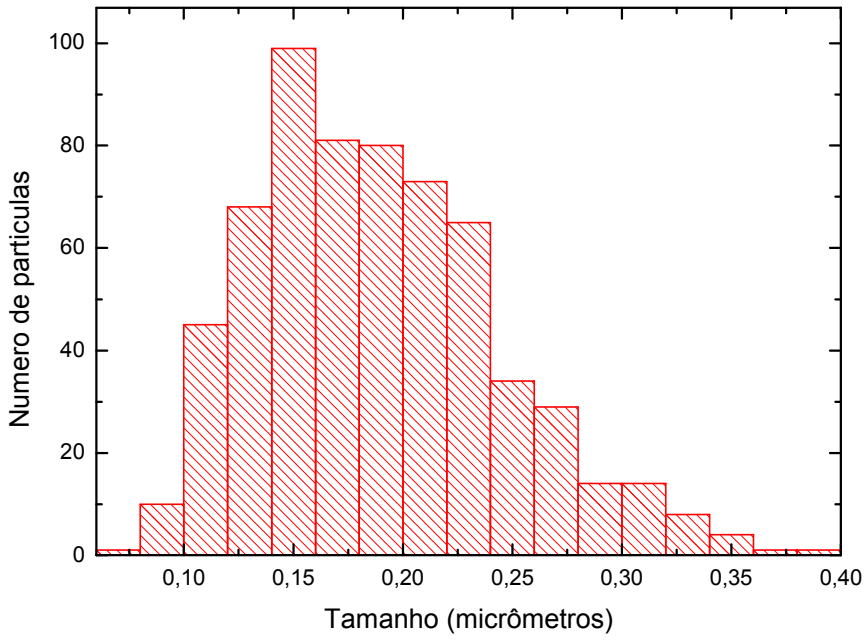

Figura 37 - Histograma com o tamanho das partículas do pó de BTO após moagem.

A este pó de BTO sintetizado e moído, foi acrescentado Bi_2O_3 como aditivo na confecção de algumas pastilhas visando a formação de uma fase líquida que atuaria

facilitando os mecanismos de transporte de massa densificadores durante o patamar final do programa de sinterização. Inicialmente foi utilizado Bi_2O_3 sem moagem, como fornecido pelo fabricante. No entanto, uma análise utilizando microscopia eletrônica deste pó de óxido de bismuto, figura 38, revelou que o material fornecido pela Sigma-Aldrich é composto de aglomerados de partículas micrométricas.

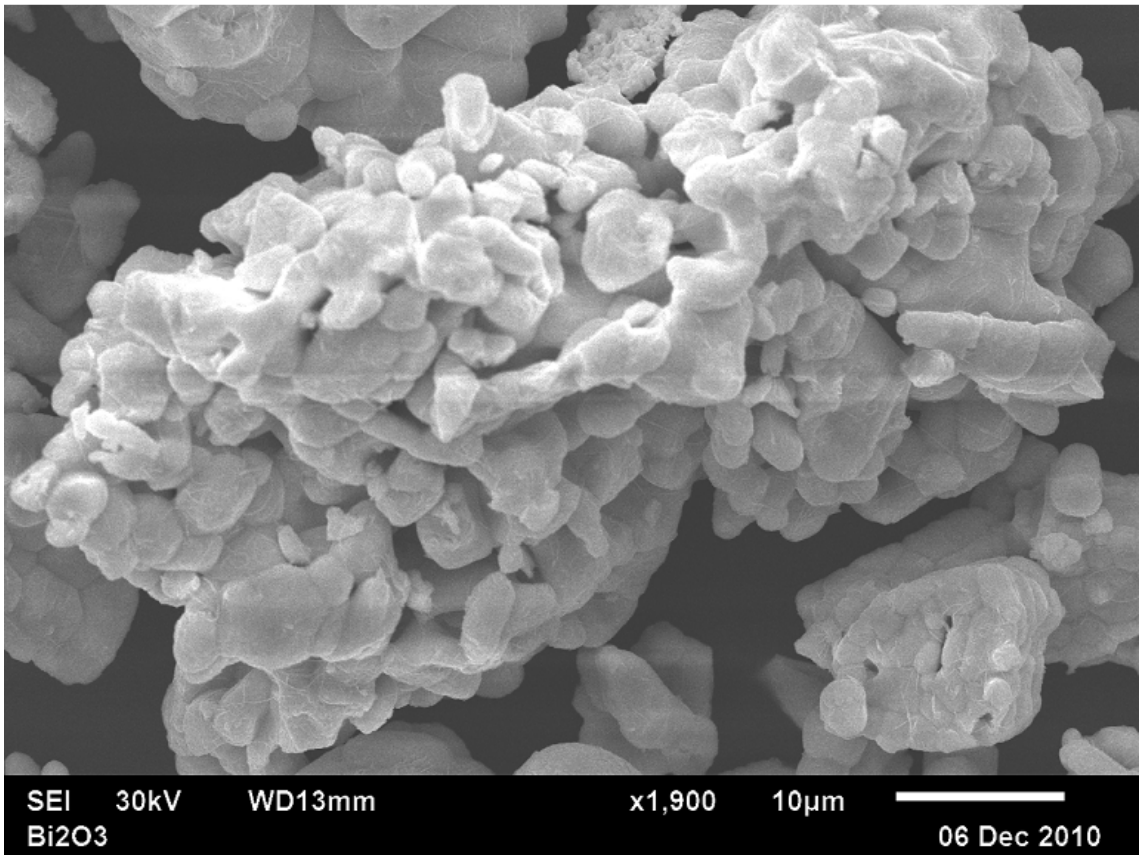

Figura 38 - Óxido de bismuto micrométrico utilizado como aditivo.

Este aditivo micrométrico misturado ao pó de BTO submicrométrico alarga a distribuição de tamanho de grãos do material final com o qual se conformam as pastilhas à verde. Isto é indesejável para a obtenção de cerâmicas transparentes, pois, por um mecanismo de crescimento de grão conhecido por *Ostwald-ripening* [20, 21, 22], os grãos micrométricos crescem mais rapidamente que os submicrométricos em seu entorno, consumindo estes últimos no processo, sem ocorrer densificação do corpo cerâmico e aumentando as distâncias entre os grãos remanescentes. Desta maneira surgem inomogeneidades ópticas decorrentes de densificação desigual, comprometendo a qualidade final da cerâmica.

Quando o mesmo protocolo de moagem do BTO foi aplicado ao aditivo, o resultado foi um pó de Bi_2O_3 com tamanho médio de partícula de 0,18 ± 0,05 μm, onde a incerteza é o desvio padrão da média dos dados coletados ; o histograma é mostrado na figura 39 e a micrografia do pó na figura 40. Este mesmo tamanho médio de partícula e a semelhança no histograma garantem que uma mistura entre o Bi_2O_3 e o BTO mantêm a homogeneidade do pó que será usado na fabricação das pastilhas a verde.

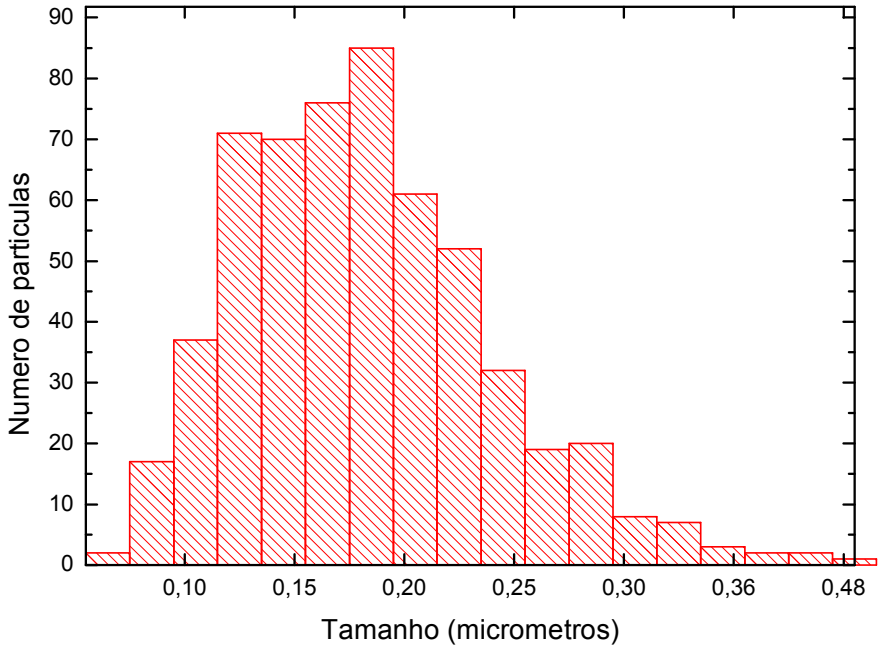

Figura 39 - Histograma do tamanho de partícula do aditivo Bi_2O_3 após moagem.

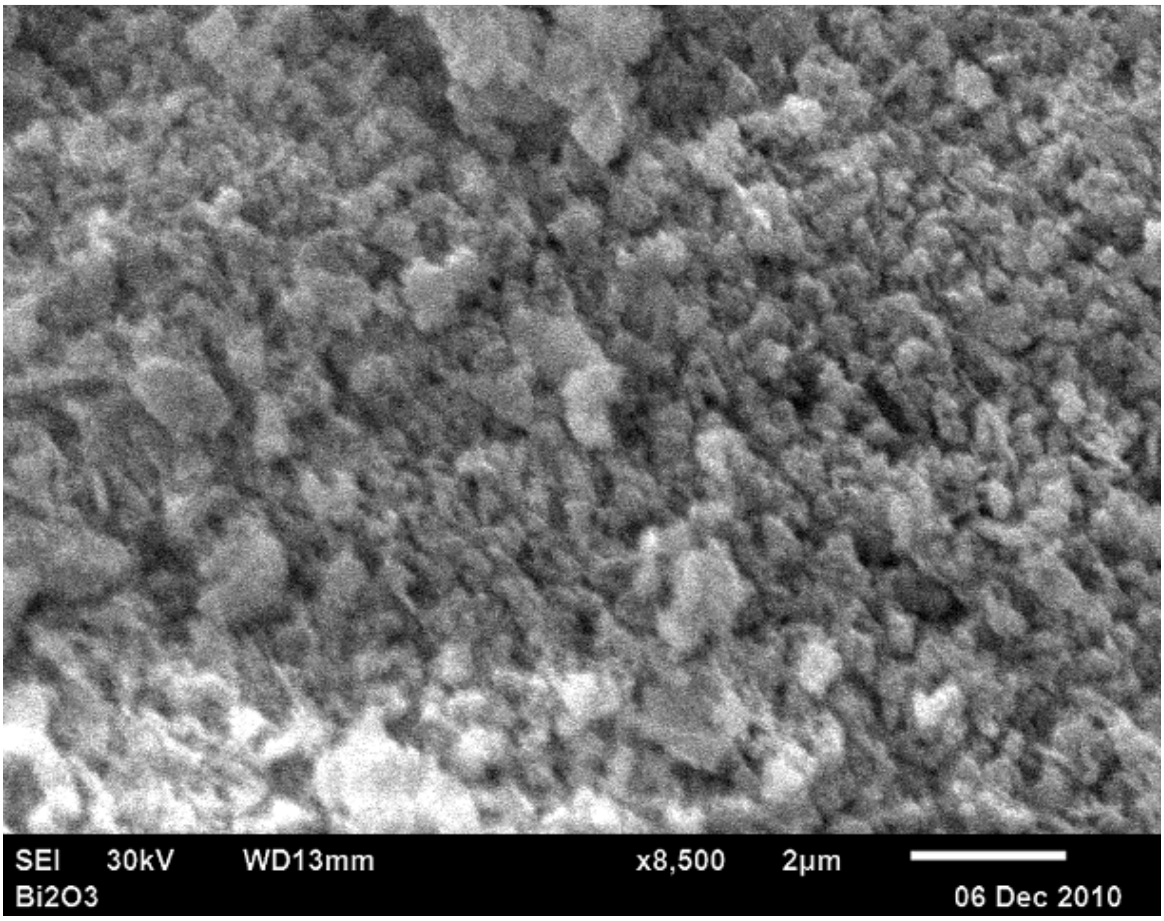

Figura 40 – Micrografia mostrando pequenos grãos de óxido de bismuto após a moagem.

4.2.2- Pastilhamento

Estudos sobre melhores condições de pastilhamento foram desenvolvidos para obter corpos cerâmios com poros de tamanhos reduzidos e maior densidade relativa a verde possível. Para isto foi utilizado pó da síntese 6 e os resultados das densidades relativas a verde, para cada pressão uniaxial aplicada, seguida de pressão isostática de 350 MPa, podem ser conferidos na figura 41.

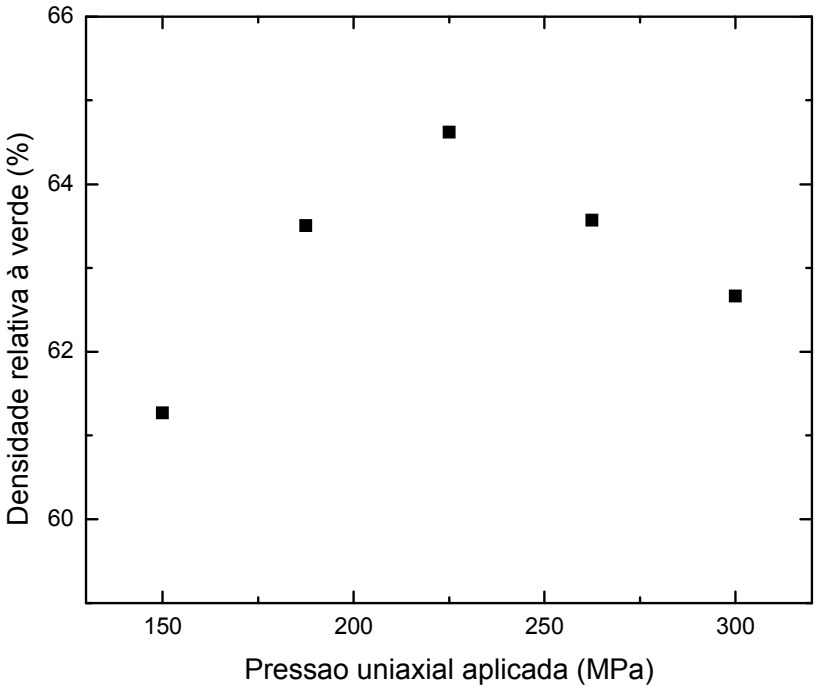

Figura 41 – Densidade relativa à verde das amostras sob diferentes pressões uniaxiais de pastilhamento. Mostrando que o melhor valor é obtido com pressão uniaxial de 225 MPa.

Estes resultados mostram que a melhor condição de conformação para nosso sistema é obtida com pressão uniaxial de 225 MPa por 3 minutos, seguida de pressão isostática de 350 MPa por 7 minutos.

4.2.3- Sinterização e estudos ópticos preliminares

Os pós da síntese 1 até a síntese 6 foram utilizados para buscar o melhor programa de sinterização visando a densificação das amostras. O programa encontrado, denominado *programa de sinterização 2* e mostrado na figura 42, consiste em taxa de aquecimento de 1,5 °C por minuto até o primeiro patamar a 300 °C com duração de 150 minutos. Então, com o vácuo acionado, uma rampa com aquecimento de 4 °C por minuto até o segundo patamar a 750 ºC com duração de 4 horas, seguido de resfriamento a 3 ºC por minuto.

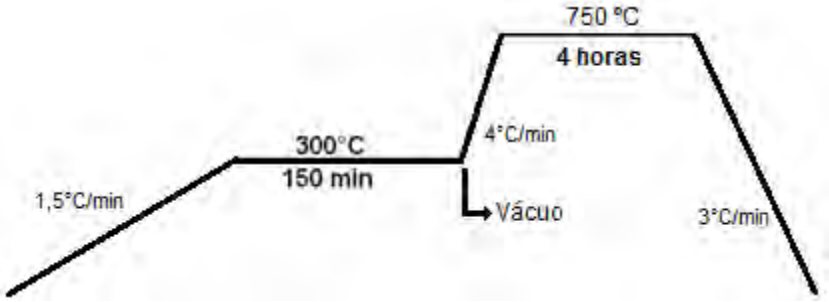

Figura 42 – Programa de sinterização 2: Programa de sinterização com melhores resultados de densificação de amostras cerâmicas de BTO.

No primeiro patamar, a amostra é mantida em atmosfera ambiente e objetiva-se a queima de material orgânico que, porventura, remanesça na pastilha a verde. O segundo patamar é precedido de uma rampa com alta taxa de aquecimento para se evitar predominância de processos de transporte de material não densificadores (*fast firing)* e é acompanhado de vácuo com pressão de 1 mtorr, tendo como objetivo a densificação da cerâmica e eliminação de poros.

No entanto, mesmo com a otimização, as amostras obtidas sempre possuíam densidade relativa abaixo de 99,5%, não eram transparentes e continuavam a apresentar os centros escuros em seu interior, como observado na figura 43.

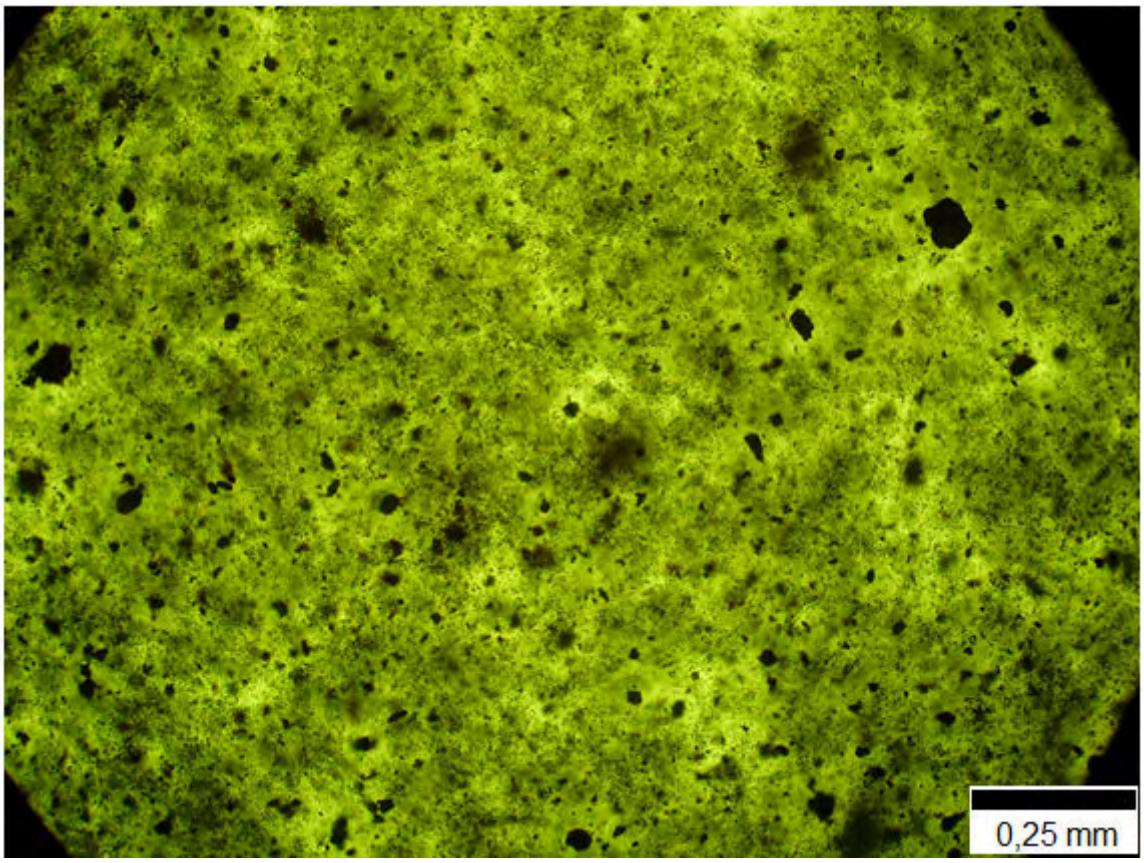

Figura 43 - Centros absorvedores escuros recorrentes em todas as amostras de BTO após sinterização e polimento.

Inclusões negras. Supos-se então que estas inclusões poderiam ser regiões nas quais estava segregado o bismuto metálico acusado pelos difratogramas das amostras reduzidas, gerado pela redução do óxido de bismuto em atmosfera de vácuo.

A hipótese sugere que a baixa pressão associada a alta temperatura estimula a perda de óxido de bismuto por parte do BTO, perdendo sua estequiometria e formando $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico. Este Bi_2O_3 originado do BTO e seu excesso, colocado intencionalmente como aditivo, por sua vez, se reduzem formando bismuto metálico. Como o ponto de fusão do bismuto metálico é de 271,4 ºC [23], ocorre sua fusão e formação de fase líquida ainda em baixas temperaturas. Na medida que sua temperatura aumenta, há elevação da sua pressão de vapor que compete com os mecanismos densificadores da cerâmica, gerando regiões cheias de vapor e líquido de bismuto. Com diminuição da temperatura, o vapor de bismuto metálico condensa, o líquido de bismuto solidifica e deixa um poro, como pode ser

visto em micrografia eletrônica de fratura da amostra BTO 05.16 na figura 44, mostrando poros em meio aos grãos de BTO.

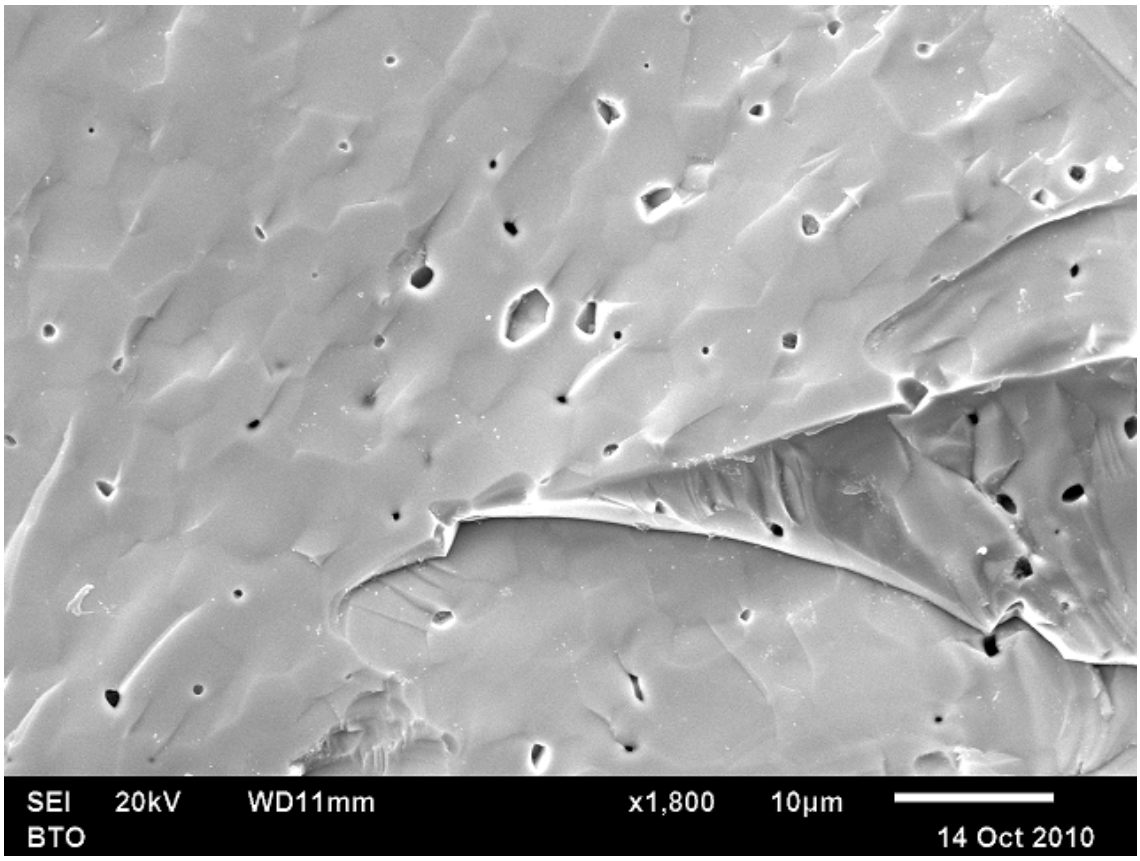

Figura 44 – Micrografia eletrônica de fratura da amostra BTO 05.16 mostrando poros que podem ter sido gerados por vapor e condensação de bismuto metálico resultante da redução do BTO e do 0,5% em massa de Bi_2O_3 utilizado como aditivo.

Agregando a esta idéia acerca da origem dos poros com o fato de que o aditivo utilizado era micrométrico, como mostrado na figura 45, o que se tem é uma concentração deste líquido de bismuto em algumas regiões da cerâmica dando origem às grandes inomogeneidades ópticas presentes na amostra BTO 05.16

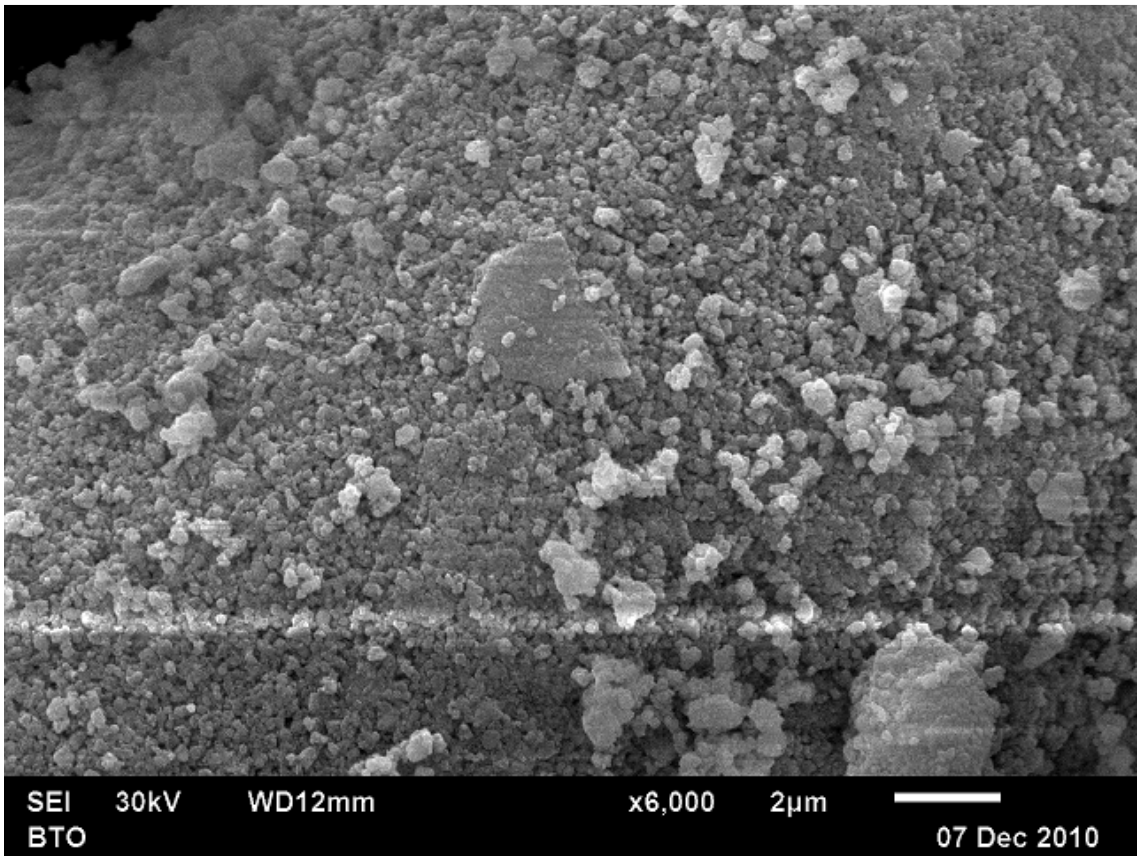

Figura 45 - Grão micrométrico de óxido de bismuto em meio a grãos submicrométricos de BTO.

Experimentos com aditivo moído. Após todas estas verificações as pastilhas produzidas a partir do pó de BTO da síntese 8 foram confeccionadas utilizando aditivo moído. Também, voltou-se a confeccionar pastilhas sem aditivo para estudos comparativos da sua relevância no processo de sinterização do BTO em vácuo.

Com este pó foram pastilhadas 12 cerâmicas. Quatro delas sem aditivo, quatro com 0,2% e quatro com 0,5% em massa de excesso de Bi_2O_3. As informações referentes a densidade relativa à verde, juntamente com outra informações podem ser observadas na tabela 1, onde são apresentadas outras informações e outras amostra para facilitar a comparação.

Tabela 1 – Tabela mostrando densidade relativa à verde relativa, programa se sinterização, condição atmosférica durante a sinterização, densidade relativa final e existência de transmissão luminosa em linha das amostras citadas no trabalho. Lembrando que deve se atentar para as incertezas das medidas de densidade relativa, que estão entre 0,1 e 0,4 %

Amostra BTO	Densidade relativa à verde (%)	Programa de sinterização	Presença de vácuo?	Densidade relativa final (%)	Transmissão em linha?
05.14	---	1	Sim	99,6 ± 0,3	---
05.15	---	1	Sim	99,9 ± 0,4	---
05.16	---	1	Sim	99,9 ± 0,3	Sim
8 00.01	58,8	2	Sim	100,0 ± 0,1	Sim
8 00.02	58,0	2	Não	100,0 ± 0,1	Não
8 00.03	61,4	2	Sim	100,0 ± 0,1	Sim
8 02.01	57,8	2	Sim	99,8 ± 0,2	Sim
8 02.02	59,1	2	Não	100,0 ± 0,2	Não
8 02.03	58,5	2	Sim	100,0 ± 0,1	Sim
8 05.01	59,7	2	Sim	100,0 ± 0,2	Sim
8 05.02	60,8	2	Não	100,0 ± 0,2	Não
8 05.03	58,8	2	Sim	100,0 ± 0,1	Sim

Elas possuem, em média, densidade relativa à verde menor que a obtida para as pastilhas com pó da síntese 6, que em média tinham 64% da densidade de um monocristal. Tal resultado pode ser devido ao estreitamento da distribuição dos tamanhos das partículas do pó utilizado nas cerâmicas BTO 8, pois há melhor empacotamento em distribuições largas, caso do pó utilizado na confecção das pastilhas BTO 6 produzidas com aditivo não moído.

Todas estas amostras com pó da síntese 8 foram sinterizadas com o programa de sinterização 2 (figura 42), utilizando vácuo a partir da rampa que leva ao patamar de densificação, com exceção das pastilhas BTO 8 00.02, BTO 8 02.02 e BTO 8 05.02 que foram sinterizadas utilizando o mesmo programa, no entanto,

com atmosfera ambiente para verificar o efeito do vácuo no resultado final das amostras.

As amostras sinterizadas em atmosfera de vácuo tiveram formação de camada de $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico e também sofreram redução, no entanto as amostras BTO 8 00.01, BTO 8 02.01 e BTO 8 05.01 apresentaram boa transmissividade como pode ser observado, após limpas e polidas, na figura 46 e, após oxidação, na figura 47.

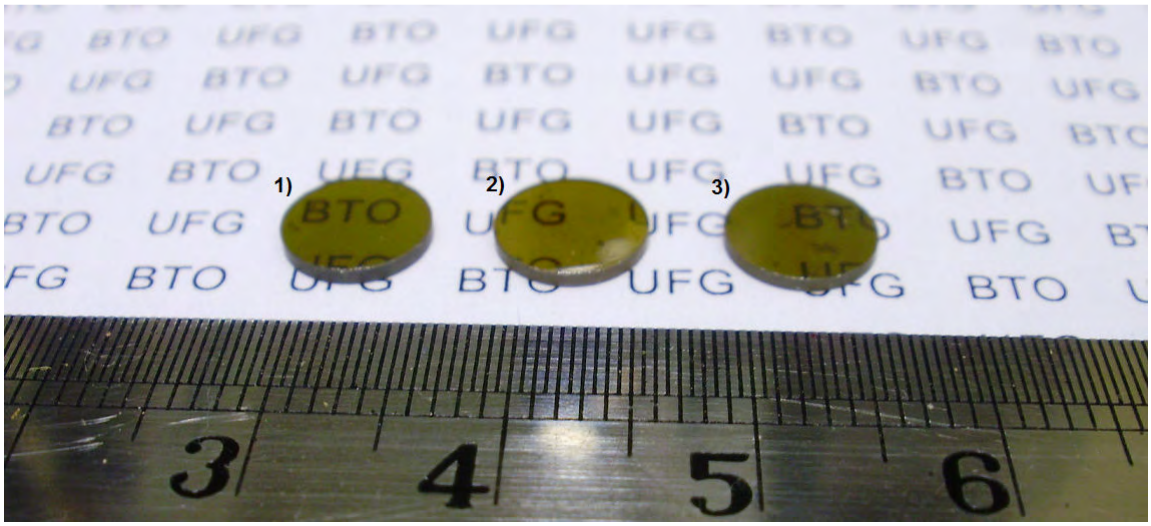

Figura 46 - Amostras 1)BTO 8 00.03, 2)BTO 8 02.03 e 3)BTO 8 05.03 sinterizadas e polidas.

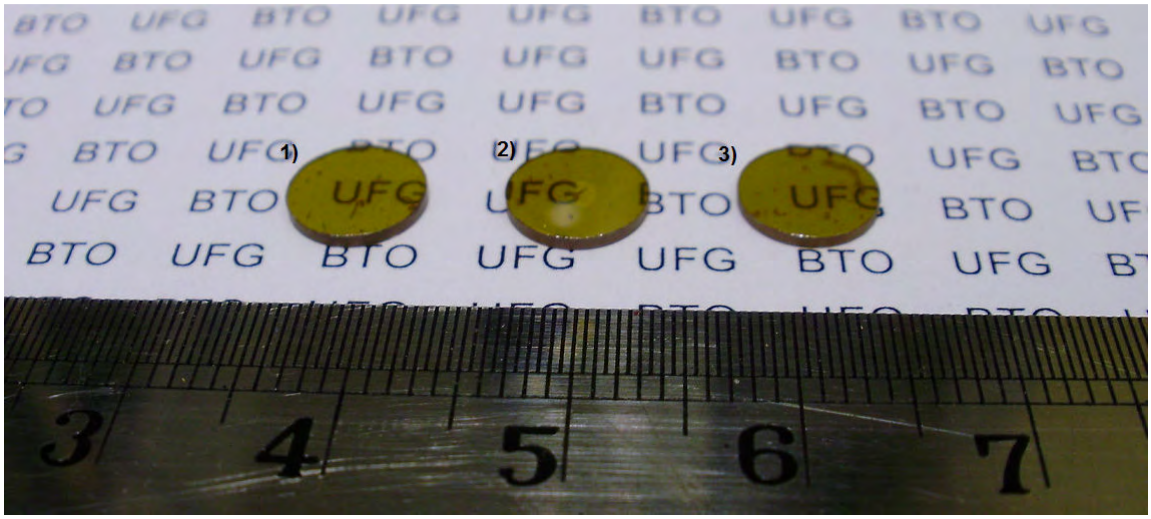

Figura 47 - Amostras 1)BTO 8 00.01, 2)BTO 8 02.01 e 3)BTO 8 05.01 sinterizadas, oxidadas e polidas.

As amostras sinterizadas sem vácuo, BTO 8 00.02, BTO 8 02.02 e BTO 8 05.02, na figura 48, não ficaram transparentes, mesmo tendo sido densificadas a ponto de ter densidade relativa de 100 ± 0,2%, como também colocado na tabela 1, lembrando que deve-se atentar para as incertezas das medidas de densidade relativa que estão sempre entre 0,1 e 0,4 %.

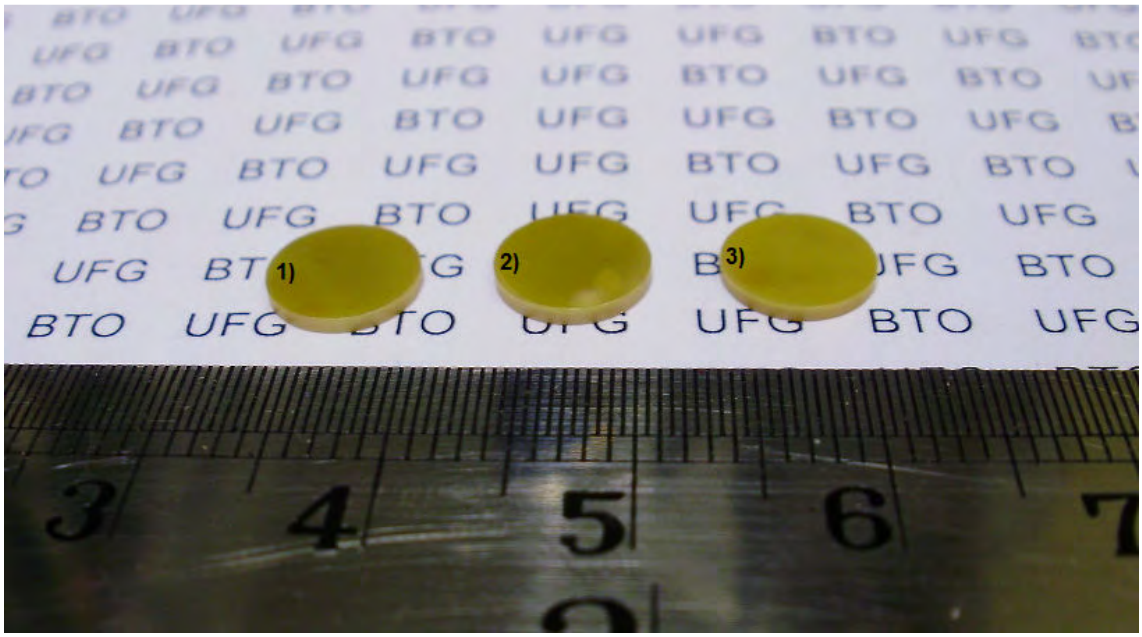

Figura 48 - Amostras sinterizadas sem vácuo, completamente opacas. 1)BTO 8 00.02, 2)BTO 8 02.02 e 3)BTO 8 05.02.

E as amostras BTO 8 00.03, BTO 8 00.04, BTO 8 02.03, BTO 8 02.04, BTO 8 05.03 e BTO 8 05.04, foram todas sinterizadas em vácuo a fim de mostrar a reprodutibilidade do processo. Todas as 9 amostras sinterizadas com vácuo ficaram transparentes, ao passo que as 3 sinterizadas sem vácuo são opacas, mostrando que o vácuo é imprescindível para atingir o objetivo proposto.

As densidades relativas finais das amostras sinterizadas em vácuo também se encontram na tabela 1 juntamente com outras informações e na figura 49 é mostrado o bom empacotamento dos grãos da microestrutura de fratura da amostra BTO 8 00.01, condizente com a alta densidade.

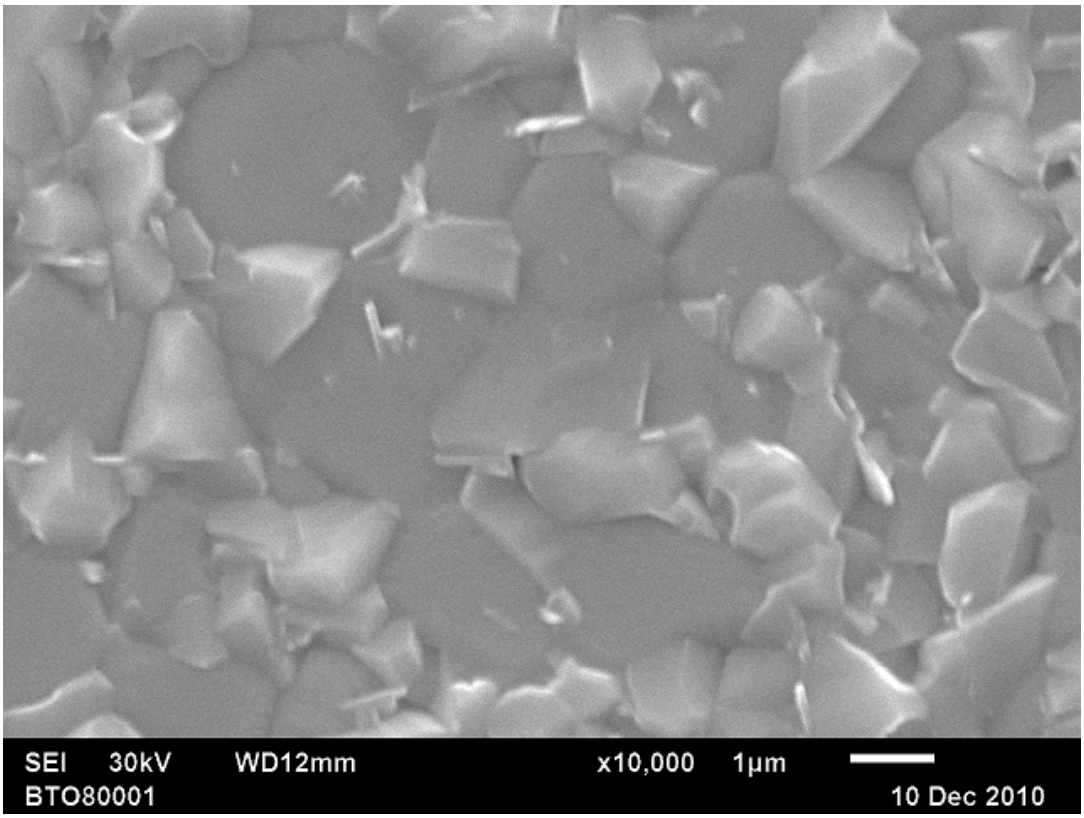

Figura 49 - Microestrutura da amostra BTO 8 00.01.

Para um novo teste de transmissividade, foram utilizadas as amostras BTO 8 00.01, BTO 8 02.01, BTO 8 05.01 e o monocristal BTO 2 com espessuras 0,83 mm, 0,82 mm, 0,81 mm e 0,83 mm respectivamente. Os resultados, na figura 50, mostram que a BTO 8 00.01 possui 50,5% da transmitância do monocristal em 633 nm, a BTO 8 02.01 possui 44,1% e a BTO 8 05.01 possui 45,3% da transmitância do monocristal neste mesmo comprimento de onda, supondo uma diminuição da transmissividade com o uso do Bi_2O_3 como aditivo. Um comportamento que merece destaque é a maior transmitância das cerâmicas em relação à do monocristal em comprimentos de onda menores que aproximadamente 500 nm.

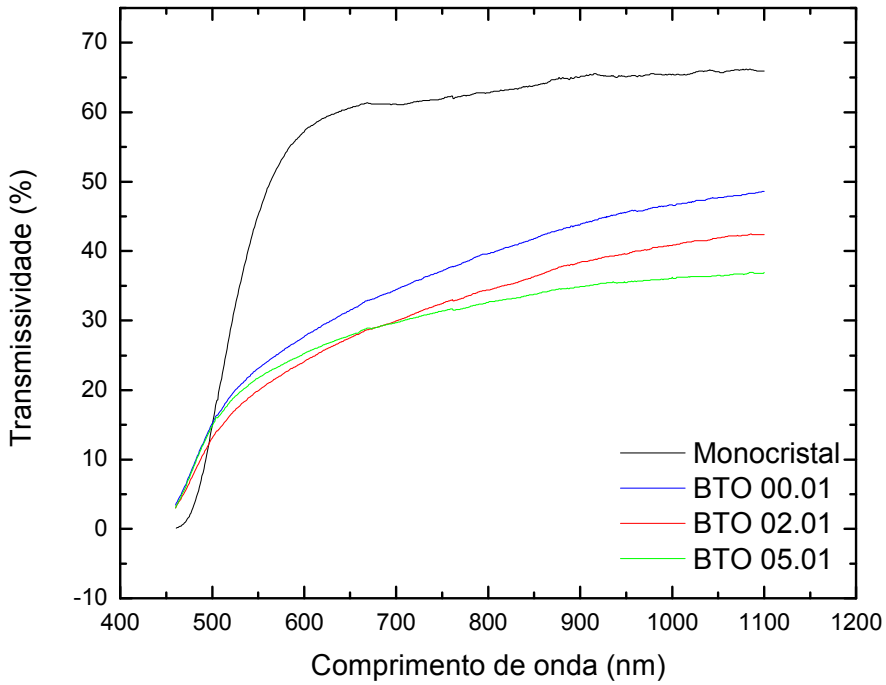

Figura 50 - Transmissividade das amostras BTO 8 00.01, BTO 8 02.01 e BTO 8 05.01 comparada à da amostra BTO-2.

No entanto, todas as cerâmicas continuam a apresentar as inclusões negras, ainda que em tamanho e concentração menores que nas demais sinterizadas anteriormente. Aparentemente, a diminuição do grão do aditivo proporcionou melhor homogenização da mistura dos pós (BTO e aditivo) e, desta maneira, a segregação de bismuto metálico deixou de ser localizada e passou a ser mais dispersa pela amostra.

Além disso, entre as cerâmicas sinterizadas sem e com aditivo também se nota diferença na quantidade dos poros, sendo estes presentes em maior quantidade nas cerâmicas com aditivo. Esta maior concentração de poros nas cerâmicas aditivadas fortalece a hipótese de que eles sejam resultantes da formação da fase líquida do bismuto metálico não só proveniente do excesso de óxido de bismuto, mas também da redução do BTO, pois estes poros também estão presentes nas cerâmicas sem aditivo.

Numa etapa seguinte deste trabalho, pode-se tentar contornar o problema dos poros, provavelmente decorridos da formação de bismuto metálico, através de ensaios mais detalhados envolvendo a atmosfera de sinterização, tanto pelo controle do tempo e temperatura com uso de vácuo, como pelo uso de outras atmosferas livres de oxigênio, como nitrogênio ou argônio, visando minimizar a reação de redução das amostras durante a sinterização. Isto, consequentemente, levará a diminuição da formação de bismuto metálico ou sua supressão, reduzindo a formação de poros. Outra possibilidade consiste em buscar novos aditivos de sinterização, em substituição ao óxido de bismuto, que, de fato, auxiliem na obtenção de BTO cerâmico transparente.

Atividade óptica e efeito eletro-óptico. Dentre as amostras, selecionou-se a BTO 8 00.01 para medida de atividade óptica e verificação de atividade eletro-óptica por ser a que apresenta maior transmissividade. O valor de $\rho_0 = 5,9 \pm 0,8° / mm$,para a atividade óptica específica da amostra, indica concordância com o valor do monoscristal. Quanto a atividade eletro-óptica, não foi verificado efeito mensurável de alteração da elipticidade da luz que emerge da amostra sob ação de campo elétrico externo, que pode decorrer do fato da cerâmica ser isotrópica devido a orientação aleatória dos seus grãos, mas estudos adicionais ainda devem ser realizados.

Capítulo 5

Conclusões

Conclui-se que o vácuo é um fator importante na sinterização do BTO para obtenção de amostras cerâmicas transparentes. Porém ele é também responsável por mudanças significativas no comportamento das amostras durante o tratamento térmico, como a decomposição do BTO em $Bi_4Ti_3O_{12}$ monoclínico e óxido de bismuto e a redução deste óxido em bismuto metálico, que se tornou indesejável.

Os materiais cerâmicos obtidos possuem densidade relativa comparável à de um monocristal, no entanto, ainda apresentam pequenos poros, provenientes, possivelmente, da formação de bismuto metálico.

E foi desenvolvida uma metodologia que leva, de forma reprodutiva, à obtenção de BTO cerâmico transparente com transmissão óptica, em 633 nm, de até 50% da de um monocristal. No entanto, apesar da transparência, ainda há nestas amostras a presença de poros que levam a um espalhamento de luz que compromete suas propriedades e uso em aplicações.

Referências bibliograficas

[1] **L.G.Sillen:** Ark.Kemi.Miner.Geol.,**12A** (1937)1

[2] **J.Frejlich:** "Photorefractive materials: fundamental concepts, holographic recording, and material characterization".1ª edição. Editora Wiley –Interscience.2007

[3] **S.Miyazawa, T.Tabata:**Bi2O3-TiO2 binary phase diagram study for TSSG pulling from Bi12TiO20 single crystals. Journal of crystal Growth, **191**(1998)512-516.

[4] **J.F.Carvalho,A.C.Hernandes:** Large Bi12TiO20 single crystals: a study of intrinsic defects and growth parameters. Journal of Crystal Growth, **205**(1999)185-190.

[5] **J.F.Carvalho.** *Crescimento e Propriedades Ópticas de Cristais de $Bi_{12}TiO_{20}$ e comV, Pb e Ce.* São Carlos - SP, 1994. 97p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo

[6] **F.Mersch, D.Buse, W.Sauf, H.Hesse, E.Dratzig:** Growth and characterization of undoped na doped $Bi12TiO_{20}$ crystals. Phys.Stat.Sol.(a),**140** (1993) 273

[7] **M. Valant and D. Suvorov:** Processing and Dielectric Properties of Sillenite Compounds $Bi_{12}MO_{20-\delta}$ (M = Si, Ge, Ti, Pb, Mn, $B_{1/2}P_{1/2}$). Journal of the American Society. **84**, caderno 12 2900-2904(2001)

[8] **A. Morell, A. Hermosin:** Sintering of an X-Ray Photosensitive Ceramic: $B_{12}GeO_{20.}$ Ceramic Bulletin. **58**, Nº. 6 (1979)

[9] **A.Krell, T. Hutzler, J. Kimke:** Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing and applications; Journal of the European Ceramic Society **29** (2009) 207-221

[10] **R.L.Coble.** Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts. J. Appl. Phys. **32(5)**:793–99 (1961)

[11] **N.W. Ashcroft, N.D. Mermin:** "Solid state physics", Editora Cengage Learning, 1976.

[12] **J.D. Jackson:** "Classical electrodynamics", 3ª edição. Editora Wiley –Interscience.1998

[13] **A. Ikesue, Y. L. Aung, T. Taira, T. Kamimura, K. Yoshida, G. L. Messing:** Progress in ceramic lasers; Annu. Rev. Mater. Res. **36:**397–429 (2006)

[14] **A. Ikesue, T. Kinoshita , K. Kamata , K. Yoshida:** Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers; Journal of the American Ceramic Society **78** Issue 4, Pages 1033 – 1040, 1995.

[15] **H. Jiang, Y.K. Zou, Q. Chen, K.K. Li, R. Zhang, Y. Wang:** Transparent electro-optic ceramics and devices; Proceedings of the SPIE, **5644**, pp. 380-394 (2005).

[16] Encyclopaedia Britannica, 1997.

[17] **S.P. Singh, B. Karmakar:** Oxidative control of surface Plasmon resonance of bismuth nanometal in bismuth nanocomposites; Materials Chemestry and Physics; **119**, (2010) 355-358.

[18] **H.S. Huang, K.S. Hwang:** Deoxidation of molybdenum during vacuum sintering, Metallurgical and materials transactions A; **33A**, March 2002.

[19] **I.A. Santos, C. Endo, A.L. Zanin, M.H. Lente, J.A. Eiras, D. Garcia:** Hot-Pressed Transparent PLZT Ceramics from Low Cost Chemical Processing; Mat. Res.; **4,** no.4, 2001.

[20] **Y.M. Chiang, D. Bernie III, W.D. Kingery: "**Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering", 1ª edição. Editora John Wiley & Sons, 1997.

[21] **R.J. Brook (**editor**):** "Concise encyclopedia of advanced ceramic materials", 1ª Edição, Editora Pergamon, 1991.

[22] **W. D. Kingery, H.K. Bowen, D.R Uhlmann:** "Introduction to ceramics", 2ª edição, 1976, editora John Wiley.

[23] **Patnaik, Pradyot:** "Handbook of inorganic chemicals", 2003, McGraw-Hill.

[24] **M. Yavuz, H. Maeda, L. Vance, H. K. Liu, S. X. Dou:** Effects of ball milling materials and methods on powder processing of Bi2223 superconductors; Supercond. Sci. Technol; **11,** (1998) 1153–1159

[25] **J. Mouzon, A. Maitre, L. Frisk, N. Lehto, M. Odén**: Fabrication of transparent yttia by HIP and the glass-encapsulation method. Journal of European Ceramic Society **29** (2009) 311-316.

[26] **H. Yagi, T. Yanagitani, K. Takaichi, K. Ueda, A. A. Kaminskii:** Characterization and laser performances of highly transparent Nd^{+3}:$Y_3Al_5O_{12}$ laser ceramics. Optical Materials **29** (2007) 1258-1262.

[27] **U. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke, S. Reichel, A. Ikesue:** Transparent cubic-ZrO_2 ceramics for application as optical lenses. Journal of European Ceramic Society **29** (2009) 283-291.

[28] **M.Henry, S.Mallick, D.Rouède, L.E.Celaya and A.G.Weidner:** Propagation of light in an optically active electro-optic crystal of $Bi_{12}SiO_{20}$: Measurement of the electrooptic coefficient. J.Appl.Phys. **59** (1986) 2650.