

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA MECÂNICA

RAQUEL DE SANTANA ALONSO

**ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS
DOPADAS COM MANGANÊS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CORNÉLIO PROCÓPIO
2017

RAQUEL DE SANTANA ALONSO

**ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS
DOPADAS COM MANGANÊS**

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo.

CORNÉLIO PROCÓPIO
2017



**Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Cornélio Procópio
Departamento Acadêmico de Mecânica
Curso de Engenharia Mecânica**



TERMO DE APROVAÇÃO

**ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS
DOPADAS COM MANGANÊS**

POR

RAQUEL DE SANTANA ALONSO

Este trabalho de conclusão de curso foi apresentado às 10:20hs do dia 05 de Junho de 2017, como requisito parcial para a obtenção do título de ENGENHEIRO MECÂNICO, linha de pesquisa – Materiais, no programa de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo - Orientador (UTFPR)

Prof. Me. Émillyn Ferreira Trevisani Olivio (UTFPR)

Prof. Dr. Yuri Bruschi de Santana (UTFPR)

“A Folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação de Curso.”

*Dedico este trabalho aos meus pais, Edson e Vandeliza, e a minha irmã Rafaela.
Amo vocês.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida e por me iluminar todos os dias.

A Nossa Senhora das Graças por todas as graças concebidas ao longo do curso, principalmente nos momentos difíceis.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Augusto Mascarello Gotardo, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória, pela paciência e todos os ensinamentos.

Aos meus pais por todo suporte e amor, admiro e me espelho em vocês. Obrigada por não medirem esforços para que eu chegasse até essa etapa da minha vida, e principalmente por se importarem ao máximo com a minha felicidade. É imensurável a importância de vocês para que isso acontecesse.

A minha irmã Rafaela, por estar comigo e me apoiar em toda minha caminhada. Sua força e positividade foram de extrema importância para minha vida, te admiro muito.

Ao meu namorado Leonardo, por todo seu apoio nos momentos difíceis e principalmente seu amor. Obrigada por acrescentar uma infinidade de coisas boas em minha vida.

Aos meus amigos: Ana, Emiliano, Sérgio, Lucas, Camilo, Marina, Daiane, entre tantos outros que foram extremamente importantes. Obrigada por dividirem tantos momentos nessa trajetória.

Aos professores do laboratório de Física da UEM, em especial Jaciele, por toda paciência e suporte.

Aos professores do curso de Engenharia Mecânica que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

*“Of the stories across the sky, we drew our own constellation”
Jack Johnson*

*“Das histórias através do céu, nós desenhamos a nossa própria constelação”
Jack Johnson*

RESUMO

ALONSO, Raquel de S. **Espectroscopia de impedância em cerâmicas multiferróicas dopadas com manganês.** 2017. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2017.

O presente trabalho tem por objetivo realizar a caracterização estrutural e dielétrica de materiais do sistema $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$, material multiferróico que possui um forte acoplamento magnetoelétrico, os quais foram processados por moagem de altas energias e sinterizados pelo processo convencional. Foram realizadas adições de manganês em determinadas quantidades para posterior análise e comparações das amostras. Este estudo visa apresentar e discutir os resultados de medidas de difratometria de Raios X (DRX) e de medidas relativas à permissividade dielétrica do material. Os resultados de difração podem ser identificados para a fase majoritária por uma estrutura romboédrica do grupo espacial $R3c$ e os resultados das análises dielétricas demonstram uma provável atuação do manganês melhorando as propriedades dielétricas em baixas porcentagens de dopagem.

Palavras-chave: Sinterização. Dielétricos. Caracterização. Cerâmicos.

ABSTRACT

ALONSO, Raquel de S. **Impedance spectroscopy in multiferroics ceramics doped with manganese.** 2017. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2017.

This paper aims to carry out the dielectric characterization of materials $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ system, a multiferroic material that has a strong magnetoelectric coupling, which were processed by high energy mill and sintered by the conventional process. Manganese additions were made in certain amounts for subsequent analysis and comparisons of the samples. This study aims to present and discuss the results of X-ray diffraction measurements (DRX) and measures the dielectric permittivity of the material. The results of diffraction can be identified through the major phase like a rhombohedral structure of the $R3c$ space group and the dielectric results demonstrate a probable performance of the manganese improving the dielectric properties in low percentages of doping.

Keywords: Sintering. Dielectrics. Characterization. Ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico.....	22
Figura 2 – Função de relaxação de Debye.....	24
Figura 3 – Colisão esfera-pó-esfera durante um processo de moagem em altas energias.....	25
Figura 4 – Evolução da microestrutura da solução sólida no processo de moagem.....	26
Figura 5 – Representação esquemática de três esferas de sinterização: (a) pontos originais de contato; (b) crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros.....	27
Figura 6 – Difratograma da amostra $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura e difratogramas da amostra dopada com determinadas porcentagens de manganês.....	33
Figura 7 – Permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência.....	34
Figura 8 – Permissividade real e tangente em função da temperatura.....	35
Figura 9 – Permissividade real e imaginária em função da temperatura: (a) amostra pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.....	36
Figura 10 – Condutividade em função da temperatura: (a) amostra pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.....	37
Figura 11 – Permissividade real em função da frequência: (a) amostra pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%.....	38
Figura 12 – Valores de condutividade e tangente das amostras pura; 0,5%; 1,0% e 1,5%.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Medidas de densidade relativa	32
Tabela 2 – Resultados de permissividade real a 300K e 600K a 1kHz.....	35
Tabela 3 – Resultados tangente a 300K e 600K a 1kHz.....	36
Tabela 4 – Resultados de condutividade a 300K e 600K a 1kHz.....	38

LISTA DE SIGLAS

UTFPR Universidade Tecnológica Federal do Paraná
JCPDS Joint Committee for Powder Diffraction Studies

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	Materiais dielétricos.....	17
2.2	Mecanismos de polarização.....	17
2.2.1	Descrição macroscópica para polarização devido a campo elétrico CC.....	17
2.2.2	Descrição microscópica para polarização devido a campo elétrico CC.....	19
2.2.3	Polarização devido a campo elétrico CA.....	21
2.3	Equação de Debye e relaxação dielétrica.....	22
3	METODOLOGIA.....	25
3.1	Moagem em altas energias.....	25
3.2	Calcinação.....	26
3.3	Sinterização.....	26
3.4	Difração de raios X.....	28
3.5	Espectroscopia de Impedância.....	29
3.6	Desenvolvimento.....	30
4	RESULTADOS.....	32
4.1	Densidade Relativa.....	32
4.2	Caracterização estrutural.....	32
4.3	Caracterização dielétrica.....	33
5	CONCLUSÃO.....	41
	REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa sobre cerâmicas e o desenvolvimento de suas propriedades são importantes para evolução desse tipo de material. Recentemente, ocorreu um progresso significativo em compreensão da natureza fundamental desses materiais e dos fenômenos que ocorrem neles e que são responsáveis por suas propriedades únicas (CALLISTER, Jr. 2008).

Em decorrência disso, muitas pesquisas são realizadas sobre o comportamento de materiais cerâmicos. Muitas das tecnologias modernas empregam e continuarão a empregar cerâmicas avançadas, isso se deve as suas exclusivas propriedades mecânicas, químicas, elétricas, magnéticas e ópticas, assim como combinações dessas propriedades (CALLISTER, Jr. 2008).

Neste trabalho será realizada a caracterização de material desta classe, com a utilização de processos específicos. A caracterização descreve os aspectos de composição e estrutura dos materiais, dentro de um contexto de relevância para um processo, produto ou propriedade em particular (MANSUR, H.S. 2008)

O sistema escolhido para desenvolvimento foi a solução sólida $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$, que se trata de um material multiferróico que possui um forte acoplamento magneto elétrico (LEBEUGLE, D. 2007), com adição de manganês (Mn). A solução sólida estudada visa aplicabilidade em componentes eletrônicos.

A aplicação de manganês como dopante é comumente utilizada para adaptar as propriedades elétricas de alguns materiais, devido aos estados de multivalência (Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+}). Na solução sólida analisada nessa pesquisa, os íons Fe^{2+} do material diminuem gradualmente após a dopagem de Mn. De um modo geral, uma menor quantidade de Fe^{2+} implica em menos vacâncias de oxigênio da composição. Como consequência, as concentrações dessas vacâncias de oxigênio diminuem após a adição de uma pequena quantidade de dopagem com íons Mn (YOUNGQUAN, G. 2015).

Além da formação de íons Fe^{2+} , a presença de íons $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ faz com que aumente muito a quantidade de defeitos, o que aumenta a condutividade e prejudica a densificação dos corpos cerâmicos, causando a formação de defeitos através do aumento do número de portadores de cargas. A adição de íons com valência variável, no caso o manganês, favorece o balanço estequiométrico da rede, conseqüentemente diminuindo o número de defeitos.

No desenvolvimento de materiais cerâmicos, a sinterização é uma das etapas principais do processamento do material, visando aumentar a resistência mecânica e facilitar a caracterização das propriedades (SILVA, A. 1998). O tipo de sinterização utilizada foi a convencional.

Para a análise estrutural foi realizado difração de raios X nas amostras e para parte de análise dielétrica foram obtidos resultados de permissividade real, imaginária, tangente e condutividade dos materiais desenvolvidos.

O trabalho realizado envolve a pesquisa sobre a caracterização estrutural e dielétrica do $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$, com adição de manganês em determinadas quantidades para posterior análise e comparações.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais Dielétricos

Dielétricos são objetos isolantes capazes de impedir a passagem da corrente elétrica por um condutor metálico. Esse isolamento acontece porque os dielétricos não possuem elétrons livres, ou seja, a concentração de elétrons existentes neles está focada no núcleo do átomo, o que dificulta um determinado movimento ordenado entre esses elétrons livres, para que gerem a corrente elétrica (SILVA, R. C. 2013).

Os mesmos são usados nos condensadores, também conhecidos como capacitores, com a finalidade de separar fisicamente suas placas e aumentar assim a capacidade quando houver uma diminuição do campo elétrico.

Os dielétricos também possuem sua representação matemática, sendo ela a constante dielétrica (k), conhecida como constante de permissividade no vácuo, tratando – se de uma grandeza física cujo valor é igual a um.

A constante dielétrica (k) é a propriedade responsável pela descrição do comportamento dielétrico, sendo assim possível explicar o aumento da capacidade de um capacitor. A mesma é obtida matematicamente pela Equação 1:

$$k = \frac{Q}{Q_0} \quad (1)$$

Ou seja, é a razão entre a carga (Q), obtida com uma determinada tensão no capacitor que contém um dado dielétrico e a carga, que é a carga que existiria se os eletrodos estivessem separados pelo vácuo (Q_0).

Pode ser entendida como a relação entre um capacitor com determinado dielétrico e outro capacitor com as mesmas dimensões, cujo dielétrico é o vácuo. A constante dielétrica é adimensional.

2.2 Mecanismos de polarização

2.2.1 Descrição macroscópica para polarização devido a campo elétrico CC

Quando um campo elétrico é aplicado a um dielétrico, ocorre um fenômeno que é chamado de polarização. A polarização refere-se ao deslocamento relativo de cargas positivas e negativas de átomos ou moléculas, e é definida como momento de dipolo por unidade de volume, Equação 2:

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V} \quad (2)$$

Onde $\sum \vec{\mu}$ é o somatório de todos os momentos de dipolos encontrados em um volume V do dielétrico. Macroscopicamente isso pode ser visto como aumento da capacitância de um capacitor com a inserção de um dielétrico entre suas placas (KAO, K. C. 2004).

Nesse sentido, considera-se um capacitor de placas planas e paralelas, ambas com área A e separadas por uma distância d uma da outra, a princípio no vácuo. Quando uma diferença de potencial v é aplicada ao capacitor, suas placas são carregadas instantaneamente com cargas positivas $+q$ e negativas $-q$ por uma unidade de área ($q = \frac{Q}{A}$). O campo elétrico estabelecido é perpendicular às placas, com uma intensidade E em qualquer ponto entre elas, negligenciando os efeitos de borda. A capacitância C_0 pode ser definida conforme a Equação 3:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (3)$$

Onde $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ (F/m) é a permissividade elétrica do vácuo. É possível notar que a equação descreve a igualdade da capacitância do capacitor de placas paralelas em termos de sua geometria, e que C_0 não depende da carga ou do campo elétrico. Quando um dielétrico homogêneo é introduzido entre as placas do capacitor, a capacitância do mesmo pode ser dada por:

$$C = \frac{A(q+P)}{v} \quad (4)$$

Em alguns casos a magnitude da polarização é diretamente proporcional a intensidade do campo elétrico, sendo os dielétricos conhecidos como dielétricos

lineares. O fator de proporcionalidade entre estas grandezas, descrito na Equação 5, é igual ao produto do parâmetro dielétrico adimensional, conhecido como susceptibilidade elétrica (χ), e a permissividade no vácuo ε_0 .

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad (5)$$

A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (SI) é dada por (C/m²), enquanto do produto ($\chi \varepsilon_0$), que é conhecido como susceptibilidade dielétrica absoluta, é dado por (F/m). Em casos de dielétricos não lineares, como é o caso dos ferroelétricos, não ocorre a proporcionalidade linear entre a polarização e o campo elétrico (SILVA, R. C. 2013). Sendo assim:

$$P_i = \chi_{ik} \varepsilon_0 E_k \quad (6)$$

2.2.2 Descrição microscópica para polarização devido a campo elétrico CC

Nesta descrição, \vec{P} é escrito em termos das propriedades dos átomos ou moléculas do dielétrico. Se o material é considerado um conjunto de cargas pontuais q_i , o momento de dipolo elétrico $\vec{\mu}$ pode ser expresso como:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (7)$$

Se $\vec{\mu} \neq 0$ na ausência de um campo elétrico a substância é conhecida como substância polar, com um momento de dipolo permanente. Já quando $\vec{\mu} = 0$ a substância é não polar. Quando um campo elétrico é aplicado, dielétricos não polares possuem apenas um momento de dipolo, o induzido (KAO, K. C. 2004). O mesmo desaparece quando o campo é retirado e é dado por:

$$\mu_i = qr \quad (8)$$

Onde r é o deslocamento induzido pelo campo. O momento de dipolo induzido é proporcional ao campo aplicado \vec{E} , logo:

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \quad (9)$$

Sendo α a polarizabilidade. A polarização é definida como o momento de dipolo por unidade de volume do dielétrico e é dado por:

$$\vec{P} = \frac{\alpha \vec{E}}{V} = N \alpha \vec{E}_{local} \quad (10)$$

Sendo N o número de átomos/moléculas por unidade de volume, \vec{E}_{local} o campo elétrico local. Em um caso geral, a polarização é a soma de três contribuições:

α_e = polarizabilidade eletrônica;

α_a = polarizabilidade atômica/iônica;

α_d = polarizabilidade dipolar/orientacional.

Em dielétricos reais, devido à presença de defeitos, considera-se ainda uma polarizabilidade α_s . Sendo assim, pode-se escrever:

$$\vec{P} = N(\alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_s) \vec{E}_{local} \quad (11)$$

O \vec{E}_{local} pode ser representado pela seguinte equação:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (12)$$

A partir da mesma é possível obter que:

$$\frac{\vec{P}}{E_{local}} = N\alpha \quad (13)$$

2.2.3 Polarização devido a campo elétrico CA

Se o dielétrico é submetido a um campo elétrico variável no tempo, o deslocamento elétrico \vec{D} e a polarização \vec{P} não acompanham este campo instantaneamente (KAO, K. C. 2004). Assim, podemos expressar a dependência temporal do campo elétrico como:

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (14)$$

Onde E_0 é a amplitude e ω a frequência angular do campo. O deslocamento elétrico é dado por:

$$D(t) = D_0 \cos \delta \cos \omega t + D_0 \sin \delta \sin \omega t \quad (15)$$

Considerando a relação entre a frequência e o atraso de fase de deslocamento elétrico, determina-se que a constante dielétrica é uma grandeza complexa (ε^*) pode ser expressa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega) \quad (16)$$

Onde $\varepsilon'(\omega)$ é a parte real e $\varepsilon''(\omega)$ é a parte imaginária, denominada de fator de perdas elétricas. Para um campo elétrico estático, onde a frequência é zero, relacionando a equação da constante dielétrica complexa com a equação de deslocamento elétrico, obtêm-se:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon'(0) E_0 \quad (17)$$

Assim, $\varepsilon'(\omega)$ é considerado como a generalização da constante dielétrica para campo variável (constante dielétrica dependente da frequência) e $\varepsilon''(\omega)$ é o fator de perdas dielétricas e ambas podem ser medidas experimentalmente, conforme apresentado na Figura 1 (SILVA, R. C. 2013).

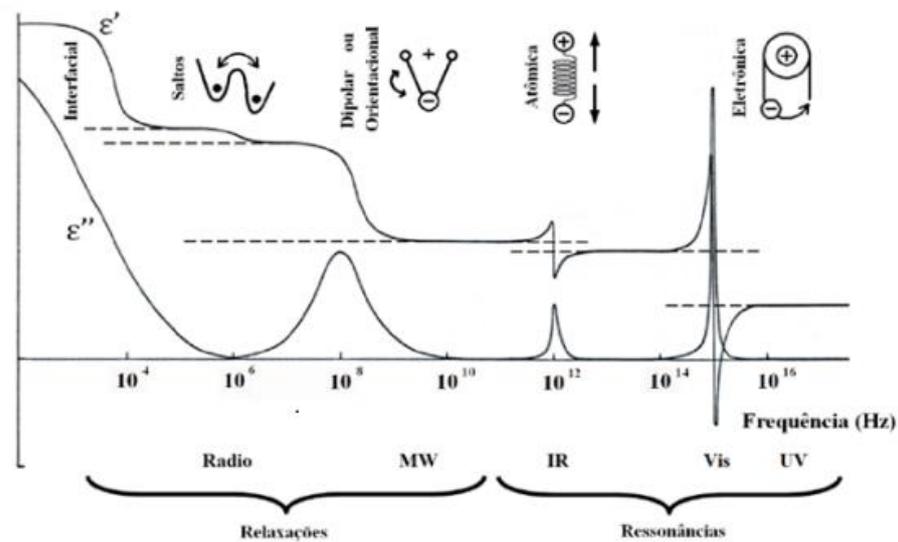


Figura 1 - Variação da permissividade elétrica em função da frequência do campo elétrico
Fonte: SILVA, R. C. Tese de doutorado em física, Universidade Federal de São Carlos, 2013.

Em qualquer material existem vários tipos de cargas e associações entre elas, sendo assim, quando um campo elétrico com frequência ω é aplicado em um dado material, um ou mais tipos de cargas ou associações entre elas entram em oscilação. Cada configuração ou sistema possui uma frequência crítica de oscilação, que trata-se da frequência natural do sistema. Quando o campo aplicado oscila a uma frequência próxima dessa frequência onde ocorre o processo conhecido como ressonância (KAO, K. C. 2004).

2.3 Equação de Debye e relaxação dielétrica

A relaxação dielétrica ocorre quando há uma orientação lenta de caráter coletivo dos dipolos ou a acumulação de cargas espaciais iônicas próximos aos eletrodos, aplicando ou retirando um campo elétrico. A teoria básica do comportamento da relaxação dielétrica foi desenvolvida inicialmente por Debye, através de um modelo para a permissividade complexa $\varepsilon^*(\omega)$ de molécula esférica polar em um meio viscoso, assumindo um único tempo de relaxação para todos os dipolos da molécula. Pode-se representar o deslocamento elétrico em função do tempo conforme na Equação 18:

$$D(t) = \varepsilon_{\infty}E(t) + \int_{-\infty}^t E(u)f(t-u)du \quad (18)$$

Sendo ε_{∞} a permissividade elétrica medida à altas frequências. Tem-se a função de decaimento, de forma exponencial com o tempo:

$$f(t) = \alpha e^{-t/\tau} \quad (19)$$

Trabalhando com as equações e aplicando o campo elétrico como $E = E_0 e^{i\omega t}$, o deslocamento pode ser expresso como $D = \varepsilon^* E$, obteve-se as equações de Debye:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (20)$$

Separando a parte real da imaginária, tem-se, respectivamente:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (21)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (22)$$

As curvas obtidas através dessas equações são representadas na Figura 2. Na parte real, conforme descrito pela Equação (21), observa-se um comportamento do tipo degrau, com ε' diminuindo a partir de ε_s para ε_{∞} conforme o aumento da frequência, com a localização de sua meia altura sendo dada pela relação entre a frequência e o tempo de relaxação $\omega\tau = 1$. Na parte imaginária, que é descrita pela equação (22), observa-se um pico, com a localização do seu ponto máximo sendo dado, assim como a meia altura na parte real, pela relação $\omega\tau = 1$, o que torna a determinação do tempo de relaxação a partir dos resultados experimentais mais fácil (SILVA, R. C. 2013).

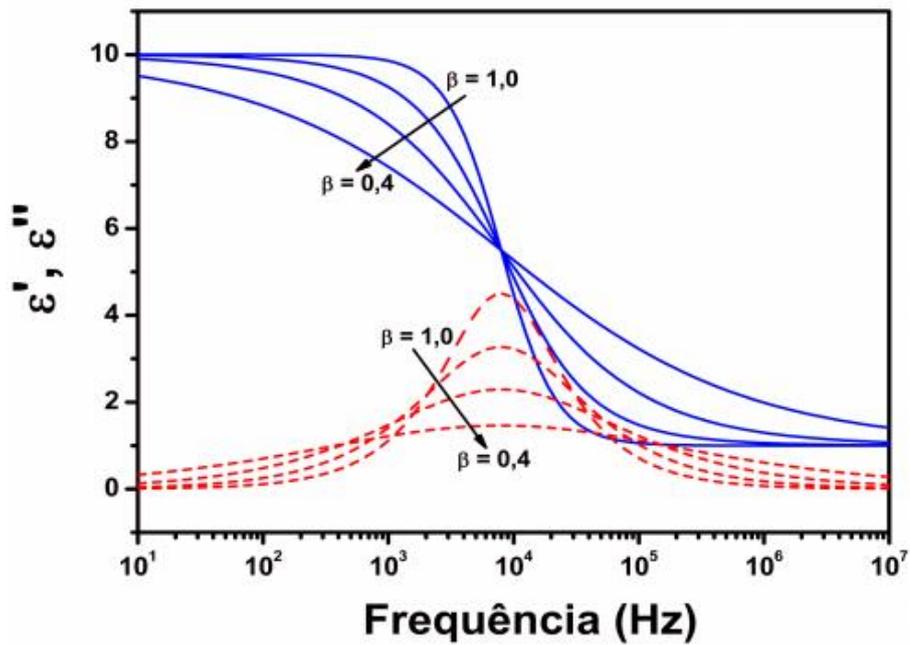


Figura 2 - Função de relaxação de Debye
 Fonte: SILVA, R. C. Tese de doutorado em física,
 Universidade Federal de São Carlos, 2013.

Assim como o modelo de Debye, existem alguns outros modelos que explicam a relaxação dielétrica como o de Cole - Cole e Davidson - Cole.

3 METODOLOGIA

3.1 Moagem em altas energias

Esta técnica é utilizada para o processamento de materiais no estado sólido na forma de pós, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos em um vaso de moagem de mesmo material das esferas, em movimento energético. Por vibração ou rotação, as esferas se chocam com as paredes do pó, resultando em uma prensagem do pó a cada impacto motivando o processo de solda, fratura e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia, que possibilita a nano estruturação dos materiais moídos (GOTARDO, R. A. M. 2011). Caso duas ou mais partículas são deformadas e sobrepostas, estas podem se agregarem por um mecanismo de solda a frio.

O processo de moagem envolve variáveis como: razão massa das esferas/massa do pó, carga do vaso de moagem, velocidade de rotação ou frequência de vibração, tempo de moagem, atmosfera de moagem, que influenciam diretamente nas propriedades do produto final. A Figura 3 e Figura 4 ilustram as etapas do processo:

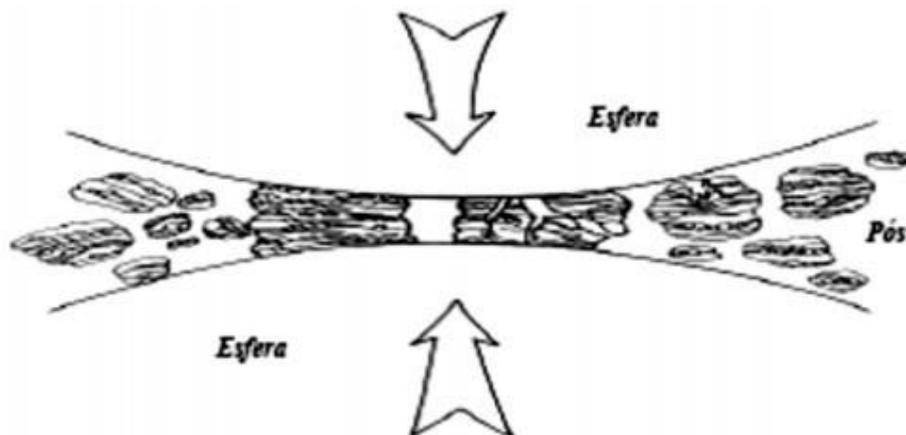


Figura 3 - Colisão esfera-pó-esfera durante um processo de moagem em altas energias

Fonte: SURYANARAYANA, 2001.

Na Figura 3 é representada a colisão esfera-pó-esfera durante um processo de moagem em altas energias. Já na Figura 4 temos a evolução da microestrutura da solução sólida no processo de moagem utilizado.

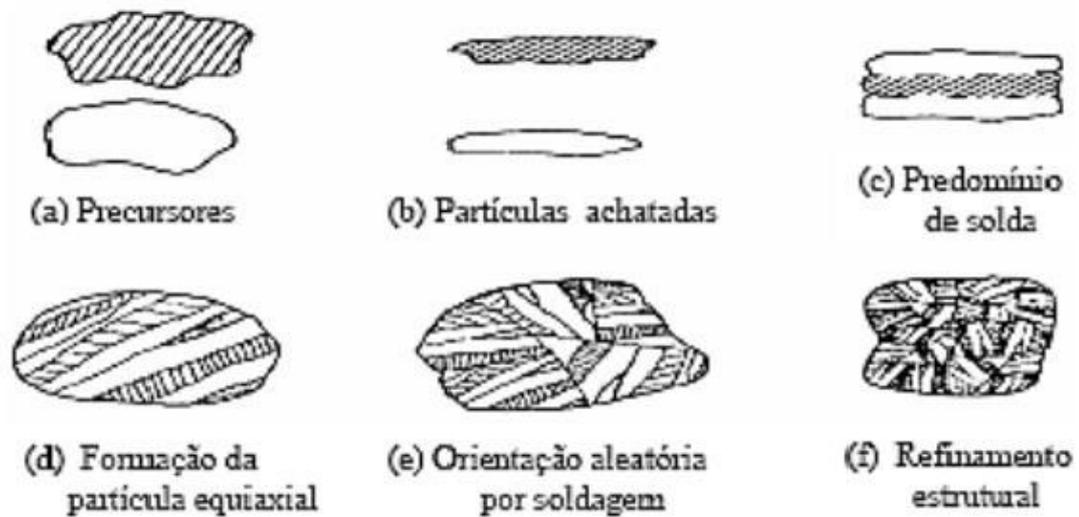


Figura 4 - Evolução da microestrutura da solução sólida no processo de moagem
 Fonte: SURYANARAYANA, 2001.

3.2 Calcinação

A calcinação é uma reação térmica, utilizada como uma das etapas na produção de cerâmicas. Esta reação pode ser considerada como parte do processo de mistura de determinada solução sólida, pois os precursores da mistura se interagem entre si por interdifusão de íons. Esta interação torna a solução mais homogênea e com isto reduz o grau de difusão que pode ocorrer durante o processo de sinterização (MOULSON, A. J. 2003).

Na prática, como a condutividade térmica de pós cerâmicos é sempre baixo, para que se alcance uma temperatura suficientemente uniforme em toda solução sólida durante a reação, é necessário que esta esteja acomodada em formas de poucos centímetros de profundidade. Após isso, a temperatura máxima de calcinação na amostra é alcançada em poucas horas.

3.3 Sinterização

Define-se como o processo onde agregados de pós, podendo ser compactados ou não, são transformados em corpos sólidos por mecanismos de transporte atômico difusionais a temperaturas abaixo do ponto fusão do elemento principal (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009), sob condições

controladas de tempo, temperatura e ambiente (CHIAVERINI, 2001). Geralmente a temperatura especificada de sinterização é da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão da liga considerada (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

Durante o processo de sinterização, a amostra se contrai e apresenta uma redução de porosidade e uma melhora na sua integridade mecânica. Muitas equações e modelos matemáticos foram desenvolvidos a fim de explicar os fenômenos de sinterização tanto na fase inicial, nas fases intermediárias e nas fases mais avançadas.

Não há uma teoria de sinterização que possa ser aplicada universalmente, porém todas as teorias podem ser resumidas considerando que na sinterização ocorrem alguns estágios descritos na Figura 5.

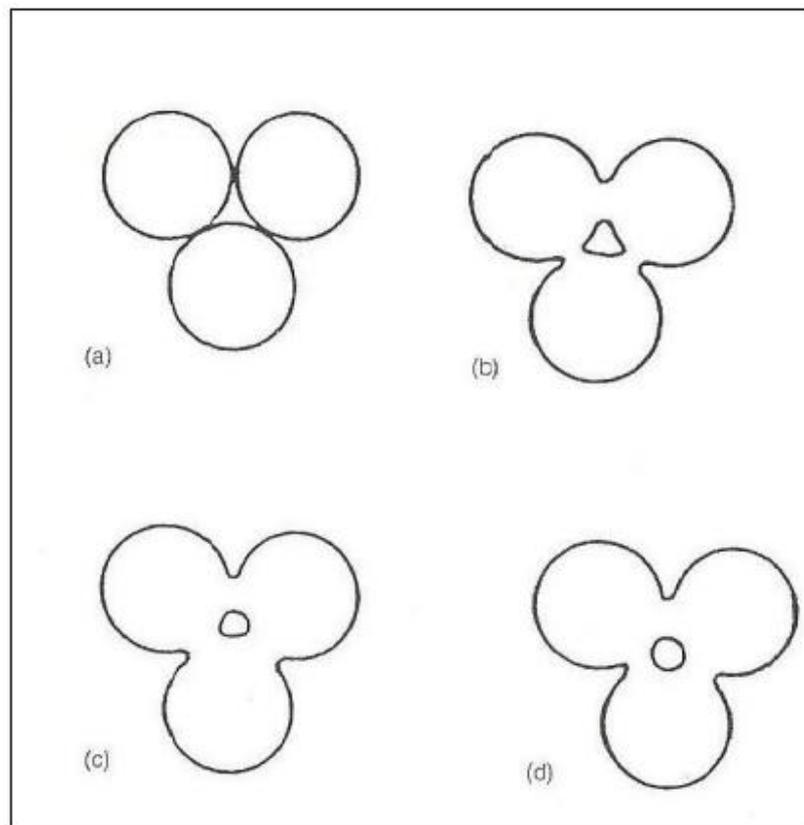


Figura 5 Representação esquemática de três esferas de sinterização: (a) pontos originais de contato; (b) crescimento do pescoço; (c) e (d) arredondamento dos poros
Fonte: CHIAVERINI, 2001.

A sinterização é um processo simples, entretanto exige um controle rigoroso das variáveis que podem afetar a formação do material. A variável de maior importância no processo é a temperatura, uma vez que o grau de ligação das partículas

aumenta consideravelmente com pequenos aumentos da temperatura de sinterização. A segunda variável mais importante é o tempo de sinterização, pois, quanto maior o tempo, maior o grau de ligação devido à grande quantidade de material difundido. Outra variável é a atmosfera do forno e sua função básica é proteger o material da ação do oxigênio, porém ela também aumenta a transferência de calor, alterando a taxa de aquecimento e resfriamento, uniformizando a temperatura nas diferentes regiões do forno e pode funcionar como agente controlador das reações químicas do processo (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009). Atualmente existem diferentes técnicas de sinterização, como a sinterização por plasma e a sinterização rápida. No caso desta pesquisa, foi utilizada a sinterização convencional.

3.4 Difração de raios X

Esta técnica consiste em uma interferência construtiva de feixes de raios X que são espalhados pelos átomos de um determinado cristal, ou seja, quando um feixe de raios X incide sobre um determinado sólido, uma fração desse feixe é dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe.

Considerando planos paralelos separados por uma distância d , a diferença de percurso entre os raios refletidos por planos vizinhos é $2d \sin \Theta$, onde Θ é o ângulo de incidência. Os raios refletidos interferem construtivamente quando a diferença do percurso é igual a um número inteiro n de comprimento de onda λ , ou seja, quando (KITTEL, C. 2013):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{onde } n = 1,2,3.. \quad (23)$$

A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede cristalina e estabelece apenas a condição para que haja interferência construtiva entre as ondas espalhadas pelos pontos da rede (KITTEL, C. 2013). Através da difratometria de raios X é possível identificar o valor dos parâmetros de rede do material, que para a estrutura hexagonal podem ser obtidos através da seguinte equação (KITTEL, C. 2013):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (24)$$

Sendo h, k, l os índices de Müller e a, b, c os parâmetros de rede. Uma vez obtido os parâmetros de rede, é possível identificar o volume da cela unitária através da relação exemplificada na Equação 25:

$$V = | \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} | \quad (25)$$

Que para a cela hexagonal é dada por:

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (26)$$

Os dados de difratometria de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 com radiação Cu K α de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. A tensão no tubo foi de 40kV e a corrente de 30mA. O modo de varredura definido foi Fixed Time, com intervalo de 20° até 80°, passo de 0,02 e tempo de 8 segundos. Os picos dos difratogramas obtidos foram indexados com fichas do banco de dados internacional JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*).

3.5 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância permite avaliar a dependência da impedância complexa com a frequência do estímulo elétrico. É uma técnica experimental extremamente importante para o estudo de materiais cerâmicos policristalinos, principalmente por causa da possibilidade de separação das diferentes respostas resultantes da interação do campo elétrico AC com o sistema físico constituído por eletrodos/grão/contorno de grão/segundas fases (MUNIR, Z. A. 2006). Ou seja, é uma técnica muito utilizada por profissionais que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores ou até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos.

A técnica de medida consiste em colocar a amostra de material sob investigações entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulos podem ser considerados, no entanto o mais

comum ou o procedimento padrão, é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência (KAO, K. C. 2004).

Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos.

Os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente em duas categorias (KAO, K. C. 2004):

- I. Aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas.
- II. Aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga, por exemplo.

3.6 Desenvolvimento

Para a realização da pesquisa, a composição do material escolhido foi a de $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$. Para obter esse resultado, foram utilizados os precursores Fe_2O_3 , Bi_2O_3 e BaTiO_3 , todos com purezas analíticas, que foram processados em moinho de bolas planetárias de alta energia Retsch PM 100. Os precursores foram pesados em balança analítica Shimadzu AUW220D e misturados em proporções de acordo com a estequiometria especificada. Em seguida os materiais foram processados por 3 horas no moinho de alta energia e posteriormente tratados a 1023K (750°C) por 1 hora. A partir dessa primeira etapa, no pó resultante foram adicionados MnO_2 , com variações entre 0,3; 0,5; 1,0 e 1,5% de manganês na dopagem do material.

Após isso, o material foi moído e tratado nas mesmas condições que os precursores. Em sequência de cada tratamento térmico, a solução foi calcinada a 850°C por 3 horas. Após a fabricação dos pós cerâmicos, foi realizada a sinterização convencional. A temperatura utilizada durante o processo foi de 1253 K (980 °C). Em seguida, os materiais foram lixados e tratados a 673 K (400°C).

Foram feitas medidas de densidade relativa das amostras, e posteriormente realizadas análises de difratometria de raios -X (DRX) em um

difratômetro Shimadzu XRD-7000. Por fim foram realizadas medidas dielétricas nas amostras.

4 RESULTADOS

Neste tópico serão apresentados os resultados de densidade relativa, e de caracterização estrutural e dielétrica das amostras.

4.1 Densidade Relativa

As medidas de densidade relativa ou gravidade específica são obtidas através da razão entre a densidade (massa de uma unidade de volume) de uma substância e a densidade de um dado material de referência. A densidade relativa geralmente significa uma densidade comparada com a da água. No caso, efetuamos esse tipo de análise.

Ao realizar as medidas de densidade relativa obteve-se os seguintes resultados (Tabela 1):

Tabela 1 – Medidas de densidade relativa

Amostras	Densidade
Pura	7,6382 g cm ³
0,5% de Manganês	7,2492 g cm ³
1,0% de Manganês	7,2939 g cm ³
1,5% de Manganês	6,6993 g cm ³

Fonte: Autoria própria.

Com a adição de manganês nota-se uma diminuição da densidade relativa do material, de acordo com o esperado.

4.2 Caracterização estrutural

Os dados de difratometria de raios X para amostras do sistema $0,9\text{BiFeO}_3\text{-}0,1\text{BaTiO}_3$ pura e dopadas com manganês são representados na Figura 6. Os resultados revelaram a formação de uma estrutura perovskita com simetria romboédrica semelhante ao BiFeO_3 puro e do grupo espacial $R3c$ (JCPDS nº 86-1518).

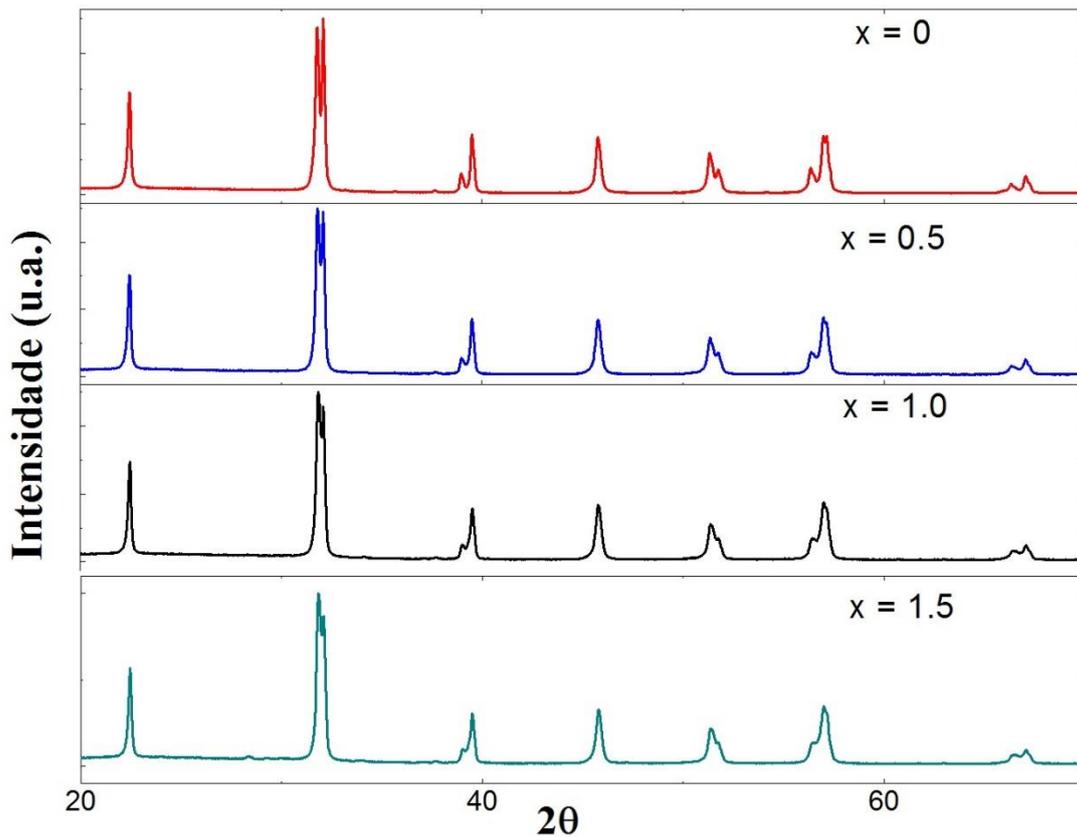


Figura 6. Difratograma da amostra $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ pura e difratogramas da amostra dopada com determinadas porcentagens de manganês

Fonte: Autoria própria.

4.3 Caracterização dielétrica

Os resultados obtidos da permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência para a mostra pura estão representados na Figura 7. As amostras caracterizadas foram sinterizadas através do processo convencional.

Este tipo de sinterização produz uma alta densificação com pequeno crescimento de grãos (TROMBINI, 2007).

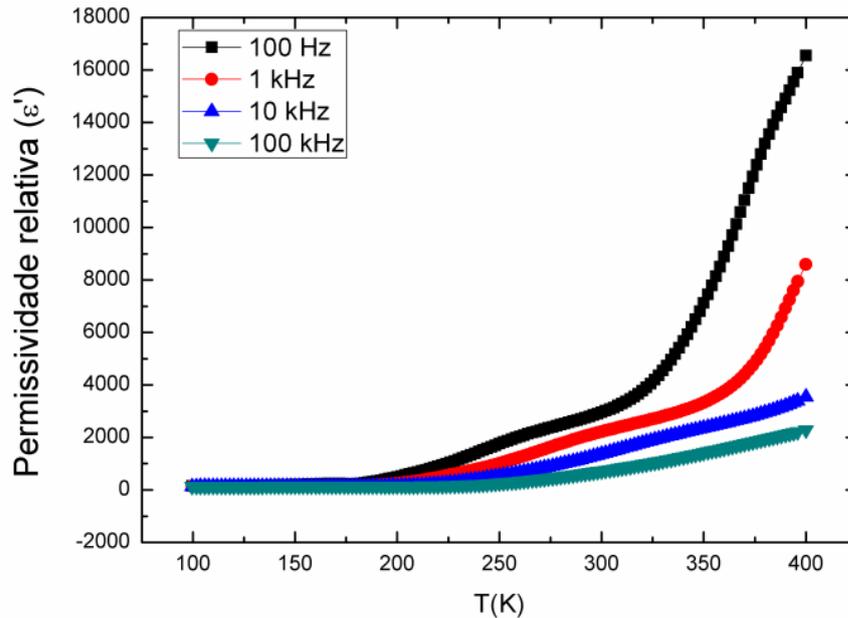


Figura 7 - Permissividade dielétrica em função da temperatura e frequência

Fonte: A autoria própria.

Para caracterização dielétrica do material, foram estudadas curvas da permissividade elétrica relativa real (ϵ') em função da temperatura, para diferentes valores de frequências (SILVA, R. C. 2013). Os dados podem ser relacionados com o modelo de Debye para a parte real, conforme a Equação 20:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (20)$$

Essa associação envolve a permissividade à altas frequências (ϵ_{∞}), a frequência angular do campo (ω) e o tempo de relaxação dielétrica (τ). A relaxação dielétrica ocorre quando há uma orientação lenta de caráter coletivo dos dipolos ou a acumulação de cargas espaciais iônicas próximo aos eletrodos, aplicando ou retirando campo elétrico (SILVA, R. C. 2013). A partir das análises, foi possível constatar uma dependência conforme o modelo adotado, o modelo de Debye.

Na Figura 7 as medidas foram relativas a amostra pura, já na próxima imagem tem-se as medidas das amostras 0,5; 1,0 e 1,5% Mn, especificadas nas cores azul, preto e verde, respectivamente. Na Figura 8 são apresentadas a permissividade real (ϵ') e a tangente (δ) em função da temperatura, na parte esquerda e direita do gráfico. A tangente (δ) é uma medida relativa as perdas dielétricas do material.

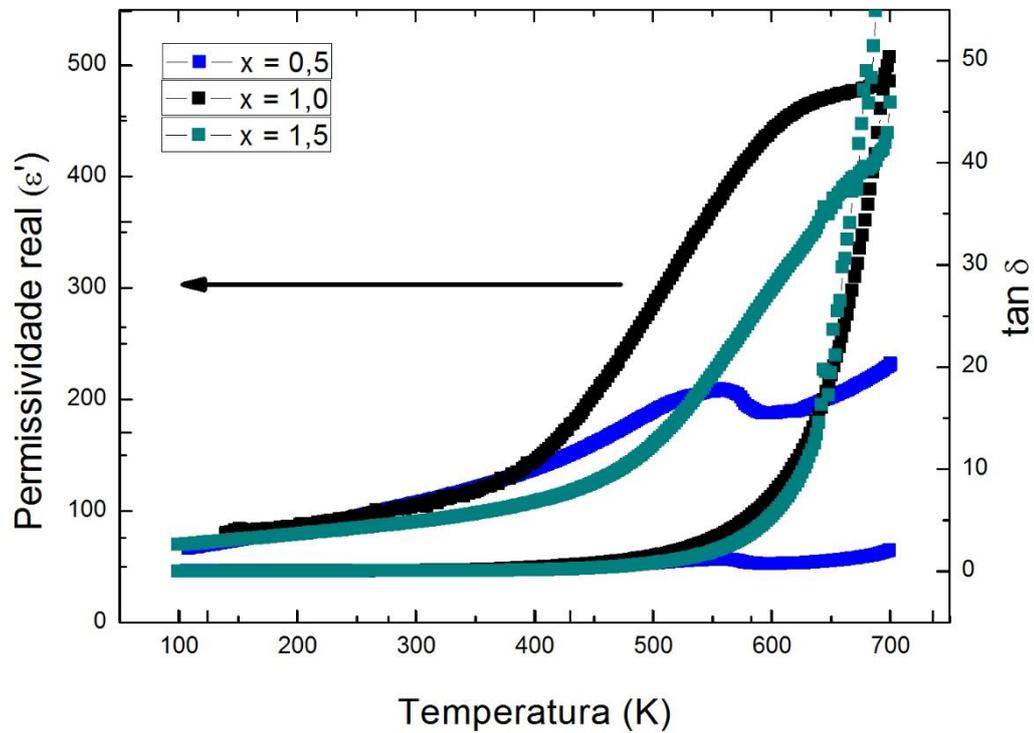


Figura 8 – Permissividade real e tangente em função da temperatura
Fonte: Autoria própria.

Conforme as representações, temos as amostras 0,5; 1,0 e 1,5% Mn. As medidas foram relativas a uma frequência de 1kHz, e obteve-se os seguintes resultados, exemplificados nas Tabelas 2 e 3:

Tabela 2 – Resultados de permissividade real a 300K e 600K a 1kHz

Amostras	ϵ' a uma temperatura de 300K	ϵ' a uma temperatura de 600K
Pura	2218,77	-
0,5	106,70	189,56
1,0	104,41	441,64
1,5	90,09	289,62

Fontes: Autoria própria.

Tabela 3 – Resultados tangente a 300K e 600K a 1kHz

Amostras	tg δ a uma temperatura de 300K	tg δ a uma temperatura de 600K
Pura	0,25	-
0,5	0,03	0,71
1,0	0,04	7,26
1,5	0,02	5,38

Fontes: Autoria própria.

Na Figura 9 estão exemplificados os gráficos de permissividade real e imaginária em função da temperatura para as amostras pura; 0,5; 1,0 e 1,5% Mn, respectivamente.

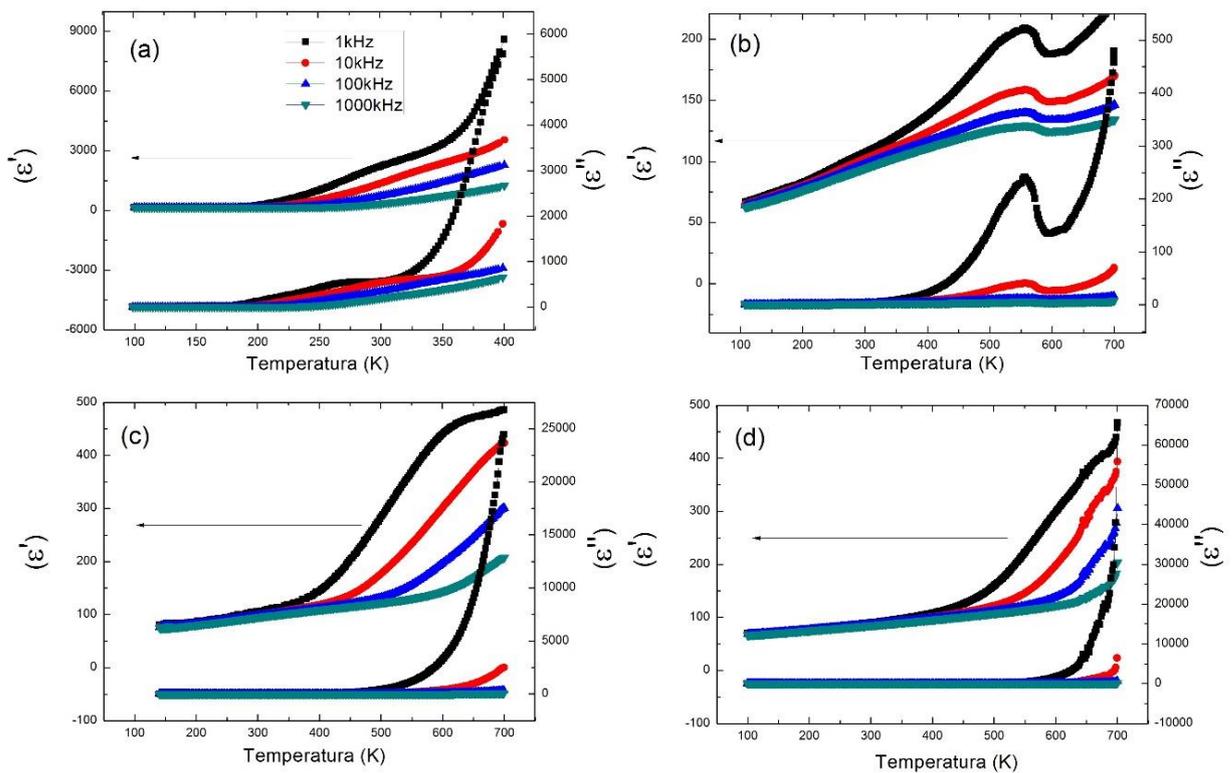


Figura 9 – Permissividade real e imaginária em função da temperatura: (a) amostra pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%
 Fonte: Autoria própria.

De acordo com os gráficos nota-se que a amostra 1,0% Mn apresentou um número de permissividade real (ϵ') maior quando comparado com o das outras amostras. É perceptível uma forte dependência da permissividade dielétrica com a temperatura.

Na Figura 10 encontra-se a representação da condutividade (S/m) em função da temperatura. A condutividade elétrica CA utilizada nos gráficos resultante da aplicação de um campo elétrico variável sobre um material é uma grandeza complexa.

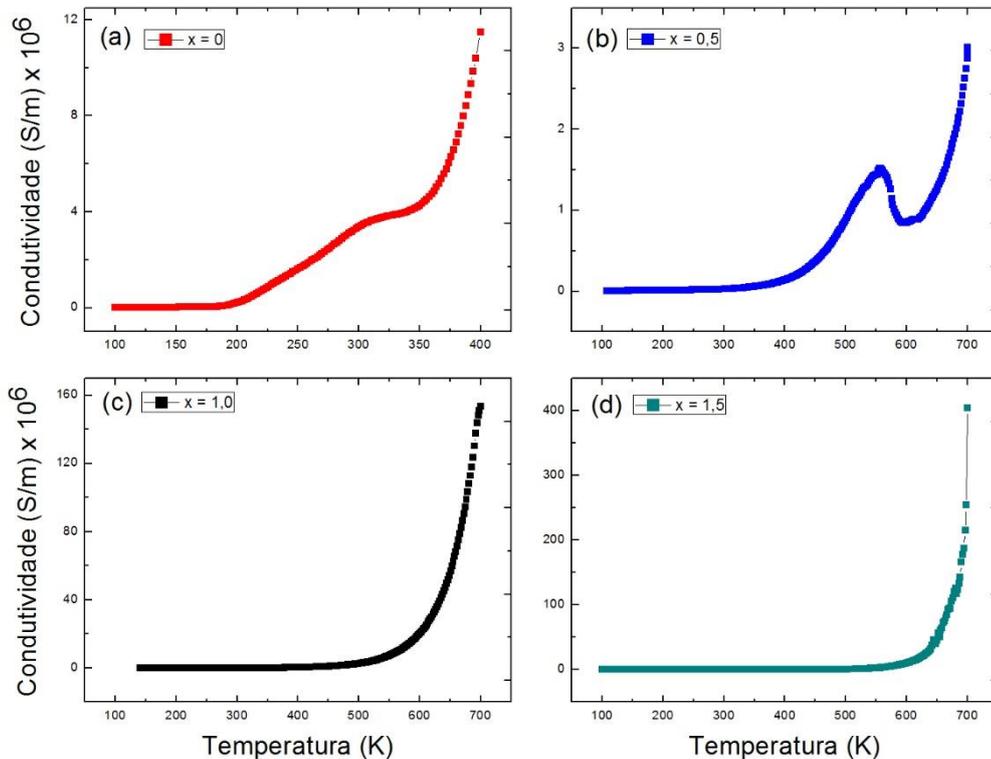


Figura 10 – Condutividade em função da temperatura: (a) amostra pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%
Fonte: Autoria própria.

Os valores de condutividade a 300K e 600K a 1kHz estão listados na Tabela 4:

Tabela 4 – Resultados de condutividade a 300K e 600K a 1kHz

Amostras	Condutividade (S/m) a 300K x 10 ⁶	Condutividade (S/m) a 600K x 10 ⁶
Pura	3,40	-
0,5	0,02	0,84
1,0	0,03	20,06
1,5	0,01	10,67

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os gráficos e a Tabela apresentados acima, é notável uma menor condutividade da amostra 0,5% a 600K, quando em comparação com as outras. No geral, as amostras apresentaram um aumento da condutividade em decorrência do aumento da temperatura, característica de materiais semicondutores e isolantes. Para análise da permissividade dielétrica real (ϵ') em dependência da frequência, temos os gráficos das amostras exemplificados na Figura 11:

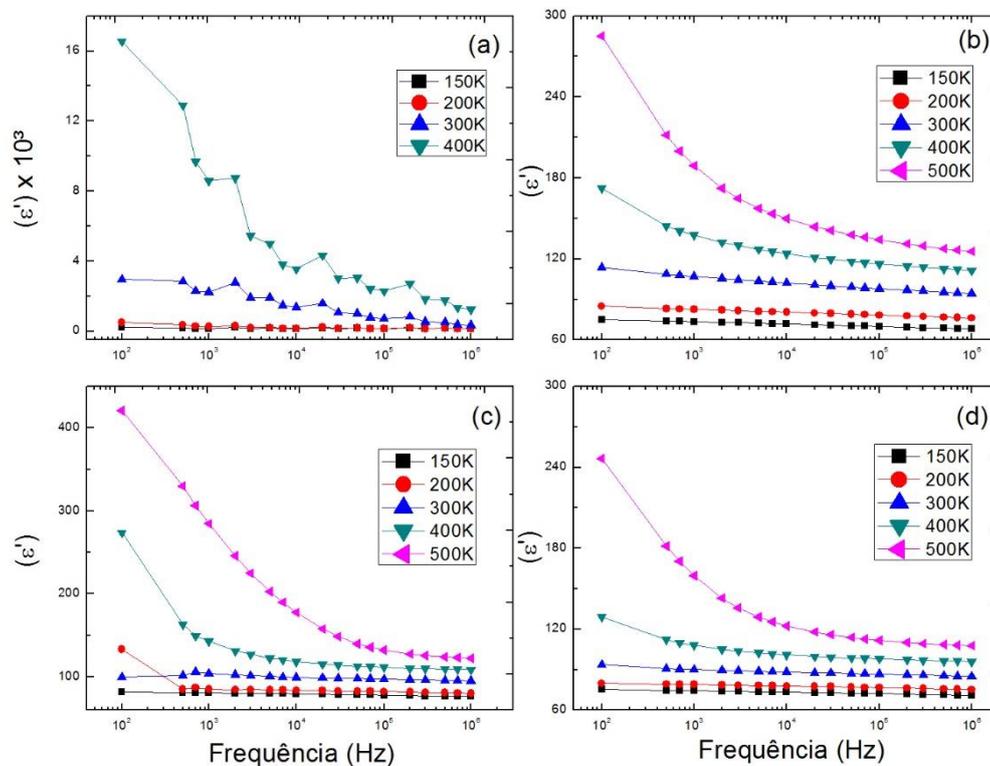


Figura 11 – Permissividade real em função da frequência: (a) amostra pura; (b) amostra 0,5%; (c) amostra 1,0% e (d) amostra 1,5%
Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 11 é notável uma permissividade extremamente maior da amostra pura com relação as amostras dopadas. Isso deve ser associado a um transporte de cargas entre os estados eletrônicos do material, regido por saltos, sendo chamado de transporte por hopping. Neste modelo o tipo de transferência de carga se dá por saltos termicamente ativados, onde o portador de carga se move de uma molécula para a outra saltando as barreiras de energia entre os estados no interior do material. No caso, com a adição de manganês não há mais a formação de hopping, diminuindo assim a permissividade real.

Através das análises realizadas nota-se que os melhores resultados foram da amostra 0,5%, tornando provável que o manganês, quando acrescentado em baixas dopagens, atue melhorando as propriedades dielétricas do material. A partir do aumento do dopante, o mesmo passa a atuar favorecendo o surgimento de defeitos. Isso ocorre porque na solução sólida $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$, analisada nessa pesquisa, os íons Fe^{2+} do material diminuem gradualmente após a dopagem de Mn. O Fe^{2+} , quando em uma menor quantidade, implica em menos vacâncias de oxigênio da composição. Consequentemente, as concentrações dessas vacâncias diminuem após a adição de uma pequena quantidade de dopagem com íons Mn.

No entanto, para altos níveis de dopagem, a concentração de vacâncias aumenta, o que conduz a uma degradação do isolamento dos materiais. Claramente há uma contradição entre o O_2 e o Fe^{2+} no material. Pode-se inferir que esse aumento de vacâncias da cerâmica não pode ser atribuído a variação dos estados de valência dos íons Fe, mas deve ser atribuída a substituição de íons Mn pelos íons Fe^{3+} ou Ti^{4+} . Essa substituição tem como consequência a formação de novas vagas de oxigênio (YOUNGQUAN, G. 2015).

Um grande número de sítios de oxigênio extrínsecos são criados pela substituição de íons Mn para íons Fe^{3+} e Ti^{4+} devido ao excesso de dopagem de íons Mn, que favorece a ocorrência de defeitos. É notável que o nível de íons Mn desempenham um papel decisivo na variação de vacâncias de oxigênio das amostras presentes, e consequentemente, nas melhorias de propriedades do material.

Essas observações ficam nítidas com o gráfico exemplificado na Figura 12, onde tem-se os valores de condutividade e tangente para as amostras pura; 0,5; 1,0 e 1,5%, a 300K e frequência de 1kHz.

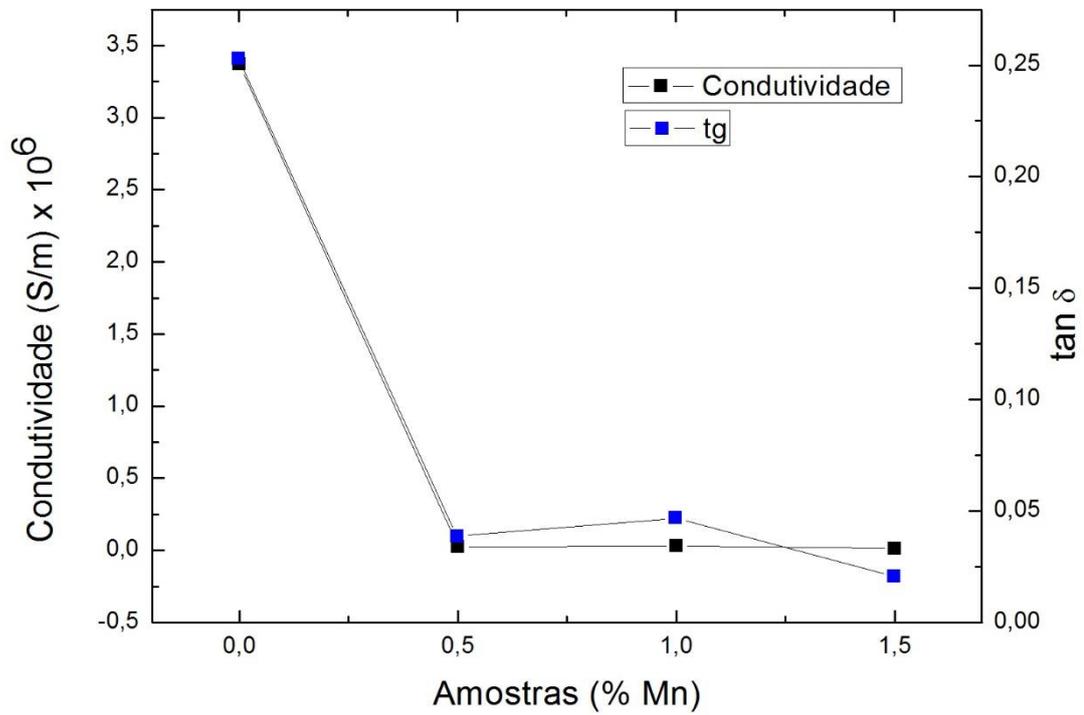


Figura 12 – Valores de condutividade e tangente das amostras pura; 0,5%; 1,0% e 1,5%
Fonte: Autoria própria.

Conforme as considerações já citadas, nota-se uma diminuição da condutividade e dos valores de tangente para as amostras dopadas com manganês.

5 CONCLUSÃO

O processo de moagem em altas energias produziu com sucesso soluções sólidas do sistema $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ dopado com manganês. A análise de raios X revelou a formação de uma estrutura perovskita distorcida, com simetria romboédrica semelhante ao do BiFeO_3 puro e a do grupo espacial $R3c$, para todas as composições estudadas.

As medidas de densidade relativa estão de acordo com o esperado, apresentando excelentes resultados. Já as de permissividade apresentam uma dependência com a frequência seguindo o modelo de Debye. Com o crescimento da temperatura, os mecanismos de condutividade aparecem aumentando o valor da permissividade para as amostras.

Na utilização de manganês como dopante na solução sólida desenvolvida foi possível concluir que a melhoria de propriedades dielétricas ocorre devido a diminuição de vacâncias na composição, o que ocorre em baixas porcentagens de dopagem. Porém, com o aumento de dopagem, a concentração de vacâncias aumenta notavelmente devido a substituição de $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ por $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. Isso ocasiona um aumento da condutividade CA e age favorecendo a ocorrência de defeitos, prejudicando a densificação dos corpos cerâmicos. Portanto, os íons Mn desempenharam um papel decisivo na melhoria do isolamento elétrico da solução sólida estudada.

Dessa forma, conseguiu-se produzir com sucesso cerâmicas do sistema $0,9\text{BiFeO}_3-0,1\text{BaTiO}_3$ por moagem em altas energias dopadas com manganês, comprovando a redução de perdas dielétricas e diminuindo a condutividade CA.

REFERÊNCIAS

- CALLISTER, Jr., William D., 1940 – **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CHIAVERINI, Vicente. **Metalurgia do pó**. 4. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.
- GOTARDO, Ricardo A. M. **Mecanismos de ferroeletricidade em materiais multiferróicos magnetoelétricos**. 2011. 156 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2011.
- GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental**. 1. ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2009.
- KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**. [S.l.]: Elsevier Academic Press, 2004.
- KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- LEBEUGLE, D. et al. **Roomtemperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals**. Physical Review B, 2007.
- MANSUR, H. S. **Técnicas de caracterizações de materiais**, cap.7, 2008.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. 2nd Edition. John Wiley & Sons, 2003.
- MUNIR, Z. A., ANSEMI-TAMBURINI, U. **The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of spark plasma sintering method**. Journal of materials science, v. 41, p. 763-777, February, 2006.
- SILVA, A. G. P., JÚNIOR, C. A. **A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização**. Cerâmica, v. 44, n. 220, 1998.
- SILVA, Roney Carlos. **Mecanismos de condução e relaxação elétrica em cerâmicas multiferróicas de $Pb_{0.9}Fe_{0.1}W_{0.3}O_{3-x}$ e $Pb_{0.9}Fe_{0.1}Bi_{0.2}O_{3-x}$** . Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, 2013
- SILVEIRA, L. G. D., ALVES, M. F. S. **Dielectric investigations in nanostructured tetragonal BaTiO₃ ceramis**. Elsevier, 2013.
- TROMBINI, V. PALLONE, E.M.J.A. **Spark Plasma Sintering of Al₂O₃ – ZrO₃ composites**. Ceramics, v. 53, n. 325, 2007.
- UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. Sistema de Bibliotecas. **Normas para elaboração de trabalhos acadêmicos**. Curitiba: UTFPR, 2009.

YOUNGQUAN, Guo. XIAO, Ping. **Critical roles of Mn-ions in enhancing the insulation, piezoelectricity and multiferroicity of BiFeO₃-based lead-free high temperature ceramics.** Chemistry C ,2015.