



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE
 $Ba_2Ti_9O_{20}$ DOPADAS COM ZrO_2 PARA APLICAÇÃO COMO
RESSOADORES DIELÉTRICOS**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)

Ana Paula Pereira dos Santos (FEG-UNESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: anapaula@las.inpe.br

Dra. Maria do Carmo A. Nono (LAS/CTE/INPE, Orientadora)
E-mail: maria@las.inpe.br

Dr. Pedro José de Castro (LAP/CTE/INPE, Co-orientador)
E-mail: pedro@plasma.inpe.br

COLABORADORA

Solange Tamara da Fonseca (LAS/CTE/INPE)

Julho de 2006

Resumo

No presente trabalho estudam-se ressoadores dielétricos (RDs) confeccionados de nanotitanato de bário ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$) a partir de matérias-primas brasileiras, como também o efeito de 2% de adição de zircônia (ZrO_2), verificando as características e propriedades, tanto de microestruturas como em frequências de microondas. Estes RDs devem possuir alto valor da constante dielétrica ($\epsilon_r > 25$), elevado fator de qualidade ($Q_0 > 3.000$) e baixo coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura ($\tau_f \approx 0 - \pm 5 \text{ ppm/ } ^\circ\text{C}$). No entanto, além da composição adequada das fases cristalinas, estas cerâmicas precisam apresentar uma alta densidade relativa, pois a quantidade de poros presentes afeta os parâmetros dielétricos de interesse em microondas. Cerâmicas foram confeccionadas de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ dopadas com 2,0% de Zr, obtidas a partir das misturas mecânicas de suspensões de pós, predominantemente microparticulados de BaCO_3 , TiO_2 e ZrO_2 realizada em um agitador magnético (série de amostras I). Foram também preparadas misturas de pós, predominantemente nanoparticulados, obtidas por precipitação do sulfato de bário (BaSO_4) em suspensão de TiO_2 em álcool etílico com adição de ZrO_2 (série de amostras II). O principal objetivo da utilização de pós micro e nanoparticulados é a investigação da compactabilidade destas partículas, a capacidade de densificação das cerâmicas resultantes e a influência destes fatores na constante dielétrica e no fator de qualidade. As amostras foram compactadas por prensagem uniaxial (160 MPa) e isostática (300 MPa) produzindo corpos de prova cilíndricos com $H/D \sim 0,4$ (onde H é a altura e D, o diâmetro). A série de amostras I foi sintetizada e sinterizada em $1250 \text{ } ^\circ\text{C}$ e a série de amostras II em $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$, ambas por 3 horas. As cerâmicas da série de amostras I apresentaram macroporos relacionados com as falhas de empacotamento das partículas do pó durante a etapa de prensagem e microporos decorrentes do grau de sinterização atingido. A série de amostras II apresentou uma microestrutura com microporos em sua maioria, o que indica que a mistura de pós utilizada apresenta compactabilidade adequada e a presença de microporos indica a dificuldade de densificação das cerâmicas. Os valores das constantes dielétricas dos ressoadores obtidos a partir do BaCO_3 mostraram ter sido influenciados pela porosidade da microestrutura, sendo determinados em torno de 27,8, como também o fator de qualidade. Não foram obtidas medições de ϵ_r e Q_0 para as cerâmicas obtidas a partir de BaSO_4 , uma vez que não foi possível localizar o sinal de frequência, o que foi associado ao número grande de poros presentes no material.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	03
LISTA DE TABELAS.....	05
LISTA DE SÍMBOLOS.....	06
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	07
1. Introdução.....	08
1.1 Objetivo.....	08
2. Fundamentação Teórica.....	09
2.1 Ressonador Dielétrico.....	09
3. Materiais e Métodos.....	11
3.1 Composição Química das Cerâmicas.....	11
3.2 Procedimentos Experimentais.....	13
3.3 Obtenção do Pó de BaSO ₄	16
3.4 Misturas dos Pós.....	16
3.5 Secagem.....	16
3.6 Homogeneização do pó obtido a partir do BaCO ₃	17
3.7 Granulação.....	17
3.8 Caracterização do pó de Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ obtido a partir do BaSO ₄	17
3.9 Prensagem.....	17
3.10 Sinterização.....	18
3.11 Difração de Raios X (DRX).....	18
3.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	19
3.13 Medidas em Microondas.....	19
4. Resultados e Discussões.....	24
4.1 Análise por Difração de Raios X.....	24
4.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	25
4.3 Medição dos Parâmetros Dielétricos em Microondas.....	28
5. Conclusão.....	29
6. Agradecimentos.....	30
7. Bibliografia.....	30

LISTA DE FIGURAS

1 – Distribuições das linhas dos campos elétrico e magnético do modo eletromagnético TE_{018}	10
2 – Região de estabilidade para $Ba_2Ti_9O_{20}$ entre 1100 e 1400 °C, no diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO ₂ [1,2].....	12
3 – Curva que mostra o comportamento da constante dielétrica, fator de qualidade e variação da frequência de ressonância em função da densidade da cerâmica de $Ba_2Ti_9O_{20}$ [1,2].....	13
4.1 – Fluxograma geral de obtenção das misturas mecânicas dos pós de BaCO ₃ , TiO ₂ e ZrO ₂ em suspensão em álcool etílico, processamento das cerâmicas e caracterização.....	14
4.2 – Fluxograma geral de obtenção dos pós de BaSO ₄ , suas misturas com pós de TiO ₂ e ZrO ₂ , processamento das cerâmicas e caracterização.....	15
5 – Representação do RD entre placas metálicas paralelas.....	19
6 – Vista da caixa de teste blindada para determinar a frequência de ressonância.....	20
7 – Montagem experimental para medições das características dos RDs em microondas.....	21
8 – Equipamentos utilizados para determinar os parâmetros dielétricos em microondas: a) acoplador direcional, detector e caixa de teste e b) esquema geral com gerador de varredura e analisador de rede.....	21
9 – Representação da forma de medição das frequências nos pontos de meia-potência do espectro de ressonância.....	22
10 – Vista da caixa de teste blindada para determinar o fator de qualidade.....	23
11 – Difrátogramas de raios X para as cerâmicas da série de amostras II.....	24
12 – Microestruturura da superfície de fratura de cerâmica dopada com 2% molar de zircônia (série de amostras I).....	25
13 – Microestruturura da superfície de fratura de cerâmica dopada com 2% molar de zircônia (série de amostras II).....	26
14 – Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas cerâmicas da série de amostra I, obtida por EDS.....	27

15 – Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas cerâmicas da série de amostra II, obtida por EDS.....	28
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

1 – Valores dos parâmetros medidos em microondas dos RDs dopados com 2% de Zircônia.....	29
------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE SÍMBOLOS

MPa	-	Megapascal
° C	-	Graus Celsius
Q_c	-	Fator de qualidade carregado
Q_o	-	Fator de qualidade não-carregado
τ_f	-	Coefficiente de variação de frequência de ressonância com a temperatura
TE _{01δ}	-	Modo ressonante usado em ressoadores dielétricos
Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀	-	Fase nanotitanato de bário
BaCO ₃	-	Carbonato de bário
TiO ₂	-	Titânia ou óxido de titânio
BaSO ₄	-	Sulfato de Bário
ZrO ₂	-	Zircônia ou óxido de zircônio
f	-	Frequência de ressonância
ϵ_r	-	Constante dielétrica ou permissividade relativa
tg δ	-	Tangente de perdas
β	-	Coefficiente de acoplamento
h	-	Hora
\approx	-	Aproximadamente
P _o	-	Prensagem em que os aglomerados são destruídos
P _{uniax}	-	Prensagem uniaxial
P _{isost}	-	Prensagem isostática
% mol	-	Porcentagem molar

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

RD	-	Ressonador dielétrico
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	-	Difração de raios X
AMR	-	Divisão de Materiais
CTA	-	Centro Técnico Aeroespacial
CTE	-	Centro de Tecnologias Especiais
IAE	-	Instituto de Aeronáutica e Espaço
INPE	-	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	-	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LAP	-	Laboratório Associado de Plasma
ppm	-	Partes por milhão

1 Introdução

Neste trabalho é proposto o desenvolvimento de cerâmicas especiais para aplicação em ressoadores dielétricos (RDs) em circuitos de microondas. Tais dispositivos poderão ser usados como oscilador local de um Satélite de Telecomunicações que operará na banda C ou J, em cuja construção o INPE participará, ou mesmo, em quaisquer outros tipos de satélite, em dependência da frequência de operação ou exigências tecnológicas.

O presente trabalho tenciona estudar RDs, em particular os confeccionados de nanotitanato de bário ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$) a partir de matérias-primas e tecnologias nacionais, como também a influência da adição 2% de zircônia (ZrO_2) em suas propriedades em microondas. Sabe-se que dopagens de nióbio, cálcio ou tântalo na cerâmica $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ melhoram suas características dielétricas em microondas. Estes ressoadores dielétricos para um bom desempenho devem possuir alto valor da constante dielétrica ($\epsilon_r > 25$), elevado fator de qualidade devido às perdas dielétricas (que é inversamente proporcional a tangente de perdas) ($Q_0 \geq 3.000$) e baixo coeficiente de frequência de ressonância com a temperatura ($\tau_f \approx 0 - \pm 5 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$).

Cerâmicas compostas de certos óxidos com estrutura cristalina semelhante a perovskita hexagonal (cristais ferroelétricos) apresentam propriedades dielétricas interessantes em microondas. As cerâmicas à base de titanatos de bário (BaTi_4O_9 , $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ e $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$), além da composição adequada de fases cristalinas devem apresentar um alto grau de densificação, pois a quantidade de poros afeta os parâmetros dielétricos de interesse de microondas.

As cerâmicas foram confeccionadas e caracterizadas quanto à microestrutura e formação de fases no Laboratório de Sensores e Materiais (LAS) e a caracterização em microondas foi efetuada no Laboratório Associado de Plasma (LAP), ambos do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do INPE. A prensagem isostática das amostras cerâmicas foi realizada na Divisão de Materiais (AMR) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA).

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver ressoadores dielétricos altamente seletivos e estáveis em frequência para aplicação em osciladores de microondas com o propósito de alcançar os seguintes parâmetros:

- Constante dielétrica relativa ($\epsilon_r \sim 25$).
- Fator de qualidade devido às perdas dielétricas ($Q_c > 3.000$).

2 Fundamentação Teórica

2.1 Ressorador Dielétrico

Os ressoadores dielétricos possuem características semelhantes às das cavidades metálicas ressonantes. Além de possuir alto fator de qualidade, alta constante dielétrica e baixo coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura, os ressoadores dielétricos possuem pequenas dimensões e facilidade de montagem mecânica em circuitos integrados de microondas. Reduzir o custo de circuitos de microondas está diretamente ligado à redução de suas dimensões.

Um dos mais usados recentes avanços em miniaturização de circuitos de microondas foi o aparecimento do ressoador dielétrico de baixa perda dielétrica e estável em frequência. Quando aplicados em um oscilador, o ressoador dielétrico apresenta alta estabilidade em frequência inclusive com a temperatura, baixo ruído, tamanho e peso reduzidos que são qualidades compatíveis para comunicação via satélite. O tamanho de um ressoador dielétrico é consideravelmente menor do que o de uma cavidade metálica ressonante que opera à mesma frequência, porquanto a constante dielétrica relativa do material de que é feito os RDs tem um valor substancialmente maior. A partir dos anos 70, materiais que têm uma constante dielétrica entre 20 a 40, com boa estabilidade de temperatura e baixas perdas dielétricas ficaram disponíveis na indústria e na pesquisa. Um ressoador dielétrico geralmente é cilíndrico, mas podemos também encontrá-lo na forma tubular, esférica e de paralelepípedo.

O modo ressonante geralmente usado em ressoadores dielétricos cilíndricos é denotado por $TE_{01\delta}$ (ou sua variante TE_{011}) que é o tipo de oscilação que carrega consigo a maior porção de energia, e por isso, é o mais adequado para aplicação em telecomunicações. As distribuições das linhas de campo elétrico e de campo magnético para o modo $TE_{01\delta}$ são mostradas na Figura 1. O campo elétrico descreve círculos concêntricos no interior do RD e o campo magnético ultrapassa os seus limites.

Os ressoadores são componentes importantes em circuitos de microondas. Eles filtram, selecionam e sintonizam frequências em osciladores, amplificadores e filtros de microondas. Os campos eletromagnéticos no interior de um ressoador armazenam energia de frequência ressonante, onde energias elétricas e magnéticas oscilam igualmente. A impedância de contribuição à ressonância é puramente real desde que a reatância seja proporcional à diferença entre as energias elétrica e magnética armazenadas.

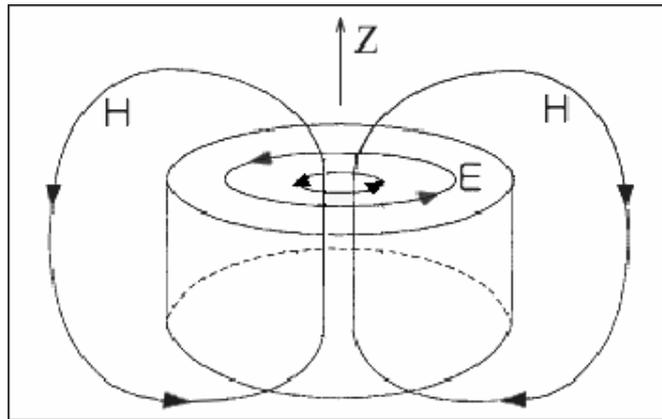


FIGURA 1 – Distribuições das linhas dos campos elétrico e magnético do modo eletromagnético TE_{018} .

Nos testes experimentais em frequências de microondas o ressonador é excitado por meio de uma sonda elétrica ou magnética com um ótimo acoplamento e uma outra sonda é usada como um dispositivo receptor para detectar o sinal irradiado pelo ressonador. A constante dielétrica ou a permissividade relativa do meio é a capacidade de um material armazenar potencial elétrico sob a influência de um campo elétrico. A força de atração ou repulsão é inversamente proporcional a essa constante. Com o valor da medição da frequência de ressonância determina-se a constante dielétrica.

3 Materiais e Métodos

As matérias-primas utilizadas neste trabalho para a preparação do Ba₂Ti₉O₂₀ com adição de zircônia são: BaCO₃ e TiO₂ (fornecidas pela Empresa Certronic S.A., Diadema, SP) e ZrO₂ (fornecida por Zonghchun, China). Os outros materiais utilizados foram: água destilada e deionizada; ácido clorídrico (HCl); sulfato de amônia ((NH₄)₂SO₄); álcool etílico (C₂H₅OH).

Os equipamentos utilizados para o processamento e caracterização das cerâmicas, com a devida alocação, são:

- Agitador magnético, marca Fisatom, modelo 752 A (LAS/CTE/INPE);
- Estufa (LAS/CTE/INPE);
- Peneira granulométrica, marca Bertel, modelo ABNT 100 (LAS/CTE/INPE);
- Prensa uniaxial de laboratório, marca Tecnal, modelo TE - 098 (LAS/CTE/INPE);
- Prensa isostática, marca WIKA, modelo 83.21 (AMR/IAE/CTA);
- Forno tipo câmara, marca Brasimet, modelo K 1300° (LAS/CTE/INPE);
- Difratorômetro de raios X, marca Philips, modelo PW3710, com anodo de cobre e radiação K (LAS/CTE/INPE);
- Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo JSM-5310 (LAS/CTE/INPE);
- Módulo de RF, marca HP, modelo 83596-B (LAP/CTE/INPE);
- Analisador de circuito, marca HP, modelo 8757-D (LAP/CTE/INPE);
- Medidor de frequência, marca HP, modelo 5352-B (LAP/CTE/INPE);
- Acoplador bidirecional, marca HP, modelo 772-D e Detector coaxial, marca HP, modelo 85025-D (LAP/CTE/INPE).

3.1 Composição Química das Cerâmicas

O diagrama equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO₂ da Figura 3 ilustra a definição da composição molar a ser utilizada para obter a fase Ba₂Ti₉O₂₀. As reações abaixo representam equações termoquímicas:



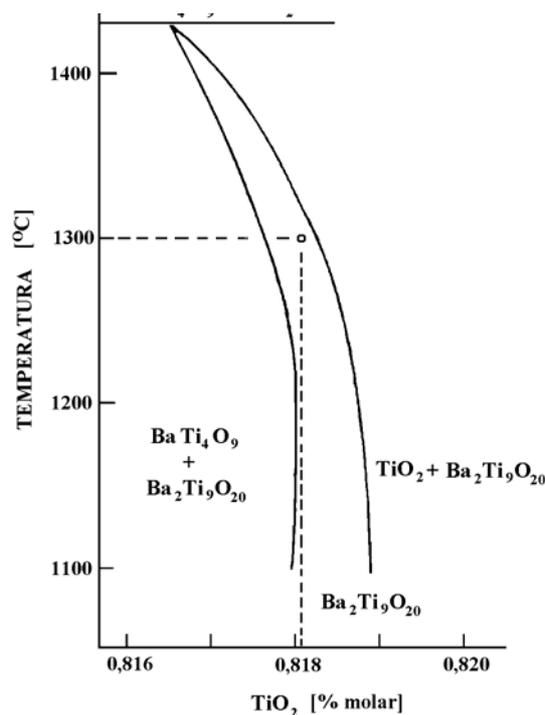


FIGURA 2 – Região de estabilidade para $Ba_2Ti_9O_{20}$ entre 1100 e 1400°C, no diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO₂ [1,2].

De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO-TiO₂ (Figura 2), a região de estabilidade da fase $Ba_2Ti_9O_{20}$ ocorre numa estreita faixa de composição, o que torna difícil o processamento deste material. Para temperaturas menores do que 1300°C e 81,8% molar de TiO₂ e 18,8% molar de BaO é impossível obter-se somente a fase $Ba_2Ti_9O_{20}$. Para teores maiores do que 81,8% molar de TiO₂, a temperatura de tratamento térmico é menor que 1300°C, o que acarreta cuidados para não obter as fases $Ba_2Ti_9O_{20} + TiO_2$, o que seria indesejável para a pesquisa em questão.

Para a sintetização da fase $Ba_2Ti_9O_{20}$ foi utilizada a composição estequiométrica: 18,2% molar de BaO e 79,8% molar de TiO₂, de acordo com as reações químicas 3.1 e 3.2.

A estas misturas estequiométricas foram adicionados 2% molar de ZrO₂ de forma a permitir uma substituição equimolar de Ti por Zr, enquanto que a quantidade de BaO permaneceu constante.

Para os cálculos da massa a ser utilizada do BaCO₃ é necessário considerar o CO₂ que será dissociado durante a sinterização, assim como na massa do BaSO₄ onde deve-se considerar o SO₂ e o O₂ que também será dissociado, ou seja, a massa molar de BaO deverá ser elevada na cerâmica a verde, porque após a sinterização deverá ter somente 18,2% de BaO para a reação ser completa.

As cerâmicas sinterizadas devem possuir dimensões apropriadas para a escala de frequência de ressonância desejada (em torno de 7 GHz), e para isso é necessário produzir corpos cilíndricos com uma relação pré-estabelecida de H/D (onde H é altura e D o diâmetro), para o trabalho presente. Uma relação de H/D da ordem de 0,4

proporciona uma faixa ampla de sintonia da frequência de ressonância sem modos eletromagnéticos espúrios.

Para uma relação $H/D = 0,40$ mm, a massa a ser utilizada é de 1,8g de $Ba_2Ti_9O_{20}$. Quanto a massa de $BaCO_3$, $BaSO_4$ e TiO_2 é necessário calcular os valores da massa atômica para os compostos formados nas reações químicas 3.1 e 3.2, e em seguida realizar uma simples regra de três, determinando assim as massas de $BaCO_3$, $BaSO_4$ e TiO_2 que serão utilizadas com a adição de 2% de ZrO_2 .

A Figura 4 mostra que além da composição adequada de fases cristalinas estas cerâmicas precisam apresentar uma densidade relativa alta, ou seja, um grau alto de densificação, pois a quantidade de poros presentes afeta os parâmetros dielétricos de interesse em microondas.

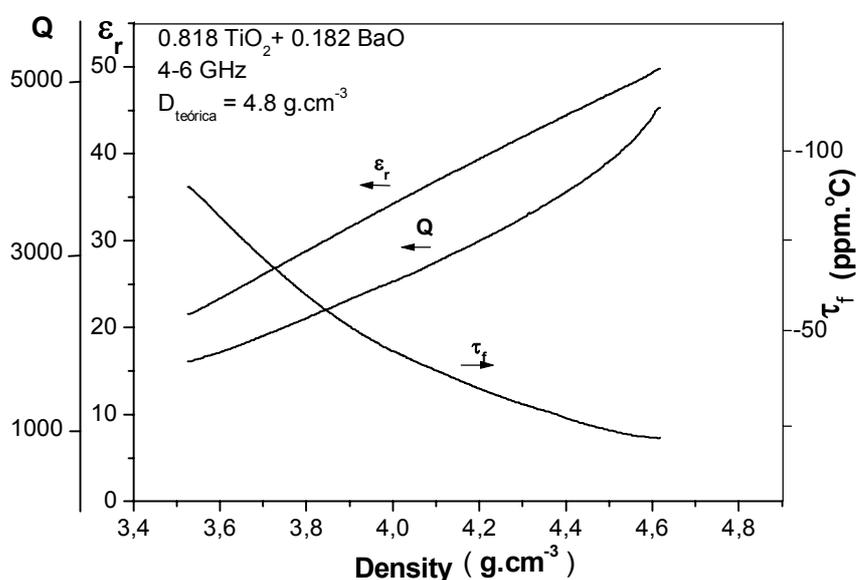


FIGURA 3 – Curva que mostra o comportamento da constante dielétrica, fator de qualidade e variação da frequência de ressonância em função da densidade da cerâmica de $Ba_2Ti_9O_{20}$ [1,2].

3.2 Procedimentos Experimentais

Os fluxogramas gerais do processamento e das caracterizações utilizados neste trabalho estão mostrados nas Figuras 4.1, para misturas mecânicas dos pós de $BaCO_3$, TiO_2 e ZrO_2 (série de amostras I), e 4.2, para misturas de $BaSO_4$, TiO_2 e ZrO_2 (série de amostras II).

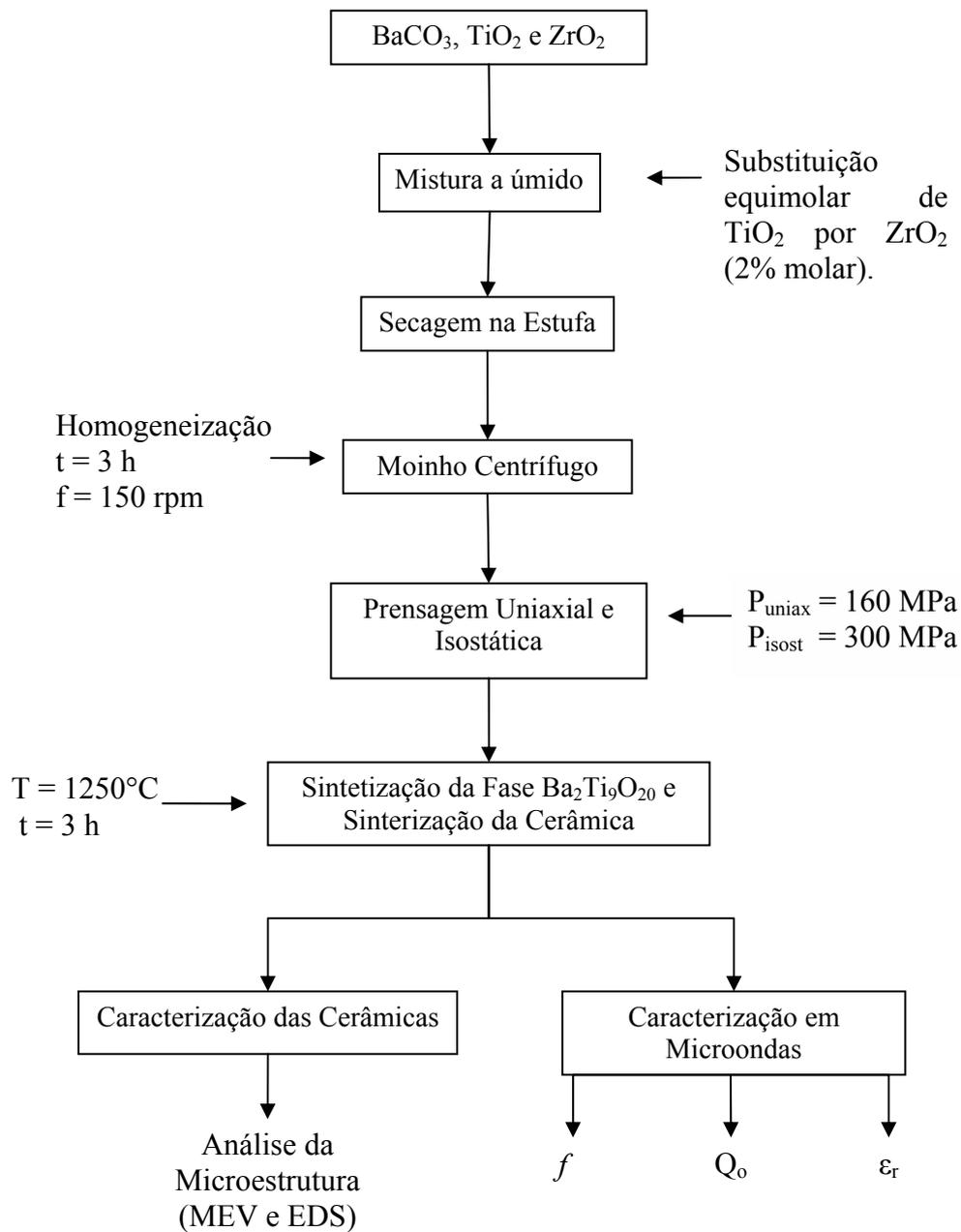


FIGURA 4.1 – Fluxograma geral de obtenção das misturas mecânicas dos pós de BaCO₃, TiO₂ e ZrO₂ em suspensão em álcool etílico, processamento das cerâmicas e caracterização.

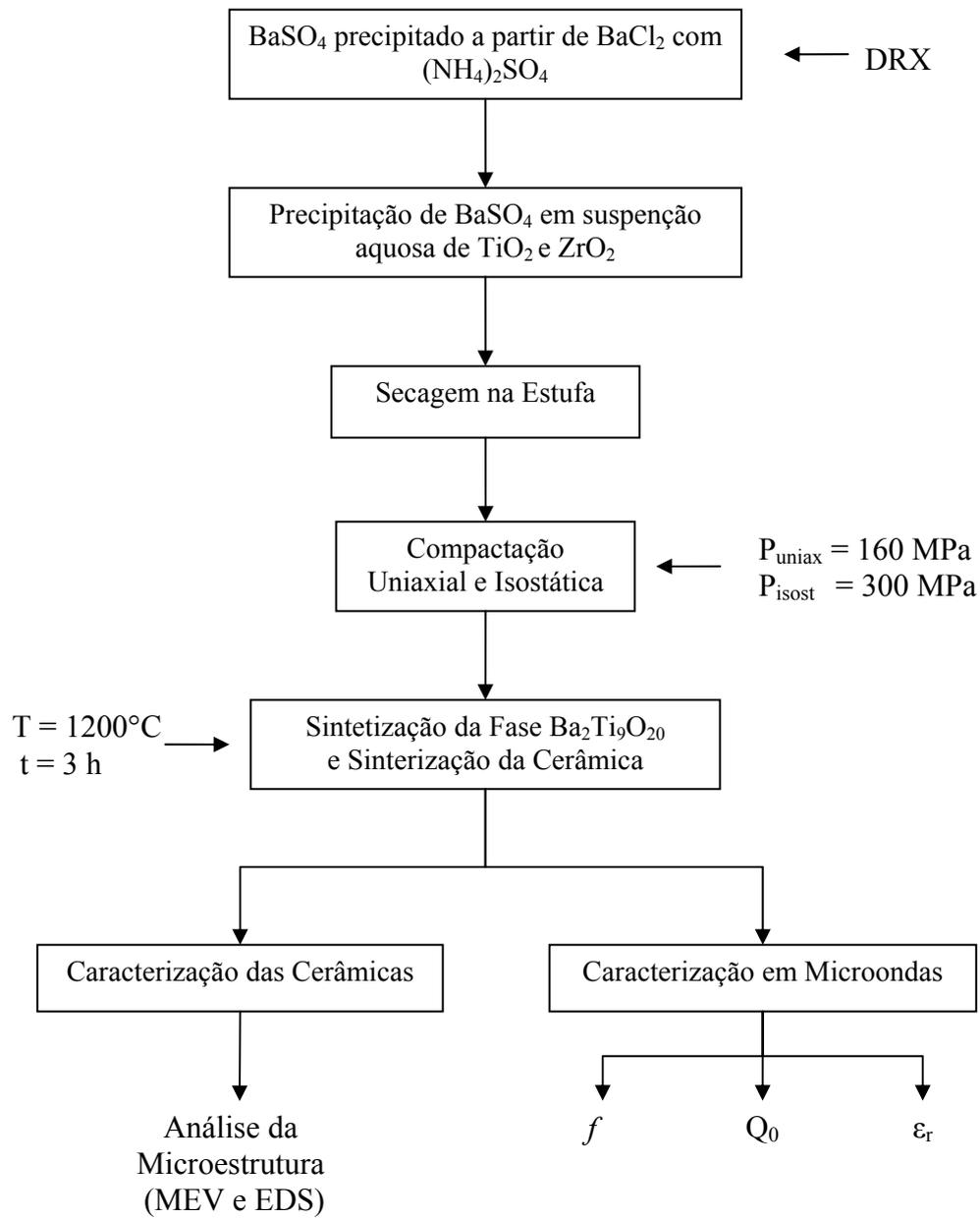


FIGURA 4.2 – Fluxograma geral de obtenção dos pós de BaSO₄, suas misturas com pós de TiO₂ e ZrO₂, processamento das cerâmicas e caracterização.

3.3 Obtenção do Pó de BaSO₄

O pó de BaSO₄ foi obtido a partir de BaCO₃ utilizando as seguintes reações químicas:



Em um béquer (1000 ml) foi preparada uma solução aquosa de HCl (20% em excesso) seguida da dissolução do BaCO₃ com auxílio de um agitador magnético. A solução obtida de cloreto de bário (BaCl₂) foi colocada em um pulverizador e foi pulverizada rapidamente em forma de uma névoa fina sobre o agente precipitante ((NH₄)₂SO₄). A precipitação foi conduzida sob a condição de agitação magnética constante.

Após a precipitação do pó iniciou-se a lavagem com água deionizada para remover os íons indesejáveis. Na etapa seguinte foi feita a extração líquido-líquido com álcool etílico, cujo objetivo principal foi a remoção da água absorvida e adsorvida nas superfícies das partículas e dos poros dos aglomerados.

Cada lavagem foi realizada em um funil de Buchner com papel filtro quantitativo faixa branca, com filtragem auxiliada por vácuo.

3.4 Misturas dos Pós

A mistura de pós foi realizada com o auxílio de um agitador magnético. A agitação magnética é promovida através de um campo magnético formado por um imã acoplado a um pequeno motor e um bastão magnético imerso na solução (solução de pós de BaCO₃, TiO₂, ZrO₂ e álcool). Durante a precipitação de BaSO₄ em suspensão aquosa de TiO₂ e ZrO₂ também utilizou-se o agitador magnético.

Esta mistura é requerida para a completa homogeneização dos pós; além do agitador proporcionar uma boa homogeneidade, ele não contamina a solução com impurezas que poderiam alterar a formação da fase do Ba₂Ti₉O₂₀.

3.5 Secagem

Devido à agitação magnética em meio alcoólico todos os pós deverão ser submetidos a um processo de secagem. Esta etapa é considerada crítica no processo, pois as partículas tendem a se polimerizar e formar agregados (que são densos e difíceis de serem destruídos) e, devido às forças de capilaridade dos poros formados entre as partículas primárias do material, favorecendo o aumento da porosidade que não é desejável nesta investigação.

Para a secagem utilizou-se uma estufa, que realiza uma secagem no modo estático e controlado. A suspensão com álcool etílico, que contém o pó, foi colocada em um béquer e levada a estufa por cerca de 24 horas numa temperatura de 100°C.

3.6 Homogeneização do pó obtido a partir do BaCO₃

O nanotitanato de bário obtido a partir da mistura mecânica em suspensão de BaCO₃, TiO₂ e ZrO₂ (série de amostras I) foi homogeneizado por três horas no moinho de bolas de alumina com uma frequência de 150 rpm.

3.7 Granulação

Após a etapa de secagem, o sólido foi passado em uma peneira ABNT 100, para desagregar aglomerados provenientes da secagem, requisito exigido na etapa de prensagem.

3.8 Caracterização do pó de Ba₂Ti₉O₂₀ obtido a partir do BaSO₄

Amostras do pó, da série de amostras II, foram sinterizadas em quatro temperaturas diferentes: 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C, por três horas, com um patamar em 400°C por uma hora e caracterizadas por DRX. Este procedimento foi utilizado para identificar a temperatura de obtenção do Ba₂Ti₉O₂₀ como composto cristalino majoritário.

3.9 Prensagem

Para que a operação de prensagem se desenvolva de maneira adequada é imprescindível que o pó possua uma elevada fluidez e uma elevada densidade de preenchimento. A técnica de preparação empregada na obtenção da massa (granulação) irá influenciar as características da massa resultante, como sua distribuição de tamanho de partículas, a forma e textura dos aglomerados, que por sua vez irão influenciar na etapa de prensagem e nas características microestruturais (quantidade e tamanho de poros) da peça a verde obtida.

O grau de compactação é maximizado e a fração de espaços vazios é minimizada pelas partículas com tamanhos maiores e menores misturadas em proporções apropriadas. Neste trabalho foram utilizadas dois tipos de prensagem: a prensagem uniaxial e a isostática.

- Prensagem uniaxial - o pó é compactado em um molde metálico através de uma pressão que é aplicada ao longo de uma única direção.
- Prensagem isostática - o material pré-prensado é colocado em um molde de borracha e a pressão é aplicada por um fluido que a distribui uniformemente em todas as direções [4].

No presente trabalho a pressão de compactação uniaxial das misturas foi de 160MPa, um valor bem acima dos utilizados em experimentos anteriores [2], mas se fez necessário este aumento, pois com valores menores de pressão não foi possível obter amostras com superfícies perfeitas, que é uma característica importante para a caracterização em microondas. A compactação isostática foi realizada com a pressão

300MPa que fornece uma boa densificação do compacto sem prejudicar as características de empacotamento das partículas do pó.

3.10 Sinterização

A sinterização é o tratamento térmico do corpo compactado com o objetivo de se alcançar a densificação do compactado.

A densificação ocorre mediante a coalescência das partículas de pó para formar um corpo cerâmico denso. As operações de sinterização resultam em alterações bastante significantes na cerâmica:

- Redução na área específica total;
- Redução no volume aparente total;
- Redução dos poros intergranulares e
- Aumento na resistência mecânica.

Após a prensagem, as partículas do pó se tocam umas nas outras, e na sinterização ocorre a formação de espescoçamentos ao longo das regiões de contato entre as partículas adjacentes. Formam-se então os contornos de grão dentro de cada pescoço, e cada interstício entre as partículas se torna um poro. Durante a sinterização, as partículas se unem em um contato mais íntimo, o que reduz a porosidade.

À medida que o processo de sinterização progride, os poros se tornam menores e adquirem formas mais esféricas. A força motriz para o processo de sinterização reduz a área superficial total das partículas, e as energias de superfície passam a ser maior em magnitude do que as dos contornos de grão. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores e os poros são substituídos por materiais sólidos definindo assim as dimensões finais da amostra.

A forma final das amostras depois da etapa de sinterização identifica-se com o tamanho e forma de uma “aspirina”.

Neste trabalho a sinterização foi realizada para a série de amostras I na temperatura de 1250 °C por 3 horas; e para a série de amostras II na temperatura de 1200°C por 3 horas, ambas com um patamar de 400°C e resfriamento com velocidade controlada.

3.11 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica experimental para análise de estruturas cristalinas. Esta técnica permite a identificação de elementos dos compostos químicos e fases cristalográficas presentes em materiais cristalinos, e pode ser utilizada principalmente para análises qualitativas e semi-quantitativas de fases presentes nos materiais.

O uso da Lei de Bragg em conjunto com as regras da reflexão permite uma medida precisa da distância interplanar na estrutura do cristal.

As amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Todo o material utilizado na preparação da amostra foi previamente limpo para prevenir possíveis contaminações da amostra;

- A superfície da amostra deve estar devidamente plana e limpa;
- As amostras foram colocadas dentro da câmara de raios X, presas e devidamente posicionadas para receber o feixe de raio.

O gráfico obtido na difração de raios X apresenta a estrutura cristalina do material. Cada pico de alta intensidade surge quando o conjunto de planos cristalográficos (hkl) é satisfeito. A difratometria de raios X é usada na determinação da estrutura cristalina, uma vez que, o tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades dos picos.

3.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) permite a análise da topografia da superfície da amostra, com excelente resolução da imagem obtida. A imagem é obtida por reflexão de feixe de elétrons pela superfície da amostra, e uma imagem é produzida por feixes de elétrons refletidos. No entanto, é necessário que esta superfície seja condutora. As amostras de materiais não-condutores necessitam de recobrimento com uma fina camada de um metal condutor (0 a 0,5 nm) e pouco suscetível à oxidação (geralmente ouro).

A microscopia eletrônica de varredura também possibilita a verificação dos tamanhos e quantidade de poros existentes no compacto após a sinterização, e possibilita realizar uma análise das variáveis que ocorrem durante o processo de fabricação para melhorar as características do material.

3.13 Medidas em Microondas

A técnica seguinte permite medir a constante dielétrica dos ressoadores dielétricos. O dispositivo em teste é colocado entre duas placas metálicas paralelas, acondicionadas numa caixa de teste de cobre revestido de ouro, como apresentado na Figura 5. Esta configuração permite que o RD possa operar no modo ressonante TE_{011} . O modo TE_{011} (ou sua variante $TE_{01\delta}$) é o tipo de oscilação que carrega consigo a maior porção de energia, e por isso, é o mais adequado para aplicações em telecomunicações.

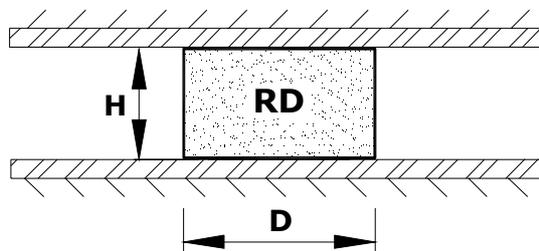


FIGURA 5 – Representação do RD entre placas metálicas paralelas.

A Figura 6 retrata a caixa metálica de teste com as sondas para medir a frequência de ressonância, e conseqüentemente, determinar a constante dielétrica do ressoador dielétrico.



FIGURA 6 – Vista da caixa de teste blindada para determinar a frequência de ressonância.

As medições em frequências de microondas foram realizadas conforme a montagem experimental mostrada na Figura 7. O ressoador é excitado por meio de uma sonda elétrica com um acoplamento ótimo. Uma outra sonda é usada como um dispositivo receptor para detectar o sinal irradiado pelo ressoador.

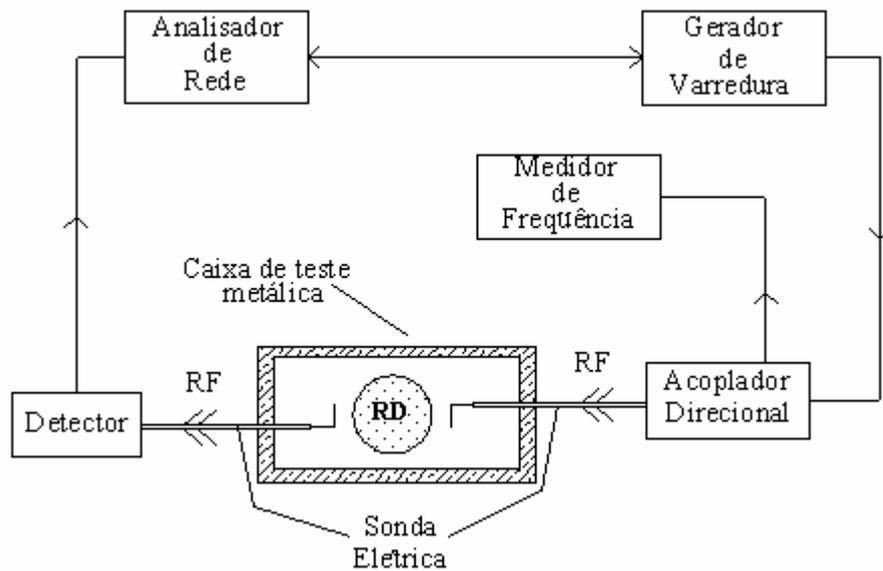


FIGURA 7 – Montagem experimental para medições das características dos RDs em microondas.

Para melhor ilustrar, a Figura 8 mostra os equipamentos utilizados para determinar os parâmetros de microondas em ressoadores dielétricos.



(a)



(b)

FIGURA 8 – Equipamentos utilizados para determinar os parâmetros dielétricos em microondas: a) acoplador direcional, detector e caixa de teste e b) esquema geral com gerador de varredura e analisador de rede.

Com o valor da medida da frequência de ressonância determina-se a constante dielétrica, esse cálculo pode ser feito pelo software “Mathematica”. A precisão do valor

da constante dielétrica depende da precisão das medidas da frequência de ressonância e das dimensões do RD (altura e diâmetro).

O fator Q é definido com a relação entre a energia armazenada e a energia dissipada por ciclo. A tangente de perdas é inversamente proporcional ao fator de qualidade, que por sua vez, é considerado o fator Q devido às perdas dielétricas. Nos experimentos o fator de qualidade é medido baseado nas medidas de frequência nos pontos de meia-potência do espectro em frequência, como ilustra a Figura 9.

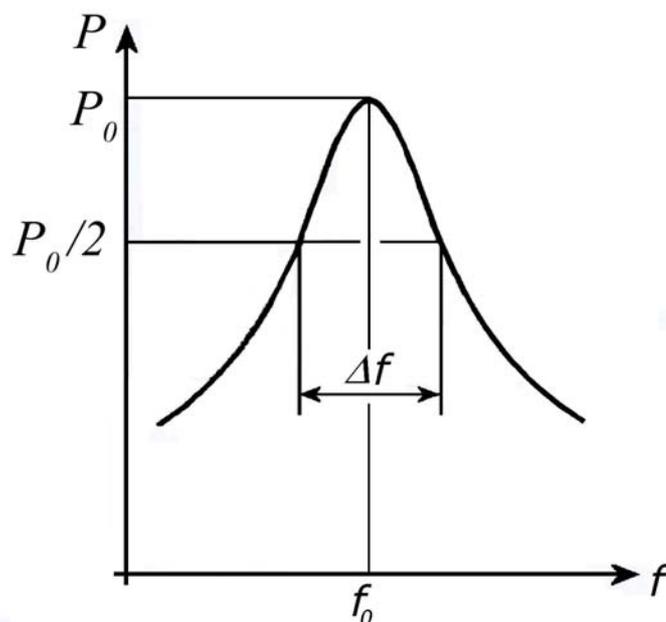


FIGURA 9 – Representação da forma de medição do fator Q_0 com indicação dos pontos de meia-potência do espectro de ressonância.

Experimentalmente o fator de qualidade (Q) é determinado por:

$$Q = \frac{f_0}{f_1 - f_2}$$

Sendo que:

f_1 e f_2 : largura de faixa nos pontos de meia-potência do espectro de ressonância

e

f_0 : frequência de ressonância.

A Figura 10 mostra o ressoador dielétrico sobre um disco de teflon para as medições do fator Q_0 . Este disco é um espaçador utilizado para que o ressoador não se apoie diretamente sobre a superfície do metal, evitando, assim, perdas ôhmicas nas paredes metálicas.

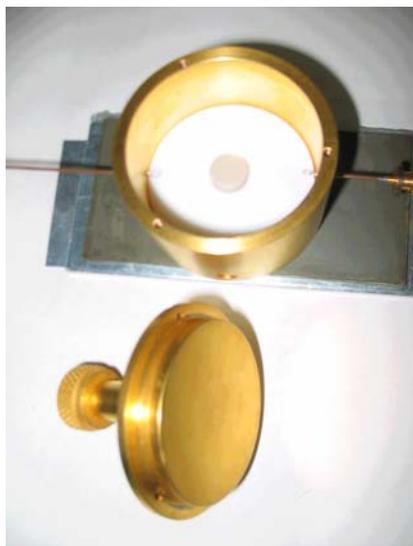


FIGURA 10 – Vista da caixa de teste blindada para determinar o fator de qualidade.

4 Resultados e Discussões

4.1 Análise por Difração de Raios X

O equipamento utilizado para a análise foi um difratômetro de raios X convencional.

Na Figura 12 são mostradas as fases existentes nas cerâmicas de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, da série de amostras II, dopadas com 2% de Zr sinterizadas nas seguintes temperaturas: 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C , todas por três horas.

Na análise dos difratogramas das cerâmicas sinterizadas na temperatura de 1200°C foi possível concluir que a fase majoritária é a do $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. Como somente o nanotitanato de bário e o BaTi_4O_9 apresentam desempenho muito bom em microondas, os demais compostos mostrados nos difratogramas não foram identificados.

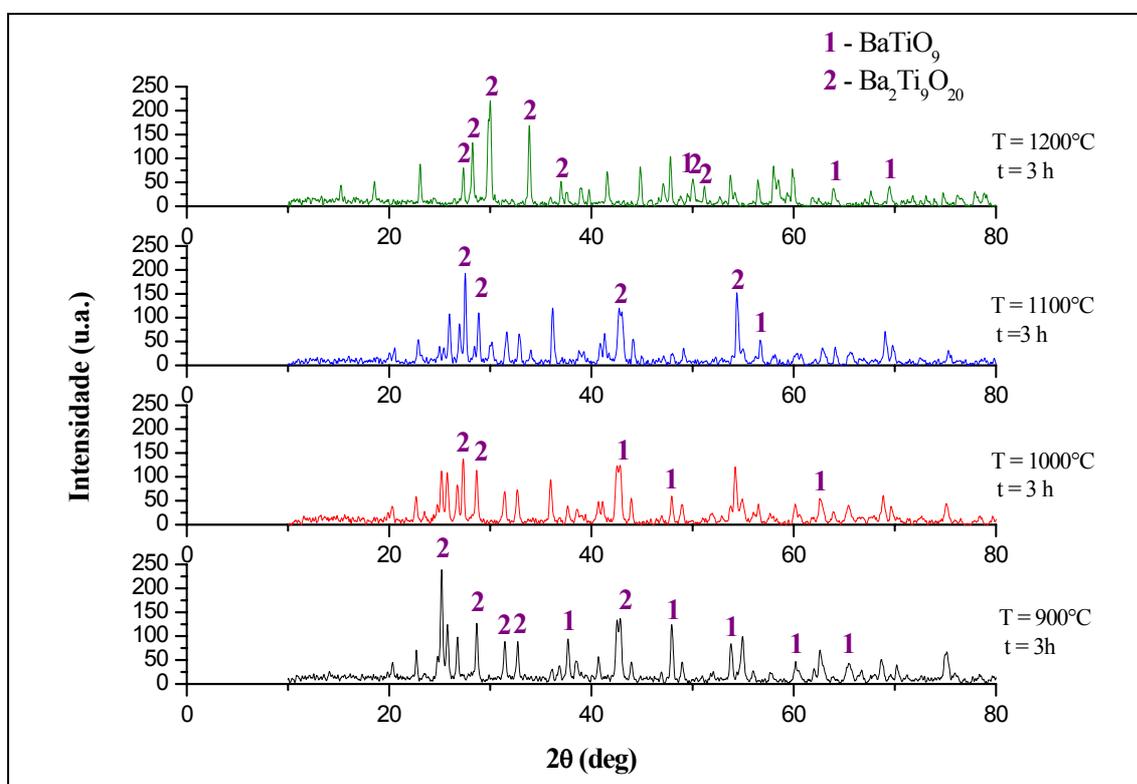


FIGURA 11 – Difratogramas de raios X para as cerâmicas da série de amostras II.

4.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Todos os materiais analisados foram recobertos por uma camada condutora de ouro para permitir a interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra para observação em MEV.

Esta técnica foi utilizada para observação da forma e dos tamanhos de poros e grau de densificação da microestrutura da cerâmica em estudo.

Na Figura 12 são mostradas as microestruturas da série de amostras I. A análise da superfície de fratura mostrou macroporos relacionados com as falhas de empacotamento das partículas do pó durante a etapa de prensagem e microporos decorrentes do grau de sinterização atingido.

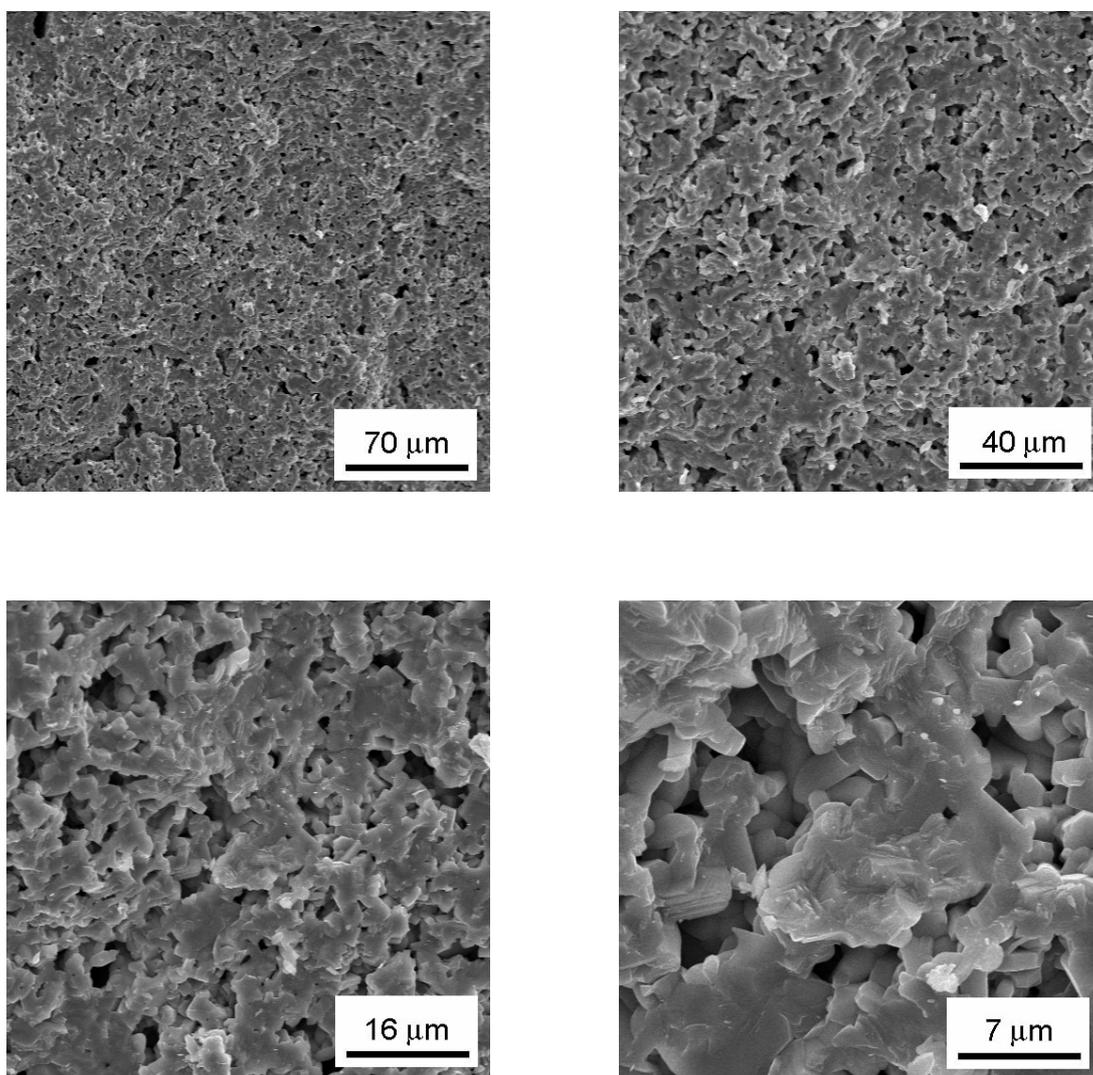


FIGURA 12 – Microestrutura da superfície de fratura de cerâmica dopada com 2% molar de zircônia (série de amostras I).

Na Figura 13 são mostradas as microestruturas da série de amostras II. A análise da superfície de fratura apresentou uma microestrutura com uma quantidade pequena de macroporos e microporos em sua maioria, o que indica que a mistura de pós utilizada apresenta compactabilidade adequada e a presença de microporos indica a dificuldade de densificação das cerâmicas durante a etapa de sinterização.

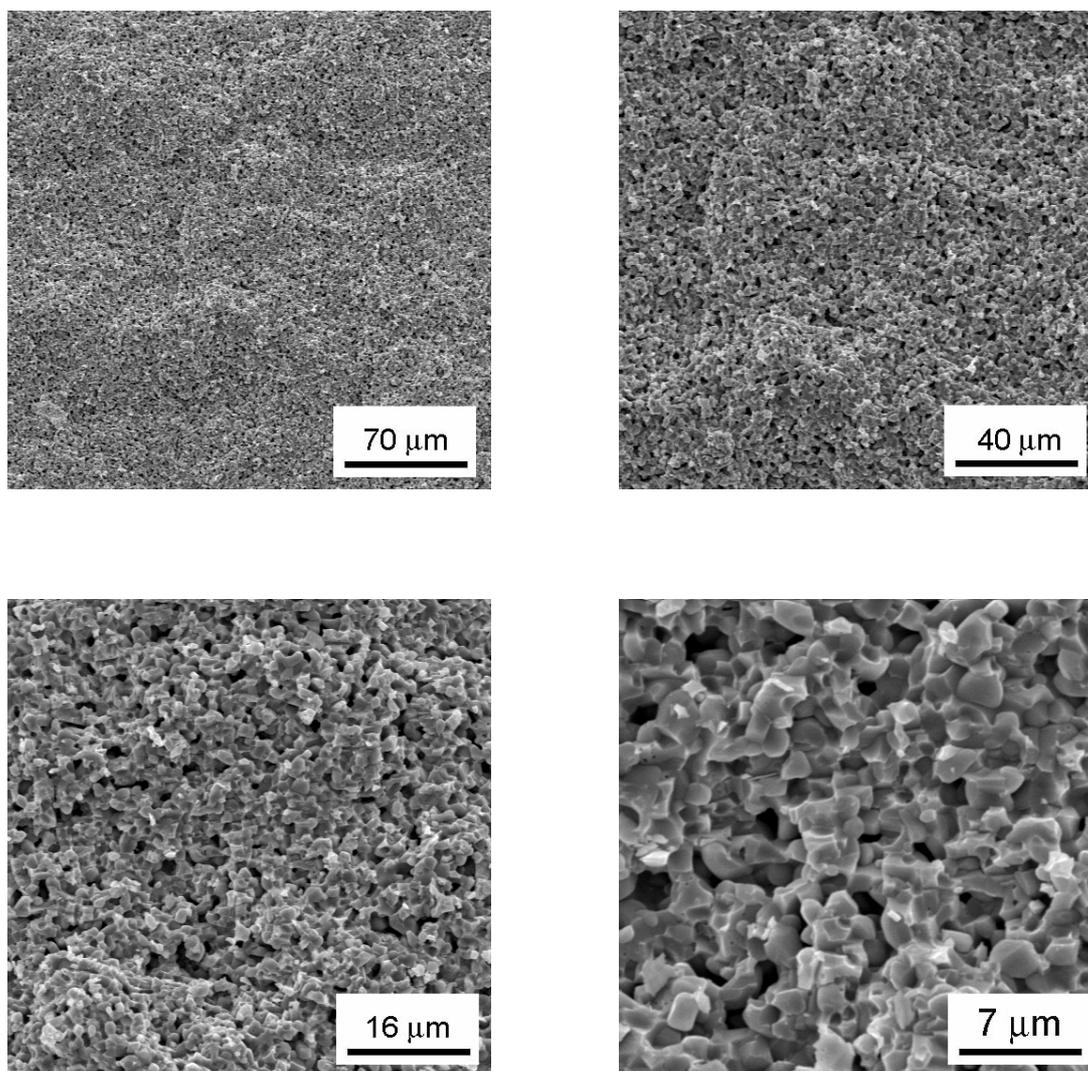
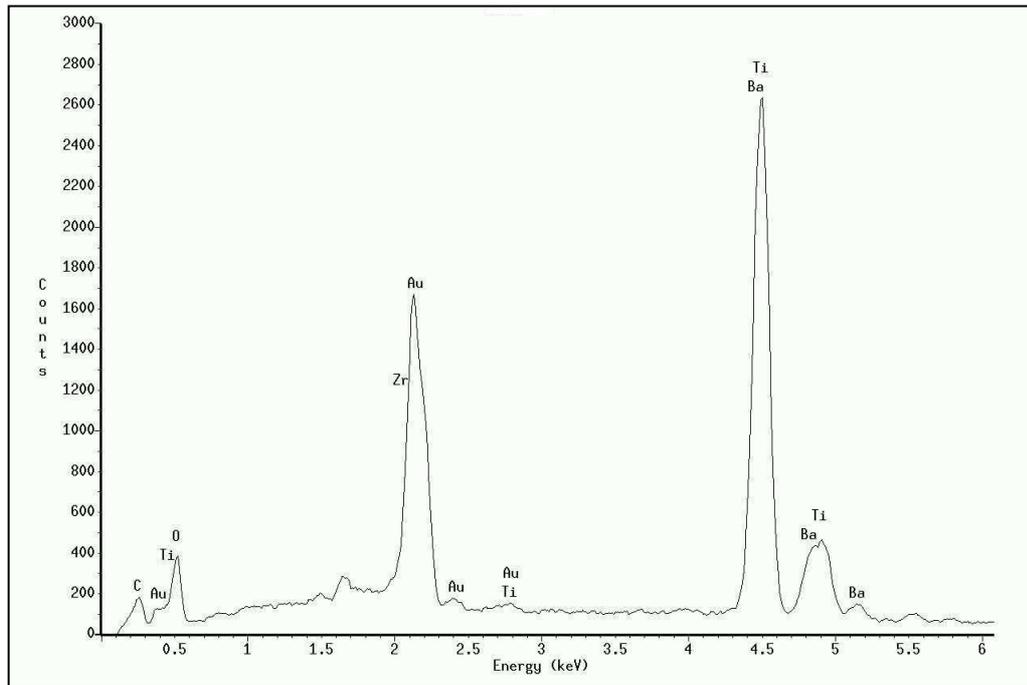


FIGURA 13 – Microestrutura da superfície de fratura de cerâmica dopada com 2% molar de zircônia (série de amostras II).

Foi realizada também análises por dispersão de energia de raio X (EDS), a fim de se obter a relação quantitativa dos elementos presentes nas amostras de cerâmica, da série de amostras I e II, para verificar a existência ou não de elementos químicos contaminantes. Foram identificadas apenas a presença de carbono e de ouro como

elementos químicos que não faziam parte das composições química das amostras. O carbono provavelmente foi proveniente da fita adesiva usada na fixação das amostras nos portas-amostras utilizados para realização da análise e o ouro foi devido à camada superficial que as amostras receberam para interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra.

FIGU



Semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas cerâmicas da série de amostra I, obtida por EDS.

Na Figura 15 observa-se a presença de enxofre (S) nas cerâmicas da série de amostras I, mesmo após a sinterização. Isto demonstra que a reação química de transformação de sulfato de bário em óxido não foi totalmente completada.

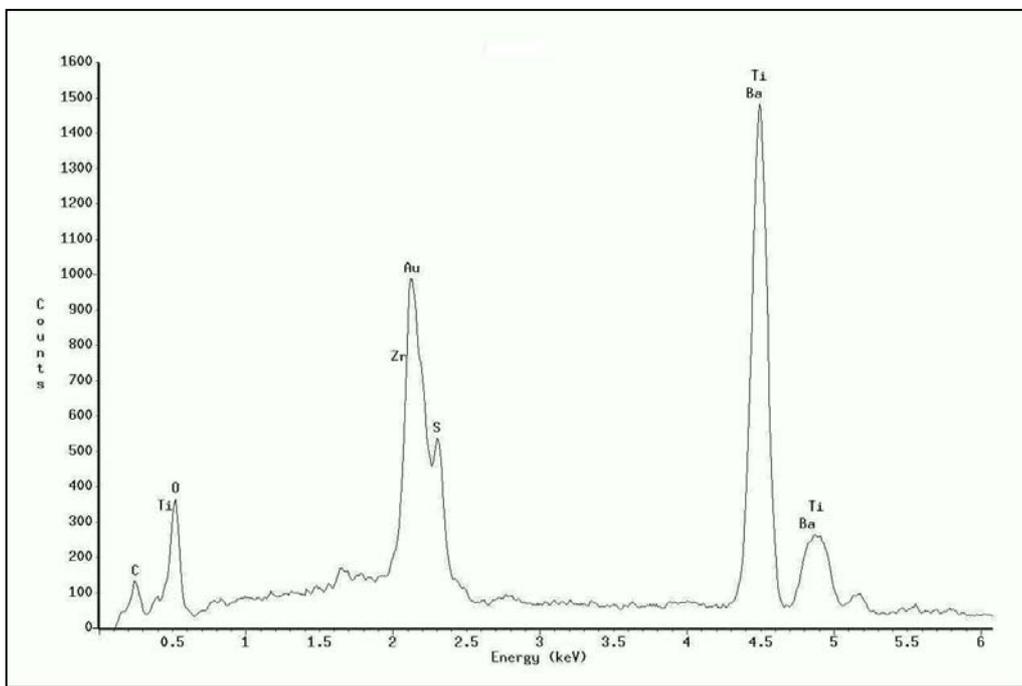


FIGURA 15 – Análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas cerâmicas da série de amostra II, obtida por EDS.

4.3 Medição dos Parâmetros Dielétricos em Microondas

Os resultados das medições em microondas dos RDs analisados são apresentados na Tabela 1. Os valores das constantes dielétricas dos ressoadores obtidos a partir do BaCO₃ mostraram ter sido influenciados pela porosidade da microestrutura, sendo determinados em torno de 27,8, como também o fator de qualidade. Os resultados obtidos para os RDs produzidos a partir de BaSO₄ não serão apresentados neste trabalho, uma vez que a frequência de ressonância não foi encontrada.

TABELA 1 – Valores dos parâmetros medidos em microondas dos RDs dopados com 2% de Zircônia.

Série de Amostras I	Diâmetro D [mm]	Espessura H [mm]	F [GHz] → ϵ	F [GHz] → Q
BaCO ₃ -I	11,96	4,00	8,6148 → 27,9	7,7460 → 2840
BaCO ₃ -II	11,98	4,03	8,5631 → 27,8	7,7750 → 2810
BaCO ₃ -III	11,96	4,04	8,5927 → 27,7	7,7800 → 3290
BaCO ₃ -IV	11,82	3,93	8,4662 → 29,7	7,7800 → 3010
BaCO ₃ -V	11,96	3,98	8,6680 → 27,7	7,7760 → 3095

5 Conclusões

Neste trabalho foram confeccionadas cerâmicas nanotitanato de bário dopadas com 2% de ZrO₂ a partir de pós microparticulados (série de amostras I) e nanoparticulados (série de amostras II). O objetivo principal foi a investigação da compactabilidade destas partículas destes pós, a capacidade de densificação das

cerâmicas resultantes e a influência destes fatores na constante dielétrica e no fator de qualidade em microondas.

Segundo as análises por microscopia eletrônica de varredura, as cerâmicas da série de amostras I apresentaram macroporos relacionados com as falhas de empacotamento das partículas do pó formadas durante a etapa de prensagem e microporos decorrentes do grau de densificação na sinterização atingido. A série de amostras II apresentou uma microestrutura com microporos em sua maioria, o que indica que a mistura de pós utilizada apresenta compactabilidade adequada. A presença de uma quantidade grande de microporos indica a dificuldade de densificação destas cerâmicas.

Os valores das constantes dielétricas (ϵ_r) dos ressoadores obtidos a partir do BaCO_3 mostraram ter sido influenciados pela porosidade da microestrutura, sendo determinados em torno de 27,8, utilizando nesta investigação a frequência em torno de 8,5 GHz. O fator de qualidade (Q_0) também foi influenciado pela porosidade residual da cerâmica, resultando no valor médio de 3000, para medições realizadas em torno de 7,8 GHz. Não foram obtidas medições de ϵ_r e Q_0 para as cerâmicas obtidas a partir de BaSO_4 , uma vez que não foi possível localizar o sinal de frequência, o que foi associado ao número grande de poros presentes no material.

De um modo geral, as cerâmicas obtidas necessitam de uma distribuição de tamanhos de partículas dos pós mais adequada e um maior tempo de sinterização para permitir uma densificação maior. Com estas modificações espera-se obter uma porosidade menor na microestrutura, e conseqüentemente melhores resultados para as propriedades em microondas.

6 Agradecimentos

Venho expressar meus profundos agradecimentos ao CNPq pela concessão da bolsa (PIBIC) que permitiu a realização deste trabalho e aprimoramento dos conhecimentos na área de engenharia de materiais e à colaboradora Solange Tamara da Fonseca, pelos conhecimentos transmitidos, paciência e apoio na realização deste trabalho.

7 Bibliografia

- [1] Koldayeva, Yu.; Nono, M. C. A.; Castro, P. J. **Desenvolvimento de Cerâmicas de $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ dopadas com ZrO_2 para aplicação como ressoadores dielétricos em microondas.** Proposta de dissertação de mestrado em ciências de materiais e sensores. São José dos Campos: INPE, 2004.
- [2] Fonseca, T. R.; Nono, M. C. A.; Castro, P. J. **Processamento e caracterização de cerâmica de $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ para aplicação como ressoadores dielétricos em microondas.** Seminário de iniciação científica do INPE (SICINPE), 2005, São

José dos Campos-SP. Anais. Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica, 2005.

- [3] Van Vlack, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Campus, 1994.
- [4] Callister, William D. Jr. **Ciências e engenharia de materiais: Uma Introdução**. 5ª ed; Rio de Janeiro: LTC, 2002.