

CAROLINA LOURENÇO

**Fabricação e caracterização de cerâmicas com propriedades multifuncionais à base de
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ modificadas com magnésio**

Carolina Lourenço

Fabricação e caracterização de cerâmicas com propriedades multifuncionais à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ modificadas com magnésio

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em (Engenharia de Materiais) da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coorientador: Johan Alexander Cortés Suárez

Guaratinguetá - SP
2017

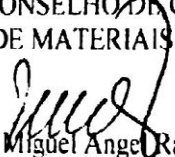
L892f	Lourenço, Carolina Fabricação e caracterização de cerâmicas com propriedades multifuncionais à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ modificadas com magnésio / Carolina Lourenço. – Guaratinguetá, 2018. 79 f : il. Bibliografia: f. 75-79 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil Coorientador: Me. Johan Alexander Cortés Suárez 1. Cerâmica (Tecnologia) 2. Estequiometria 3. Varistores I. Título. CDU 666.3
-------	--

Pâmella Benevides Gonçalves
Bibliotecária/CRB-8/9203

CAROLINA LOURENÇO

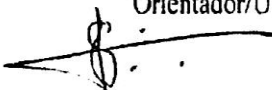
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL, PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. Sérgio Francisco Santos
UNESP-FEG


Leandro Silva Rosa Rocha
Aluno de Doutorado UNESP-FEG

Dezembro de 2017

DADOS CURRICULARES

CAROLINA LOURENÇO

NASCIMENTO	28.03.1994 – São José dos Campos/SP
FILIAÇÃO	Benedito Lourenço Filho Elisabete da Fonseca Lourenço
2013/2017	Engenharia de Materiais UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de Guaratinguetá

dedico este trabalho
de modo especial, aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elisabete e Benedito, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim, mesmo quando eu já tinha desistido. Obrigada por terem me criado para ser uma mulher forte e de caráter inquestionável.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Miguel Ramirez que jamais deixou de me incentivar. Sem sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

Ao meu coorientador e amigo, Johan Alexander, que me ensinou muito mais do que aprendi em qualquer matéria. Este trabalho, com certeza, é nosso.

À minha segunda família, República Super Rep, que sorriu todas as minhas dádivas, chorou todos os meus sofrimentos e comemorou todas as minhas vitórias. Vocês fizeram desses 5 anos, os melhores da minha vida.

Ao CNPq, pelo financiamento do trabalho.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela dedicação e proatividade.

“Sempre chega a hora em que descobrimos que
sabíamos muito mais do que antes julgávamos.”
José Saramago

RESUMO

Este trabalho teve como proposta um novo sistema estequiométrico para ser aplicado como varistor e dielétrico, ou seja, foram avaliadas a propriedade não ôhmica e dielétrica. Foi realizada uma substituição gradativa do elemento cálcio, pelo magnésio, seguindo a proporção: $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, no qual $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,50; 0,90$ e $1,00$. Além da proporção de magnésio, também foi avaliada a influência de diferentes temperaturas de sinterização: 1000°C , 1050°C e 1100°C , obtidas a partir do estudo da Dilatometria dos pós. As cerâmicas foram preparadas por reação em estado sólido e sinterizadas em forno do tipo câmara. A fim de conhecer a microestrutura e as fases presentes no novo sistema, foram usadas as técnicas de difratometria de raios X (DRX) e microestrutura eletrônica de varredura (MEV) tanto nos pós quanto nas pastilhas em forma de discos. A densidade e a porosidade, importantes parâmetros para manter viável a aplicação da cerâmica, foram estudados através do método de Arquimedes e também pela técnica de picnometria gasosa. A fim de avaliar as propriedades das pastilhas, foram realizadas medições em corrente contínua (DC) para estudar a propriedade varistora do composto, através da determinação dos seguintes parâmetros a partir das curvas E vs J : coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente fuga (i_f), entre outros. Através da técnica de espectroscopia de impedância/admitância (corrente alternada – AC), determinou-se a perda dielétrica e permissividade. Foram encontrados *bulks* densos (média de $4,65 \text{ g/cm}^3$) e com excelente constante dielétrica $\epsilon \sim 10^5$ (quando $X=0,10$ sinterizado à 1050°C), além da perda dielétrica constante em um amplo intervalo de frequência. Acerca da propriedade não ôhmica, foi verificado que somente algumas composições conseguiram demonstrar o comportamento definido, havendo uma limitação do equipamento. Para as que demonstraram, foi possível calcular os principais parâmetros como coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga.

PALAVRAS-CHAVE: CCTO. Dielétrico. Varistor.

ABSTRACT

This work had as proposal a new stoichiometric system to be applied as varistor and dielectric, that is, the non - ohmic and dielectric properties were evaluated. A gradual replacement of the calcium element by magnesium was performed following the ratio: $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, in which $x = 0.00; 0.05; 0.10; 0.50; 0.90$ and 1.00 . In addition to the proportion of magnesium, the influence of different sintering temperatures was also evaluated: $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtained from the study of the Dilatometry of the powders. The ceramics were prepared by reaction in the solid state and sintered in a chamber oven. In order to know the microstructure and the phases present in the new system, X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microstructure (SEM) techniques were used in both powders and disc-shaped pellets. Density and porosity, important parameters to keep the ceramic application viable, were studied through the Archimedes method and also by the gas pycnometry technique. In order to evaluate the properties of the pellets, direct current (DC) measurements were performed to study the varistor property of the compound by determining the following parameters from the E vs. J curves: nonlinearity coefficient (α), field electric rupture (E_r) and leakage current (i_r), among others. Through the impedance / admittance spectroscopy technique (alternating current - AC), dielectric loss and permissivity were determined. Dense bulbs (average of 4.65 g/cm^3) and excellent dielectric constant $\epsilon \sim 10^5$ (when $X = 0.10$ sintered at $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$) were found, in addition to constant dielectric loss over a wide frequency range. Regarding the non-ohmic property, it was verified that only some compositions were able to demonstrate the defined behavior, with a limitation of the equipment. For those that demonstrated, it was possible to calculate the main parameters as coefficient of non-linearity, field of rupture and leakage current.

KEYWORDS: CCTO. Dielectric. Varistor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva J vs E de materiais com comportamento varistor.	20
Figura 2 - Microestrutura sendo representada pelo modelo de blocos.	21
Figura 3 - Representação esquemática do Modelo IBLC.	22
Figura 4 - Representação esquemática do modelo NBLC.	23
Figura 5 – Representação esquemática do modelo SBLC.	24
Figura 6 – Estrutura perovskita tipo ABX_3 , na esquerda se mostra à direção (100) salientando as camadas compactas AO_3 , na direita se mostram os cluster BO_6	25
Figura 7 – Esquematização de uma célula unitário de CCTO (pseudo-perovskita).	26
Figura 8 – Linha do tempo das principais pesquisas sobre o CCTO.	27
Figura 9 – Gráficos indicativos do elevado número de pesquisas acerca do CCTO.	27
Figura 10 – Mistura no moinho rotatório.	33
Figura 11– Mistura após processo de secagem.	33
Figura 12 – Mistura sendo peneiradas.	34
Figura 13 – Equipamento utilizada para calcinar os pós.	34
Figura 14 – Microscópio eletrônico de varredura <i>Zeiss</i> , modelo <i>Evo LS-15</i>	36
Figura 15 – Geometria das amostras fabricadas.	37
Figura 16 – Prensa hidráulica.	37
Figura 17 – Forno convencional de câmara utilizado na sinterização das cerâmicas na forma de discos.	38
Figura 18 – Disposição dos corpos de prova antes de serem sinterizados.	39
Figura 19 – Pastilhas em repouso na água destilada.	40
Figura 20 – Balança hidrostática, ...	40
Figura 21 – Equipamento utilizado para realização da picnometria gasosa.	41
Figura 22 – a) Equipamento utilizado para técnica de DRX. b) Disposição da pastilha no equipamento.	42
Figura 23 – a) Reagentes utilizados no embutimento à frio; b) Resina + catalisador ainda líquidos no suporte de PVC; c) Aparência final do embutimento, com a mistura já sólida.	43
Figura 24 – a) Politriz de polimento. b) Lixa rotatória.	43
Figura 25 – a) Amostras no forno para serem desembutidas. b) Discos em meio de acetona dentro do ultrassom para limpeza.	44
Figura 26 – Eletrodos prontos para caracterização dielétrica e varistora, após a deposição de platina.	45

Figura 27 - Difratogramas para as composições estudadas para $x=0,00$; $x=0,05$; $x=0,10$; $x=0,50$; $x=0,90$ e $x=1,00$.	48
Figura 28 – Micrografias de todas as composições. a) $X = 0,00$; b) $X = 0,05$; c) $X = 0,10$;	49
Figura 31 – Amostra após prensagem seca.	50
Figura 32 – Amostra após a prensagem com 8% água.	50
Figura 33 – Amostra após prensagem com 5% de PVA + 3% de água.	51
Figura 35 – Curva de compactação.	52
Figura 36 – Pastilhas conformadas sob diferentes forças.	52
Figura 37 – Curvas dilatométricas para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ quando $X = 0,00$; $0,05$; $0,10$; $0,50$; $0,90$ e $1,00$.	53
Figura 38 – Metodologia aplicada para determinação dos estágios de sinterização.	54
Figura 39 – Pastilhas sinterizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, sendo A) $X = 0,00$; B) $X = 0,05$; C) $X = 0,10$; D) $X = 0,50$; E) $X = 0,90$ E F) $X = 1,00$.	55
Figura 40 – Pastilhas sinterizadas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, sendo A) $X = 0,00$; B) $X = 0,05$; C) $X = 0,10$; D) $X = 0,50$; E) $X = 0,90$ E F) $X = 1,00$.	56
Figura 41 – Pastilha $X = 0,00$ sinterizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.	56
Figura 42 – Difratogramas do CCTO puro ($X=0,00$) para as temperaturas $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1050\text{ }^\circ\text{C}$ e $1100\text{ }^\circ\text{C}$.	59
Figura 43 – Difratogramas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.	60
Figura 44 – Difratogramas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$.	61
Figura 45 – Microestruturas das amostras sinterizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, sendo a: $X=0,00$; b: $X=0,05$; c: $X=0,10$; d: $X=0,50$; e: $X=0,90$ e f: $X=1,00$.	62
Figura 46 - Microestruturas das amostras sinterizadas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$, sendo a: $X=0,00$; b: $X=0,05$; c: $X=0,10$; d: $X=0,50$; e: $X=0,90$ e f: $X=1,00$.	63
Figura 47 – Curvas E vs. J para CCTO puro.	64
Figura 48 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,05$.	65
Figura 49 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,10$.	66
Figura 50 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,50$.	66
Figura 51 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,90$.	67
Figura 52 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=1,00$.	67
Figura 53 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,00$; $X=0,05$; $X=0,10$; $X=0,50$; $X=0,90$ e $X=1,00$ sinterizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.	68
Figura 54 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,00$; $X=0,05$; $X=0,10$; $X=0,50$; $X=0,90$ e $X=1,00$ sinterizadas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$.	68

Figura 55 – Gráfico de constante dielétrica para todas as composições sinterizadas a 1000 °C.	
.....	70
Figura 56 – Gráfico de perda dielétrica para todas as composições sinterizadas a 1000 °C. ...	70
Figura 57 – Gráfico de constante dielétrica para todas as composições sinterizadas a 1050 °C.	
.....	71
Figura 58 – Gráfico de perda dielétrica para todas as composições sinterizadas a 1000 °C. ...	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Revisão bibliográfica das principais substituições/dopagens no CCTO.	28
Tabela 2 - Massas molares dos átomos constituintes dos compostos empregados na síntese dos pós-cerâmicos, dos reagentes de partida e dos produtos obtidos.	31
Tabela 3 – Massas dos reagentes para cada composição.....	32
Tabela 4 – Fases presentes em cada estequiometria.....	48
Tabela 5 – Estágios de sinterização a partir da Dilatometria.	54
Tabela 6 – Dados da técnica de Arquimedes.....	57
Tabela 7 – Dados da técnica de picnometria gasosa.	58
Tabela 8 – Fases presentes em cada estequiometria sinterizada a 1000 °C e 1050°C.	62
Tabela 9 – Dados obtidos a partir do gráfico E vs. J	69
Tabela 10 – Dados obtidos a partir dos gráficos de perda dielétrica e permissividade.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCTO	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂
IBLC	Internal barrier layer capacitor
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBLC	Nanosized barrier layer capacitor
Elat	Grupo de Eletricidade Atmosférica
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Nacionais
SBLC	Superficial Barrier Layer Capacitor

LISTA DE SÍMBOLOS

ε	constante dielétrica
σ	condutividade
ρ	resistividade do material
U	diferença de potencial aplicada
R	resistência
I	corrente que passa pelo circuito
C	constante chamada de resistência não-ôhmica
α	coeficiente de não linearidade
J	densidade de corrente
E	campo elétrico
E_r	campo de ruptura
V_r	tensão de ruptura
S	espessura da amostra
V_b	tensão por barreira de potencial
d	ao tamanho médio de grão
I_f	corrente de fuga
t_g	tamanho de grão
t_{gb}	tamanho do contorno do grão
t	simetria
r	raio iônico
n	ordem de reflexão
d	distância interplanar
λ	comprimento de onda do feixe monocromático
θ	ângulo de difração
M_i	massa imersa
M_u	massa úmida
M_s	massa seca
P_a	Porosidade aparente
V_a	Volume aparente
D_a	densidade aparente
ρ	densidade dos corpos cerâmicos
m	massa
ϕ	diâmetro
e	espessura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3	OBJETIVOS	30
3.1	OBJETIVO PRINCIPAL	30
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	31
4.1.1	Estequiometria dos reagentes de partida	31
4.1.2	Processamento pelo método de reação em estado sólido.....	32
4.1.3	Difratometria de raios X	35
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	35
4.2	PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE PASTILHAS	36
4.2.1	Estudo de prensagem: conformação por prensagem uniaxial de efeito simples	36
4.2.2	Dilatometria	38
4.2.3	Sinterização	38
4.2.4	Determinação da massa aparente pelo método de Arquimedes.....	39
4.2.5	Picnometria gasosa	41
4.2.6	Caracterização estrutural das cerâmicas na forma de discos (DRX)	42
4.2.7	Polimento das cerâmicas na forma de discos	42
4.2.8	Caracterização da resposta varistora das cerâmicas	44
5	ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CERÂMICO	47
5.1.1	Difratometria de raios X	47
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
5.1.3	Estudo da conformação por prensagem uniaxial de efeito simples	50
5.1.4	Dilatometria	53
5.1.5	Sinterização das cerâmicas	54
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE DISCOS	57
5.2.1	Determinação da densidade por Arquimedes	57
5.2.2	Determinação da densidade por Picnometria gasosa	58
5.2.3	Difratometria de raios X	59

5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	62
5.2.5	Caracterização dielétrica e varistora	63
6	CONCLUSÃO.....	73
7	TRABALHOS FUTUROS	74
	REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a busca pelo aperfeiçoamento de dispositivos eletrônicos tem motivado muitas pesquisas científicas procurando-se materiais com propriedades físicas ou químicas atrativas para o mercado tais como: magnéticas, dielétricas, piezoelétricas, ferroelétricas, fotoluminescentes, ópticas (Li, G.-L., Yin, Z., & Zhang, M.-S. 2008), entre outras. Os materiais cerâmicos, que podem ser classificados como: tradicionais, vidros ou vitro-cerâmicas, abrasivos, cimentos e cerâmicas avançadas tem tido considerável parcela de contribuição. Isto devido a sua elevada abrangência de aplicações.

Os varistores são cerâmicas policristalinas, altamente densas e com características não ôhmicas. Eles possuem grande importância nos estudos por atuarem como dispositivos de proteção em equipamentos eletroeletrônicos, ou seja, assegura que o valor do potencial elétrico se mantenha constante, mesmo com um grande aumento na intensidade do campo elétrico aplicado. Eles também podem ser chamados de resistores não lineares (J. Li, Thesis, 2005).

Os materiais cerâmicos podem ser sintetizados através de diferentes métodos, como por exemplo, por sol-gel e Pechinni (Li, Y., Liang, P., Chao, X., & Yang, Z. 2013), por coprecipitação (Zhao, Y. et al., 2013), por hidrotermal (Hu, W. et al., 2010) e por reação em estado sólido (Li, J.-Y., Xu, T.-W., Li, S.-T., Jin, H.-Y., & Li, W. 2010). Cada método resulta em cerâmicas com propriedades diferentes. O mais utilizado é o de síntese por reação em estado sólido, por ser mais viável, economicamente, e também por ser possível, a produção em alta escala e automatização. Então, ainda que este método necessite de elevadas temperaturas durante o processo, possa apresentar contaminação e baixa homogeneidade (caso as partículas não se acomodem de forma uniforme), foi o escolhido para sintetizar as amostras na forma de *bulk*.

O sistema escolhido para ser estudado como varistor é o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), que consiste em um material muito estudado desde quando foi descoberta sua incomum e gigante constante dielétrica $\epsilon \sim 10^4$ e também sua propriedade não ôhmica (A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, 2000). Desde então, muitos estudos tentaram aprimorar estes resultados e combinar com novas propriedades, como por exemplo, a intensa tendência de miniaturização de produtos.

Outra motivação para este trabalho é a elevada incidência de raios por metro quadrado no Brasil. Segundo o site do Governo do Brasil, o país é líder mundial na incidência de raios, chegando a quase 50 milhões de descargas por ano. O Grupo de Eletricidade Atmosférica

(Elat) do Instituto Nacional de Pesquisas Nacionais (INPE) informou também que a cada 50 mortes por raio no mundo, uma acontece no Brasil. Então é de elevada importância para o país que existam dispositivos de segurança elétrica cada vez melhores, como por exemplo, um bom varistor.

Tendo isto em vista, este trabalho propõe uma substituição gradativa do elemento cálcio, pelo elemento magnésio no sistema CCTO, a fim de avaliar a influência da mudança nas propriedades elétricas, na microestrutura e também na temperatura de sinterização. Também será estudada uma temperatura de sinterização mais apropriada, visando sempre a maior aplicabilidade no mercado. Escolheu-se o magnésio por pertencer ao mesmo grupo da tabela periódica (grupo 2 – alcalinoterrosos) que o cálcio, ou seja, os raios iônicos apresentam diferença menor que 15%, as valências são iguais e as eletronegatividades são próximas (respeitando parcialmente as regras de Hume-Rothery).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É sabido que pode existir uma resistência à movimentação de cargas no interior de um corpo e que dependendo da intensidade desta, podemos classificar os materiais como condutores ou resistores. As propriedades podem ser representadas de acordo com a Equação 1.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

Onde σ é a condutividade e ρ é a resistividade do material.

Quando há baixa resistividade à movimentação das cargas, ou seja, os íons, elétrons ou espécies do gênero, podem se movimentar livremente, têm-se os materiais condutores. Quando o caráter é totalmente contrário à movimentação, têm-se os materiais isolantes e quando existe a necessidade de uma dopagem ou uso de temperatura para haver movimentação, têm-se os materiais semicondutores.

Os resistores não-ôhmicos (varistores) são materiais cerâmicos densos caracterizados por uma resistência elétrica que diminui com o aumento de potencial aplicado, ou seja, não seguem a Lei de Ohm, descrito na Equação 2, mas sim na Equação 3 (S.F. Shao, et al; 2007).

$$I = \frac{U}{R} \quad (2)$$

$$I = \left(\frac{U}{C}\right)^\alpha \quad (3)$$

Onde U é a diferença de potencial aplicada, R é a resistência, I é a corrente que passa pelo circuito, C é uma constante chamada de resistência não-ôhmica e α é o coeficiente de não linearidade.

Os varistores, geralmente, são cerâmicos e semicondutores, possuindo grãos condutores e contornos de grãos isolantes. Esta diferença de propriedades geram uma interface grão-contorno com diferença de potencial, caracterizando um comportamento não ôhmico descrito na Figura 1.

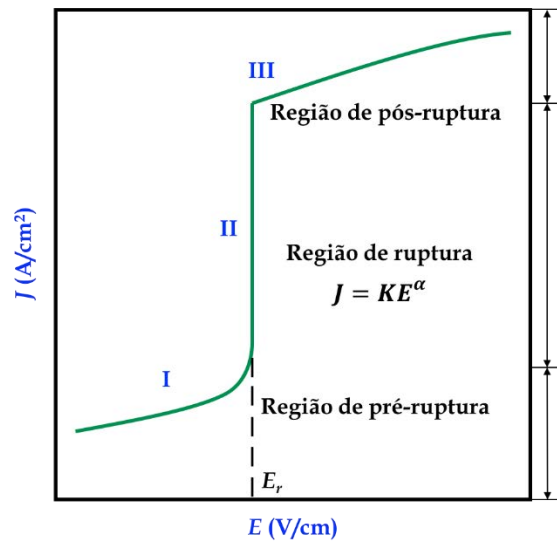
Na Figura 1, é possível verificar que existem 3 (três) diferentes regiões. A Região I (de Pré-Ruptura), corresponde ao comportamento varistor, no qual o aumento da densidade de

corrente (J) provoca o também aumento do campo elétrico (E) e a resistência é controlada pelas características físico-químicas do contorno de grão. A Região II (de Ruptura) corresponde ao desvio de linearidade, no qual os elétrons já acumularam energia suficiente para saltar os contornos de grãos, ou seja, a tensão aplicada excede a nominal, de tal forma que uma corrente elevada atravessa o material. Esta região é caracterizada por α , que pode ser encontrada conforme a Equação 4.

$$J = KE^\alpha \quad (4)$$

E por fim, Região III, na qual o material recupera sua resistência e o comportamento retoma o caráter ôhmico. Esta região é muito importante no estudo da degradação em que as propriedades dependem das características do grão.

Figura 1 - Curva J vs E de materiais com comportamento varistor.



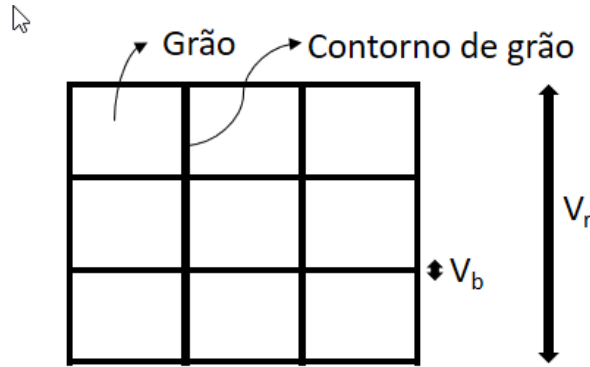
Fonte: Cotrim (2016).

Alguns importantes parâmetros podem ser determinados a partir da curva E vs J . O primeiro deles é o campo de ruptura (E_r). Este está localizado na interface entre a região I e II na Figura 1 e corresponde ao valor de tensão no qual os elétrons foram capazes de superar as barreiras potenciais. É determinado conforme mostrado na Equação 5.

$$E_r = E_{1mA/cm^2} \quad (5)$$

É possível estabelecer uma relação entre o comportamento macro e microestrutural através do modelo de blocos, representado na Figura 2. Neste modelo, os grãos são considerados condutivos e os contornos de grãos como regiões resistivas, devido às barreiras de potenciais. A relação matemática está representada na Equação 6.

Figura 2 - Microestrutura sendo representada pelo modelo de blocos.



Fonte: Produção do próprio autor.

$$E_r \cdot S = V_r = \frac{V_b}{d} \cdot s \quad (6)$$

Onde E_r corresponde ao Campo elétrico de ruptura, V_r à tensão de ruptura, S à espessura da amostra, V_b à tensão por barreira de potencial e d ao tamanho médio de grão.

O campo de ruptura pode variar de acordo com sua aplicação (C. R., Willian; 2010) sendo: a aplicação em para-raios ($E_r \sim 1$ kV), proteção de circuitos eletrônicos ($E_r \sim 100$ V) ou sensores de gases cujo valor de E_r varia com a concentração de gases adsorvidos em regiões de contorno de grão.

Outro parâmetro que pode ser encontrado a partir das curvas de E vs J é o coeficiente de não linearidade (α), representado pela mudança de comportamento entre a região I e II, ou seja, quando deixa de ser isolante e passa a ser condutor. A Equação 7 representa o cálculo para encontrar o α .

$$\alpha = \frac{\text{Log} J_{10\text{mA/cm}^2} - \text{Log} J_{1\text{mA/cm}^2}}{\text{Log} E_{10\text{mA/cm}^2} - \text{Log} E_{1\text{mA/cm}^2}} \quad (7)$$

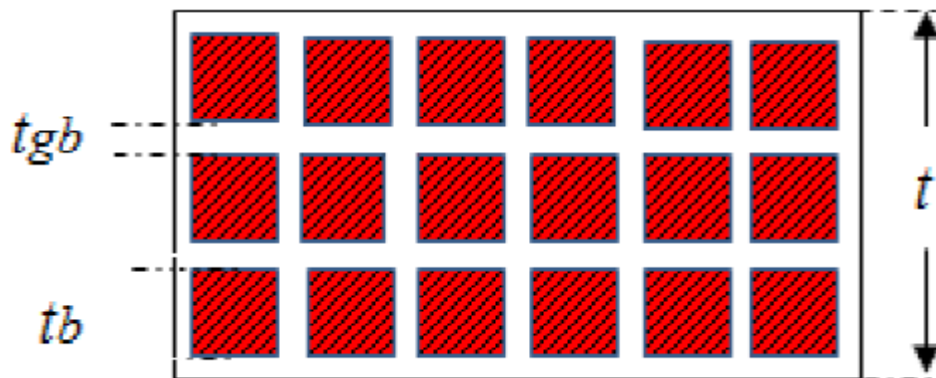
A corrente de fuga (I_f) é a corrente que passa pelo material varistor antes de ter atingido o E_r . Na prática, encontra-se no gráfico qual é o valor de corrente correspondente a 80% do campo de ruptura, conforme Equação 8.

$$I_f = I_{0,8E_r} \quad (8)$$

Além da propriedade não ôhmica, a resposta dielétrica também vem sendo muito estudada, juntamente com os mecanismos de polarização. Isto porque há uma necessidade de entender e relacionar as duas. Muitos autores relatam diferentes mecanismos de polarização para melhorar a resposta dielétrica. Marques et.al, em 2006, assimilaram que a natureza da barreira potencial era do tipo Schottky uma vez que existia dependência entre a pressão parcial de oxigênio no processo de sinterização com o comportamento varistor. Um ano depois, em 2007, lançaram outro trabalho no qual, através de um tratamento térmico à vácuo, diminuíram as propriedades varistores do CCTO.

A relação entre esses dois comportamentos: propriedade não ôhmica e constante dielétrica foi altamente estudada. Sinclair et.al, em 2002, propuseram o modelo IBLC (*Internal Barrier Layer Capacitor*) de barreira de potencial, no qual propõe a origem de barreiras de potencial eletrostático do tipo Schottky entre a junção de grãos condutores a uma camada resistiva correspondente aos contornos de grão. Um esquema é mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática do Modelo IBLC.



Fonte: Suárez (2015).

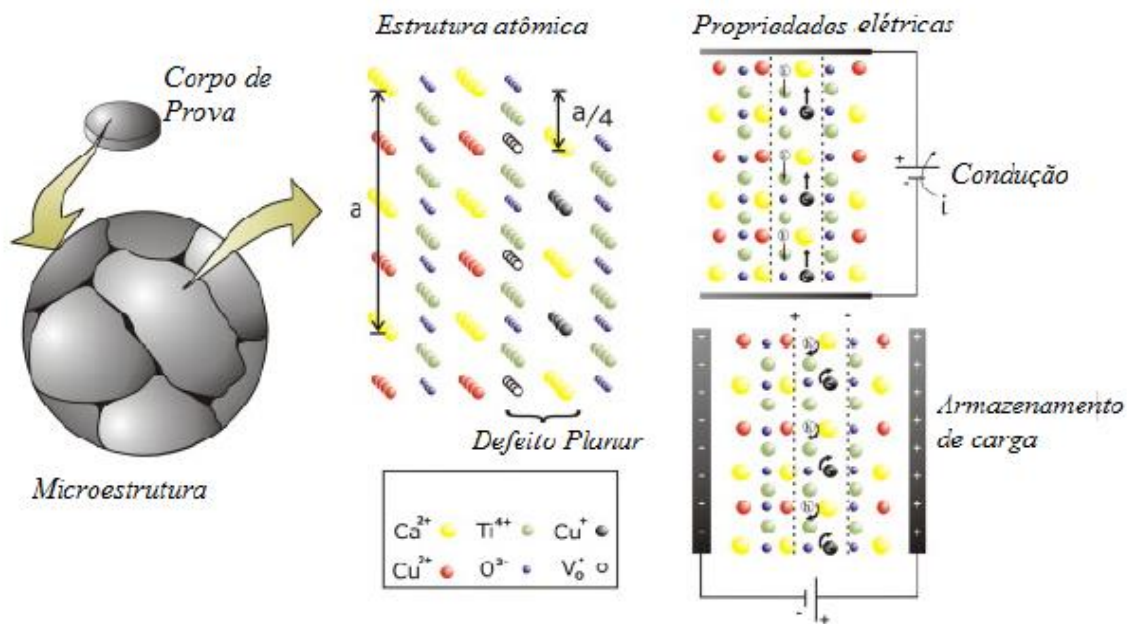
E o efeito deste modelo num material pode ser calculado a partir da Equação 9:

$$\varepsilon_{ff} = \varepsilon_r \frac{t_g}{t_{gb}} \quad (9)$$

Onde ε_r a permissividade elétrica relativa ao contorno de grão (que se considera constante em todo o bulk); t_g e t_{gb} são o tamanho de grão e tamanho do contorno do grão, respectivamente.

Outro modelo foi proposto por Bueno et.al, em 2009, nomeado NBLC (*Nanosized Barrier Layer Capacitor*). Eles sugeriram um modelo baseado nas falhas de empilhamento (stacking faults) para justificar o comportamento ambíguo do CCTO, semiconductor e dielétrico, complementando o modelo IBLC. Estas falhas de empilhamento, de caráter essencialmente isolante, provocam o surgimento de nano-barreiras quando estão próximas aos grãos. Além do mais, permitem a formação do defeito *pólaron* que aumenta a permissividade. Este defeito consiste em um elétron preso na estrutura cristalina, atuando como portador extra de carga, além das vacâncias de oxigênio. Modelo ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática do modelo NBLC.

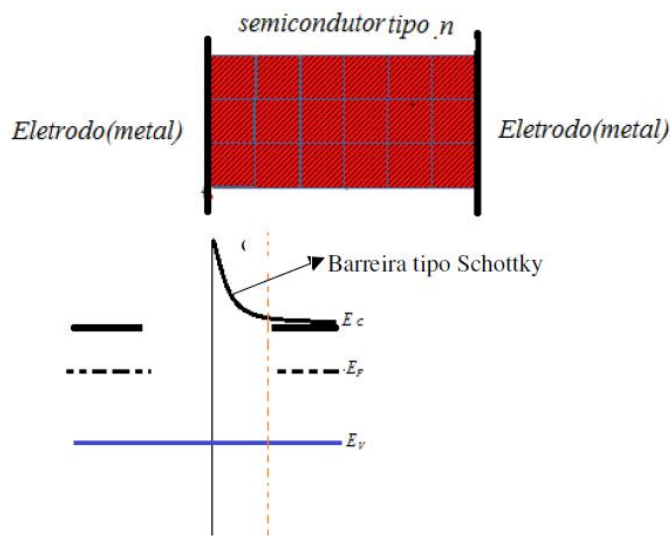


Fonte: Ribeiro (2011).

O último modelo, SBLC (*Superficial Barrier Layer Capacitor*), propõe uma barreira Schottky entre o eletrodo de metal e a superfície da amostra de semicondutores. Na interface

metal-semicondutor, ocorre uma transferência de cargas para igualar os níveis de Fermi. Conforme indicado na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática do modelo SBLC.



Fonte: Suárez (2015).

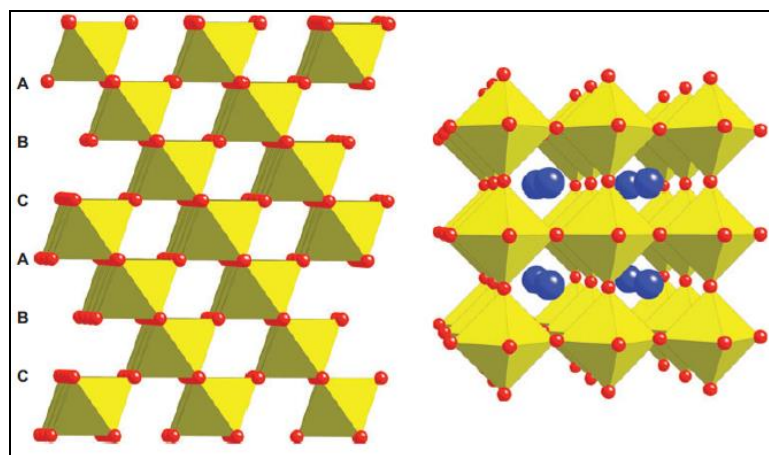
O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ é um composto cerâmico que vem sendo altamente estudado, devido às suas características singulares. A sua propriedade dielétrica foi descoberta por Subramanian et.al (2000), que identificou uma constante dielétrica gigante na ordem de 10^4 quase independente de temperatura (acima de 100 K) e sob baixas frequências; e também um alto valor de permissividade elétrica em uma ampla faixa de temperatura (R. Li, K. Cho, N. J. Wu, and A. I. Gnatiev; 2004). Tal característica permite a miniaturização do material, tornando viáveis as aplicações modernas (C.-H. Mu, P. Liu, Y. He, J.-P. Zhou, and H.-W. Zhang, 2009). Logo depois, em meados de 2004, Chung et. al, identificaram no CCTO uma propriedade não-ôhmica, onde existem contornos de grãos isolantes que atuam como barreiras potenciais. Tal característica já era conhecida nos varistores de óxido metálico.

Não somente tratamentos térmicos à vácuo são capazes de alterar alguma propriedade do CCTO, mas também sua estequiometria. Quando Ramirez et.al, em 2006, modificou o sistema para 66,7% de CaTiO_3 e 33,3% de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, obteve um elevado coeficiente de não linearidade ($\alpha \sim 1500$), ainda maior que o descoberto por Chung et.al sob a mesma faixa de densidade de corrente. Embora as propriedades não ôhmicas melhorar, a constante dielétrica diminuiu.

O conhecimento da microestrutura do material é importante para dominar suas aplicações. Uma microestrutura do tipo perovskita possui relação estequiométrica do tipo

ABX_3 , no qual o empacotamento é feito em camadas de ABO_3 , em que os cátions B ocupam os clusters BO_6 unidos pelo vértice, conforme é mostrado na Figura 6. O ânion O^{2-} representa o único ânion, enquanto A e B são cátions, podendo ser bivalentes ou trivalentes.

Figura 6 – Estrutura perovskita tipo ABX_3 , na esquerda se mostra à direção (100) salientando as camadas compactas AO_3 , na direita se mostram os cluster BO_6 .



Fonte: Davies et al. (2008).

A simetria da perovskita pode ser prevista pela razão de Goldshmidt, a qual é denotada na Equação 10.

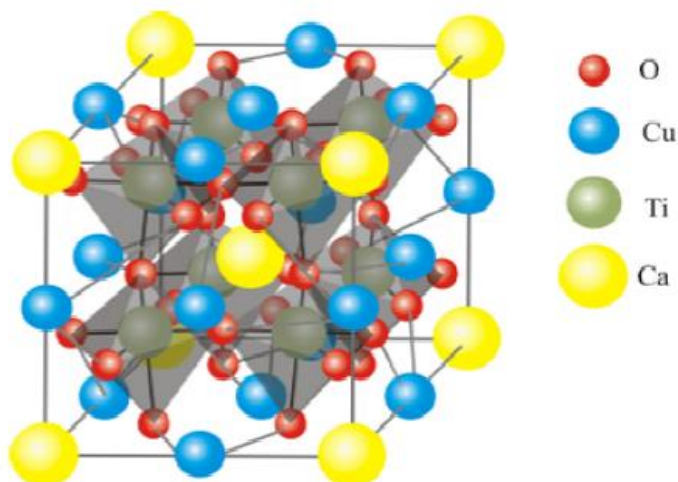
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{r_B + r_O}} \quad (10)$$

Onde r com os diferentes subíndices representam os raios iônicos dos componentes presentes na estrutura. Segundo DAVIES, P.K. et al. (2008), quando o cátion A apresenta um raio iônico muito maior que o do B, a estrutura tende a ser hexagonal. Logo, quando t encontra-se entre 0,9 e 1,0, a perovskita tem comportamento cúbico estável. Entretanto, quando Goldshmidt encontra-se entre 0,7 e 0,9, os octaedros BO_6 sofrem uma considerável distorção. Finalmente, quando t é superior 1,0, então, coexistem as estruturas cúbica e hexagonal, provocando considerável distorção na estrutura cristalina.

Bochu et al, em 1979, sinterizou, pela primeira vez o CCTO. E Subramanian et al (2000) e Sandra et al (2001), descobriram que ele cristaliza em uma pseudo-perovskita cúbica (CCC), com grupo espacial $Im\bar{3}$ e parâmetro de rede 7,391 Å. A Figura 7, representa uma esquematização da estrutura, na qual os octaedros de TiO_6 estão inclinados, resultando em uma duplicação do parâmetro de rede. Os cátions Ca^{2+} possuem número de coordenação igual

a 12, estando dispostos em *clusters* na forma de icosaedros. No entanto, os cátions Cu^{2+} apresentam geometria planar.

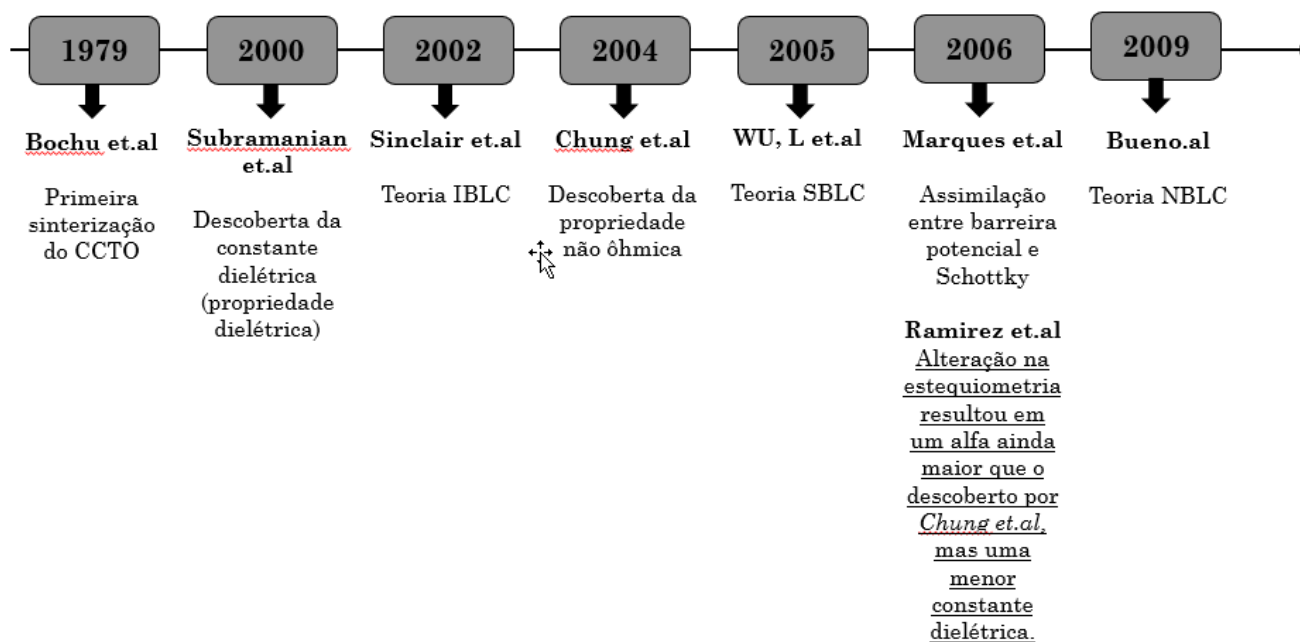
Figura 7 – Esquemática de uma célula unitária de CCTO (pseudo-perovskita).



Fonte: Ribeiro (2010).

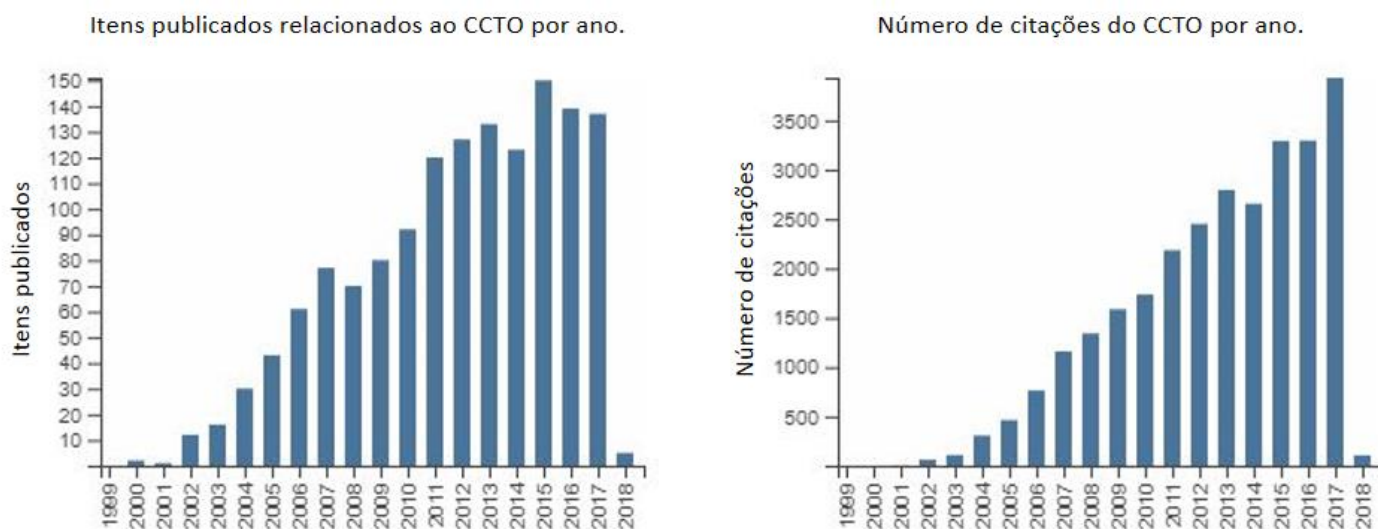
Algumas pesquisas têm sido feitas sobre o magnésio, mostrando bons resultados e justificando o seu uso neste trabalho de graduação, assim como é retratada na Tabela 1. Boonlakhorn et al., em 2015, estudaram a influência de uma co-dopagem, sendo o Y^{3+} para controle da microestrutura e Mg^{2+} para controle das propriedades intrínsecas do contorno de grão. O resultado foi positivo, já que a co-dopagem provocou o crescimento do grão e também a melhora da resistividade individual e total dos contornos de grão. Também em 2015, Sun et al., estudaram a dopagem do Mg^{2+} no CCTO e obtiveram uma perda da constante dielétrica proporcional ao aumento de magnésio no sistema. Outra contribuição do ano de 2015 foi realizada por Nautiyal et.al, quando substituíram o elemento cobre pelo magnésio, através do método de síntese por reação em estado sólido. A melhor substituição encontrada foi a de 1,0 % de MgO , que apresentou uma excelente permissividade relativa ($3,5 \times 10^4$), e também os grãos apresentaram comportamento metálico (condutor) enquanto os contornos de grãos apresentaram comportamento semicondutor.

Figura 8 – Linha do tempo das principais pesquisas sobre o CCTO.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 9 – Gráficos indicativos do elevado número de pesquisas acerca do CCTO.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 1 – Revisão bibliográfica das principais substituições/dopagens no CCTO.

Estequiometria	Resultado obtido	Referência/Ano
$\text{CaCu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ substituição do Cu pelo Mg.	A constante dielétrica aumenta com o aumento de Mg na estrutura.	[30] / 2009
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com dopagens de AETiO ₃ (AE = Mg, Ca, Sr)	A melhor dopagem é para o MgTiO ₃ uma vez que sua constante dielétrica aumentou.	[31] / 2014
$\text{CaCu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ $0,0 < x < 1,0$, substituição do Cu pelo Zn.	As melhores propriedades dielétricas são encontradas para a substituição de Zn quando $x=0,80$.	[32] / 2014
$\text{CaCu}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCMTO, $x = 0, 0.05, 0.1$ e 0.2)	Diminuição da constante dielétrica de acordo com o aumento de Magnésio no sistema e na microestrutura.	[33] / 2015
$\text{CaCu}_{3-y}\text{Mg}_y\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	Amostras contendo 1%MgO apresentam excelentes valores de permissividade. Os grãos apresentaram comportamento metálico e os contornos de grão de semicondutores.	[34] / 2015
$\text{CaCu}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Mg dopando sítio de Cu) e $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Mg dopando sítio de Ca).	As dopagens no sítio do Ca apresentaram maiores constantes dielétricas e menores perdas dielétricas em comparação com as dopagens no sítio do cobre.	[35] / 2015
$\text{Y}_{2/3}\text{Cu}_{3+x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ quando há aumento de Cu ($-0.10 \leq x \leq 0.10$)	O aumento de concentração de Cu causa aumento da perda dielétrica.	[36] / 2015
$\text{Ca}_{0,925}\text{Y}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Y ₀₅), $\text{CaCu}_{2,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Mg ₀₅), e $\text{Ca}_{0,925}\text{Y}_{0,05}\text{Cu}_{2,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Y-Mg ₀₅)	Significante aumento de propriedade dielétrica do CCTO foi observada com a dupla dopagem (Y^{3+} e Mg^{2+}) para, simultaneamente, controlar a geometria e as propriedades do contorno de grão. Também foi possível verificar a diminuição do ($\tan\delta \sim 0.013$).	[37] / 2015
$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{3-y}\text{Ni}_y\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x \frac{1}{4}$ $y \frac{1}{4}$ 0; $x \frac{1}{4}$ 0.1, $y \frac{1}{4}$ 0; $x \frac{1}{4}$ 0, $y \frac{1}{4}$ 0.1 and $x \frac{1}{4}$ 0.1, $y \frac{1}{4}$ 0.1)	Sr^{2+} e/ou Ni^{2+} nos sítios de Ca e Cu, respectivamente, aumentam o tamanho de grão do CCTO.	[38] / 2017

Fonte: Produção do próprio autor.

Desta forma, este trabalho busca estudar e correlacionar microestrutura, estrutura, propriedades dielétricas e não-ohmica, de sistemas baseados no CCTO, quando é substituído o Ca^{2+} pelo Mg^{2+} , visando a melhoria das propriedades.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Análise estrutural, microestrutural, assim como o comportamento dielétrico e varistor de cerâmicas policristalinas, na forma de pó e na forma de *bulk*, à base de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0,00 \leq X \leq 1,00$) preparadas pelo método tradicional de síntese de reação em estado sólido.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

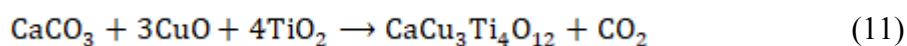
- Encontrar a temperatura de calcinação dos pós-cerâmicos, com base na literatura; calcinar e caracterizar estrutural e microestruturalmente os pós, pelas técnicas de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura;
- Usar a técnica de dilatometria dos pós para, posteriormente, determinar a melhor temperatura de sinterização; e determinar a força de prensagem, através de um estudo de conformação, que maximiza a densidade a verde dos *bulks*;
- Com os *bulks* sinterizados, calcular a densidade aparente dos corpos cerâmicos sinterizados através da técnica da balança hidrostática (Método de Arquimedes) e também pelo método de picnometria gasosa; realizar a caracterização estrutural, através do DRX, a fim de avaliar a influência do elemento magnésio em cada composição diferente; realizar a caracterização microestrutural, através da técnica MEV a fim de verificar a influência do elemento magnésio na morfologia dos grãos; e caracterizar a propriedade varistora das cerâmicas, nas diferentes composições, através da técnica de espectroscopia de impedância (AC) e medidas em DC para construção das curvas E vs J .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.1.1 Estequiometria dos reagentes de partida

A reação estequiométrica a seguir, equação 11, refere-se à obtenção do CCTO:



Sabendo da estequiometria acima, pode-se calcular a quantidade de todos os reagentes de partida para obtenção de 30 g de pó cerâmico, mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Massas molares dos átomos constituintes dos compostos empregados na síntese dos pós-cerâmicos, dos reagentes de partida e dos produtos obtidos.

Átomo/Composto	Massa Molar (g/mol)
Ca	40,478
Cu	63,546
Ti	47,867
O	15,999
Mg	24,305
C	12,011
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	614,172
CaCO ₃	100,086
CuO	79,545
TiO ₂	79,865
MgO	40,304

Fonte: Produção do próprio autor.

Para cada composição, foram determinadas diferentes massas de reagentes.

Tabela 3 – Massas dos reagentes para cada composição.

	Reagente	Massa (g)
X = 0,00	CaCO ₃	4,9
	CuO	11,7
	MgO	0
	TiO ₂	15,6
X = 0,05	CaCO ₃	4,7
	CuO	11,7
	MgO	0,1
	TiO ₂	15,6
X = 0,10	CaCO ₃	4,4
	CuO	11,7
	MgO	0,2
	TiO ₂	15,6
X = 0,50	CaCO ₃	2,5
	CuO	11,7
	MgO	1,0
	TiO ₂	15,8
X = 0,90	CaCO ₃	0,5
	CuO	11,9
	MgO	1,8
	TiO ₂	16,0
X = 1,00	CaCO ₃	0
	CuO	12,0
	MgO	2,02
	TiO ₂	16,04

Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.2 Processamento pelo método de reação em estado sólido

Os reagentes utilizados foram CaCO₃, CuO, MgO e TiO₂, sendo que todos possuem pureza de 99,9% e são da marca *Aldrich*. Eles foram calculados, conforme item anterior, e pesados em uma balança analítica *Unibloc (Shimadzu)*, modelo *AUY*, de 0,1 mg de precisão, situada no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá.

Os reagentes foram misturados mecanicamente em moinho rotatório, representado na Figura 10, durante 24 horas usando um pote de polietileno, e bolas de zircônia estabilizadas com ítria, em meio alcoólico (álcool isopropílico P.A). Esta homogeneização foi realizada usando meio alcoólico pois possibilita uma secagem mais rápida e minimiza a formação de

aglomerados. O equipamento utilizado encontra-se no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá.

Figura 10 – Mistura no moinho rotatório.



Fonte: Produção do próprio autor.

Após esta etapa, foi levado à capela para volatilizar o álcool e na sequência foi realizada a secagem em estufa por 12 h para obter uma mistura livre de umidade. Os pós foram desaglomerados em almofariz, granulados em peneira 200 mesh (tamanho das partículas de 75 μm). A peneira utilizada é de aço inox de malha 200 *mesh* (75 μm - ASTM), da marca *Bertel*.

Figura 11– Mistura após processo de secagem.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 12 – Mistura sendo peneiradas.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os pós foram calcinados a uma temperatura de 900°C, baseado no trabalho de Ramirez et al. (2008) durante 12 horas com uma taxa de aquecimento e resfriamento iguais a 5°C/min na mufla de EDG equipamentos modelo EDGCON 3P no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá. A calcinação, mostrado na Figura 13, consiste em eliminar qualquer impureza ou elementos não necessários na obtenção do pó.

Figura 13 – Equipamento utilizada para calcinar os pós.



Fonte: Produção do próprio autor.

Posteriormente a calcinação, os pós são novamente submetidos a moagem (somente 12 horas), secagem e peneiragem. Isto porque, é possível que durante o processo de calcinação, as partículas se aglomerem por elevada reatividade, atrapalhando o processo de conformação e sinterização. Somente depois disso foram obtidos os pós conforme a estequiometria proposta através do método tradicional de síntese em estado sólido.

4.1.3 Difratometria de raios X

Os pós obtidos e as cerâmicas densas foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X, utilizando o difratômetro marca Bruker modelo D8 Advance localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá, com objetivo de identificar as fases presentes e graus de cristalinidade das mesmas. Esta técnica consiste em incidir um feixe monocromático de raios X sobre o material e detectar os feixes difratados pelos planos cristalográficos a partir da lei de Bragg, equação 12:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

Sendo n a ordem de reflexão, d a distância interplanar (nm); λ o comprimento de onda do feixe monocromático (nm) e θ o ângulo de difração.

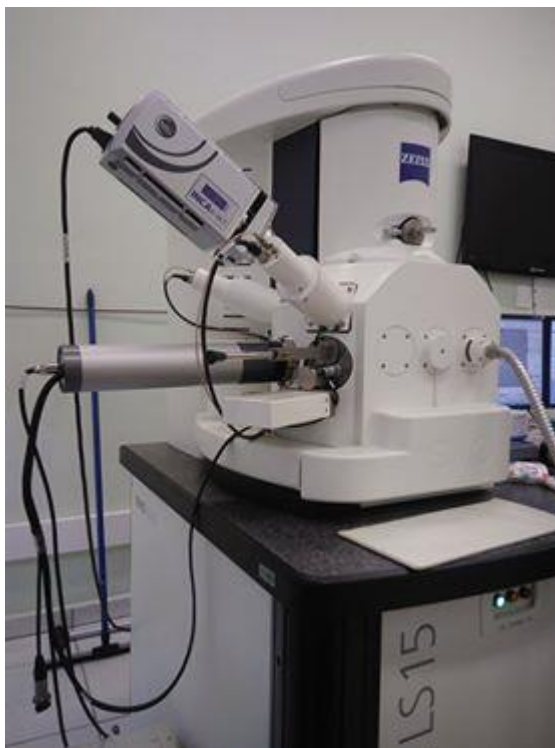
As condições do difratômetro de raios X, foram: operado em 40V/25mA e utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre. As análises foram realizadas em ângulo de Difração no intervalo de 20-80° graus com passo de 0,02° e slit de 0,6 mm com objetivo de identificar fases cristalinas presentes nas amostras. Além disso, foi utilizado o software Search Match versão 2,1,1,1 copyring © 1996-2004, Oxford Cryosistemas para identificar as diferentes fases.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A fim de conhecer a morfologia das partículas, realizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. O equipamento fica alocado no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá, e consiste em um microscópio da marca Zeiss, Figura 14. Suas condições foram: Evo LS-15, no modo de elétrons secundários e retroespalhados e mediante

o uso do detector EDS. É importante ressaltar que o objetivo não era determinar o tamanho das partículas, porque a aplicação visada neste trabalho é como *bulk* e não como pó. O intuito era, então, conhecer a morfologia para justificar a compactação das partículas durante a conformação por prensagem.

Figura 14 – Microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo *Evo LS-15*.



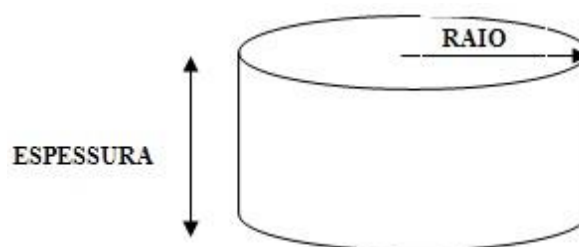
Fonte: Produção do próprio autor.

4.2 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE PASTILHAS

4.2.1 Estudo de prensagem: conformação por prensagem uniaxial de efeito simples

Com o intuito de identificar a melhor pressão para conformar as cerâmicas na forma de discos, ou seja, obter cerâmicas com elevada densidade à verde, foi realizado o estudo da conformação por prensagem uniaxial de efeito simples. Os pós passaram pela peneira 200 mesh e foram colocados em um molde para que as cerâmicas fossem conformadas de acordo com a Figura 15, a seguir.

Figura 15 – Geometria das amostras fabricadas.



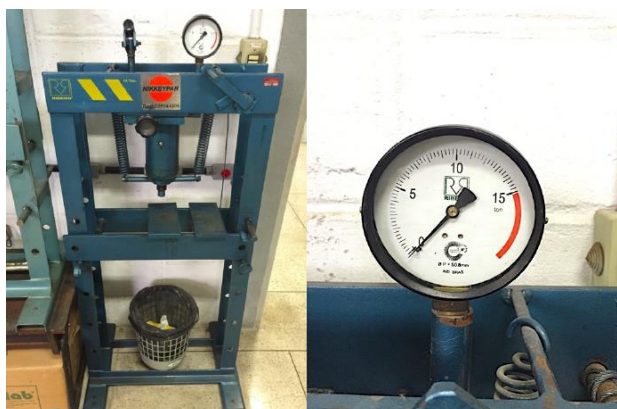
Fonte: Produção do próprio autor.

Algumas pressões foram testadas, como: 45.09 MPa, 67.87 MPa, 90.20 MPa, 112.12 MPa, 135.28 MPa, 158.61 MPa e 180.38 MPa para criar a curva de conformação. Essas pressões correspondem à escala da prensa, sendo que foram testadas todas possíveis forças.

Também foi estudada qual seria a melhor condição para conformação, ou seja, qual era o melhor aditivo. Foram analisadas três situações diferentes: pó seco, com 8% de água e com 3% de água + 5% de álcool polivinílico (PVAI). A condição que resultou em menor quantidade de defeitos superficiais e melhor acabamento foi de 3% de água + 5% de PVAI, isto porque, o último componente atua como agente ligante, ou seja, melhora a conformação do sistema.

Então, sabendo quais são as melhores condições de conformação, todas as pastilhas foram prensadas em uma prensa hidráulica da marca *Ribeiro*, modelo P15T, de capacidade máxima de 15 toneladas-força e de escala de 250 toneladas-força, conforme Figura 16, e localizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá.

Figura 16 – Prensa hidráulica.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.2 Dilatometria

A partir das curvas dilatométricas são determinados os valores das temperaturas do início do estágio de sinterização, do estágio intermediário e do começo do estágio final. Isto é importante porque demonstra qual é a melhor temperatura para sinterizar o pó, ou seja, densificar o mesmo. E também, como existe uma curva para cada composição diferente, é possível analisar o efeito do elemento Magnésio na cerâmica. Esta técnica de caracterização foi realizada em um dilatômetro convencional de haste horizontal marca Netzsch, modelo DIL 402 PC, com temperatura máxima de 1660°C, localizado no LIEC do Instituto de Química de Araraquara.

4.2.3 Sinterização

A temperatura de sinterização pode ser determinada a partir do estudo das curvas de dilatometria, uma vez que consiste no estágio onde o corpo de prova para de ter suas dimensões alteradas. Foi utilizado um forno convencional do tipo câmara, da marca *Fortlab*, modelo *ML 1300*, de temperatura máxima de 1300 °C, Figura 17.

Figura 17 – Forno convencional de câmara utilizado na sinterização das cerâmicas na forma de discos.



Fonte: Produção do próprio autor.

Foram sinterizadas duas amostras de cerâmica em forma de disco para cada teor diferente de magnésio, sendo colocados em cadinhos de α -alumina e cobertos com pó de sacrifício, que seria um excesso do pó para evitar defeitos causados por diferentes

mecanismos de difusão de acordo com a Figura 18. Como o processo condutivo no interior do forno convencional se apresenta determinante à sinterização das cerâmicas, estas foram dispostas em cadinhos igualmente espaçados e alocados o mais próximo do centro possível. Eles foram aquecidos até 500 °C, para que todo o PVA fosse decomposto de maneira lenta e sem gerar poros, sob uma taxa de 1 °C/min. Permaneceram nesta mesma temperatura durante 1 h e depois foram levados até a temperatura de sinterização determinada pelo estudo da dilatométrica sob uma taxa de 5 °C/min. É importante ressaltar que o forno foi calibrado antes da sinterização e que o resfriamento até a temperatura ambiente foi feito com uma taxa de 5 °C/min. Não foi utilizada atmosfera no tratamento térmico.

Figura 18 – Disposição dos corpos de prova antes de serem sinterizados.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.4 Determinação da massa aparente pelo método de Arquimedes

Após a obtenção das cerâmicas em forma de discos, foi determinada a densidade aparente pelo método de Arquimedes, de acordo com a norma ASTM C373 – 14a. Trata-se de uma técnica que considera o volume do sólido e dos poros em seu interior.

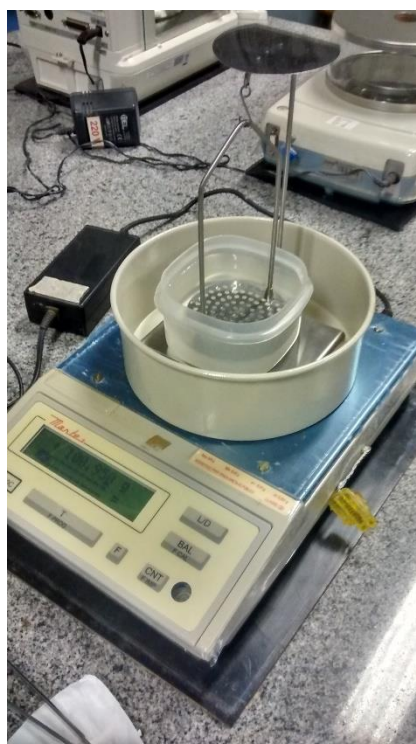
As pastilhas foram colocadas em um béquer com água destilada, onde permaneceram durante 24 hrs, conforme Figura 19. Com o auxílio de uma balança hidrostática, foram pesadas a fim de obter a massa imersa (M_i), conforme Figura 20

Figura 19 – Pastilhas em repouso na água destilada.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 20 – Balança hidrostática,



Fonte: Produção do próprio autor.

Após feito isso, as pastilhas foram brevemente secadas com auxílio de um papel para retirar o excesso de água das mesmas e pesadas por uma balança digital, Figura 20, obtendo-se assim, a massa úmida (M_u). As condições da balança digital utilizada são: precisão de 0,01

g e de marca *Marte*, modelo AL 500C. Posteriormente, as pastilhas foram colocadas em estufa (durante 24 hrs e sob temperatura de 100 °C) para eliminar de forma permanente toda a água, obtendo-se a massa seca (M_s).

A fim de obter a Porosidade aparente (P_a), foram utilizadas as fórmulas a seguir.

$$V_a = \frac{M_u - M_i}{\rho_{\text{água}}} \quad (13)$$

$$D_a = \frac{M_s}{V_a} \quad (14)$$

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_a} \quad (15)$$

$$P_a = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \quad (16)$$

4.2.5 Picnometria gasosa

Em 2016, SANTOS et al., afirmaram que o gás Hélio era a melhor forma de realizar o experimento da Picnometria Gasosa, uma vez que, sendo inerte e apresentando átomos pequenos, é mais viável sua penetração nos poros do *bulk*. O gás hélio é o que mais se aproxima de um gás ideal. Por esses motivos, escolheu-se ele para obter a densidade real das amostras.

Foi utilizado o equipamento *Ultrapyc 1200e* localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá, conforme mostrado na Figura 21.

Figura 21 – Equipamento utilizado para realização da picnometria gasosa.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.6 Caracterização estrutural das cerâmicas na forma de discos (DRX)

A teoria envolvida na técnica é a mesma do item 4.1.3, sendo as condições do equipamento difratômetro de raios x: 40 kV/25 mA, radiação $K\alpha$ do cobre, ângulo de difração no intervalo de 10-120°, passo de 0,012°. O equipamento encontra-se no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá, conforme Figura 22 a) e b). A técnica foi utilizada para conhecer a estrutura e a influência do elemento Magnésio no sistema.

Figura 22 – a) Equipamento utilizado para técnica de DRX. b) Disposição da pastilha no equipamento.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.7 Polimento das cerâmicas na forma de discos

Com o objetivo de preparar as cerâmicas para as caracterizações de MEV e dielétrica e varistora, os discos foram embutidos à frio. Primeiramente foram misturados os volumes de 60 mL de resina acrílica com 30 mL de catalisador, conforme Figura 23 a.

Feito isto, os suportes de PVC foram cobertos por vaselina (para facilitar o posterior desmolde), a mistura foi despejada e os discos foram dispostos em cima da resina, de forma a permanecer durante 24 h. O resultado está descrito na Figura 23 b e c.

Figura 23 – a) Reagentes utilizados no embutimento à frio; b) Resina + catalisador ainda líquidos no suporte de PVC; c) Aparência final do embutimento, com a mistura já sólida.



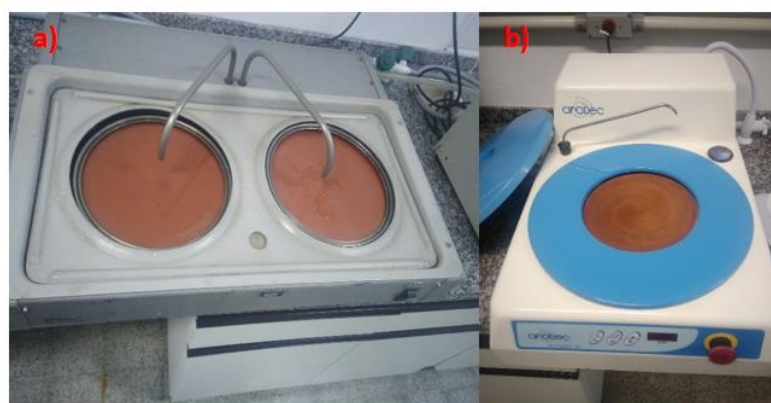
Fonte: Produção do próprio autor.

Para a caracterização dielétrica e varistora, as cerâmicas embutidas passaram pelo processo de polimento na politriz rotatória de marca Struers com as lixas granulométricas de 100, 400, 600 e 1000, conforme Figura 24 a.

Para a caracterização no MEV, foi realizado o lixamento na politriz rotatória, conforme Figura 24 b. Foi adicionada alumina coloidal (1 μm) e álcool isopropílico à lixa, para intensificar o processo de polimento e retirada de fragmentos superficiais das cerâmicas.

As duas lixas encontram-se no Laboratório de Metalografia do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá,

Figura 24 – a) Politriz de polimento. b) Lixa rotatória.



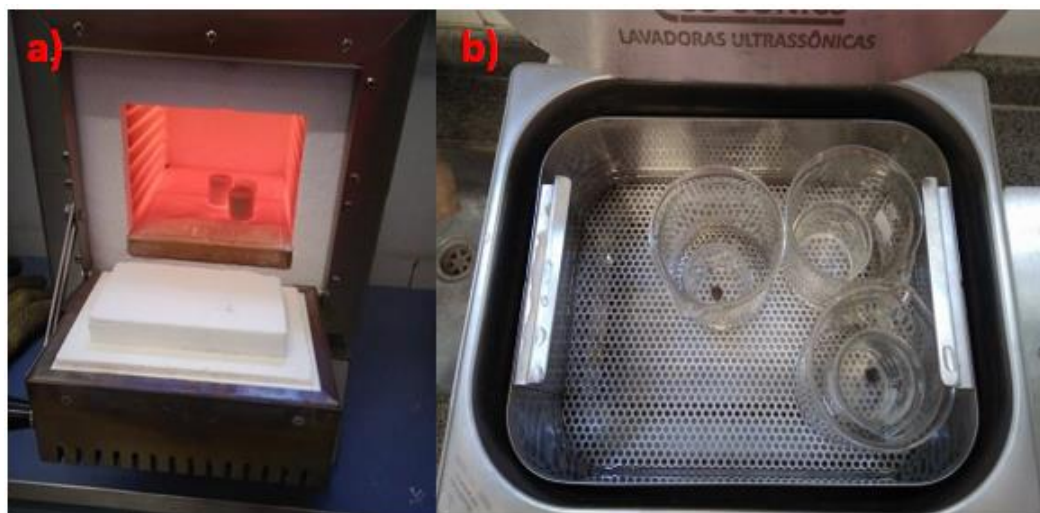
Fonte: Produção do próprio autor.

O desembutimento foi realizado no forno, conforme Figura 25 a, sob temperatura de 300 °C.

Com o intuito de realçar os contornos de grãos, para melhor visualização no MEV, foi realizado também o ataque térmico das cerâmicas. Primeiramente, as amostras ficaram imersas em acetona durante 15 min no equipamento ultrassom, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Guaratinguetá, Figura 25 b. Isto porque a acetona retira possíveis partículas de alumina que restaram do processo de polimento.

Após limpas, as cerâmicas permanecem no forno durante 30 min e sob uma temperatura de 100 °C abaixo da temperatura de sinterização.

Figura 25 – a) Amostras no forno para serem desembutidas. b) Discos em meio de acetona dentro do ultrassom para limpeza.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.8 Caracterização da resposta varistora das cerâmicas

Como já foi dito anteriormente, os *bulks* foram devidamente lixados antes da caracterização dielétrica e varistora. Após feito isto, foi depositada uma camada de platina em cada uma das amostras através de um *metalizador sputter coater SCG 050*, durante 10 minutos, obtendo-se assim, eletrodos, conforme Figura 26.

Figura 26 – Eletrodos prontos para caracterização dielétrica e varistora, após a deposição de platina.



Fonte: Produção do próprio autor.

A técnica de espectroscopia de impedância foi utilizada para a caracterização em corrente alternada (AC), com auxílio de um analisador de impedância Metrohm Autolab B.V., modelo *PGSTAT128N*, de impedância de entrada de 1 TΩ, no intervalo de frequências de 10 mHz a 1 MHz e tensão de oscilação 100 mV rms, localizado no Instituto de Química, Campus de Araraquara.

A partir dos dados da espectroscopia de impedância, foram construídos os gráficos de permissividade dielétrica (ϵ) por frequência, e foram definidos alguns parâmetros importantes como a constante dielétrica e a perda dielétrica. A impedância (Z) é uma medida da resistência da passagem de corrente por um circuito elétrico quando é aplicada uma tensão alternada, podendo ser expressa por uma função dependente da frequência (ω):

$$Z(\omega) = \frac{V(\tau)}{I(\tau)} \quad (17)$$

Esta função de impedância indicada na forma de fasor o qual é representada na forma complexa como Z^* correspondente à projeção de respeito ao eixo X, identificada como a parte real da impedância representada como $Z' = \text{Re}(Z^*)$. O segundo valor é a parte imaginária da impedância $Z'' = \text{Im}(Z^*)$ e correspondente à projeção de Z^* com o eixo Y. Onde a parte real corresponde à resistência do sistema, e a parte imaginaria é correspondente à reatância capacitiva o indutiva.

A impedância em um material está representada pela soma das impedâncias dos diferentes elementos envolvidos no sistema sendo estes, os eletrodos (Z_e), o contorno de grão (Z_{gb}) e o grão (Z_b).

A impedância de cada elemento está relacionada matematicamente pela Equação 18:

$$|Z^*|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (18)$$

Onde $|Z|^2$ corresponde ao módulo ao quadrado da impedância.

Existem mais três funções, do plano complexo, que permitem explicar a resposta dielétrica de um material, que são: função de impedância complexa (Z^*), capacitância complexa (C^*) e o módulo complexo (M^*).

$$Z^* = \frac{M^*}{j * \omega} = \frac{1}{j * \omega * C^*} \quad (19)$$

$$C^* = \frac{1}{j * \omega * Z^*} = \frac{1}{M^*} \quad (20)$$

$$M^* = j * \omega * Z^* = \frac{1}{C^*} \quad (21)$$

Assim, para determinar a permissividade dielétrica e perda dielétrica de um material é necessária a capacitância no plano complexo obtida dos dados de impedância e da combinação das relações matemáticas:

$$C' = \frac{Z''}{2 * \pi * f * |Z^*|} \quad (22)$$

$$C'' = \frac{Z'}{2 * \pi * f * |Z^*|} \quad (23)$$

$$\tan \delta = \frac{-Z'}{Z''} \quad (24)$$

Onde f é a frequência e d é ângulo fasor.

Também foram realizadas medições em corrente contínua (DC) para obter os parâmetros a partir dos gráficos E vs. J , como o coeficiente de não linearidade (α), o campo elétrico de ruptura (E_r) e a corrente de fuga (i_f). As condições foram: fonte de tensão pulsada e estabilizada *Kithley*, modelo 237, com tensão variável de 0 até 1100 V e de corrente 10 mA.

5 ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ CERÂMICO

5.1.1 Difratometria de raios X

Na Figura 27, é apresentado o difratograma para todas as composições ($X = 0,00$; $0,05$; $0,10$; $0,50$; $0,90$ e $1,00$) do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Quando $X = 0,00$, existe uma única fase, a de CCTO, com ficha cristalográfica 75-2188. Percebe-se que os picos estão com a base estreita, indicando elevada cristalinidade e a não presença de fase secundária.

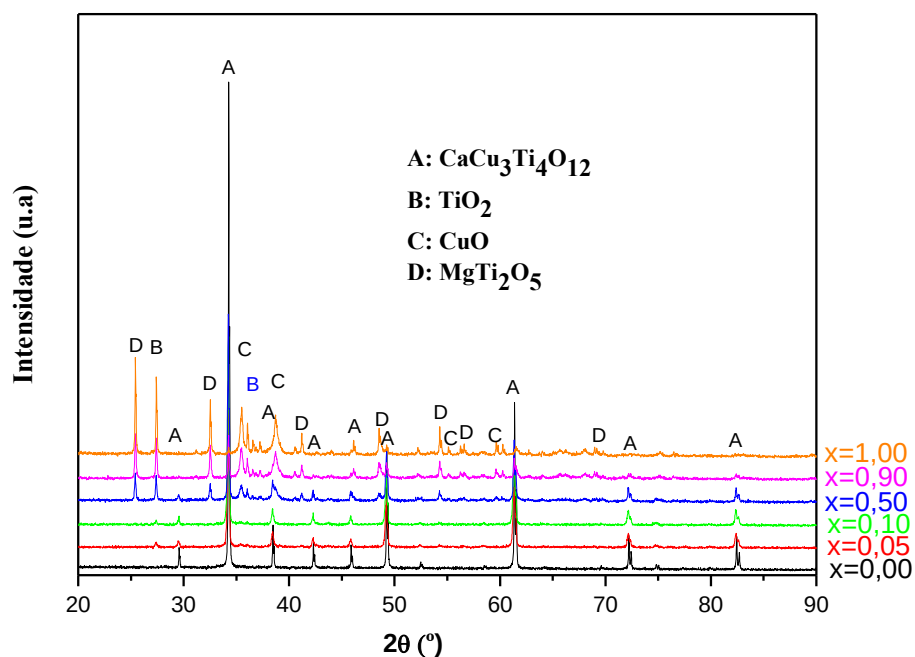
Para $X = 0,05$ e $X = 0,10$. É possível verificar que além da fase pura de CCTO (ficha cristalográfica 75-2188), existem também, picos de TiO_2 (76-318). Isto indica que a presença do elemento magnésio pode estar alterando a estrutura cristalina do sistema, por inúmeros motivos. Pode ser que o Mg^{2+} esteja entrando nos sítios de Ti^{4+} ou Cu^{2+} , ou também que esteja influenciando a temperatura de calcinação, permitindo a segregação de fases como TiO_2 ou CuO .

Quando metade do cálcio é substituído pelo magnésio, ou seja, quando $X = 0,50$, apareceram as fases CuO ((45-937) e MgTi_2O_5 (82-1130 e 89-6947), podendo indicar geração de *clusters*.

Para a quantidade de magnésio de $X=0,90$. Observa-se que existe uma menor proporção da fase de CCTO, uma vez que o cálcio está sendo retirado da estrutura, consequentemente alterando a estrutura cristalina. É possível verificar também que a cristalinidade pode estar sendo afetada, devido a base dos picos estarem mais largos e por haver muito ruído no *background*.

E por fim, quando todo o cálcio é retirado, ou seja, quando $X = 1,00$, nota-se a ausência da fase de CCTO puro.

Figura 27 - Difratogramas para as composições estudadas para $x=0,00$; $x=0,05$; $x=0,10$; $x=0,50$; $x=0,90$ e $x=1,00$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Tabela 4, está contida um resumo das fases presentes em cada estequiometria diferente.

Tabela 4 – Fases presentes em cada estequiometria.

Estequiometria	Fases presentes
$X=0,00$	CCTO
$X=0,05$	CCTO, CuO
$X=0,10$	CCTO, CuO
$X=0,50$	CCTO, TiO_2 , MgTi_2O_5 , CuO
$X=0,90$	CCTO, TiO_2 , MgTi_2O_5 , CuO
$X=1,00$	TiO_2 , MgTi_2O_5 , CuO

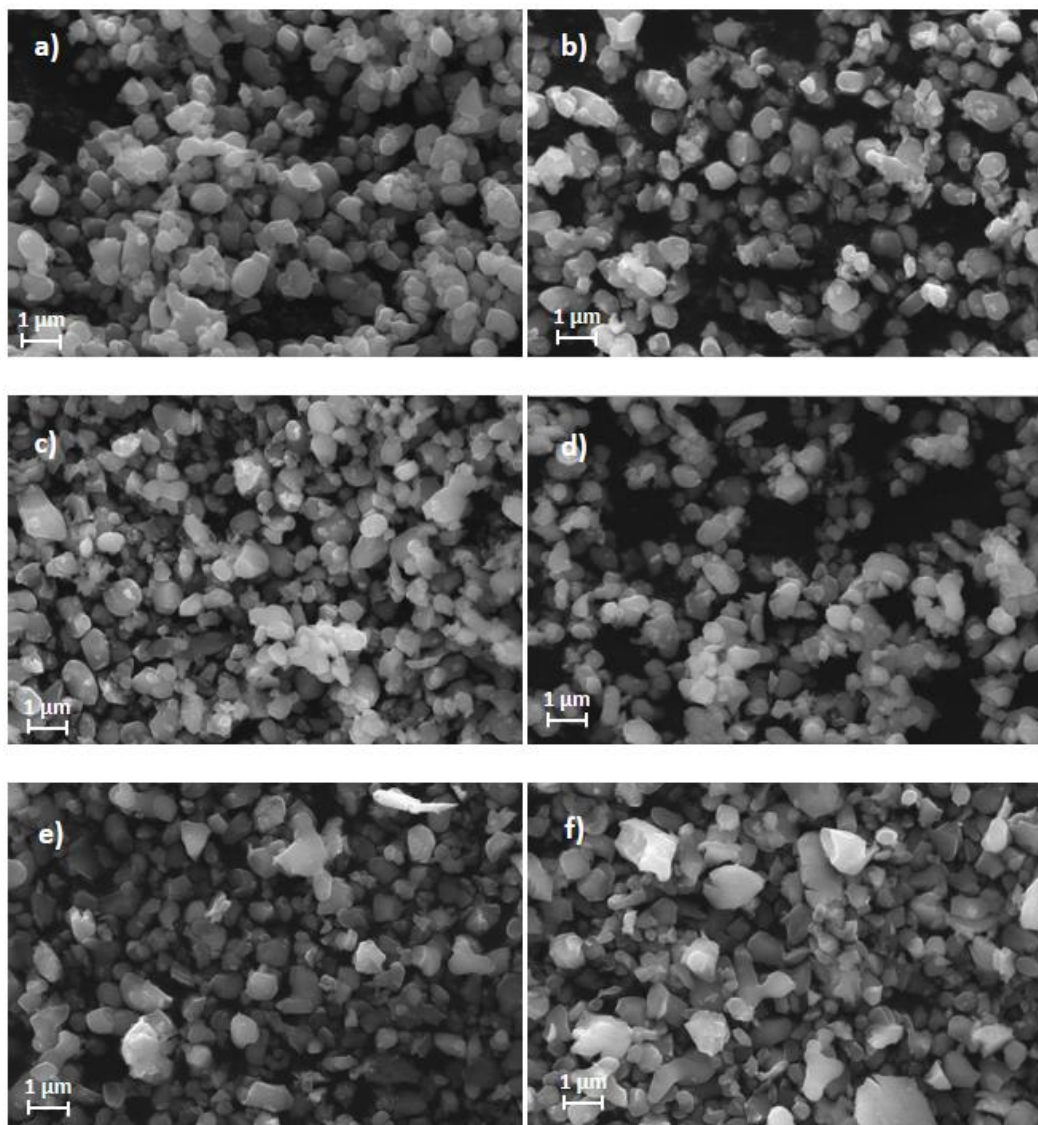
Fonte: Produção do próprio autor.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Conforme foi citado anteriormente, este Trabalho de Conclusão de curso não visa a aplicação da cerâmica como pó, mas somente como *bulk*. O estudo do MEV, foi para

conhecer a morfologia das partículas e tentar entender seu comportamento durante a conformação. As imagens obtidas foram tratadas no *software ImageJ* e estão retratadas na Figura 28.

Figura 28 – Micrografias de todas as composições. a) $X = 0,00$; b) $X = 0,05$; c) $X = 0,10$; d) $X = 0,50$; e) $X = 0,90$ e f) $X = 1,00$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se que as partículas não apresentam grande variação de tamanho, isto justifica a realização do estudo da conformação (item a seguir) somente para a amostra de $X = 0,00$. Ou seja, utiliza-se a amostra de CCTO puro, pois a densidade teórica já é conhecida pela literatura e depois estende-se o conceito para as restantes cerâmicas. Lembrando que a

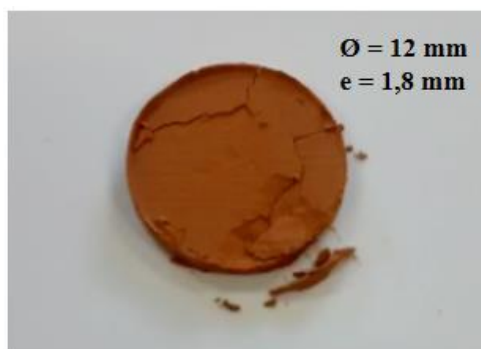
densidade dos bulks devem ser aproximadamente 50% da densidade a verde, para que, após a sinterização, atinjam cerâmicas 95% densas.

5.1.3 Estudo da conformação por prensagem uniaxial de efeito simples

Conforme foi citado anteriormente, todo o estudo da conformação foi feito somente com as amostras de $X = 0,00$, uma vez que as morfologias das partículas não sofrem tanta alteração com a substituição de magnésio.

Foram estudadas 3 (três) condições para conformar as cerâmicas na forma de discos. A primeira delas é de conformar a cerâmica sem nenhum tipo de aditivo, ou seja, seca, mas as cerâmicas apresentaram inúmeros defeitos superficiais e algumas delaminações, conforme é possível verificar na Figura 31.

Figura 29 – Amostra após prensagem seca.



Fonte: Produção do próprio autor.

A segunda condição foi conformar com 8% de água, mas ainda apareceram defeitos superficiais, como é possível verificar na Figura 32.

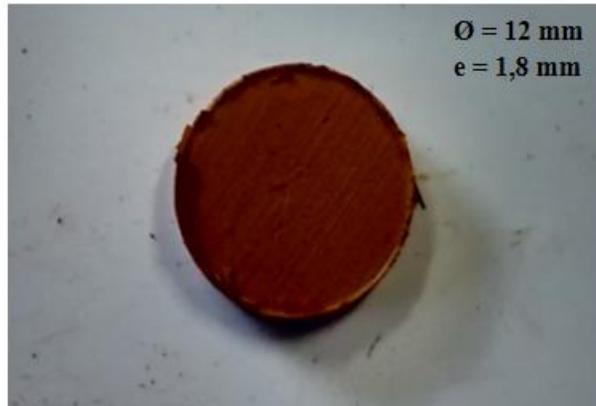
Figura 30 – Amostra após a prensagem com 8% água.



Fonte: Produção do próprio autor.

E por fim, a terceira condição foi conformar com 5% de álcool polivinílico (PVA) e 3% de água, obtendo a condição com menores defeitos superficiais conforme a Figura 33.

Figura 31 – Amostra após prensagem com 5% de PVA + 3% de água.



Fonte: Produção do próprio autor.

Dentre as três opções, escolheu-se a condição de conformar com PVA + água, uma vez que é essencial para aplicação como varistores, não ter defeitos superficiais. O PVA é um agente plastificante, ou seja, promove a melhor adequação das partículas.

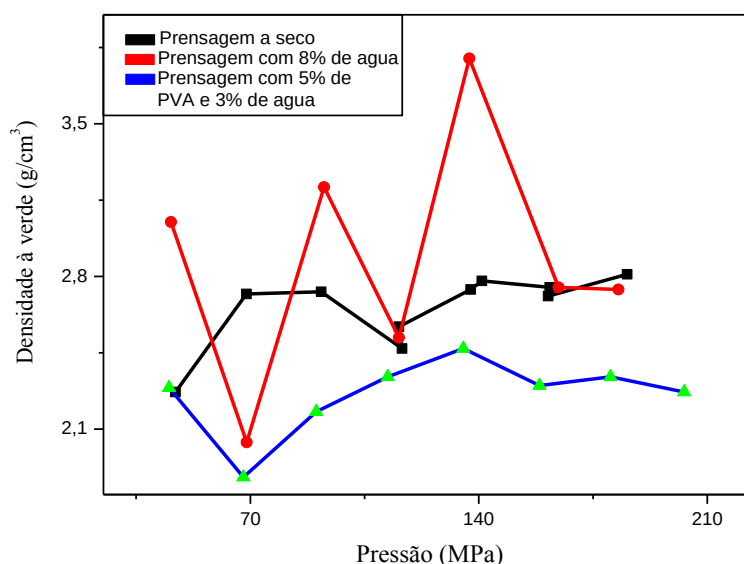
Além de fazer um estudo da condição de conformação, também foi estudada a melhor pressão. Foram testadas algumas pressões e a que resultou em uma maior densidade à verde, através do estudo, foi escolhida para conformar todos os *bulks*.

Para a construção da curva de compactação, Figura 35, foram consideradas as pastilhas como pequenos cilindros, tendo seu diâmetro e espessura medidos, para aplicar a fórmula:

$$\rho = \frac{m}{\left(\frac{\phi}{2}\right)^2 \pi e} \quad (25)$$

Onde ρ é a densidade dos corpos cerâmicos, m é a massa, ϕ é seu diâmetro e e sua espessura.

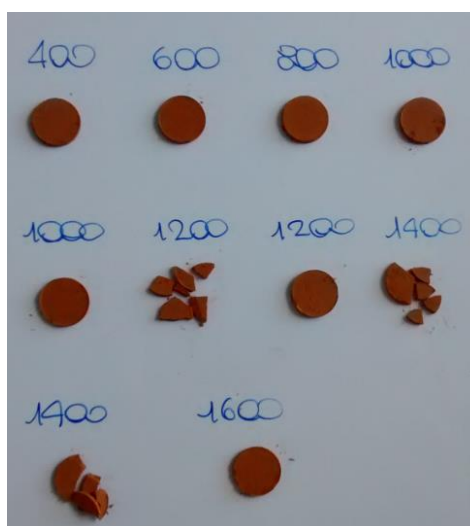
Figura 32 – Curva de compactação.



Fonte: Produção do próprio autor.

É possível ver que, na condição com PVA + água, a pressão que maximiza a densidade à verde é 140 MPa (1600 kgf), chegando próxima de 2,5 g/cm³. De acordo com a literatura, a densidade à verde deve ser aproximadamente 50% da densidade do bulk sinterizado para garantir uma cerâmica altamente densa. Então sabendo que a do CCTO puro é de 5,048 g/cm³, é coerente escolher essa pressão para conformar todas as pastilhas.

Figura 33 – Pastilhas conformadas sob diferentes forças.



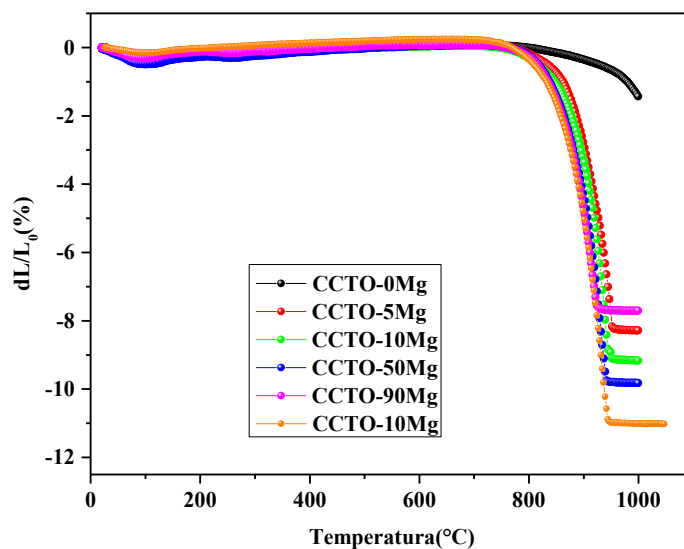
Fonte: Produção do próprio autor.

5.1.4 Dilatometria

A Figura 37 representa as curvas obtidas a partir da técnica da dilatometria. É possível verificar que as amostras sofreram uma alteração de dimensões na faixa de temperatura entre 800 °C e 950 °C. Assim como é notável que a presença de magnésio aumenta a contração das cerâmicas, de modo que quando $X = 1,00$, há a maior contração.

Outra observação é de que quase todos os corpos de prova, com exceção do $X = 1,00$, estabilizam por volta de 950 °C, ou seja, acrescentando 1000 °C a mais para estabilidade, a temperatura de sinterização ideal para essas amostras é de 1050 °C. Já para o CCTO puro ($X=1,00$), nota-se que até o fim da técnica, ou seja, até 1000 °C, não houve estabilização. Levando em conta a literatura e o resultado anterior, definiu-se 1100 °C como temperatura de sinterização para $X = 1,00$.

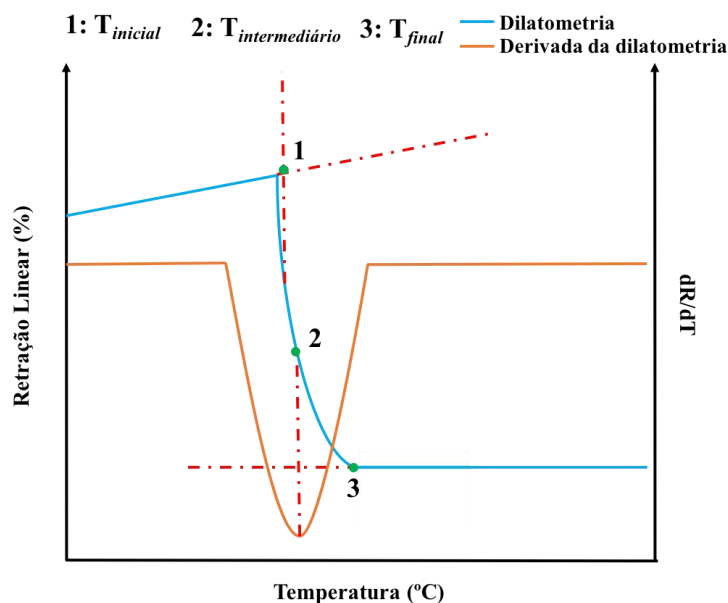
Figura 34 – Curvas dilatométricas para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ quando $X = 0,00; 0,05; 0,10; 0,50; 0,90$ e $1,00$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Para a determinação dos estágios de sinterização, foi utilizada a metodologia da Figura 38, e os resultados estão descritos na Tabela 5.

Figura 35 – Metodologia aplicada para determinação dos estágios de sinterização.



Fonte: Cotrim (2016).

Tabela 5 – Estágios de sinterização a partir da Dilatometria.

Composição	Estágio inicial (°C)	Estágio intermediário (°C)	Estágio final (°C)
X = 0,00	765,6	998,9	-
X = 0,05	734,8	921,5	973,0
X = 0,10	709,0	914,2	971,1
X = 0,50	740,1	915,5	972,1
X = 0,90	710,5	919,0	955,6
X = 1,00	691,5	917,6	963,8

Fonte: Produção do próprio autor.

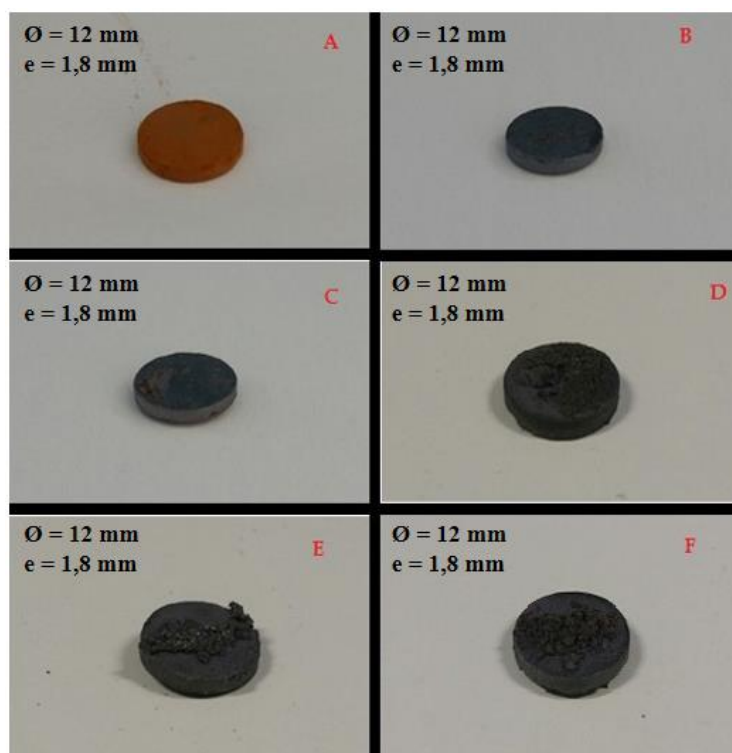
Um dos objetivos desse trabalho é avaliar a possibilidade de diminuir a temperatura de sinterização na medida em que o elemento magnésio é acrescido no sistema. Para isto, as amostras serão também sinterizadas a 1000 °C.

5.1.5 Sinterização das cerâmicas

As pastilhas foram sinterizadas à diferentes temperaturas: 1000 °C e 1050 °C, e somente para X = 0,00 foi também à 1100 °C. Isto porque, apesar da análise das curvas de dilatometria

resultar em somente uma temperatura, este trabalho tem o objetivo de estudar a influência do elemento magnésio na diminuição da temperatura de sinterização.

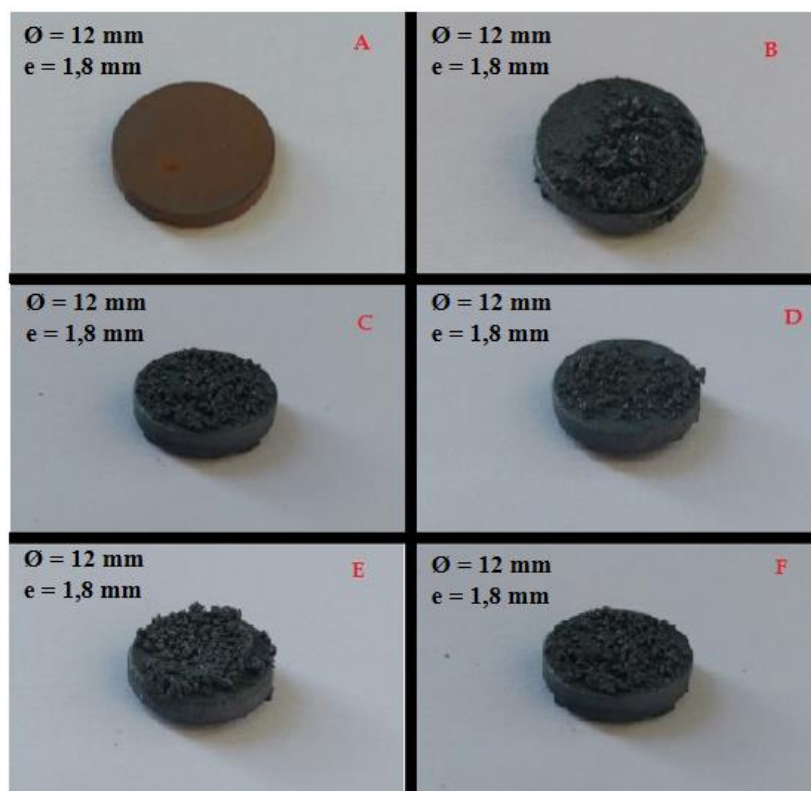
Figura 36 – Pastilhas sinterizadas a 1000 °C, sendo A) $X = 0,00$; B) $X = 0,05$; C) $X = 0,10$; D) $X = 0,50$; E) $X = 0,90$ E F) $X = 1,00$



Fonte: Produção do próprio autor.

É possível verificar na Figura 39, que a temperatura de 1000 °C não foi suficiente para sinterizar a composição de $X=0,00$, devido a sua coloração avermelhada, ou seja, ela não densificou. Entranto o restante dos discos sinterizaram e parecem densos. Este é um resultado que tem muito potencial, uma vez que, se provadas (por estudos de densidade) que as pastilhas estão realmente densas, foi possível diminuir a temperatura de sinterização para uma inferior a determinada na dilatométrica.

Figura 37 – Pastilhas sinterizadas a 1050 °C, sendo A) $X = 0,00$; B) $X = 0,05$; C) $X = 0,10$; D) $X = 0,50$; E) $X = 0,90$ E F) $X = 1,00$



Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se na Figura 40, que a cerâmica na forma de disco $X = 0,00$ ainda se encontra avermelhada, ou seja, 1050 °C também não foi suficiente para sinterizar o mesmo, pois ainda não densificou. As outras pastilhas encontram-se sinterizadas e com uma quantidade considerável de pó de sacrifício.

Figura 38 – Pastilha $X = 0,00$ sinterizada a 1100 °C.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 41, nota-se que a temperatura de 1100°C foi capaz de sinterizar o CCTO puro. Não está registrado neste trabalho, mas foram fabricadas as pastilhas com todas as composições, porém conforme indicado pelo estudo da dilatométrica, a temperatura em questão é superior a necessária para levar à densificação, então houve empenamento dos corpos de prova para as estequiometrias de X=0,05; X=0,10; X=0,50; X=0,90 e X=1,00.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS NA FORMA DE DISCOS

5.2.1 Determinação da densidade por Arquimedes

As cerâmicas na forma de discos foram estudadas pela técnica de Arquimedes e os dados obtidos estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados da técnica de Arquimedes.

Composição	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão	Porosidade (%)	Desvio Padrão
X = 0,00	1000	3,1	0,04	35,0	0,4
	1050	4,0	0,1	19,1	1,3
	1100	4,1	0,04	19,3	1,7
X=0,05	1000	5,0	0,1	0,6	0,5
	1050	4,9	0,07	0,4	1,2
X=0,10	1000	4,4	0,03	3,2	1,0
	1050	4,7	0,2	2,4	0,5
X=0,50	1000	4,3	0,02	0	0,4
	1050	4,4	0,2	2,4	2,8
X=0,90	1000	4,3	0,07	3,7	1,1
	1050	3,8	0,6	11,8	45,0
X=1,00	1000	4,8	0,09	0	0,5
	1050	3,8	1,9	7,7	2,8

Fonte: Produção do próprio autor.

A grande maioria das amostras obtiveram densidades satisfatórias, por volta de 4 g/cm³, entretanto para X = 0,90 e X=1,00 sinterizadas à temperatura de 1050 °C, as densidades obtidas foram muito baixas em relação ao esperado. Como é de extrema importância que os discos sejam densos para viabilizar a aplicação como varistor e dielétrico, foi realizado o ensaio de picnometria gasosa que será discutido a seguir. Outro motivo para um segundo

estudo de densidade é porque o sistema é multifásico e torna-se incorreta uma comparação da densidade com do CCTO.

5.2.2 Determinação da densidade por Picnometria gasosa

Para assegurar que as cerâmicas em forma de pastilhas estivessem satisfatoriamente densas, foi realizado o ensaio de picnometria gasosa e os dados obtidos estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados da técnica de picnometria gasosa.

PICNOMETRIA				
X		1000	1050	1100
0,00	Massa (g)	-	0,1	0,6
	Volume (cm ³)	-	0,03	0,1
	Densidade (g/cm ³)	-	5,0	4,8
0,05	Massa (g)	0,7	0,3	-
	Volume (cm ³)	0,1	0,06	-
	Densidade (g/cm ³)	4,9	4,7	-
0,10	Massa (g)	0,5	0,5	-
	Volume (cm ³)	0,1	0,1	-
	Densidade (g/cm ³)	4,9	4,7	-
0,50	Massa (g)	0,5	0,3	-
	Volume (cm ³)	0,1	0,06	-
	Densidade (g/cm ³)	4,6	4,6	-
0,90	Massa (g)	0,5	0,6	-
	Volume (cm ³)	0,1	0,2	-
	Densidade (g/cm ³)	4,5	3,7	-
1,00	Massa (g)	0,5	0,6	-
	Volume (cm ³)	0,1	0,1	-
	Densidade (g/cm ³)	4,4	4,4	-

Fonte: Produção do próprio autor.

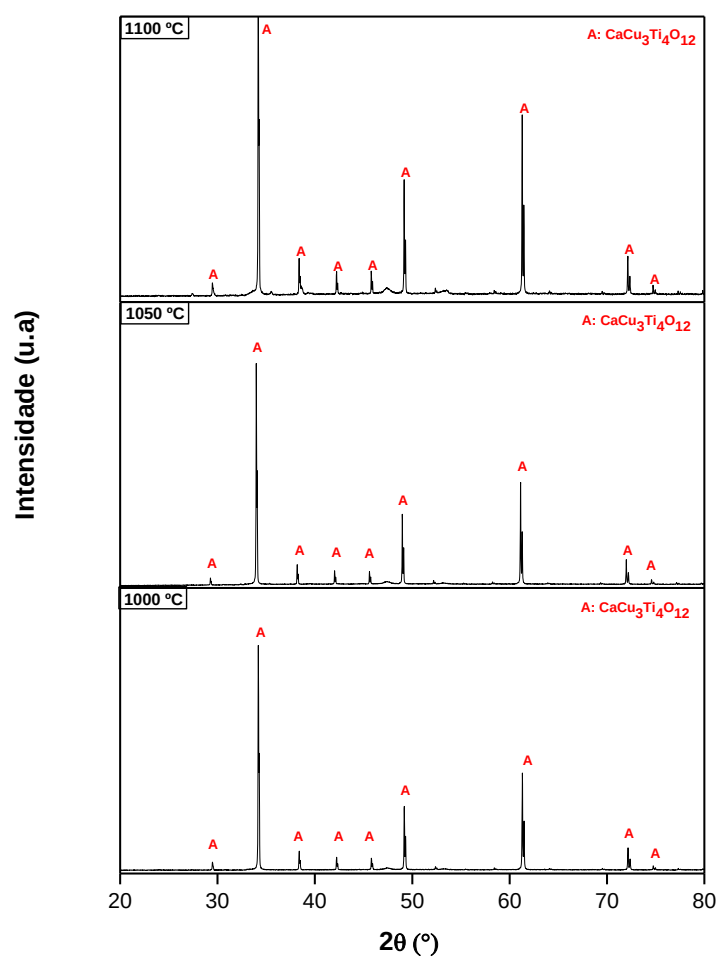
Observa-se que foram obtidas pastilhas significativamente densas (maior que 4,0 g/cm³), com exceção da X=0,90 sinterizada a 1050 °C. Isto pode ter ocorrido por algum erro na conformação, já que o comportamento não está seguindo a tendência. A maior densidade encontrada (4,8 g/cm³) é para o CCTO puro, X=1,00, sinterizado a 1100 °C, indicando que a temperatura favoreceu o processo de densificação.

As densidades obtidas a partir do estudo de picnometria gasosa são coerentes com as obtidas por Arquimedes. A discussão dos possíveis motivos de não densificação para a amostra de $X=0,90$ será abordada novamente nas seções de DRX do bulk e MEV.

5.2.3 Difratometria de raios X

Na Figura 42, estão sendo apresentados os difratogramas quando $X=00$ dos discos. Observa-se que para todas as temperaturas há somente uma fase, de CCTO, uma vez que ainda não houve nenhuma substituição por magnésio. Outro ponto, é que os picos ficaram mais altos com o aumento da temperatura de sinterização.

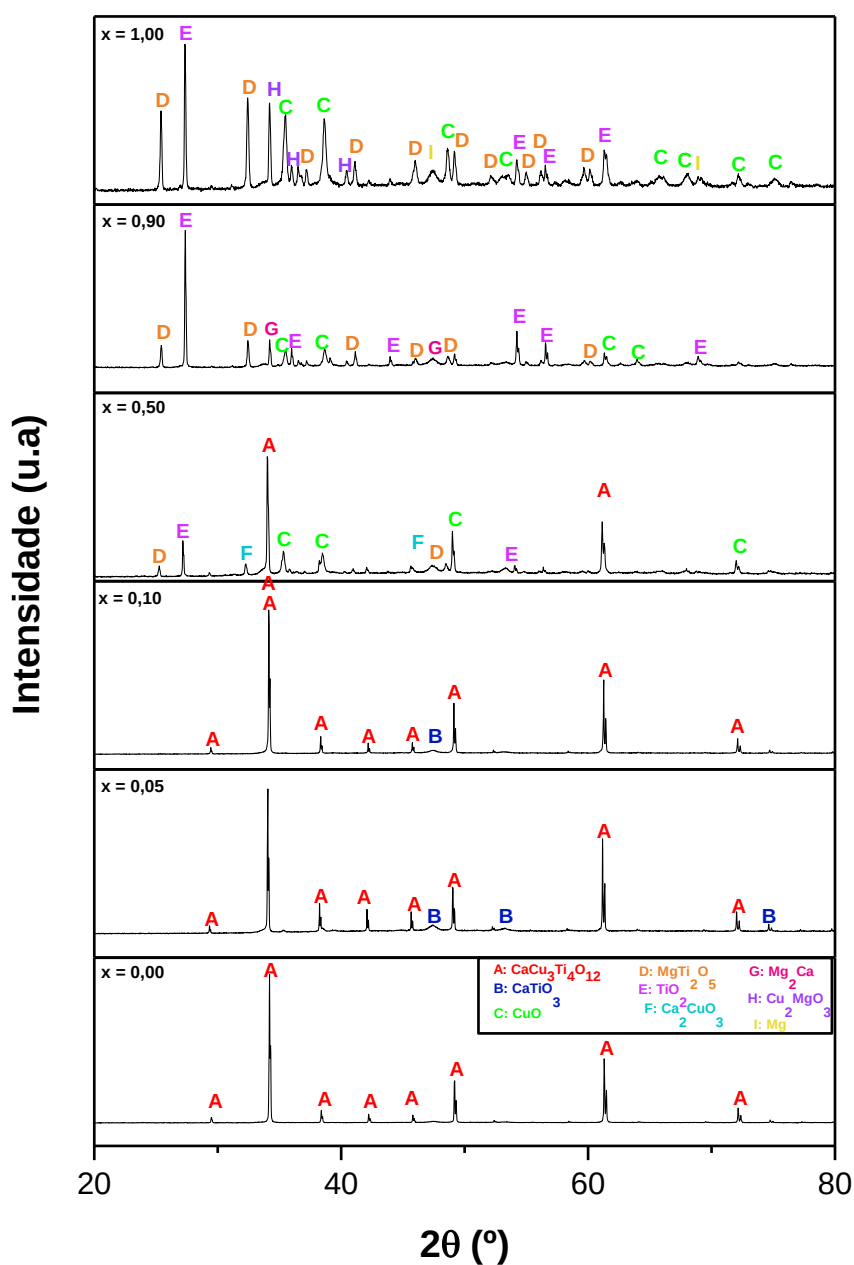
Figura 39 – Difratogramas do CCTO puro ($X=0,00$) para as temperaturas 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 43 mostra os difratogramas para as amostras sinterizadas a 1000 °C. Observa-se que o aumento de magnésio no sistema causa um alargamento da base, indicando perda de cristalinidade. Também é possível verificar que quando $X=1,00$, não existe mais a fase de CCTO puro, uma vez que toda a estrutura cristalina já foi modificada. As fases presentes em cada estequiometria estão retratadas na Tabela 8.

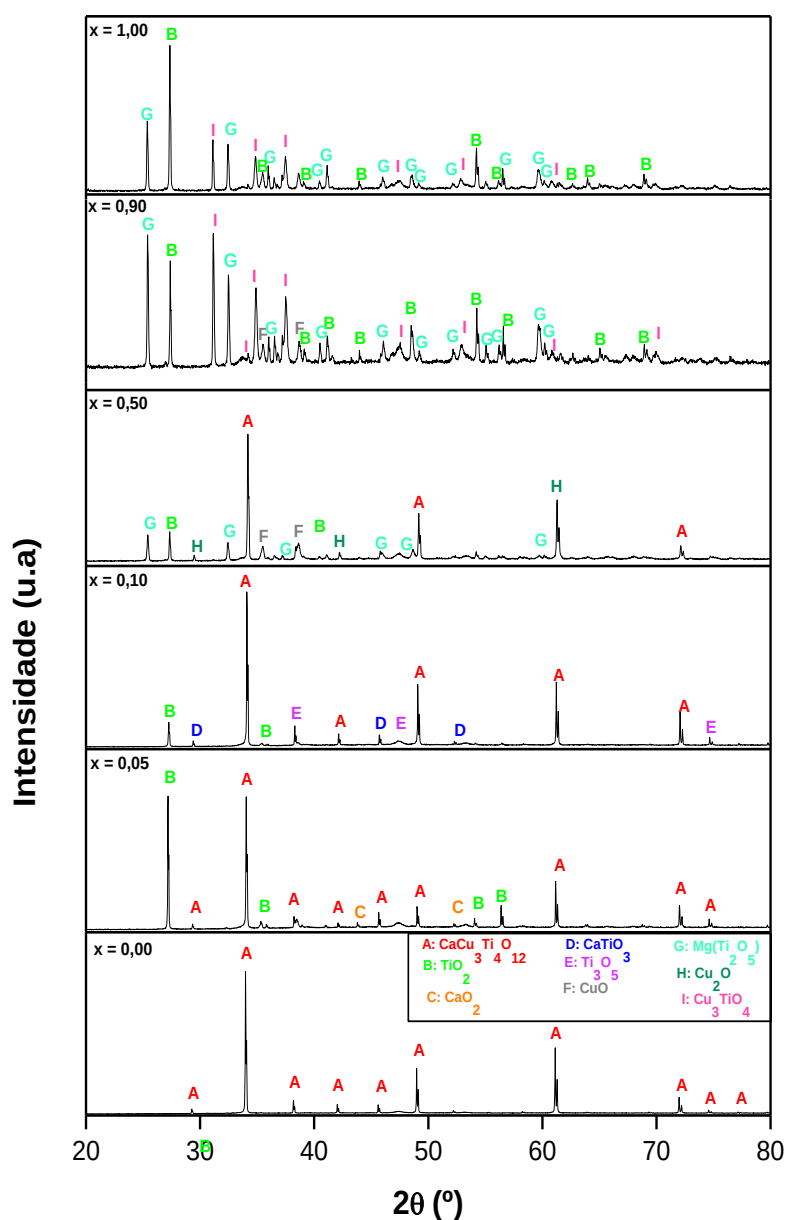
Figura 40 – Difratogramas a 1000 °C.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 44 apresenta os difratogramas para as amostras sinterizadas a 1050 °C. Observa-se novamente que com o aumento gradativo de magnésio, novas fases são criadas (Tabela 8), ao mesmo tempo que a fase de CCTO puro vai desaparecendo. Quando $X=1,00$, as bases dos picos estão largas, indicando perda de cristalinidade, apesar de ser um sistema polifásico.

Figura 41 – Difratogramas a 1050 °C.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 8 – Fases presentes em cada estequiometria sinterizada a 1000 °C e 1050°C.

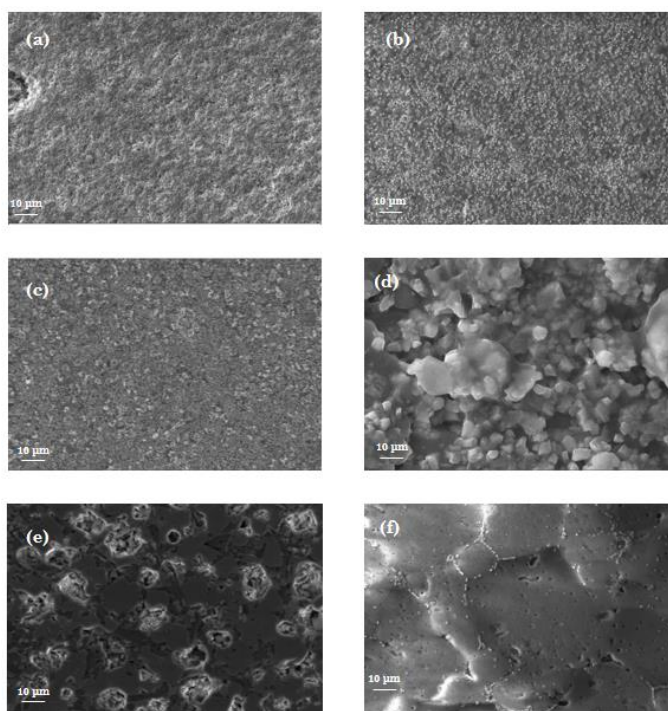
Estequiometria	Fases presentes	
	1000 °C	1050 °C
X=0,00	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
X=0,05	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CaTiO_3	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, TiO_2 , CaO_2
X=0,10	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CaTiO_3	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, TiO_2 , CaTiO_3 , Ti_3O_5
X=0,50	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CuO , MgTi_2O_5 , TiO_2 , Ca_2CuO_3	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, TiO_2 , CuO , $\text{Mg}(\text{Ti}_2\text{O}_5)$, Cu_2O
X=0,90	CuO , MgTi_2O_5 , TiO_2 , Mg_2Ca ,	TiO_2 , CuO , $\text{Mg}(\text{Ti}_2\text{O}_5)$, Cu_3TiO_4
X=1,00	MgTi_2O_5 , TiO_2 , CuO , Cu_2MgO_3 , Mg	TiO_2 , $\text{Mg}(\text{Ti}_2\text{O}_5)$, Cu_3TiO_4

Fonte: Produção do próprio autor.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Na figura 45, estão retratadas as micrografias das amostras sinterizadas a 1000 °C. É possível verificar que o aumento de magnésio no sistema causa o crescimento do grão, o que pode prejudicar as propriedades dielétricas e varistores. Além do mais, nota-se que os grãos estão com morfologia facetadas, ou seja, estão perdendo o caráter arredondado. Quando $X=1,00$, ou seja, quando o elemento cálcio foi totalmente substituído pelo magnésio no sistema, é possível notar que existem muitas fases, conforme foi apresentado no DRX anteriormente.

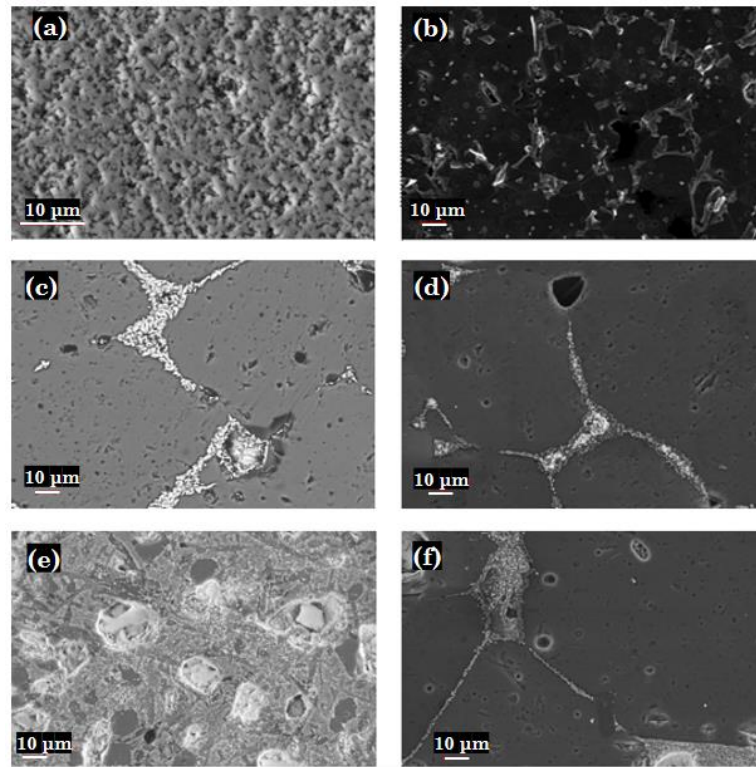
Figura 42 – Microestruturas das amostras sinterizadas a 1000 °C, sendo a: X=0,00; b: X=0,05; c: X=0,10; d: X=0,50; e: X=0,90 e f: X=1,00.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 46, estão retratadas as micrografias das amostras sinterizadas a 1050 °C. Aqui, também é possível verificar que o aumento de magnésio gerou o crescimento do grão, mas o comportamento é ainda mais evidente, devido ao aumento de 50°C na temperatura de sinterização. É possível também, verificar uma pequena porosidade, além da morfologia ser próxima da literatura, ou seja, grãos na forma de facetados.

Figura 43 - Microestruturas das amostras sinterizadas a 1050 °C, sendo a: X=0,00; b: X=0,05; c: X=0,10; d: X=0,50; e: X=0,90 e f: X=1,00.



Fonte: Produção do próprio autor.

5.2.5 Caracterização dielétrica e varistora

Com os dados obtidos pela técnica em DC e a fim de construir um gráfico E vs. J , utilizou-se as fórmulas abaixo, para ajustar os eixos de acordo com o campo elétrico (E) e a densidade de corrente (J).

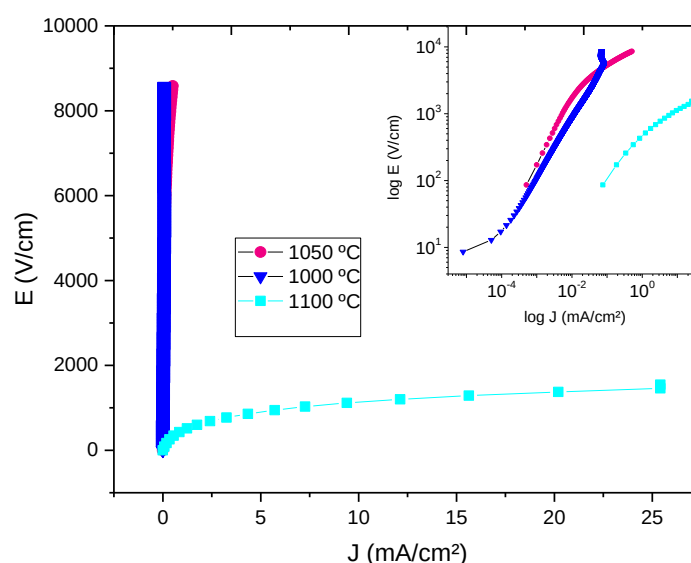
$$E = \frac{V}{e_n} \quad (26)$$

$$J = \frac{4.I}{\pi.\phi_g^2} \quad (27)$$

Sendo que e_o é a espessura do eletrodo ($(1,50 \pm 0,01)$ mm) e ϕ_e é o diâmetro do eletrodo ($(4,81 \pm 0,1)$ mm).

Para a Figura 47, quando $X=0,00$, verifica-se visualmente, que a curva referente à sinterização de 1100°C é a única que apresenta o campo de ruptura bem definido. Isto poderia caracterizar que somente ela tem comportamento varistor, mas para comprovar a ideia, foi feito o gráfico também na escala $\log$ (canto superior direito). O resultado encontrado é que a curva referente à sinterização de 1050°C também apresenta comportamento varistor, sendo que, sob as condições limitadas do equipamento, não foi possível definir seu campo de ruptura ainda. Sabendo que o coeficiente de não linearidade é o inverso do coeficiente angular, também podemos concluir que a curva de $X=0,00$ quando sinterizada a 1100°C possui o maior α , indicando um ótimo comportamento varistor. Além do mais, conforme foi mostrado nas micrografias anteriormente, o tamanho do grão está aumentando conforme a temperatura de sinterização aumenta, então faz sentido que a amostra de 1100°C tenha o menor campo de ruptura. Já sobre o gráfico em escala $\log$, pode-se especular uma menor corrente de fuga para as amostras sinterizadas a 1000°C e 1050°C já que estão deslocadas na direção diagonal com relação à amostra sinterizada a 1100°C .

Figura 44 – Curvas E vs. J para CCTO puro.

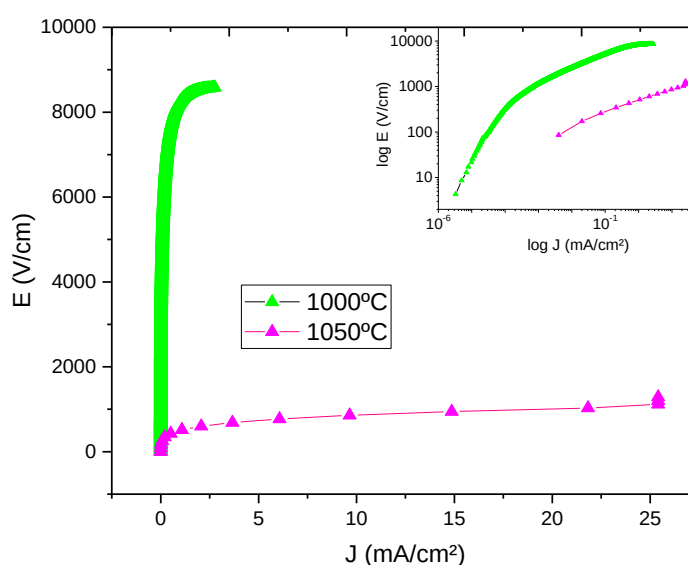


Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 48, quando $X=0,05$, são representadas as curvas para duas condições diferentes de sinterização, que são a 1050 °C e 1000 °C. Verificamos que a curva referente a 1050 °C é bem definida e apresenta comportamento varistor, apesar de seu baixo campo de ruptura (devido ao elevado crescimento do grão). Entretanto, ainda que a curva referente a 1000 °C não tenha estabilizado dentro do limite do equipamento, verifica-se na curva *log*, que também tem comportamento varistor.

Podemos concluir que à 1050 °C, obtemos varistor com menor campo de ruptura e maior corrente de fuga (Tabela 9).

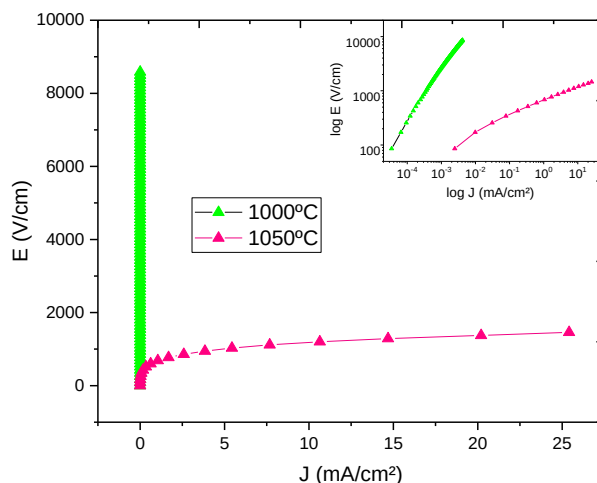
Figura 45 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,05$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 49, estão plotadas as curvas para duas condições diferentes de sinterização quando $X=0,10$. Novamente notamos que somente a curva de 1050 °C apresenta um comportamento varistor definido dentro do limite do equipamento, com elevado α e campo de ruptura bem definido. Porém quando as curvas são analisadas em escala *log*, verificamos que as duas podem caracterizar um varistor.

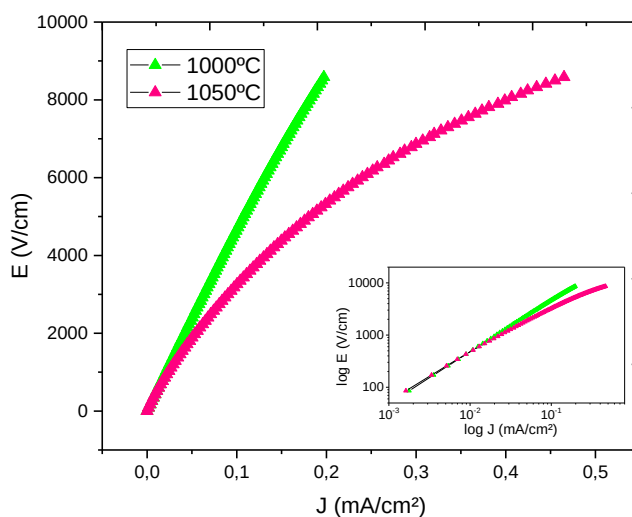
Figura 46 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,10$.



Fonte: Produção do próprio autor.

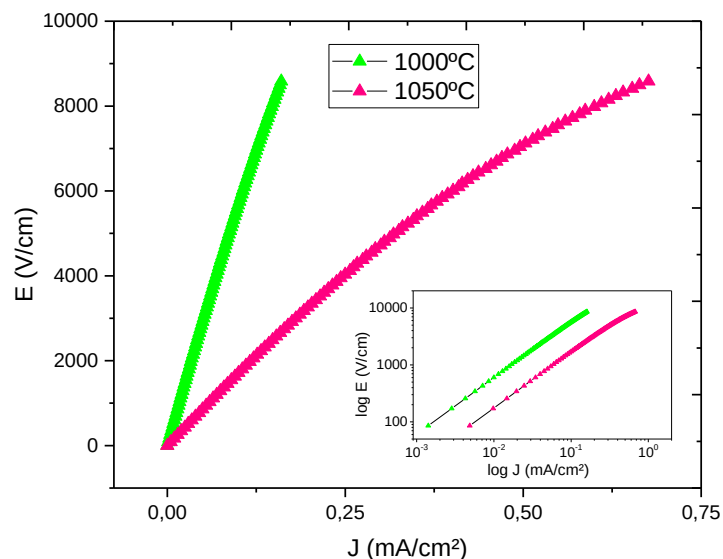
Nas Figuras 50 e 51, quando $X=0,50$ e $X=0,90$, notamos que nenhuma das curvas estabilizaram dentro dos limites do equipamento, ou seja, não é possível calcular nenhum parâmetro. Porém, conforme é observada na escala $\log$, as duas amostras podem mostrar comportamento varistor com um equipamento de maior limite. Nota-se também que houve um aumento do campo de ruptura conforme maior presença de magnésio. Isto pode ser porque o elemento magnésio está aumentando o caráter resistivo do contorno de grão.

Figura 47 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,50$.



Fonte: Produção do próprio autor.

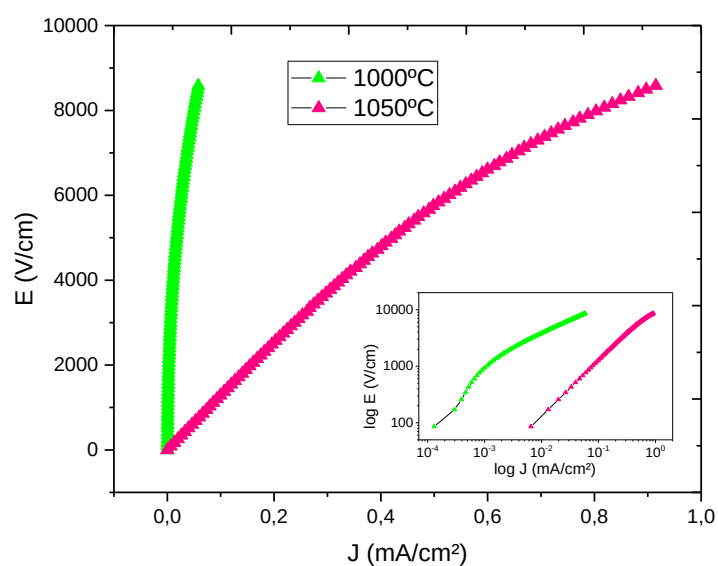
Figura 48 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,90$.



Fonte: Produção do próprio autor.

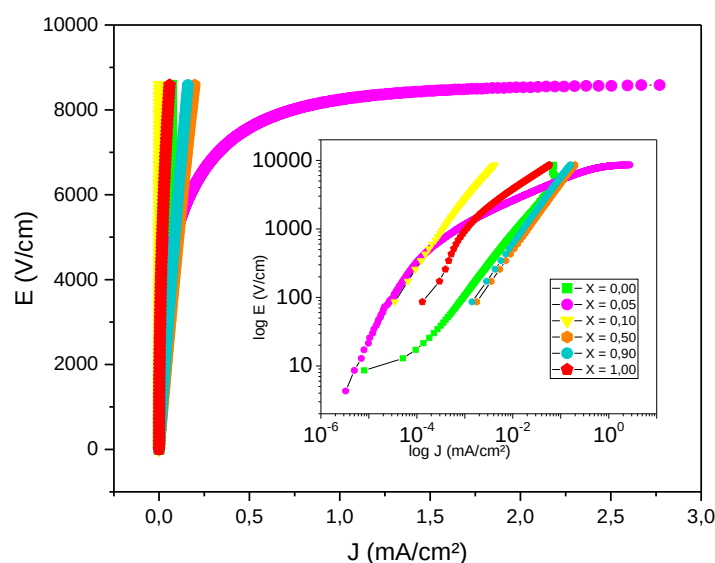
A Figura 52 representa as curvas referentes às duas condições de sinterização, quando o elemento cálcio é totalmente substituído pelo magnésio. Identificamos, a partir da escala $\log$, que o bulk sinterizado a 1000 °C não apresenta caráter varistor.

Figura 49 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=1,00$.



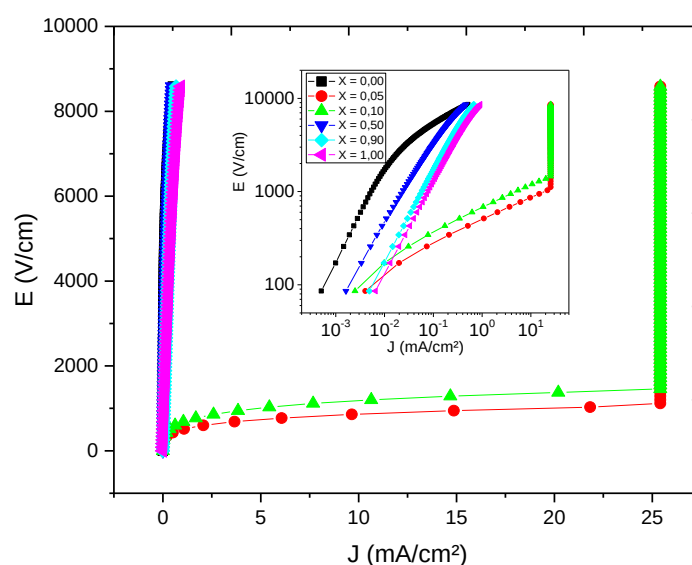
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 50 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,00$; $X=0,05$; $X=0,10$; $X=0,50$; $X=0,90$ e $X=1,00$ sinterizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 51 – Curvas E vs. J para $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, quando $X=0,00$; $X=0,05$; $X=0,10$; $X=0,50$; $X=0,90$ e $X=1,00$ sinterizadas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Produção do próprio autor.

Analisando as curvas sinterizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 53, é possível verificar que somente a composição de $X=0,05$ apresentou comportamento varistor dentro dos limites do equipamento. Para verificar se, realmente, nenhuma outra composição teria o comportamento

esperado, foram analisados os dados na escala *log*. Concluiu-se que as curvas não mostraram o comportamento varistor por causa de uma limitação do equipamento, já que na escala *log* estavam coerentes. Ainda fixando a temperatura de 1000 °C, o sistema com X=0,05 provavelmente apresentará o menor campo de ruptura (E_r) dentre as amostras sinterizadas sob esta temperatura, já que a região de rompimento é a mais baixa. Também analisando a inclinação, é de se esperar que a curva com X=0,10 tenha o menor coeficiente de não linearidade (α), por ter a maior inclinação entre o intervalo de 1 a 10 mA. A mesma análise pode ser feita sobre os *bulks* sinterizados a 1050 °C, Figura 54, o equipamento foi suficiente somente para as curvas X=0,05 e X=0,10. Elas, também, provavelmente mostrarão os maiores coeficientes de não linearidade (α) em comparação com as demais amostras sinterizadas a esta temperatura, já que possuem as menores inclinações, mas entre elas, o valor é bem próximo conforme indicado na Tabela 9.

A respeito do magnésio no sistema, o seu aumento aparenta provocar uma menor inclinação das curvas e aumento do campo de ruptura.

Visualmente, os *bulks* sinterizados a 1050 °C apresentam curvas menos inclinadas do que quando comparadas as de 1000 °C, o que provavelmente aumentará o coeficiente de não linearidade (α).

Utilizando-se os cálculos anteriormente mencionados, na introdução deste trabalho, construiu-se a Tabela 9, com alguns parâmetros obtidos a partir das curvas E vs. J . Lembrando que foi possível calcular, somente para os que tiveram seu campo de fuga estabilizados dentro do limite do equipamento.

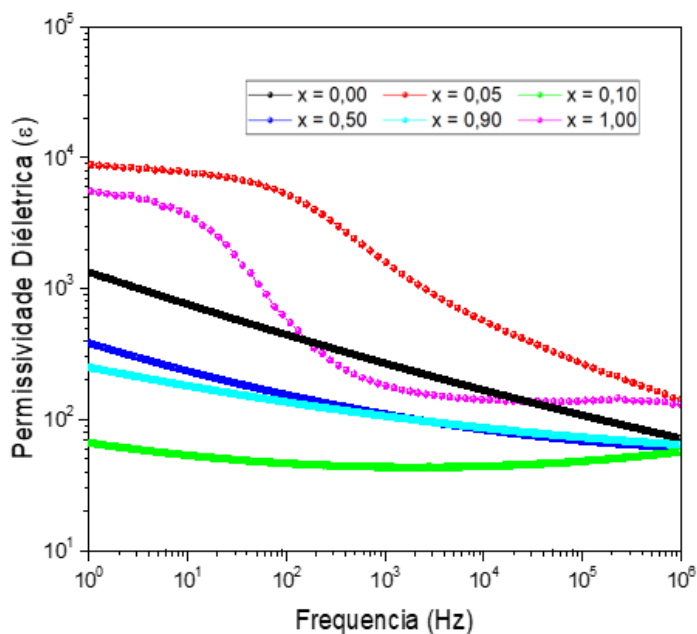
Tabela 9 – Dados obtidos a partir do gráfico E vs. J .

	Temperatura (°C)	α	Campo de Ruptura (V/cm)	Corrente de Fuga (mA)
X=0,00	1100	2,91	466,04	0,26
X=0,05	1050	4,16	500,28	0,16
X=0,05	1000	-	-	0,11
X=0,10	1050	4,35	674,59	0,16

Fonte: Produção do próprio autor.

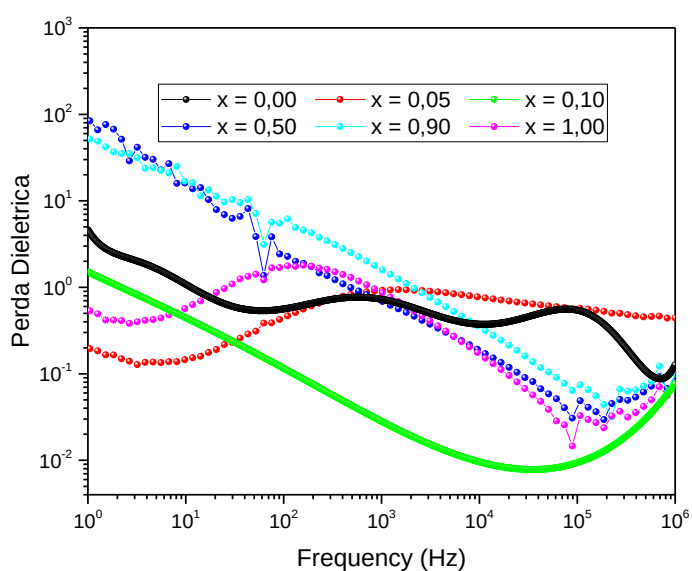
A partir dos dados obtidos por corrente alternada (AC), construiu-se as curvas presentes nas Figuras 55-58, que representam a permissividade dielétrica (ϵ) e a perda dielétrica ($\tan\delta$) em relação a frequência.

Figura 52 – Gráfico de constante dielétrica para todas as composições sinterizadas a 1000 °C.



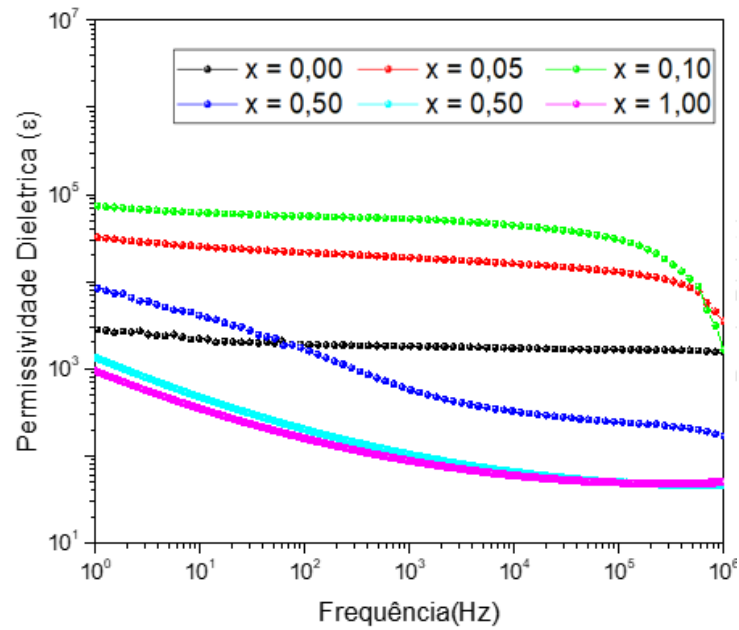
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 53 – Gráfico de perda dielétrica para todas as composições sinterizadas a 1000 °C.



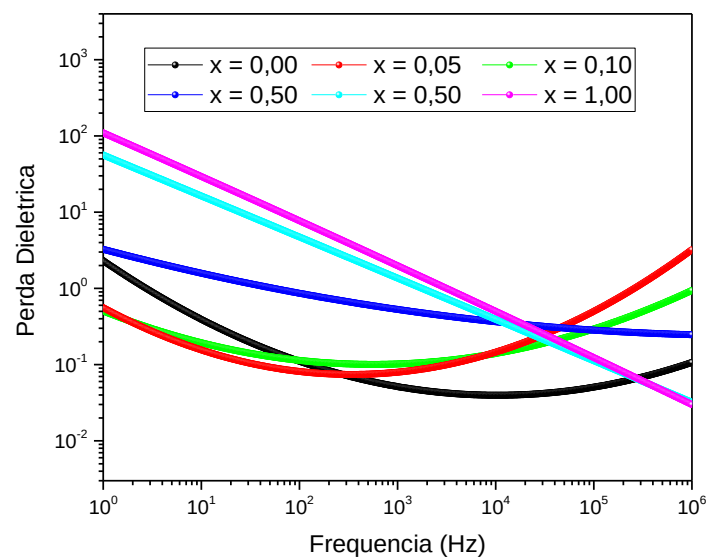
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 54 – Gráfico de constante dielétrica para todas as composições sinterizadas a 1050 °C.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 55 – Gráfico de perda dielétrica para todas as composições sinterizadas a 1000 °C.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 10 – Dados obtidos a partir dos gráficos de perda dielétrica e permissividade.

	1000 °C (1000 Hz)		1050 °C (1000 Hz)	
	Constante dielétrica	Perda dielétrica	Constante dielétrica	Perda dielétrica
X=0,00	265	0,78	1832	0,05
X=0,05	1628	0,89	18546	0,07
X=0,10	42	0,03	51852	0,11
X=0,50	109	0,76	567	0,46
X=0,90	109	1,56	104	1,32
X=1,00	175	0,93	97	2,17

Fonte: Produção do próprio autor.

Nas figuras 55 e 56 e na Tabela 10, pode-se observar que para as amostras sinterizadas a 1000 °C, o melhor resultado encontrado, ou seja, uma constante dielétrica alta e uma perda dielétrica relativamente baixa, foi encontrado para a amostra $x = 0,05$. Entretanto não é maior que a dos materiais com estrutura perovskita relatados na literatura. Isto é coerente com os resultados obtidos para a resposta não ôhmica, já que a literatura relata as duas propriedades como antagônicas.

Já para as amostras sinterizadas a 1050 °C, Figuras 57 e 58, os melhores resultados foram obtidos pelas amostras $X = 0,05$ e $X = 0,10$, pois a constante dielétrica obtida foi da ordem de 10^4 e também porque o resultado é invariante em uma larga faixa de frequência. Este comportamento pode ter acontecido pelo crescimento de grão, ocasionado pelo aumento da temperatura de sinterização.

6 CONCLUSÃO

O pó cerâmico demonstrou ser altamente cristalino e polifásico, uma vez que através dos difratogramas é possível observar picos bem definidos e de base estreita. Sobre sua morfologia, o MEV identificou que o pó possui partículas arredondadas (quase esféricas) de tamanhos e por volta de 10^{-1} μm . Este pequeno tamanho de partícula mais uma condição adequada de conformação (PVA + água) possibilitaram a obtenção de uma cerâmica com elevada densidade à verde (por volta de $4,0 \text{ g/cm}^3$). Os discos foram sinterizados em duas temperaturas diferentes a fim de verificar a influência do magnésio na temperatura de sinterização e para o CCTO puro, também foi utilizada a temperatura superior a dilatométrica.

As pastilhas obtidas apresentaram elevada densidade média (Arquimedes), mas também foi realizado um estudo de picnometria gasosa. Como o sistema estudado é polifásico (exceto para $X=0,00$), é importante comparar os resultados com as micrografias (MEV) e também dos difratogramas (DRX) para avaliar a contribuição de cada uma das fases na densidade.

Conclui-se que foram obtidas cerâmicas com excelentes constantes dielétricas e perdas dielétricas para as amostras de $X=0,05$ e $X=0,10$ quando sinterizadas a 1050°C e também $X=0,05$ sinterizada a 1000°C . Acredita-se que o comportamento não ôhmico também foi atingido para ambas as temperaturas de sinterização, mas não está tão visível devido a uma limitação do equipamento utilizado. Sobre as micrografias, nota-se que o aumento de magnésio e o aumento de temperatura causam o crescimento do grão, mas os grãos permanecem com morfologia facetada. Logo, a proposta deste trabalho de graduação foi atingida com sucesso.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como proposta de continuação deste trabalho, poderia estudar a resposta fotoluminescente, para avaliar a multifuncionalidade do sistema. E também estudar a resposta varistora com diferentes atmosferas, a fim de entender melhor as propriedades obtidas.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C373 – 14a**: standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products, ceramic tiles, and glass tiles. West Conshohocken, 2016.
- BENDER, B.A. et al. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Materials Science and Engineering: B**, Laussane, v. 117, p. 339-47, 2005.
- BOONLAKHORN, J. et al. Improved dielectric properties of (Y+Mg) co-doped CaCuTiO ceramics by controlling geometric and intrinsic properties of grain boundaries. **Materials and Design**, Thailand, v. 92, p. 494-498, 2015.
- BOTTCER, C. J. F. Polarization and energy in theory of electric polarization. **Theory of Electric Polarization**. Amsterdam, v. 3, p. 91-127, 1973.
- COTRIM, G. **Estudo comparativo da sinterização em forno convencional e por microondas nas propriedades não ôhmicas do composto cerâmico $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ com adição de SnO_2** . Guaratinguetá, 2016.
- DAVIES, P. K. et al. Crystal chemistry of complex perovskites: new cation-ordered dielectric oxides. **Annual Review of Materials Research**, Oxford, v. 38, p. 369-401, 2008.
- FANG, T. T.; SHIAU, H. K. Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of American Ceramic Society**, v. 87, p. 2172-2179, 2004.
- HOMES, C.C. et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. **Science**, Melville, v. 293, p. 673-676, 2001.
- HU, W. et al. Tailoring the nanoscale boundary cavities in rutile TiO_2 hierarchical microspheres for giant dielectric performance. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, p. 8659-8667, 2010.
- HU, Y. et al. Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics with Zn substitution for Cu. **Advances in Applied Ceramics**, v. 113, p. 98-101, 2014.
- HUANG, Y. et al. Giant dielectric permittivity and non-linear electrical behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ varistors from the molten-salt synthesized powder. **Ceramics International**, Faenza, v.133, p.258-261, 2013.
- LEE, J.W.; KOH, J. H. Grain size effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics for supercapacitor applications. **Ceramics International**, Faenza, v.124, p. 10442-10447, 2015.
- LI, G. L.; YIN, Z.; ZHANG, M.S. Study on optical and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by first-principles calculation. **Materials Science and Engineering B**, Taiyuan, v. 150, p. 163-167, 2008.

LI, Y. et al. Preparation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics with low dielectric loss and giant dielectric constant by the sol-gel technique. **Ceramics International**, Faenza, v. 39, p.7879-7889, 2013.

LIANG, P. et al. Effects of Cu stoichiometry on the microstructure, electrical conduction, and dielectric responses of $\text{Y}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Ceramics International**, Faenza, 2015.

MU, C.H. et al. An effective method to decrease dielectric loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, **Journal of Alloys and Compounds**, Thayuan, v. 471, p. 137–141, 2009.

NAUTIYAL, A. et al. Local analysis of the grain and grain boundary contributions to the bulk dielectric properties of $\text{Ca}(\text{Cu}_{3-y}\text{Mg}_y)\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: importance of the potential barrier at the grain boundary. **Journal of the European Ceramic Society**, France, v. 36, p. 1391-1398, 2015.

RAMIREZ, A. et al. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Commun**, Kidliston, v. 115, p. 217-220, 2000.

RAMÍREZ, M. A. et al. Non-ohmic and dielectric properties of a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 89, 2006.

RAMÓREZ, M. A. et al. Conventional and microwave sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ ceramic composites: non-ohmic and dielectric properties. **Journal of Physics D: applied physics**, Melville, v. 347, p. 478-780, 2004.

RHOUMA, S. et al. Comparative studies of pure, sr-doped, ni-doped and co-doped CaCuTiO ceramics: enhancement of dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 717, p. 521-525, 2017.

RIBEIRO, W.C. Estudo da correlação entre propriedades não ôhmicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$. **Applied Physics Letters**, Kidlington, v. 98, p. 555-559, 2010.

SHAO, S.F. et al. High permittivity and low dielectric loss in ceramics with the nominal compositions of $\text{CaCu}_{3-x}\text{La}_{2x/3}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Applied physics letters**, Melville, v. 91, p. 477-780, 2007.

SINCLAIR, D.C. et al. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, Amsterdam, v. 80, p. 2153-2155, 2002.

SUAREZ, J. A. C. **Análise da resposta dielétrica e varistora de compostos cerâmicos multifásicos à base de $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 4,0$)**. 2015. 34 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

SUN, L. et al. Microstructure and enhanced dielectric response in Mg doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics, **Journal of Alloys and Compounds**, Taiyuan, v. 663, p. 345-350, 2015.

VANSTREELS, K. et al. Influence of porosity on dielectric breakdown of ultralow-k dielectrics. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, Mellville, v. 31, 2013.

WU, L. et al. Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, **Physical Review B**, v. 71, p. 114-118, 2005.

ZHAO, Y. et al. Effect of dispersant on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders synthesized by oxalate co-precipitation method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 91, p. 187-190, 2013.