# **UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA** CAMPUS DE GUARATINGUETÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

JOHAN ALEXANDER CORTÉS SUÁREZ

ANÁLISE DA RESPOSTA DIELÉTRICA E VARISTORA DE COMPOSTOS CERÂMICOS MULTIFÁSICOS À BASE DE Ca $_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}~(0,0\leq x\leq 4,0)$ 

Guaratinguetá 2015

# JOHAN ALEXANDER CORTÉS SUÁREZ

# ANÁLISE DA RESPOSTA DIELÉTRICA E VARISTORA DE COMPOSTOS CERÂMICOS MULTIFÁSICOS À BASE DE Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4- x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (0,0 $\le$ x $\le$ 4,0)

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências do Campus de Bauru da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Ramírez Gil

Guaratinguetá 2015

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Miguel Angel Ramírez Gil, que além de ser um verdadeiro pilar na minha formação, tornou-se meu grande amigo. Agradeço a ele pelas discussões e toda a ajuda fornecida durante este período.

À minha mãe, que me ensinou a nunca desistir e que me motiva para a superação em todas as adversidades. Às minhas irmãs e sobrinhos, que são parte da minha vida e que têm sido tão pacientes, respeitando esse momento do meu crescimento acadêmico e adiando nosso tempo juntos.

Ao meu colega Santiago Orrego Gonzalez, que foi minha mão direita e com quem me aventurei a sair de meu país para empreender este passo da minha vida e que dedicou seu tempo e conhecimento para o enriquecimento desta pesquisa.

Aos funcionários do Instituto de Química e pesquisadores do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), que colaboraram neste trabalho e me incentivaram com discussões e resultados obtidos e pela imensa ajuda nas medidas elétricas.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá –UNESP, que colaboraram muito na realização de este trabalho, em especial a Domingos Hasmann Neto que sempre se mostrou disposto em ajudar.

Aos meus colegas da república "Etílicos", por ser minha família no Brasil, por suportar-me, por ajudar-me com o idioma e por gerar na minha vida esse aspecto entrópico que às vezes faz falta para entender a vida. A meus amigos colombianos, por estarem sempre dispostos para qualquer coisa que precise. Eles são a parte bonita da Colômbia que encontrei no Brasil e que não me deixa esquecer minha pátria amada.

Ao Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos do Departamento de Materiais e Tecnologia - UNESP, pelos ensinamentos durante a realização do estágio docência e ao Prof. Dr. Fernando Vernilli da escola de engenharia de Lorena - USP pelas contribuições na qualificação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões do Departamento de Materiais e Tecnologia UNESP por toda sua ajuda e confiança.

Ao Professor Dr. José Augusto Jorge Rodrigues do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pelas medidas de porosimetria de mercúrio.

A todos aqueles que me esqueço no momento, mas têm contribuído de forma direita ou indireta na realização deste trabalho e nesta nova etapa da minha vida.

A CAPES, pela bolsa.

Aprendi a não tentar convencer ninguém. O trabalho de convencimento é desrespeitoso, é uma tentativa de colonização do outro.

José Saramago.

CORTES, J. A. Análise da resposta dielétrica e varistora de compostos cerâmicos multifásicos à base de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> ( $0,0 \le x \le 4,0$ ), 2015, 116f, Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá 2015.

#### **RESUMO**

O CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) possui alta potencialidade para ser utilizado em várias aplicações tecnológicas, entre estas dielétricos e varistores. A cerâmica Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (com duas fases CCTO e CaTiO<sub>3</sub>) apresenta um bom coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ) quando comparado com a fase pura de CCTO o que potencializa sua aplicação como varistor, entretanto, a corrente de fuga (I<sub>f</sub>) ainda é considerada elevada para aplicações comerciais. Outro fator importante é que o Brasil é um dos países com maior número de jazidas de SnO<sub>2</sub> material que tem-se tornado interessante para a elaboração de varistores. Neste trabalho foram sintetizados mediante reação em estado sólido pós cerâmicos de Ca2Cu2Ti4-xSnxO12  $(0,0 \le x \le 4,0)$ . Os pós foram inicialmente caracterizados com análise termogravimétrica, técnica que mostrou duas perdas de massa, uma perto de 200°C associada à saída de água e outra perto de 800°C devida à decomposição do CaCO<sub>3</sub>. A análise com microscopia eletrônica de varredura (MEV) na cerâmica na forma de pós mostraram que com o aumento de  $Sn^{4+}$  as amostras apresentaram algumas morfologias alongadas. A difratometria de raios X (DRX) mostrou que com o aumento de Sn<sup>4+</sup> surgem às fases SnO<sub>2</sub>, CaSnO<sub>3</sub> e CuO, e diminui as fases de CaTiO<sub>3</sub> e CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. A técnica de dilatometria óptica indicou duas temperaturas de sinterização: 1150°C para as amostras com baixo teor de  $\text{Sn}^{4+}$  (x = 0,0; 0,1; 0,2 e 2,0) e 1400°C para as de maior teor de  $Sn^{4+}$  (x = 3,8; 3,9 e 4,0). As pastilhas foram caracterizadas usando a técnica de difratometria de raios X cuja principal diferença em relação aos pós calcinados foi a presença da fase  $TiO_2$  para a amostra com x = 0,0. A análise microestrutural

mostrou crescimento geral de grãos com a substituição de Sn<sup>4+</sup>. A massa específica pelo método de Arquimedes e porosimetria de mercúrio mostraram corpos cerâmicos altamente densos, com poros de tamanhos menores a  $1 \times 10^{-2} \mu m$ . Em relação à resposta dielétrica se encontraram elevados valores de constante dielétrica para as amostras com x = 0,0; x = 0,1 e x = 0,2 apresentando também menor perda dielétrica. As amostras que apresentaram resposta varistora foram x = 0,0; x = 3,8; x = 3,9 e x = 4,0 tornando-se bastante interessantes às amostras com alto teor de Sn<sup>4+</sup> devido a que apresentam fases como CaSnO<sub>3</sub>, diferente às fases iniciais, das quais não existem estudos na literatura da resposta dielétrica e não ôhmica sendo objeto de estudo para trabalhos futuros.

Palavras chaves: Constante dielétrica, Resposta não ôhmica, Reação em estado sólido.

#### ABSTRACT

The CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) has a high potential for use in various technological applications, among these dielectric and varistors. The Ca2Cu2Ti4O12 ceramics (with two CCTO and CaTiO<sub>3</sub> phases) having a good coefficient of non-linearity ( $\alpha$ ) when compared with phase pure CCTO which enhances its application as a varistor, however, the leakage current (If) is still considered high for commercial applications. In this work we were synthesized by reaction ceramic powders solid state  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  (0.0  $\leq x \leq 4.0$ ). The powders were initially characterized by thermogravimetric analysis, a technique which showed two weight losses, one near 200°C associated with the output of water and other close to 800°C due to decomposition of CaCO<sub>3</sub>. The analysis with scanning electron microscopy (SEM) in the ceramic in powder showed that with increasing Sn<sup>4+</sup> samples showed some elongated morphologies. The X-ray diffraction (XRD) showed that with the increase of Sn<sup>4+</sup> phases arise, SnO<sub>2</sub>, CaSnO<sub>3</sub>, and CuO, and decrease the phases of CaTiO<sub>3</sub> and CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. The optical technique dilatometry indicated two sintering temperature: 1150 ° C for samples with low  $\text{Sn}^{4+}$  concentration (x = 0.0, 0.1, 0.2 and 2.0) and 1400 ° C for the highest content of  $Sn^{4+}$  (x = 3.8, 3.9 and 4.0). The ceramics were characterized using the technique of diffraction X-rays whose main difference in relation to the calcined powders is the presence of  $TiO_2$ phase to the sample with x = 0.0. Microstructural analysis showed overall grain growth with the addition of Sn<sup>4+</sup>. The density by Archimedes method and mercury porosimetry showed highly dense ceramic bodies with pore sizes smaller to  $1 \times 10^{-2} \,\mu m$ . Concerning the dielectric response is found high dielectric constant values for the samples with x = 0.0; x = 0.1 and x =0.2 presenting also lower dielectric loss.

Samples showed variator response were x = 0.0; x = 3.8; x = 3.9 and x = 4.0 making it quite interesting samples with high content of  $\text{Sn}^{4+}$  because the phases present as CaSnO<sub>3</sub>, unlike

the early stages, of which there are no studies in the literature response dielectric and non ohmic behavior object of study and for future work.

Keywords: Dielectric constant, Non ohmic behavior, Solid state reaction.

### LISTA DE FIGURAS.

<b>Figura 1</b> . Estrutura perovskita tipo ABX <sub>3</sub> , na esquerda se mostra à direção (100) salientando
as camadas compactas AO <sub>3</sub> , na direita se mostram os cluster BO <sub>6</sub> (adaptada da referência
[20])
<b>Figura 2</b> . Estrutura cristalina cúbica para o CaTiO <sub>3</sub>
<b>Figura 3.</b> Célula unitária do CCTO mostrando a estrutura perovskita (referência [24])6
Figura 4. Efeito do campo elétrico sobre um material dielétrico
Figura 5. Modelos dos diferentes mecanismos de polarização extrínseca
<b>Figura 6.</b> Esquema do modelo <i>internal barrier layer capaciter</i> (IBLC)12
Figura 7. Esquema do modelo de superficial barrier layer capaciter (SBLC) indicando onde
é formada a barreira tipo Schottky14
Figura 8. Modelo Nano barrer layer capaciter (NBLC) mostrando o tipo de defeito gerador
de domínios, indicando a condução entre elétron-vacância, como é o sistema de
armazenamento de carga onde se produz uma polarização de carga gerando
microcapacitores de placas paralelas dentro do grão [32]15
Figura 9. Curva típica E vs J para um material que apresenta resposta não ôhmica (adaptada
da referência [62])20
Figura 10. Esquema do modelo de blocos em que se relaciona o comportamento não ôhmico
com a microestrutura da amostra22
Figura 11. Curva J vs. E indicando como determinar o valor da corrente de fuga22
Figura 12. Esquema das barreiras de potencial existente entre grãos, responsável pela

resposta não ôhmica de alguns materiais [adaptado das referências [65-66]]23
Figura 13. Representação esquemática de um gráfico tipo Nyquest mostrando o
comportamento por impedância do eletrodo, do grão e do contorno de grão em função
das faixas de frequência com os respetivos circuitos equivalentes27
Figura 14. Esquema que relaciona a capacitância com a microestrutura de um material
monocristalino e policristalino
Figura 15. (a) Diagrama de Bode correspondente ao comportamento resistivo (b) Diagrama
de Bode correspondente ao comportamento capacitivo
<b>Figura 16</b> . Metodologia de fabricação dos pós-cerâmicos à base de Ca <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Ti <sub>4-X</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub> (0,0 ≤
$x \le 4,0$ )
Figura 17. Esquema do dispositivo para determinar a massa específica e porosidade aparentes
pelo método de Arquimedes (adaptado da referência [87])41
Figura 18. Fluxograma de fabricação e caracterizações dos cerâmicos na forma de <i>bulk</i> à base
de $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ (0,0 ≤ x ≤ 4,0)
Figura 19. Análise termogravimétrico (TG) para pós cerâmicos à base de Ca <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Ti <sub>4-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub>
$com (0,0 \le x \le 4,0)$
Figura 20. Derivada da analise termogravimétrica (DTG) para pós cerâmicos à base de
$Ca_{2}Cu_{2}Ti_{4-x}Sn_{x}O_{12} com (0,0 \le x \le 4,0)45$
Figura 21 Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial em ar sintético do
composto cerâmico $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ com suas respectivas fases (a) x=0;0 (b) x=0,1;
(c) x=0,2; (d) x=2;0; (e) x=3,8; (f) x=3,9; (g) x=4,047

Figura 22. Difratogramas de DRX de pós-cerâmicos de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com suas respectivas fases (a) x=0;0 (b) x=0,1; (c) x=0,2; (d) x=2;0; (e) x=3,8; (f) x=3,9; (g) x=4,0.

- Figura 24. Gráfico de densidade geométrica a verde vs pressão aplicada (curvas de compactação) para três condições diferentes, Pó seco, 8% de água e 5% de PVA+3% de água para determinação da tensão necessária para a conformação dos corpos cerâmicos.
- **Figura 26**. Análise dilatométrica das amostras de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com  $0,0 \le x \le 4,0,.....55$
- Figura 28. Difratogramas de raios X de corpos cerâmicos de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> na forma de pó sinterizado com suas respectivas fases (a) x = 0,0; (b) x = 0,1; (c) x = 0,2; (d) x =2,0; (e) x=3,8; (f) x=3,9; (g) x=4,0.....60
- **Figura 29.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para .cerâmicas à base de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (a) x= 0;0 (b) x= 0,1; (c) x= 0,2; (d) x= 2;0; (e) x= 3,8; (f) x= 3,9; (g) x= 4,0....62
- Figura 30. Curvas de introdução de mercúrio e diâmetro de poro para cerâmicos à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0,0 \le x \le 4,0.....65$
- **Figura 31.** Distribuição discreta de tamanho de poros (Vermelho) e distribuição acumulada (Preto) dos compostos à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com suas respectivas fases (a) x = 0;0

(b) $x = 0,1$ ; (c) $x = 0,2$ ; (d) $x = 2;0$ ; (e) $x = 3,8$ ; (f) $x = 3,9$ e (g) $x = 4,0$ obtidos pela
técnica de porosimetria de mercúrio67
<b>Figura 32.</b> Gráfico de <i>Nyquist</i> para cerâmicos à base de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub> com $0,0 \le x \le 4,0$
Figura 33. Espectro de impedância imaginária no plano de Bode das amostras de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4-</sub>
$_{x}Sn_{x}O_{12}$ com $0,0 \le x \le 4,0$ ; mostrando diminuição de cargas no contorno de grão com a
adição de Sn <sup>4+</sup> 70
Figura 34. Espectro de módulo imaginário no plano de Bode das amostras de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> .
$_{x}SH_{x}O_{12}COII 0, 0 \le x \le 4, 0.$
Figura 35. Condutividade em função da freqüência no plano de Bode das amostras de
$CaCu_{3}Ti_{4-x}Sn_{x}O_{12} com 0, 0 \le x \le 4, 0.$
Figura 36. Curvas de capacitância complexa no plano de Bode das amostras de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4-</sub>
$_{x}Sn_{x}O_{12} com 0, 0 \le x \le 4,0$
Figura 37 . Constante dielétrica para os compostos cerâmicos de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub> com 0,0 $\leq$
$x \le 4,075$
<b>Figura 38.</b> Perda dielétrica para corpos cerâmicos de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub> com 0,0 $\le$ x $\le$ 4,076
<b>Figura 39.</b> Curvas de E <i>vs.</i> J para o composto cerâmico $CaCu_3Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ para $0,0 \le x \le 4,0$
Figura 40. Esquema do dispositivo para determinar a massa específica e porosidade aparentes
pelo método de Arquimedes (adaptado da referência [89])92
<b>Figura 41</b> . DRX de corpos cerâmicos de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub> com suas respectivas fases (a) $x =$
0,0; (b) $x = 0,1$ ; (c) $x = 0,2$ ; (d) $x = 2,0$ ; (e) $x = 3,8$ ; (f) $x = 3,9$ ; (g) $x = 4,0$

# LISTA DE TABELAS

$\label{eq:tabela1} \textbf{Tabela 1}. Pesquisas realizadas sobre a resposta dielétrica do CaTiO_{3,} CaCu_3Ti_4O_{12} e$
$CaCu_3Ti_4O_{12}/CaTiO_{3}$
Tabela 2.Pesquisas realizadas sobre a resposta não ôhmica de CaTiO <sub>3</sub> , CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> e
$CaCu_{3}Ti_{4}O_{12}/CaTiO_{3}25$
<b>Tabela 3.</b> Especificações dos reagentes de partida
<b>Tabela 4.</b> Perdas de massa obtidas pelo TG para os pós cerâmicos de Ca <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Ti <sub>4-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub> com
( $0 \le x \le 4$ ) e informação de picos endotérmicos e exotérmicos obtidas pelo ADT46
<b>Tabela 5.</b> Fases presentes em cada uma das composições de $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ com ( $0 \le x \le 4$ )
segundo os dados obtidos de DRX48
Tabela 6. Porcentagem em massa dos diferentes elementos químicos e comparação entre as
equações estequiométricas teóricas e experimentais (obtidas a partir dos dados de
MEV/EDS)
Tabela 7. Valores de temperatura indicando diferentes estágios durante o processo de
sinterização56
Tabela 8. Fases presentes em cada uma das composições segundo os dados obtidos de DRX
para as amostras de $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ com $0 \le x \le 4$ sinterizadas e analisadas na forma
de pó sinterizado60
<b>Tabela 9.</b> Tamanho médio de grão para as amostras x=0,0; x=0,1; x=0,2; x=2,0 sinterizadas
à1150°C e amostras x=3,8; x=3,9 e x=4,0 sinterizadas a 1400°C do composto cerâmico
$Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}63$

Tabela 10. Parâmetros físicos obtidos de acordo com a norma	ABNT NBR 6220 de 200764
---	-------------------------

Tabela 11. Valores de resistências e capacitâncias dos contornos de grão .dos compostos
cerâmicos de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub> com 0,0 $\leq$ x $\leq$ 4,069
<b>Tabela 12</b> . Influência da adição de Sn <sup>4+</sup> sobre a constante dielétrica real calculada a 1 kHz e
100kHz
<b>Tabela 13</b> . Coeficiente de linearidade ( $\alpha$ ), campo de ruptura (Er) e Corrente de fuga para
varistores de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub> com 0,0 $\leq$ x $\leq$ 4,078
Tabela 14. Informação obtida pelo estudo de densidade seguindo a norma ABNT 6220 de
1997para materiais refratários93
Tabela 15. Informação obtida pelo estudo de densidade seguindo a norma ABNT 6220 de
2011 para materiais refratários93
Tabela 16. Fases presentes em cada uma das composições segundo os dados obtidos de DRX
para as amostras de $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ com $0 \le x \le 4$ sinterizadas e analisadas na forma de
<i>bulk</i> 97
Tabela 17. Fases presentes em cada uma das composições segundo os dados obtidos de DRX
para as amostras de $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ com $0 \le x \le 4$ sinterizadas e analisadas na forma
de pó

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
2.1. Estrutura cristalina de materiais do tipo perovskita
2.1.1. Estrutura Cristalina do CaTiO <sub>3</sub> 5
2.1.2. Estrutura cristalina do CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> 5
2.2. Propriedades elétricas de materiais à base de CTO, CCTO e CCTO/CTO7
2.2.1. Permissividade elétrica e mecanismos intrínsecos de polarização10
2.2.2. Mecanismos extrínsecos de polarização: modelos IBLC, SBLC e NBLC12
2.2.2.1. Internal Barrier Layer Capacitor (IBLC)
2.2.2.2. Superficial Barrier Layer Capacitor (SBLC)
2.2.2.3. Nanosized Barrier Layer Capacitor (NBLC)
2.2.3. Estudos da resposta dielétrica para o CTO, CCTO, CCTO/CTO15
2.3. Varistores
2.3.1. Estudo da resposta não ôhmica de materiais à base de CTO, CCTO e CCTO/CTO
2.4. Técnicas de resposta em freqüência26
3. OBJETIVOS
3.1. Objetivo geral
3.2. Objetivos específicos
4. MATERIAIS E MÉTODOS
4.1. Preparação e caracterizações de pós à base de $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ com $(0,0 \le x \le $
4,0)
4.1.1. Mistura de reagentes

4.1.2. Análise térmica
4.1.3. Caracterização da estrutura cristalina
4.1.4. Caracterização microestrutural
4.2. Preparação e caracterizações de cerâmicas à base de $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ com $(0,0 \le x)$
$\leq$ 4,0) na forma de <i>bul</i> k
4.2.3. Sinterização dos corpos cerâmicos
4.2.4. Caracterização da estrutura cristalina em pó sinterizado
4.2.5. Caracterização microestrutural das cerâmicas na forma de <i>bulk</i>
4.2.6. Determinação da densidade aparente e distribuição de tamanho de poros40
4.2.6.1. Determinação da massa especifica aparente pelo método de Arquimedes40
4.2.6.2. Determinação da distribuição de tamanho de poros41
4.2.7. Caracterização dielétrica e varistora42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO
5.1. Cerâmica na forma de pó à base de $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ (0,0 $\leq x \leq 4,0$ )44
5.1.1. Análise térmica
5.1.2. Análise estrutural e microestrutural
5.1.2.1. Difratometria de raios X
5.2.2. Caracterização estrutural e microestrutural das cerâmicas sinterizadas59
5.2.2.1.Difratometria de Raios X
5.2.2.2. Análise microestrutural dos corpos cerâmicos sinterizados
5.2.3.Densidade Arquimedes
5.2.4. Porosimetria de mercúrio
5.2.4. Análise da propriedade dielétrica68
5.2.5. Análise da resposta não ôhmica76
6. CONCLUSÕES

7. TRABALHOS FUTUROS	81
8. BIBLIOGRAFIA	82
.9. ANEXOS	91
9.1. Analise da densidade pelo método de Arquimedes	91
9.1.1. Objetivo:	91
9.1.2. Materiais e métodos	91
9.1.3. Resultados	93
9.2. Caracterização estrutural e microestrutural das cerâmicas sinterizadas	94
9.2.1Objetivo:	94
9.2.2. Materiais e métodos	94
9.2.1. Resultados	95

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de proteger os circuitos eletroeletrônicos e garantir a estabilidade e correto funcionamento das redes elétricas, têm motivado pesquisas no desenvolvimento de materiais varistores à base de óxidos cerâmicos com boas propriedades não ôhmicas.

Existem diferentes tipos de síntese para a obtenção de materiais cerâmicos, estes podem ser, síntese por sol-gel e pechinni[1], co-precipitação [2] ou hidrotermal [3] entre outros, os quais geram pós-cerâmicos com alta qualidade, apresentando mudanças nas propriedades do material sintetizado. Outro método de fabricação é reação em estado sólido [4] o qual é o mais utilizado industrialmente para a obtenção de cerâmicas avançadas. Embora seja um processo que requer elevadas temperaturas, alto risco respeito contaminações e baixa uniformidade devido a não distribuição homogênea de tamanho de partículas, é um tipo de síntese de baixo custo, fácil implantação em alta escala para obtenção de cerâmicas técnicas com boas propriedades [5]. Portanto, este método será usado no presente trabalho para a fabricação das cerâmicas propostas.

Por outro lado à miniaturização da tecnologia tem motivado a realização de pesquisas recentes em novos materiais nos quais as propriedades não são influenciadas de forma negativa com a diminuição do tamanho dos componentes. Neste contexto é importante o estudo de materiais com alta constante dielétrica a qual pode ser afetada a partir de mudanças na rede cristalina [6-7] ou modificando as variáveis do processamento [8].

O CaTiO<sub>3</sub> (CTO) é um material com propriedades elétricas e ferroelétricas interessantes. Entretanto, é necessário sinterizá-lo em temperaturas elevadas (1200°C - 1400°C) [9], desta forma, pesquisas recentes têm sido conduzidas com o intuito de diminuir

esta temperatura. O material CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) apresenta uma constante dielétrica gigante [10] e vários estudos foram realizados para desvendar a origem desta resposta [11-13].

A proporção de 1:1 entre o  $Ca^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  na fase CCTO permitiu obter o composto cerâmico  $CaCu_3Ti_4O_{12}/CaTiO_3$  (CCTO/CTO) o qual apresenta aumento do coeficiente de não linearidade e diminuição da corrente de fuga em relação à fase pura de CCTO [14].

Desta forma, estudar a resposta dielétrica e varistora do CCTO/CTO é relevante, já que a melhora das propriedades elétricas e dielétricas deste material permitindo a obtenção de dispositivos eletroeletrônicos, como capacitores, de menor tamanho [15] e de maior proteção para equipamentos ou abastecedores de energia em locais com muita freqüência de descargas elétricas. Também é importante salientar que o Brasil é um dos países com maior ocorrência de raios por ano, sendo este um dos motivos para tentar procurar materiais que permitam construir dispositivos para proteção contra descargas elétricas. Através da melhora da propriedade não ôhmica, espera-se o aumento da confiabilidade da transmissão e distribuição de energia, bem como o aumento da vida útil dos dispositivos eletroeletrônicos. Outro fator importante é que o Brasil é um dos países com maior número de jazidas de SnO<sub>2</sub> [16] material que tem-se tornado interessante para a fabricação de varistores [17-19]. Desta forma, analisar a resposta dielétrica e varistora de cerâmicas à base de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub>. (0,0  $\leq x \leq 4$ ,0) contribuirá para o setor tecnológico e o desenvolvimento do país, pois não existem trabalhos donde se estuda a substituição parcial e total de Ti<sup>4+</sup> pelo Sn<sup>4+</sup> no composto CCTO/CTO.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Estrutura cristalina de materiais do tipo perovskita

A estrutura cristalina de um material é de grande importância para o entendimento de suas propriedades: mecânicas, dielétricas, elétricas, ópticas, magnéticas, entre outras. Desta forma, entender a estrutura tipo perovskita, e associar estas mudanças com a propriedade do material permitem explicar o porquê estes materiais apresentam especificamente altas constantes e baixas perdas dielétricas.

Os materiais com estrutura tipo perovskita apresentam relação estequiométrica  $ABX_{3}$ , a qual pode estar descrita em camadas trigonais de empacotamentos do tipo  $AO_{3}$  ou clusters  $BO_{6}$ , onde os cátions B se encontram no centro do octaedro e estão unidos unicamente pelos vértices conforme na Figura 1.



**Figura 1**. Estrutura perovskita tipo  $ABX_3$ , na esquerda se mostra à direção (100) salientando as camadas compactas  $AO_3$ , na direita se mostram os cluster  $BO_6$  (adaptada da referência [20])

Neste tipo de estrutura, A e B representam os cátions que podem ser divalentes ou trivalentes e o  $O^{2-}$  representa o ânion da estrutura em óxidos perovskita. Entre o grupo das perovskitas é possível encontrar cloretos, brometos, nitretos e oxinitretos, sendo que a grande maioria corresponde a óxidos e fluoretos [20].

A estrutura cristalina sofre modificações quando o material é dopado ou quando se mudam as variáveis de processamento. No caso da estrutura perovskita é possível conhecer a sua simetria a partir do fator de tolerância de Goldshmidt, (*t*), representada pela seguinte equação:

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{r_B + r_o}} \tag{1}$$

Onde  $r_{A}$ ,  $r_{B}$  e  $r_{o}$  correspondem aos respectivos raios iônicos de cada um dos átomos presentes na estrutura. Assim, que se o cátion A tem um raio iônico muito maior que o cátion B, o tipo de estrutura que pode gerar-se é uma estrutura hexagonal. Desta forma obtendo um fator de tolerância entre 0,9 e 1,0; a perovskita é cúbica, mais estável e com elevada simetria. Quando o fator de tolerância está entre 0,7 e 0,9 à distância entre os íons AO diminui, gerando uma inclinação nos octaedros BO<sub>6</sub> [20]. Se t > 1,0, apresenta-se mistura de empacotamentos cúbico e hexagonal gerando distorções mais notórias nos parâmetros de rede.

#### 2.1.1. Estrutura Cristalina do CaTiO<sub>3</sub>

O CaTiO<sub>3</sub> foi o primeiro material caracterizado com estrutura do tipo perovskita ortorrômbica com grupo espacial *Pbnm* a temperatura ambiente. A 1200°C passa a ter simetria tetragonal com grupo espacial *I4mcm* e cúbica perto de 1400°C com grupo espacial *Pm-3m c*om orientações ordenadas dos octaedros de oxigênio presentes na sua célula unitária [21-22], como indicado na Figura 2.





[Figura elaborada pelo autor]

#### 2.1.2. Estrutura cristalina do CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

O CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) é um material cerâmico que cristaliza em uma estrutura pseudo - perovskita cúbica com grupo espacial *Im3* e parâmetro de rede de 7,32Å de fórmula geral (AA')BO<sub>3</sub>, onde as posições A e A' são ocupadas pelos átomos de Ca<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, respectivamente, e a posição B é ocupada pelo Ti<sup>4+</sup> [20]. A Figura 3 mostra a estrutura do CCTO onde se pode observar a inclinação dos octaedros de TiO<sub>6</sub> o que aumenta o parâmetro de rede. Os cátions de Ca<sup>2+</sup> têm número de coordenação 12 apresentando clusters na forma de icosaedros e os íons de Cu<sup>2+</sup> apresentam uma geometria planar [23]. Não foi mantida a relação dos raios iônicos na Figura 3 a fim de entender melhor as posições dos diferentes átomos na estrutura.



Figura 3. Célula unitária do CCTO mostrando a estrutura perovskita (referência [24])

Pesquisas realizadas sobre a estrutura  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO) têm mostrado que a substituição do cobre por diferentes elementos, tais como o zinco, gera outras fases [25]. Desta forma, a diminuição  $Cu^{2+}$  e a adição de  $Ca^{2+}$  em uma proporção de 1:1 com estequiometria  $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$  gera o composto cerâmico  $CaCu_3Ti_4O_{12}/CaTiO_3$  o qual apresenta 66,7% da fase CCTO e 33,3% da fase de CTO. *Kobayashi e Terasaki*. [26], mostraram que nas estequiometrias  $Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti_4O_{12}$  na faixa de 0,1 < x < 2,9 não é possível identificar uma única fase, mas sim a coexistência de duas fases, CCTO e CTO [27].

#### 2.2. Propriedades elétricas de materiais à base de CTO, CCTO e CCTO/CTO

Os materiais podem ser classificados a partir das suas propriedades elétricas. A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é inversamente proporcional à resistividade ( $\rho$ ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{2}$$

onde a resistividade do material descreve a oposição do movimento de cargas dentro do material. Este movimento pode ser de caráter iônico, eletrônico ou ambos e de acordo com a quantidade de cargas se movimentando, pode-se classificar o material como: condutor, semicondutor ou isolante.

Os materiais condutores são aqueles que têm maior movimento de cargas; o semicondutor é um material que a partir de aumento da temperatura ou adição de impurezas perde seu caráter resistivo transformando-se em condutor. O isolante é o tipo de material que apresenta menor movimentação de cargas, ou seja, maior resistividade.

A condutividade está estritamente relacionada com a lei de Ohm através da seguinte equação:

$$J = \sigma E \tag{3}$$

onde *J* corresponde à densidade de corrente e indica o fluxo de corrente que passa por unidade de área  $(mA/cm^2)$  e *E* é o campo elétrico que corresponde à diferença de potencial por unidade de comprimento (V/cm).

Quando a passagem da corrente em um material é praticamente zero e existe um campo elétrico, atuando sobre ele, o material é conhecido como dielétrico. Na Figura 4(a) se apresenta um material o qual sem presença de um campo externo mostra que todos seus dipolos elétricos estão arranjados de forma aleatória, logo ao aplicar um campo elétrico externo sobre este, os dipolos se arranjam na direção do campo aplicado como se mostra na Figura 4(b) permitindo que os eletrodos fiquem carregados quando é retirado o campo elétrico aplicado como é esquematizado na Figura 4(c). Este fenômeno é conhecido como polarização.

Figura 4. Efeito do campo elétrico sobre um material dielétrico



[Figura elaborada pelo autor]

A polarização de um material pode ser quantificada usando a seguinte equação:

$$P = \chi_e \varepsilon_0 E \tag{4}$$

onde  $\chi_{\varepsilon}$  corresponde à suscetibilidade elétrica que indica quanto pode ser afetado o dielétrico com a presença de um campo elétrico,  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo. A permissividade absoluta é calculada multiplicando a permissividade relativa pela do vácuo:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_{0} \boldsymbol{\varepsilon}_{r} \tag{5}$$

onde s<sub>+</sub>, permissividade relativa do material, pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{6}$$

Contudo, esta análise resulta mais interessante, quando é associada com um sistema capacitivo, sendo o mais simples um capacitor de placas paralelas, para o qual a capacitância é igual à quantidade de carga q separada com a aplicação de uma dada tensão elétrica V.

$$C = \frac{Q}{V} \tag{7}$$

Também é possível uma associação com a geometria do capacitor usando a seguinte expressão:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{8}$$

sendo  $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  F/m, *A* correspondente à área das placas do capacitor e *d* à separação entre as placas. O aumento da capacitância no capacitor ocorre devido à polarização dos dipolos no dielétrico os quais geram um campo elétrico contrário ao campo elétrico aplicado sobre o capacitor.

Assim a permissividade dielétrica relativa do material pode ser expressa em termos da capacitância quando se igualam a expressão (7) e a expressão (8) da seguinte forma:

$$\mathcal{E}_r = \frac{Qd}{\mathcal{E}_0 VA} \tag{9}$$

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{A\varepsilon_0} \tag{10}$$

#### 2.2.1. Permissividade elétrica e mecanismos intrínsecos de polarização

A origem de valores de permissividade elétrica elevada em materiais dielétricos está associada com diferentes fatores intrínsecos e extrínsecos de polarização. A constante dielétrica de um material dependerá dos mecanismos de polarização que este apresente, intrínsecos e extrínsecos.

Existem três mecanismos de polarização intrínsecos em materiais com comportamento dielétrico: polarização eletrônica, polarização iônica e polarização orientacional [28]. A soma dos três dá a polarização intrínseca total do material. Na polarização eletrônica a presença de um campo elétrico rearranja os dipolos elétricos. A polarização iônica é causada pela movimentação de cátions ou ânions na rede cristalina. A

polarização orientacional está relacionada com domínios gerados pela orientação dos dipolos elétricos.

Por outro lado estão os mecanismos extrínsecos os quais estão associados a imperfeições cristalinas, mudanças na microestrutura, além de heterogeneidades elétricas dentro do material e polarização interfacial do tipo Maxwell - Wagner [29]. Na Figura 5 se esquematiza como em um material contribuem os diferentes mecanismos de polarização extrínsecos.



Figura 5. Modelos dos diferentes mecanismos de polarização extrínseca

[figura elaborada pelo autor]

#### 2.2.2. Mecanismos extrínsecos de polarização: modelos IBLC, SBLC e NBLC.

Um dos fatores extrínsecos mais importantes corresponde a heterogeneidades elétricas do material e pode ser explicado através de três modelos: o *Internal Barrier Layer Capacitor (IBLC), Superficial Barrier Layer Capacitor (SBLC) e Nanosized Barrier Layer Capacitor (NBLC).* 

#### 2.2.2.1. Internal Barrier Layer Capacitor (IBLC)

Neste modelo são criadas barreiras de potencial do tipo Schottky na junção entre grãos condutivos e contornos resistivos. Uma representação esquemática deste modelo é apresentada na Figura 5, onde os grãos são considerados blocos de tamanho (tg) e a separação entre eles (tgb) em um material cerâmico com espessura (t). De acordo como é estabelecido na Figura se está propondo um modelo ideal, porém este vai depender do tamanho de grão e da forma da barreira.



Figura 6. Esquema do modelo internal barrier layer capaciter (IBLC).

[figura elaborada pelo autor]

$$\mathcal{E}_{ff} = \mathcal{E}_r \frac{t_g}{t_{gb}} \tag{11}$$

Onde  $\varepsilon_r$  é a permissividade elétrica relativa do contorno de grão a qual se assume em todo o *bulk* e  $t_g$  e  $t_{gb}$  é o tamanho de grão e tamanho do contorno do grão, respectivamente.

#### 2.2.2.2. Superficial Barrier Layer Capacitor (SBLC)

Neste modelo, o efeito do elétrodo refere-se à formação de uma barreira Schottky entre o elétrodo de metal e a superfície da amostra de semicondutores. Na junção metal semicondutor, ocorre uma transferência de cargas de um lado para outro, com a finalidade de igualar os dois niveles de Fermi, tanto do semicondutor como do eletrodo. Este efeito está esquematizado na Figura 7 onde se pode observar que a geração de uma barreira do tipo Schottky pode acontecer entre a superfície e o eletrodo.



Figura 7. Esquema do modelo de *superficial barrier layer capaciter* (SBLC) indicando onde é formada a barreira tipo Schottky.

[Figura elaborada pelo autor]

#### 2.2.2.3. Nanosized Barrier Layer Capacitor (NBLC)

Este modelo propõe que a elevada constante dielétrica é devida à formação de defeitos dentro do grão, os quais podem ser do tipo falhas de empilhamento (*staking faults*) [30]. As regiões geradas por estas falhas de empilhamento apresentam um caráter especialmente isolante gerando nano barreiras em contato com regiões (condutoras) do grão. O aumento da permissividade acontece porque as falhas produzidas pelas discordâncias, permitem a formação de um defeito conhecido como *pólaron* que consiste de um elétron preso na estrutura cristalina permitindo-lhe atuar como portador de carga além de vacâncias normalmente de oxigênio, com menor mobilidade. Este tipo de par elétron-vacância gera

barreiras internas dentro do grão [31]. Uma representação esquemática deste modelo é apresentada na Figura 8.





2.2.3. Estudos da resposta dielétrica para o CTO, CCTO, CCTO/CTO

A resposta ferroelétrica apresentada pelo  $BaTiO_3$  [33] gerou grande interesse científico em outros materiais que apresentassem o mesmo tipo de estrutura. Desta forma o primeiro estudo relatado que discute a estrutura do  $CaTiO_3$  (CTO) e suas propriedades foi o trabalho de *Kay et al* [34]. Os trabalhos sobre o CTO são diversos e todos analisaram diferentes propriedades elétricas obtidas sob diversas condições de processamento. *Nakamura et al.* [35] encontraram uma baixa perda dielétrica < 0,01 e alta constante dielétrica da ordem de 10<sup>4</sup>. *Jianhua et al.* [36] encontraram uma perda dielétrica da ordem de 10<sup>-3</sup>, a qual depende da temperatura.

Para o CCTO, *Subramanian et al.* [37] relataram uma constante dielétrica ( $\varepsilon$ ) gigante (~10000) a qual mostrou-se constante em um amplo intervalo de temperatura (100 a 600 K) e freqüências (poucos Hz até aproximadamente 15 MHz), quando o cátion *A*' da estrutura *A'A''BO*<sub>3</sub> é Ca<sup>2+</sup> e *A''* com o Cu<sup>2+</sup> na proporção 1:3 [8].

Após o trabalho de Subramanian et al [37], muitas pesquisas foram realizadas no CCTO devido a este material apresentar uma elevada constante dielétrica. Portanto, pesquisas com diferentes dopantes têm resultado na diminuição da perda dielétrica [38]. Outros estudos têm relatado diferentes métodos de síntese, os quais modificam a sua resposta elétrica [39-41]. Assim como o trabalho de *Capsoni et al.* [42] o qual propõe que os dopantes (Ni, Ti, Co, Fe) geram segregação de CuO que por sua vez aumenta a capacitância do contorno de grão, portanto, melhora a propriedade dielétrica.

*Bender et al.* [41] sugerem que a elevada constante dielétrica é devida a parâmetros de processamento como tempo e temperatura de sinterização. Outros autores mostram o tamanho dos grãos influenciam na propriedade [43]. E pesquisas mais recentes têm mostrado, por exemplo, que a deficiência de Ti<sup>4+</sup> na estrutura afeta a elevada constante dielétrica [44] de uma maneira positiva.

Em 2005 *Kobayashi et al.* [26] foram os primeiros a determinar uma perda dielétrica baixa no composto cerâmico CCTO/CTO, despertando o interesse de outros autores sobre a resposta dielétrica desse composto cerâmico. Destaca-se o trabalho de *Bueno et al.* [45] e de *Jumpatam et al.* [46], os quais estão descritos na Tabela 1 que faz um resumo de alguns trabalhos realizados da resposta dielétrica no CTO, CCTO e o CCTO/CTO.

Estequiometria	Trabalho	Referência
CaTiO <sub>3</sub>	Boas propriedades dielétricas numa faixa de temperatura pequena.	[35]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Constante dielétrica (ε) gigante (~10000) constante em um amplo intervalo de temperatura (100 a 600 K) e frequências (poucos Hz até aproximadamente 15 MHz)	[37]
$A_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ $(A = Y, Bi)$	Diminuição constante elétrica para valores de $10^3$ quando é mudado o cátion A.	[39]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Constantes dielétricas elevadas quando são usadas temperaturas altas de sinterização.	[40]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Mudanças nas temperaturas de sinterização geram aumento da constante dielétrica (714 a 82,450) e aumento da perda dielétrica (0,014 a 0,98).	[41]
CaCu3Ti4O12	O aumento da capacitância de contorno de grão, está estritamente ligada com o aumento de CuO segregado, o qual melhora a propriedade dielétrica.	[42]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	Foi concluído que as relaxações dipolares, podem ser geradas pelos domínios estruturais no bulk de CCTO e o bulk de CTO. Embora a polarização de cargas espaciais é gerada por barreiras tipo Schottky no contorno de grão.	[45]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	Presença de uma permissividade dielétrica de aproximadamente 4000, e perda dielétrica de 0,046 aproximadamente associadas ao aumento da altura da barreira por cauda do aumento da temperatura de	[46]

**Tabela 1**. Pesquisas realizadas sobre a resposta dielétrica do CaTiO<sub>3</sub>, CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> e CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/ CaTiO<sub>3</sub>.

	sinterização.	
CaCu <sub>3-x</sub> La <sub>2x/3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Permissividade de 7500 e perda elétrica de 0,05 no intervalo 120 Hz-200 kHz.	[47]
CaCu <sub>2,9</sub> Co <sub>0,1</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Aumento da perda dielétrica 0,70 aos 100 Hz	[48]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	Presença de múltiplas fases devido ao excesso de temperatura, constante dielétrica de 1500 e perda dielétrica de 0,08 a 1 kHz.	[49]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> /CaTiO <sub>3</sub> 0-3mol% de VO <sub>2</sub>	Encontraram-se mudanças na microestrutura, presença de fases secundárias e diminuição da constante dielétrica.	[50]

[tabela elaborada pelo autor]

#### 2.3. Varistores

Historicamente o primeiro trabalho sobre o varistor foi realizado por volta de 1930 pela empresa de telefones Bell e a partir de SiC, material que apresentava boas propriedades não ôhmicas. Também estudado por *Masuyama et al.* [51] que trabalharam em conjunto com *Matsouka e colaboradores* com varistores de ZnO [52-53] no final da década de 60. Os varistores de ZnO têm sido até agora os mais estudados e amplamente desenvolvidos [54-56]. Este sistema polifásico apresenta coeficientes de não linearidade entre 10 e baixas correntes de fuga o que tem permitido a sua aplicação industrial [57-58].

Em 1995 foi desenvolvido um sistema varistor à base de  $SnO_2$  [59] o qual é monofásico, apresenta poucos dopantes, além de possuir alta estabilidade frente a fenômenos
de degradação com tensão contínua [60]. No entanto, por apresentarem muitas barreiras efetivas, estes varistores servem somente para proteger circuitos de alta tensão limitando sua aplicação.

O varistor (do inglês *variable resistor*) é um material cuja principal característica é que sua resistividade muda de acordo ao nível de tensão aplicada não obedecendo à lei de Ohm. Os varistores são materiais cerâmicos semicondutores constituídos por grãos condutivos e contornos de grão isolantes que geram uma interface grão-contorno, onde se formam barreiras de potencial que determinam o comportamento não ôhmico do material.

Todo material que tem comportamento varistor, normalmente apresenta curvas de campo elétrico *vs*. densidade de corrente como mostra a Figura 9 e sua relação na região não linear pode ser modelada pelas seguintes equações:

$$J = K E^{\alpha} \tag{12}$$

$$\ln J = \ln K + \alpha \ln E \tag{13}$$

onde *J* é a densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>); *K* é uma constante relacionada com a microestrutura do material; *E* é o campo elétrico (V/cm) e  $\alpha$  é o coeficiente de não linearidade. Este último está relacionado à qualidade do varistor, ou seja, quanto maior seu valor, melhor será a propriedade não ôhmica [61].



Figura 9. Curva típica E vs J para um material que apresenta resposta não ôhmica (adaptada da referência [62])

De acordo com a literatura, é possível distinguir três regiões distintas indicadas na Figura 9: (I) região linear, regida pela lei de Ohm é onde a resistência é controlada pelas características fisico-químicas do contorno de grão; (II) região de ruptura ou de não linearidade, na qual é obtido o coeficiente de não linearidade; (III) região de pós-ruptura, muito importante na analise da estabilidade dos varistores submetidos a altas correntes. As propriedades do material nesta região dependem das características do grão.

Como é mostrado na Figura 9 o inverso da inclinação da região II é o fator chamado de coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ). Valores de  $\alpha$  maiores estão relacionados com uma boa propriedade não ôhmica significando que a região II é praticamente horizontal (condutor puro).

Pode-se determinar o coeficiente de não linearidade com a expressão:

$$\alpha = \frac{1}{m} \tag{14}$$

onde *m* corresponde à inclinação da curva de campo elétrico versus densidade de corrente e pode ser determinada da seguinte forma:

$$m = \frac{LogE_{10mA/cm^2} - LogE_{1mA/cm^2}}{LogJ_{10mA/cm^2} - LogJ_{1mA/cm^2}}$$
(15)

O campo elétrico de ruptura,  $E_r$ , está definido como:

$$E_r = E_{1mA/cm^2} \tag{16}$$

Pode ser expresso a partir da tensão de ruptura a qual é função de parâmetros relacionados com os grãos, como a condutividade do grão, o tamanho e os defeitos do mesmo e se esquematiza na Figura 10 e pode ser determinada a partir da expressão:

$$E_r S = V_r = \frac{v_b}{d} s \tag{17}$$

onde  $E_r$  é o campo elétrico de ruptura,  $V_r$  corresponde à tensão de ruptura, S a espessura da amostra,  $v_b$  a tensão por barreira de potencial e d é o tamanho médio de grão. Desta maneira é possível dizer que a expressão (17) exibe uma relação linear entre  $V_r$  e  $E_r$  com d, quando é mantida constante a espessura da amostra.



Figura 10. Esquema do modelo de blocos em que se relaciona o comportamento não ôhmico com a microestrutura da amostra.

[Figura elaborada pelo autor]

Outro fator importante na fabricação de varistores é a corrente de fuga ( $I_f$ ) que corresponde à corrente que passa pelo varistor antes de atingir  $E_r$  sendo definida como a corrente relacionada a 75% de  $E_r$ . Valores elevados da corrente de fuga de um material estão associados com perdas elétricas na região onde teoricamente o material deveria ser um isolante puro. A corrente de fuga pode ser determinada graficamente mediante ao esquema ilustrado na Figura 11.



Figura 11. Curva J vs. E indicando como determinar o valor da corrente de fuga.

[Figura elaborada pelo autor]

Os parâmetros,  $\alpha$ ,  $E_r$  e  $I_f$ , anteriormente mencionados são determinados quando o material é estimulado com uma fonte de corrente continua. Porém, para determinar a altura da barreira ( $\phi$ ) a qual vai determinar a energia necessária para que uma partícula carregada passe de uma região condutora a outra, separadas pela região de depleção é necessário que o varistor seja submetido a uma fonte de corrente alternada. De igual forma pode-se determinar a concentração de doadores ( $N_d$ ) e concentração de estados interfaciais ( $N_{IS}$ ). A dedução destes parâmetros está indicada no trabalho de *Mukae*, *K. et al.* [63], porém, outros autores consideram invalido este modelo, já que este não contempla a existência da corrente de tunelamento, contemplando unicamente a existência da corrente termiônica, sendo as duas relevantes nos materiais semicondutores [64]. Um esquema de contorno de grão e as respectivas barreiras de potencial existente entre grãos, é mostrado na Figura12. No entanto, em um sistema com múltiplas fases este cálculo termina sendo mais complexo e baseado em modelos e simulações matemáticos devido a grande quantidade de interfaces diferentes .

**Figura 12.** Esquema das barreiras de potencial existente entre grãos, responsável pela resposta não ôhmica de alguns materiais [adaptado das referências [65-66]].



O principal trabalho sobre o estudo da resposta não ôhmica do CTO é o trabalho de *Miua et al.* [67] mostrando que a substituição de  $Ca^{2+}$  pelo  $Sr^{2+}$  no  $CaTiO_3$  produz uma diminuição na energia de ligação gerando diminuição no tamanho da célula unitária, além da absorção de oxigênio pelos contornos de grão aumentando a resistência do contorno de grão e por tanto melhorando a resposta não ôhmica.

Contudo o maior desenvolvimento na resposta não ôhmica tem sido no CCTO. O interesse de melhorar a resposta não ôhmica deste material tem sido abordado de diferentes formas: utilizando diferentes métodos de sínteses [68-69], ou avaliando o efeito da dopagem com diferentes materiais como Au, Ce [70-71], inclusive na formação de materiais compostos à base de CCTO [72-73]. As mudanças na proporção do Ca<sup>2+</sup> e o Cu<sup>2+</sup> do CCTO geram o composto cerâmico CCTO/CTO (33,3% mol de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> e 66,7% mol de CaTiO<sub>3</sub>) que apresenta boas propriedades varistoras, esta constatação foi apresentada por Ramirez *et al.* [14] mostrando que o excesso de cálcio no contorno de grão favorece a formação da natureza semicondutora do tipo *p*. Este trabalho também relatou que não existe uma relação entre a propriedade não ôhmica e dielétrica, observando que a permissividade diminui em favorecimento do comportamento varistor.

A Tabela 2 mostra um resumo de vários trabalhos realizados sobre o estudo da resposta varistora dos materiais: CTO, CCTO, CCTO/CTO.

Estequiometria	Trabalho	Referência
Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>	Segregação do Cu <sup>2+</sup> produz aumento da barreira de potencial	[67]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> /Au	Aumento da resposta não ôhmica $\alpha = 17,7$ e Er = $1,25 \times 10^4$ V/m	[69]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Presença de múltiplas fases com o aumento da temperatura, além de encontrar um aumento da voltagem de ruptura devido ao tratamento térmico.	[74]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> -MgTiO <sub>3</sub>	Refinamento do tamanho do grão gerando um aumento do campo elétrico de ruptura de 200 V/mm até 1200V/mm	[75]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> dopagem com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Elevado campo elétrico de ruptura, além de presença de uma fase secundária de CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[76]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	Diminuição do $\alpha$ e aumento da corrente de fuga quando se utiliza como método de síntese Pirolisis polimérica em relação ao método de reação em estado sólida.	[77]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> /CaTiO <sub>3</sub>	Aumento da barreira de potencial que qual pode ser originada pelo contato interfacial da fase CCTO/CTO	[78]
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Boa resposta não ôhmica com coeficiente de não linearidade $\alpha$ de 900 com campo elétrico de ruptura o qual varia com o crescimento de grão, para grãos menores o campo elétrico de ruptura foi de aproximadamente 1300 Vcm <sup>-1</sup> e para grãos maiores de 300 Vcm <sup>-1</sup> .	[79]
L	1	

Tabela 2. Pesquisas realizadas sobre a resposta não ôhmica de CaTiO<sub>3</sub>, CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> e CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/ CaTiO<sub>3</sub>

[Tabela elaborada pelo autor ]

#### 2.4. Técnicas de resposta em freqüência

As técnicas de resposta em freqüência são as mais adequadas para determinar os mecanismos de condução elétrica em diferentes sistemas, entre estes os dielétricos e varistores, sendo a Espectroscopia de Impedância (EI) a mais utilizada. No caso de materiais policristalinos o uso desta técnica permite identificar a condutividade do grão e a do contorno do grão, isto porque os tempos de resposta são diferentes das entidades elétricas polarizáveis dessas regiões microestruturais.

O comportamento elétrico de um material pode ser analisado a partir de circuitos elétricos tais como resistores (R), capacitores (C) ou indutores (L) gerando o que é conhecido como circuito equivalente. 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 freqüência ( $\omega$ ):

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \tag{18}$$

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 da reatância capacitiva o indutiva.

A impedância em um material está representada como a soma das impedâncias dos diferentes elementos envolvidos no sistema sendo estes, os eletrodos (Ze), o contorno de

grão (Zgb) e o grão (Zb), cada uma destas impedâncias pode ser representada a partir de um circuito em série como o mostrado na Figura 13.





A impedância de cada elemento está relacionada matematicamente pela expressão:

$$\left|Z^{*}\right|^{2} = Z^{\prime 2} + Z^{\prime \prime 2} \tag{19}$$

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

Existem mais três funções do plano complexo, diferentes, as quais permitem explicar a resposta dielétrica de um material, que são: função de impedância complexa ( $Z^*$ ), capacitância complexa ( $C^*$ ) e o módulo complexo ( $M^*$ ), funções que serão usadas na análise dos resultados deste trabalho e que estão inter-relacionadas com as seguintes expressões:

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

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

$$M^{*} = j\omega Z^{*} = \frac{1}{C^{*}}$$
(22)

Assim, para determinar a permissividade dielétrica e perda dielétrica de um material é necessária a capacitância no plano complexo obtida dos dados de impedância a partir da combinação das relações matemáticas abaixo e a equação (10):

$$C' = \frac{Z''}{2\pi f \left| Z^* \right|} \tag{23}$$

$$C'' = \frac{Z'}{2\pi f \left| Z^* \right|} \tag{24}$$

$$\tan \delta = \frac{-Z'}{Z''} \tag{25}$$

onde  $f \notin a$  freqüência e  $\delta \notin angulo fasor.$ 

No entanto, a permissividade dielétrica do material será afetada pela microestrutura, assim como pelas diferentes fases existentes no mesmo. A Figura 14 apresenta um esquema da influência da microestrutura de um material no seu comportamento quanto à capacitância de um material monocristalino e policristalino. Com isso, observar-se que a capacitância de um material monocristalino seria determinada facilmente com a expressão (10), por ter apenas um par de eletrodos separados por um dielétrico. Porém, para um material policristalino, com presença de múltiplos grãos, a medida da capacitância será equivalente a estar medindo a capacitância de vários capacitores em série, onde a capacitância equivalente é a soma dos inversos das capacitâncias envolvidas no sistema, supondo que estes grãos todos

são da mesma fase. No entanto, se os grãos forem constituídos por diferentes fases o esquema da Figura 14 tem validação, mas o calculo matemático será diferente e mais complexo.



Figura 14. Esquema que relaciona a capacitância com a microestrutura de um material monocristalino e policristalino.

Quando os semicírculos de *Nyquest* não são simétricos, ou seja, são arcos onde o raio deste não é o mesmo para o eixo X, como para o eixo Y, é devido à existência de diferentes processos de relaxação, sendo útil usar os gráficos de Bode para fazer uma avaliação do comportamento elétrico do sistema. Portanto, o diagrama de Bode é uma representação gráfica de diferentes parâmetros como impedância real, impedância imaginaria, capacitância imaginaria, condutividade em função do logaritmo da freqüência. Este diagrama permite determinar a contribuição de cada uma das entidades microestruturais do material: para baixa e meia freqüência se tem a contribuição dos contornos de grão e para altas freqüências a contribuição dos grãos. A Figura 15 mostra um exemplo do diagrama de Bode,

sendo que a Figura 15(a) corresponde ao comportamento resistivo e a Figura 15(b) ao comportamento capacitivo.



Figura 15. (a) Diagrama de Bode correspondente ao comportamento resistivo (b) Diagrama de Bode correspondente ao comportamento capacitivo.

[Figura elaborada pelo autor]

Desta forma, depois de haver introduzido conceitos fundamentais para explicar o comportamento dielétrico e não ôhmico em um material, a partir de sua estrutura, microestrutura e o uso da técnica de espectroscopia de impedância. Além do analises de curvas I *vs.* V.

De igual forma, depois de ter realizando um amplio levantamento bibliográfico no qual não foram encontrado estudos na literatura sobre a substituição parcial e/ou total de  $Ti^{4+}$ pelo Sn<sup>4+</sup> no composto cerâmico CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/CaTiO<sub>3</sub> e seu efeito na resposta dielétrica e não ôhmica. O Interesse desta pesquisa, visa, trabalhar em torno a esta substituição, tentando gerar um resultado útil para a industria eletrocerâmica, como enriquecedora para o âmbito acadêmico.

#### **3. OBJETIVOS**

#### 3.1. Objetivo geral

Analisar estrutural e microestruturalmente cerâmicas à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ com (x = 0,0; 0,1; 0,2; 2,0; 3,8; 3,9 e 4,0) preparadas pelo método de síntese de reação em estado sólido e caracterizar a resposta dielétrica e não ôhmica.

## 3.2. Objetivos específicos

- Preparar pós cerâmicos à base de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com (x = 0,0; 0,1; 0,2; 2,0;
  3,8; 3,9 e 4,0) pelo método de reação em estado sólido;
- Realizar a caracterização térmica dos pós mediante técnicas de análise térmica como: análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e dilatometria óptica;
- Analisar estrutural e microestruturalmente os pós-cerâmicos e na forma de *bulk* usando as técnicas de difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acompanhada da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS);

• Analisar as curvas de campo elétrico *vs* densidade de corrente (*E vs J*) dos compostos cerâmicos de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com e (x = 0,0; 0,1; 0,2; 2,0; 3,8; 3,9 e 4,0) e determinar os parâmetros não ôhmicos.

• Estudar os processos de relaxação do composto cerâmico  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ com (x=0,0; 0,1; 0,2; 2,0; 3,8; 3,9 e 4,0) utilizando a técnica de espectroscopia de impedância e determinar a constante dielétrica e as perdas dielétricas.

# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação e caracterizações de pós à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $(0,0 \le x \le 4,0)$ 

## 4.1.1. Mistura de reagentes

Pós-cerâmicos à base de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> ( $0,0 \le x \le 4,0$ ), especificamente com valores de x = 0,0; 0,1; 0,2; 2,0; 3,8; 3,9 e 4,0; foram preparados por reação em estado sólido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UNESP, Campus de Guaratinguetá. Os reagentes precursores utilizados foram: CaCO<sub>3</sub> (Aldrich), CuO (Aldrich), TiO<sub>2</sub> (Aldrich) e SnO<sub>2</sub> (Aldrich) e suas especificações são mostradas na Tabela 3.

Material	Fórmula	Massa (g/mol)	Pureza (%)	Cor	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Estrutura cristalina	Temperatura de fusão (°C)
Carbonato de Cálcio	CaCO <sub>3</sub>	100,09	99,9	Branco	2,711	Monoclínica	899
Oxido de Titânio	TiO <sub>2</sub>	79,87	99,9	Branco	4,200	Rutilo	1830
Oxido de Cobre	CuO	79,55	99,9	Preto	6,315	Monoclínica	1326
Oxido de Estanho	SnO <sub>2</sub>	150,69	99,9	Branco	6,950	Tetragonal	1630

Tabela 3. Especificações dos reagentes de partida.

[tabela elaborada pelo autor]

Estes reagentes foram homogeneizados por 24 horas em moinho rotatório, em meio alcoólico (álcool isopropílico) utilizando 75% do volume do pote com o álcool, os reagentes e o meio de homogeneização (bolas de zircônia estabilizada com ítria com diâmetro é de 5 mm) e 25% de volume livre para garantir um processo de homogeneização adequado Posteriormente à mistura obtida foi colocada dentro de um pirex em uma capela para a evaporação do álcool e em seguida em uma estufa a 100°C por um período de 12 horas. Após este procedimento os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e passados pela peneira de malha 200 mesh (abertura 74 µm).

### 4.1.2. Análise térmica

Foram realizados três tipos de análises térmicas sobre os pós obtidos. Análise termogravimétrica (TG) e a derivada da análise termogravimétrica (DTG) e análise termodiferencial (ATD), estas técnicas são importantes para determinar as perdas de massa em função da temperatura e as temperaturas de calcinação para cada composição. O equipamento utilizado foi um TG-ATD de célula vertical, marca Netzsch, modelo STA 409, e com temperatura variável até 1100 °C disponível no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

As condições de medida para o TG foram: temperatura de início de 20°C até 1050°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera estática, ar sintético, e a taxa de resfriamento de 10°C/min até a temperatura ambiente. Foram usados 10 mg de cada composição e colocadas em um cadinho de alumina e os dados foram analisados a partir do programa Origin.

#### 4.1.3. Caracterização da estrutura cristalina

Após a caracterização térmica, os pós foram calcinados em um forno tipo câmara fechada, modelo EDG-3000, com rampa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de calcinação 950°C por um período de 12 horas e posterior resfriamento com taxa de 5 °C/min até temperatura ambiente.

Depois do processo de calcinação, os pós foram moidos em moinho rotatório durante 12 horas em meio alcoólico com o objetivo de destruir alguns aglomerados formados durante o processo de calcinação. Posteriormente os pós foram secos em estufa durante 12 horas, desaglomerados e peneirados em peneira de 200 mesh.

As fases dos compostos na forma de pó foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios X (DRX, método de pó) utilizando-se um difratômetro de anodo rotatório (RIGAKU®, modelo RINT2000) da UNESP, no Instituto de Química, Campus de Araraquara, operado a 50 kV/120 mA. Esta técnica consiste na incidência de um feixe monocromático, com radiação CuK<sub> $\alpha$ </sub> ( $\lambda$ =1,54Å) sobre a mostra e a detecção dos feixes difratados pelos planos cristalográficos presentes seguindo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{26}$$

Onde *n* é um número inteiro que indica a ordem de reflexão, *d* é a distância interplanar,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe monocromático inicial e  $\theta$  é o ângulo de difração. Esta técnica permite a identificação de planos e parâmetros da rede a partir da distância interplanar, a qual é única e depende da célula unitária de uma determinada fase. As análises foram realizadas em ângulo normal no intervalo de ângulos de Bragg de 10-90 graus,

com passo de 0,02 graus e com tempo em cada passo de 10 graus por minuto. Foi utilizado o software Search Match, versão 2,1,1,1 copyring © 1996-2004, Oxford Cryosistemas para identificar as fases.presentes.

## 4.1.4. Caracterização microestrutural

A morfologia e o tamanho de partículas foram analisados usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi usado um microscópio marca Zeiss, ebol S15, no modo de elétrons secundários e retroespalhados e mediante o uso do detector EDS, equipamento disponível na UNESP Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá.

Um diagrama esquemático dos processos de fabricação e caracterização dos pós cerâmicos à base de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-X</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> ( $0,0 \le x \le 4,0$ ) é apresentado na Figura 16.



**Figura 16**. Metodologia de fabricação dos pós-cerâmicos à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-X}Sn_xO_{12}$  (0,0  $\le$  x  $\le$  4,0).

[Figura elaborada pelo autor]

4.2. Preparação e caracterizações de cerâmicas à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com ( $0,0 \le x \le 4,0$ ) na forma de *bul*k

#### 4.2.1. Conformação por prensagem uniaxial

Para determinar a força necessária para a conformação dos corpos cerâmicos foi realizado um estudo de prensagem para três condições diferentes: os pós-secos, pós com 8% de água e pós com 5% de PVA+ 3% de água. Foram construídas as curvas de compactação (densidade geométrica aparente a verde *vs.* pressão uniaxial) para cada condição. A densidade geométrica a verde foi determinada medindo as dimensões (espessura, diâmetro) para cada uma das amostras e sua respectiva massa.

## 4.2.2. Dilatometria linear óptica

A técnica permite determinar as mudanças de dimensões (normalmente o comprimento) de uma amostra em função da temperatura. Com esta técnica foi possível determinar o perfil de sinterização dos compostos cerâmicos  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $(0,0 \le x \le 4,0)$ .obtidos pela técnica de reação do estado sólido.

Foi utilizado um dilatômetro linear óptico, Hesse Instruments, modelo EM-201. As condições aplicadas nas amostras foram: pressão uniaxial de 80 Kg, pressão isostática 200 MPa, temperatura: de 20 até 1400°C e a taxa de aquecimento de 10°C/min. O dilatômetro óptico está localizado no Instituto Jozef Stefan (Ljubljana - Eslovênia) e as medidas foram realizadas em parceria com pesquisadores do Instituto.

#### 4.2.3. Sinterização dos corpos cerâmicos

Discos cerâmicos de 12 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura foram sinterizados por 2 h em um forno EDG-1500 com taxa de aquecimento de 1°C/min até 450°C e tempo de permanência de 60 min para decomposição do PVA. Posteriormente foi usada uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir a respectiva temperatura de sinterização: 1150°C para os corpos de prova com teor de Sn<sup>2+</sup> de x = 0,0; 0,1; 0,2 e 2,0 e 1400°C para os corpos de prova com x = 3,8; 3,9 e 4,0. A taxa de resfriamento foi de 5°C/min., sendo que foram preparados 3 corpos de prova para cada composição.

## 4.2.4. Caracterização da estrutura cristalina em pó sinterizado

Foi realizada difratometria de raios X (DRX) tanto na superfície da cerâmica sinterizada na forma de *bulk* (discos cerâmicos) e na forma de pó (pó sinterizado) moído em moinho vibratório usando uma esfera de aço temperado de 40 mm de diâmetro. A moagem foi necessária para verificar se as amostras na forma de discos são representativas para determinar todas as fases presentes na amostra. Cada amostra foi colocada por um período de 20 min na potência média para assim obter a cerâmica sinterizada na forma de pó. Foi utilizado um difratômetro de anodo rotatório (RIGAKU®, modelo RINT2000) operado em 50 kV/120 mA e utilizando a radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda$ =1,54Å) da UNESP, no Instituto de Química de Araraquara. Além disso, foi utilizado o software Search Match versão 2,1,1,1 copyring © 1996-2004, Oxford Cryosistemas para identificar as diferentes fases.

#### 4.2.5. Caracterização microestrutural das cerâmicas na forma de bulk

As micrografias realizadas nas amostras na forma de *bulk* foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM) usando um FEG-VP JEOL localizado no laboratório interdisciplinar de eletroquímica e cerâmica (LIEC) no Instituto de Química de Araraquara-UNESP. Para a realização destas micrografias foi necessário o lixamento das amostras com lixas 600 e 1200 e posteriormente o polimento até obter uma superfície tipo espelho com uma suspensão de diamante. Após o polimento, foi realizado um ataque térmico nas amostras à temperatura 100 °C abaixo da temperatura de sinterização, assim foram escolhidas as seguintes temperaturas: 1050 °C para amostras com x = 0,0; 0,1; 0,2 e 2,0 e 1300 °C para as amostras com x = 3,8; 3,9 e 4,0 por 30 min.

O tamanho médio de grão (TMG) foi obtido pelo método dos interceptos [80] a partir da equação (27) no qual são traçadas linhas de comprimento conhecido sobre diferentes micrografias de cada uma das amostras e são contados os contornos de grãos atravessados por cada linha.

$$TMG = \left(\frac{Limhas_{totals}}{Intercetos_{totals}}\right) * fator \ geometrico \tag{27}$$

Finalmente o comprimento total das linhas é dividido pelos contornos de grão totais e este valor é multiplicado por um fator geométrico de correção com valor de 1,6 pelo o grão apresentar morfologia esférica Esse procedimento foi realizado com a utilização do software ImageJ, de domínio público.

#### 4.2.6. Determinação da densidade aparente e distribuição de tamanho de poros.

As propriedades dielétricas e varistoras são afetadas negativamente pela presença excessiva de poros na cerâmica. Portanto é necessário conhecer a massa especifica aparente e a porosidade aparente, assim como a distribuição de tamanhos de poros de cerâmicos usados para aplicações elétricas [82]. Foram utilizadas duas técnicas que permitem determinar a massa específica aparente dos corpos cerâmicos a partir do método de Arquimedes, de acordo com a (ABNT-NBR 6220 na versão de 1997 e 2007) [83], e o grau de porosidade aparente e a distribuição de tamanho de poro com a técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio.

## 4.2.6.1. Determinação da massa especifica aparente pelo método de Arquimedes.

A massa especifica aparentes dos corpos cerâmicos após o processo de sinterização, foi determinada pelo método de Arquimedes, de acordo com ABNT/NBR 6220:2007 [83].

De acordo com a norma antiga, os corpos cerâmicos devem ficar submersos durante 24 horas em água destilada para a determinação da massa específica dos corpos secos. Após 24 horas foram determinadas as massas úmidas passando antes por um pano para retirar o excesso de água, logo foram os diferentes corpos de prova submersos em um dispositivo como o mostrado na Figura 17. **Figura 17**. Esquema do dispositivo para determinar a massa específica e porosidade aparentes pelo método de Arquimedes (adaptado da referência [87])



A partir das equações (28-30) foi determinada à massa especifica aparente dos corpos cerâmicos sinterizados e sua respectiva porosidade aparente.

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_a} \tag{28}$$

$$V_a = \frac{m_u - m_i}{\rho_{agua}} \tag{29}$$

$$\% P_a = \left(\frac{m_i - m_s}{V_a}\right) * 100\% \tag{30}$$

# 4.2.6.2. Determinação da distribuição de tamanho de poros.

Esta técnica permite a determinação da distribuição de tamanho de poros de

cerâmicas por meio de aplicação de vários níveis de pressão para intrusão do mercúrio nos poros de uma determinada amostra. O preenchimento do mercúrio inicialmente ocorre nos poros de maior tamanho com pressões menores, sendo que e o preenchimento de poros menores necessita de maiores pressões. O equipamento utilizado (Auto Pore IV 9500) foi do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), na cidade de Cachoeira Paulista. Este equipamento possui dois vasos de baixa pressão e um vaso de alta pressão onde são introduzidos os penetrômetros. O penetrômetro onde se encontra a amostra é colocado no vaso de baixa pressão com uma pressão mínima de 0,5 psi até uma pressão máxima de 30 psi. Posteriormente este é retirado do vaso de baixa pressão e é introduzido no vaso de alta pressão, onde são aplicadas diferentes pressões até atingir pressões máximas de 30.000 psi. O aumento da pressão é realizado em etapas com intervalos 10 s cada uma.

A avaliação da distribuição de tamanho de poro foi realizada construindo duas curvas: derivada da curva de pressão de intrusão de mercúrio *vs*. diâmetro de poros e volume introduzido *vs*. diâmetro de poro das amostras.

### 4.2.7. Caracterização dielétrica e varistora.

A caracterização de corrente alternada foi realizada por meio da técnica de espectroscopia de impedância com o auxílio de um analisador de impedância Metrohm Autolab B.V., Modelo PGSTAT128N, com impedância de entrada de 1 Tohm, no intervalo de freqüências de 10 mHz a 1 MHz e tensão de oscilação 100 mV rms. O equipamento está disponível no Instituto de Química de Araraquara, da UNESP. As amostras foram previamente lixadas com um jogo de lixas número 400 e 600 para obtenção de superfícies

planas e paralelas. Foi aplicada uma camada de ouro, durante 10 minutos, em cada uma das faces das amostras para trabalhar como eletrodo. Para tanto, foi utilizado um metalizador *sputter coater* SCG 050. A partir dos dados obtidos pela análise de espectroscopia de impedância foram construídas as curvas de Nyquest e os diferentes gráficos de Bode.

Foram também construídas as curvas J *vs* E, obtidas a partir de uma fonte de tensão pulsada e estabilizada Kithley, modelo 237, com tensão variável de 0 até 1100 V e 10 mA. Com estas curvas e a partir das equações 12-18 foram determinados o coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ), voltagem de ruptura (*Er*) e corrente de fuga (*I<sub>f</sub>*). Todo este procedimento é resumido no fluxograma da Figura 18.



**Figura 18.** Fluxograma de fabricação e caracterizações dos cerâmicos na forma de *bulk* à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-X}Sn_xO_{12}$  (0,0  $\le x \le 4$ ,0)

[Figura elaborada pelo autor]

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5.1. Cerâmica na forma de pó à base de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub>  $(0,0 \le x \le 4,0)$ 

## 5.1.1. Análise térmica

A partir das curvas termogravimétricas se observam duas perdas de massa. A primeira perda de massa acontece entre 200°C e 300°C, associada à saída da molécula de água. A segunda perda de massa acontece de 650°C a 750°C a qual é bastante significativa e está associada à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), em material sólido de CaO e saída do gás de CO<sub>2</sub> (ver Figura 19). Esta informação pode ser confirmada com a Figura 20 que corresponde ao DTG onde é possível observar um único pico em todas as amostras entre 700°C e 800°C associado a esta decomposição do carbonato de cálcio. A partir da analise termogravimétrica também foi escolhida a temperatura de calcinação equivalente a 950°C, temperatura em que não existem alterações na massa nos compostos.



Figura 19. Análise termogravimétrico (TG) para pós cerâmicos à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $(0,0 \le x \le 4,0)$ 

[Figura elaborada pelo autor]

**Figura 20**. Derivada da analise termogravimétrica (DTG) para pós cerâmicos à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $(0,0 \le x \le 4,0)$ 



[Figura elaborada pelo autor]

A Figura 21 mostra os gráficos com as curvas do TG e o ATD para cada uma das amostras. Nas curvas de ATD, pode-se observa a presença de dois picos: endotérmico, entre a faixa de 200°C a300°C, e outro exotérmico, entre 800°C e 900°C.

Por outro lado, o aumento na concavidade da curva que faz referência ao ATD na faixa de 300°C a 750°C para as amostras com x = 0,1; x = 0,2; x = 2,0; x = 3,8; 3,9 e x = 4,0, indica que o aumento de Sn<sup>4+</sup> faz que o processo de decomposição do CaCO<sub>3</sub> ocorra de forma mais lenta. A Tabela 4 resume os resultados obtidos das analises térmicas realizadas. Nesta tabela diferentes temperaturas de inicio (Ti) e do fim (Tf) e do meio do processo (Tm) e os respectivos picos correspondentes tanto no DTG quanto no ATD. As perdas de massa associadas a cada composição foram obtidas a tendo em conta a massa inicial de cada uma das amostras e foi informação obtida do TG.

Amostra	Perda de massa (%) (200°C - 300°C)	Perda de massa (%) (700°C - 800°C)	Pico	endotér	mico	Pico exotérmico			
			Ti(°C)	Tf(°C)	Tm(°C)	Ti(⁰C)	Tf(°C)	Tm(°C)	
x=0,0	3,04	16,89	230,12	310,66	282,43	705,02	851,46	813,81	
x=0,1	3,01	16,69	263,95	301,52	283,25	675,12	840,61	801,01	
x=0,2	2,98	16,5	225,15	305,64	277,94	675,89	843,07	811,28	
x=2,0	2,46	13,62	250,25	316,92	280	678,97	835,9	801,02	
x=3,8	2,09	11,6	250,86	321,24	282,82	700,1	839,91	803,63	
x=3,9	2,08	11,51	234,73	312,63	282,1	703,15	829,47	797,89	
x=4,0	2,06	11,41	211,88	312,78	267,94	662,55	807,17	779,14	

**Tabela 4.** Perdas de massa obtidas pelo TG para os pós cerâmicos de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com ( $0 \le x \le 4$ ) e informação de picos endotérmicos e exotérmicos obtidas pelo ADT.

[Tabela elaborada pelo autor]



**Figura 21** Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial em ar sintético do composto cerâmico  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com suas respectivas fases (a) x=0;0 (b) x=0,1; (c) x=0,2; (d) x=2;0; (e) x=3,8; (f) x=3,9; (g) x=4,0.

[Figura elaborada pelo autor]

#### 5.1.2.1. Difratometria de raios X

A Figura 22 apresenta os padrões de difração de raios X para cada uma das amostras de pós sintetizados. Nota-se que para todas as amostras multifásicas, existe a presença de mais de uma fase cristalina. Na amostra da Figura 22(a), com x = 0,0 coexistem duas fases o CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> e CaTiO<sub>3</sub>. Na amostra da Figura 22(b) com x = 0,1 existe a presença das duas fases mencionadas anteriormente e a fase de SnO<sub>2</sub>. Na amostra da Figura 22(c) com x = 0,2, contem as fases CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> e CaTiO<sub>3</sub> com picos menos intensos e picos de SnO<sub>2</sub> maiores. Na amostra com x = 2,0 Figura 22(d) coexiste cinco fases: SnO<sub>2</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, CuO, CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> e inicia-se a formação da fase CaSnO<sub>3</sub>. Na amostra com x = 3,8 Figura 22(e) as fases de CaTiO<sub>3</sub> e CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> desaparecem e coexistem as fases SnO<sub>2</sub>, CaSnO<sub>3</sub> e CuO. Estas últimas fases também aparecem nas amostras de x = 3,9 Figura 22(f) e x = 4,0 Figura 22(g), respectivamente, mas com picos mais intensos. A Tabela 5 lista as fases encontradas em cada composto.

**Tabela 5.** Fases presentes em cada uma das composições de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com ( $0 \le x \le 4$ ) segundo os dados obtidos de DRX

	Teor de Sn <sup>4+</sup>							
Fases	x=0,0	x=0,1	x=0,2	x=2,0	x=3,8	x=3,9	x=4,0	
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Х	Х	Х	Х				
CaTiO <sub>3</sub>	Х	X	Х	X				
SnO <sub>2</sub>		Х	Х	Х	Х	Х	Х	
CaSnO <sub>3</sub>				Х	Х	Х	Х	
CuO				X	X	Х	Х	

[Tabela elaborada pelo autor]



**Figura 22**. Difratogramas de DRX de pós-cerâmicos de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com suas respectivas fases (a) x=0;0 (b) x=0,1; (c) x=0,2; (d) x=2;0; (e) x=3,8; (f) x=3,9; (g) x=4,0.

[Figura elaborada pelo autor]

## 5.1.2.2. Análise microestrutural e EDS dos pós-cerâmicos

A Figura 23 apresenta a morfologia e tamanho das partículas/aglomerados dos pós-cerâmicos usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o detector no modo de elétrons secundários. As amostras com x = 0,0 e x = 0,1 (Figuras 23(a) e 23(b)) apresentam um tamanho de partícula/aglomerado homogêneo e inferior a 1 µm sem indicar alguma fase específica. Porém, o tamanho da partícula/aglomerado começa crescer à medida que se substitui o Ti<sup>+4</sup> pelo Sn<sup>+4</sup> em maiores quantidades (0,2 e 2,0) (Figuras 23(c) e 23(d)). É possível também observar a presença de partículas/aglomerados com um tamanho maior na

amostra com x = 2,0 Figura 23(d), as quais se tornam mais freqüentes com o aumento da substituição de Ti<sup>+4</sup> pelo Sn<sup>+4</sup>. Estas partículas/aglomerados são indicadas com setas vermelhas nas Figuras 23(d), 23(e) e 23(f).

Por meio das análises com EDS foi encontrado que as partículas alongadas apresentam alto teor de  $Sn^{4+}$ . Este resultado sugere que estas partículas correspondem à fase  $SnO_2$  ou CaSnO<sub>3</sub>, identificadas na técnica de difratometria de raios X.

A Tabela 6 lista os teores dos elementos químicos obtidos a partir dos dados da técnica semi - qualitativa EDS e as equações estequiométricas teóricas e experimentais. Para se obter os teores dos elementos químicos o EDS foi calibrado, usando o Ti como referência. A partir da Tabela 6 pode-se observar que a substituição de Ti<sup>+4</sup> pelo Sn<sup>+4</sup> gerou aproximadamente a estequiometria esperada, pois as equações estequiométricas experimentais são próximas à relação das equações teóricas, sugerindo a confiabilidade ao processo de síntese. É importante salientar que existe uma maior diferença no teor correspondente ao elemento oxigênio, pois este é um elemento leve e de difícil detecção pela técnica de MEV-EDS. Para se determinar à quantidade de oxigênio com maior precisão seriam necessárias técnicas mais sofisticadas como EELS-MET.

Também é importante salientar que as estequiometrias teóricas e experimentais apresentadas na Tabela 6 correspondem a compostos multifásicos e não apenas a uma única



**Figura 23**. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para pós cerâmicos de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com (a) x = 0,0; (b) x = 0,1; (c) x = 0,2; (d) x = 2;0; (e) x = 3,8; (f) x = 3,9; (g) x = 4,0.

[Figura elaborada pelo autor]

Porcentagem em massa								
Teórica	Ca	Cu	Ti	Sn	0	Experimental		
(x=0)	9,11	15,83	22,47	0,00	52,59	Ca <sub>1,34</sub> Cu <sub>1,47</sub> Ti <sub>2,77</sub> O <sub>19,42</sub>		
$Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$								
(x=0,1)	8,78	15,63	21,56	1,49	52,54	$Ca_{1,31}Cu_{1,47}Ti_{2,69}Sn_{0,08}O_{19,63}$		
$Ca_2Cu_2Ti_{3,9}Sn_{0,1}O_{12}$								
(x=0,2)	6,89	12,29	16,05	2,25	62,51	$Ca_{1,04}Cu_{1,17}Ti_{2,03}Sn_{0,11}O_{23,63}$		
$Ca_2Cu_2Ti_{3,8}Sn_{0,2}O_{12}$								
(x=2)	5,28	10,27	6,93	16,60	60,92	$Ca_{0,96}Cu_{1,18}Ti_{0,8}Sn_{1,02}O_{27,89}$		
$Ca_2Cu_2Ti_2Sn_2O_{12}$								
(x=3,8)	5,73	9,91	0,82	36,40	47,15	$Ca_{1,23}Cu_{1,34}Ti_{0,15}Sn_{2,64}O_{25,34}$		
$Ca_2Cu_2Ti_{0,2}Sn_{3,8}O_{12}$								
(x=3,9)	5,27	10,52	0,34	32,75	51,12	$Ca_{1,14}Cu_{1,44}Ti_{0,15}Sn_{2,66}O_{25,55}$		
$Ca_2Cu_2Ti_{0,1}Sn_{3,9}O_{12}$								
(x=4)	5,41	9,75	0,00	36,18	48,66	$Ca_{1,16}Cu_{1,32}Sn_{2,62}O_{26,15}$		
$Ca_2Cu_2Sn_4O_{12}$								

 Tabela 6.
 Porcentagem em massa dos diferentes elementos químicos e comparação entre as equações estequiométricas teóricas e experimentais (obtidas a partir dos dados de MEV/EDS)

[Tabela elaborada pelo autor]

5.2. Caracterização de cerâmicas à base de Ca $_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $(0,0\leq x\leq 4,0)$  na forma de bulk

## 5.2.1. Conformação por prensagem uniaxial de efeito simples

A Figura 24 mostra as curvas de compactação para diferentes condições de prensagem nas amostras com x = 0,0 (CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/CaTiO<sub>3</sub>). Pelo gráfico a maior densidade é do composto com 8% de água quando se aplica uma pressão de 140 MPa.

**Figura 24.** Gráfico de densidade geométrica a verde vs pressão aplicada (curvas de compactação) para três condições diferentes, Pó seco, 8% de água e 5% de PVA+3% de água para determinação da tensão necessária para a conformação dos corpos cerâmicos.



[Figura elaborada pelo autor]

Na condição de compactação com pó seco, as amostras apresentaram defeitos de superfície como trincas e delaminações, como indicado na Figura 25(a). Conseqüentemente, as amostras nestas condições apresentaram um comportamento mecânico frágil na manipulação. O mesmo comportamento mecânico foi observado nas amostras com 8% de água, onde defeitos de superfície e fraturas foram freqüentes como mostrado na Figura 25 (b). Desse modo, decidiu-se pela combinação do uso de 5% de PVA e 3% de água, atuando como ligante e plastificante, respectivamente. Nesta condição, a pressão adotada foi de 140 MPa para maximizar a densidade à verde dos corpos cerâmicos. Nesta condição, foram obtidos corpos de prova com boas características e livre de defeitos, como mostrado na Figura 25 (c). Com esta condição, foram obtidas densidades maiores a 50% da densidade a teórica, condição necessária para ter corpos cerâmicos densos após o processo de sinterização.

**Figura 25.** Corpos cerâmicos conformados por prensagem uniaxial (a) pó seco (b) com 8% de água (c) com 5% de PVA e 3% de água.



[Figura elaborada pelo autor]

## 5.2.1.2. Dilatometria óptica

Na Figura 26 pode-se observar as curvas de dilatometria óptica para todas as amostras. A partir do gráfico é possível determinar que as amostras apresentam uma variação do seu volume de 1,6% aproximadamente entre 100°C e 900°C. Esse comportamento de dilatação se deve ao rearranjo das diferentes partículas com o aumento da temperatura fenômeno que é frequente no estagio inicial de sinterização de materiais cerâmicos.

A partir de 900°C até 1100°C, aproximadamente, as amostras com x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2; x = 2,0 sofrem uma retração de 30% do volume. As amostras com x = 3,8; x = 3,9 e x = 4,0 sofrem a mesma retração, mas em temperaturas superiores a 1400°C, indicando que a substituição de Ti<sup>4+</sup> pelo Sn<sup>4+</sup> gera amostras mais refratárias.


**Figura 26.** Análise dilatométrica das amostras de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0,0 \le x \le 4,0$ .

[Figura elaborada pelo autor]

A retração das amostras é devido ao processo inicial de sinterização, em que ocorre a diminuição de distância media entre as partículas por causa do fenômeno de coalescência e de formação de pescoços entre as mesmas com o aumento de temperatura. Porém, é conveniente observar que as amostras com x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2 apresentam uma taxa de retração de 0,12 unidades de volume/°C. Este fenômeno pode ser explicado a partir de trabalhos na literatura que associam a influência do tamanho das partículas na condutividade térmica do material [84]. No entanto, a amostra com x = 2,0 apresentou uma taxa de contração maior na ordem de 0,18 unidades de volume/°C, ou seja, este processo de sinterização ocorre de forma mais rápida. Isto pode ser devido à presença da fase CuO a qual

aumenta a condutividade térmica da amostra [84]. Estas análises sugerem que as amostras com x = 3,8; x = 3,9; e x = 4,0 deveriam ter uma taxa de retração maior. No entanto, o que foi observado é uma taxa de retração menor da ordem de 0,09 unidade de volume/°C. Uma possível explicação é justamente o aumento de teor de Sn<sup>4+</sup> que por sua vez gera uma maior refratariedade nas amostras.

As dilatometrias apresentam duas taxas de variação percentual de volume (ver Figura 26). A primeira taxa (T1) está relacionada com a faixa de temperatura entre 100°C e 900°C, período em que ocorre o estágio de pré-sinterização, na qual ocorre um rearranjo das partículas, sugerindo uma pequena retração em todas as amostras. A segunda taxa de retração (T2) se refere à faixa de temperatura que se inicia 900°C, sendo que neste estágio ocorre a sinterização. No entanto, as temperaturas de início e final do processo de sinterização são diferentes para cada composição estudada neste trabalho, como se mostra na Tabela 7. Vale salientar que neste estágio de sinterização o processo de retração é maior para todas as amostras e favorece o crescimento de grão.

Composição (Ca <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Ti <sub>4-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>12</sub> )	Temperatura do começo de estágio inicial T1 (°C)	Temperatura do começo de estágio final T2 (°C)
x=0,0	1000	1150
x=0,1	900	1150
x=0,2	900	1150
x=2,0	850	1050
x=3,8	1000	1350
x=3,9	1000	1400
x=4,0	1000	1400

Tabela 7. Valores de temperatura indicando diferentes estágios durante o processo de sinterização

[Tabela elaborada pelo autor]

Portanto, foram escolhidas duas temperaturas de sinterização: 1150°C para as amostras com x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2 e x = 2,0; uma vez que a 1200°C os corpos começam a mostrar deformações, como se observa nas fotografias obtidas pelo dilatômetro óptico que permite determinar o estado da amostra com o aumento de temperatura, na Figura 27. No caso das amostras com x = 3,8; x = 3,9; x = 4,0 a temperatura de sinterização escolhida foi de 1400°C.



**Figura 27.** Fotografias da dilatometria óptica em diferentes temperaturas para compostos cerâmicos à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  (0,0  $\leq x \leq 4$ ,0), As fotografias no quadrado vermelho foram sinterizadas a 1150°C e as do quadrado verde a 1400°C

[Figura elaborada pelo autor]

#### 5.2.2.1.Difratometria de Raios X

A Figura 28 apresenta os difratogramas das diferentes composições estudadas neste trabalho. Para a amostra (a), com x = 0,0; foram encontradas as fases de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> e CaTiO<sub>3</sub>, além da presença de TiO<sub>2</sub> a sua fase rutilo. Estudos da literatura [14-85] mostram que o CCTO sintetizado a temperaturas maiores a 1150° começa a se decompor em CaTiO<sub>3</sub>, CuO e TiO<sub>2</sub>. Para amostra (b), com x = 0,1; começam aparecer picos representativos da fase SnO<sub>2</sub>, e desaparecem os picos correspondentes à fase de TiO<sub>2</sub>. Esse comportamento permanece constante na amostra (c), com x = 0,2, com a única diferença que os picos da fase SnO<sub>2</sub> se mostram mais intensos. Na amostra (d), com x = 2,0; desaparece por completo a fase CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> e aparecem duas fases novas, a CuO e a CaSnO<sub>3</sub>. A partir das amostras (e), (f), e (g) só é possível encontrar presença predominante da fase SnO<sub>2</sub>, além de as fases CaSnO<sub>3</sub>, CuO e diminuição de forma parcial e completa das fases CaTiO<sub>3</sub> e CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. A Tabela 8 apresenta um resumo das fases presentes nas amostras sinterizadas.

**Figura 28**. Difratogramas de raios X de corpos cerâmicos de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> na forma de pó sinterizado com suas respectivas fases (a) x = 0,0; (b) x = 0,1; (c) x = 0,2; (d) x = 2,0; (e) x=3,8; (f) x=3,9; (g) x=4,0.



[Figura elaborada pelo autor]

	Teor de Sn						
Fase	x =0,0	x=0,1	x=0,2	x=2,0	x=3,8	x=3,9	x=4,0
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Х	X	Х				
CaTiO <sub>3</sub>	Х	Х	Х	Х			
SnO <sub>2</sub>		Х	Х	Х	Х	Х	Х
TiO <sub>2</sub>	Х			Х	Х	Х	
CaSnO <sub>3</sub>				Х	Х	Х	Х
CuO				X	Х	X	Х

**Tabela 8.** Fases presentes em cada uma das composições segundo os dados obtidos de DRX para as amostras de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0 \le x \le 4$  sinterizadas e analisadas na forma de *pó sinterizado*.

[Figura elaborada pelo autor]

#### 5.2.2.2. Análise microestrutural dos corpos cerâmicos sinterizados.

Na Figura 29 são mostradas as micrografias das amostras  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$ ( $0,0 \le x \le 4,0$ ). A partir das micrografias foram determinados os tamanhos médios de grãos. A amostra com x = 0,0, Figura 29(a), apresenta um tamanho de grão meio de 0,75µm. As Figuras 29(b), (c), (d), (e), (f) e (g) apresentam micrografias de amostras que apresentaram um maior tamanho médio de grão, com relação à amostra com x = 0,0, como lista a Tabela 10. Também pode notar-se que a amostra, com x = 2,0, com micrografia indicada na Figura 29(d), apresentou o maior tamanho médio de grão de 4,17 µm. A amostra com teor de Sn<sup>4+</sup>, com x = 2,0, deveria ser sinterizada a 1050°C pelo resultado indicado na dilatometria, mas a temperatura de sinterização adotada neste trabalho foi de 1150°C com a finalidade de reduzir as variáveis a analisar. A diferença de 100°C deve ter favorecido o crescimento de grão.

Outra questão interessante que é observada nos resultados listados na Tabela 9 é que as amostras com teores de  $Sn^{4+}$  maiores que 2,0 apresentaram uma diminuição no tamanho médio de grão em função do aumento de teor de  $Sn^{4+}$ . Para explicar este fenômeno necessita de maiores investigações.

Contudo, as micrografias indicam que os grãos têm morfologias definidas, com cantos arredondados. Além disso, não foi encontrado a presença de fase liquida no contorno de grão e as microestruturas de todas as amostras apresentam pouca porosidade. Também, cabe salientar que o tamanho médio de grão calculados corresponde aos grãos das diferentes fases que surgiram em cada amostra e não a uma fase em específico, pis vale salientar que as amostras são polifásicas como discutido anteriormente.



**Figura 29.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para .cerâmicas à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  (a) x= 0;0 (b) x= 0,1; (c) x= 0,2; (d) x= 2;0; (e) x= 3,8; (f) x= 3,9; (g) x= 4,0.

Amostra	Tamanho
	médio de
	grão(um)
x=0,00	0,75
x=0,10	1,88
x=0,20	1,14
x=2,00	4,17
x=3,80	2,78
x=3,90	3,60
x=4,00	2,53

**Tabela 9.** Tamanho médio de grão para as amostras x=0,0; x=0,1; x=0,2; x=2,0 sinterizadas à1150°C e amostras x=3,8; x=3,9 e x=4,0 sinterizadas a 1400°C do composto cerâmico Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub>

[Tabela elaborada pelo autor]

#### 5.2.3. Densidade Arquimedes.

A Tabela10 apresenta as medidas de massa específica aparente para cada uma das amostras  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0,0 \le x \le 4,0$ . Como se pode observar, a massa específica aparente da parte sólida aumenta com a substituição do Ti<sup>4+</sup> pelo Sn<sup>4+</sup>. Com aumento de teor de Sn<sup>4+</sup> as amostras precisam temperaturas mais elevadas de sinterização, as quais promovem maior tamanho médio de grão, retração de volume e, consequentemente, uma maior densificação. Porém, a alta densidade não impede a isenção completa de poros no material. A porcentagem de porosidade indica apenas a quantidade total de poros abertos, onde facilmente a água pode entrar, sem definição dos tamanhos destes poros. No entanto, com a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio pode-se observar a distribuição de tamanho de poros.

Amostra	Massa especifica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Massa especifica aparente da parte sólida (g/cm <sup>3</sup> )	Porcentagem de absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)
x=0,0	4,00	4,23	1,3	5,4
x=0,1	4,20	4,35	0,8	3,5
x=0,2	4,24	4,41	0,9	3,8
x=2,0	5,03	5,22	0,7	3,7
x=3,8	5,78	5,81	0,1	0,6
x=3,9	5,70	5,79	0,3	1,5
x=4,0	5,73	5,75	0,1	0,3

 Tabela 10. Parâmetros físicos obtidos de acordo com a norma ABNT NBR 6220 de 2007

[Tabela elaborada pelo autor]

#### 5.2.4. Porosimetria de mercúrio

Na Figura 30 são mostradas as curvas, da distribuição acumulada de tamanho de poros (volume intrudido) *vs.* diâmetro de poros, obtidas pela técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio. Nota-se que aumento no teor de  $\text{Sn}^{4+}$  não segue um padrão em relação à quantidade de poros das amostras. Porém, é possível observar que as amostras com teores de  $\text{Sn}^{4+}$ , com x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2 e x = 2,0, sinterizadas a 1150°C, mostram um menor volume de mercúrio introduzido, indicando que estas amostras apresentam uma menor porosidade. A amostra com teor de  $\text{Sn}^{4+}$ , com x = 3,8, sinterizadas a 1400°C, apresentar maior intrusão de mercúrio entre todas as amostras, sugerindo que o aparecimento de maior quantidade de poros se deve a precisão da técnica. A técnica de porosimetria utiliza a variação de pressão para a intrusão de mercúrio, facilitando a determinação de maior quantidade de poros.



**Figura 30.** Curvas de introdução de mercúrio e diâmetro de poro para cerâmicos à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0,0 \le x \le 4,0$ 

[Figura elaborada pelo autor]

Na Figura 31 são mostradas as diferentes curvas obtidas pela técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio, com a distribuição acumulada, a qual permite determinar o grau de porosidade da amostra com a distribuição discreta, onde pode se observar à freqüência de tamanho de poros, para todas as amostras. Nota-se que todas as amostras apresentaram poros na faixa de diâmetro equivalente de poros em torno do diâmetro equivalente de  $10^{-4} \mu m$  e na faixa de tamanho entre  $10^{-3} \mu m$  e  $10^{-2} \mu m$ . No entanto, as amostras que apresentaram maior quantidade de poros nesta faixa foram às amostras com x = 0,0 e x = 3,8. Nota-se também a existência de poros na faixa de tamanhos de poros entre  $10^{-8} \mu m$  e  $10^{-6} \mu m$ , com exceção as amostras com teor de Sn<sup>4+</sup>, com x = 0,1 e x = 2,0. A amostra com x = 0,1 foi que apresentou a menor quantidade de poros em toda a distribuição de tamanhos, indicando uma maior densificação, o que sugere uma boa resposta dielétrica. A existência de

poros numa cerâmica para aplicações dielétricas e como varistores favorece os processos condutivos, que por sua vez aumenta a condução de elétrons, assim como a de calor, sendo que este último fenômeno contribui para o aumento da perda dielétrica.

**Figura 31.** Distribuição discreta de tamanho de poros (Vermelho) e distribuição acumulada (Preto) dos compostos à base de Ca<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com suas respectivas fases (a) x = 0;0 (b) x = 0,1; (c) x = 0,2; (d) x = 2;0; (e) x = 3,8; (f) x = 3,9 e (g) x = 4,0 obtidos pela técnica de porosimetria de mercúrio.



[Figura elaborada pelo autor]

#### 5.2.4. Análise da propriedade dielétrica.

Na Figura 32 se encontram os gráficos de *Nyquest* para as diferentes composições estudadas neste trabalho. Como se pode observar, todas elas apresentam arcos de impedância que permitem determinar os respectivos valores da resistência e capacitância equivalentes da contribuição dos contornos de grão. Levando-se em conta que todas as amostras são multifásicas, a contribuição na capacitância e na resistência corresponderá à soma dos diferentes contornos de grão das diferentes fases.



**Figura 32.** Gráfico de *Nyquist* para cerâmicos à base de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com  $0,0 \le x \le 4,0$ 

[Figura elaborada pelo autor]

A tabela 11 lista os valores tanto de resistência do contorno de grão como da capacitância. Nota-se que com aumento de teor de  $\text{Sn}^{4+}$  a resistência do contorno do grão diminui em relação à amostra com x = 0,0. Para as amostras com teores de  $\text{Sn}^{4+}$  a partir de x = 2,0 o valor da resistência do contorno de grão torna-se maior, indicando uma melhor resposta não ôhmica nas amostras. O contrario é observado com os valores de capacitância do contorno de grão que diminuem com o aumento de teor de  $\text{Sn}^{4+}$ , sugerindo que a resposta dielétrica será melhor para as amostras com x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2.

Amostra	Resistência dos contornos de grão(kΩ)	Capacitância dos contornos de grão (nF)
x = 0,0	5,81	305
x=0,1	0,16	724
x=0,2	0,56	276
x=2,0	2,80	13,59
x=3,8	31,57	5,30
x=3,9	35,84	0,79
x=4,0	37,36	1,95

**Tabela 11.** Valores de resistências e capacitâncias dos contornos de grão .dos compostos cerâmicos de  $CaCu_3Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0,0 \le x \le 4,0$ 

[Tabela elaborada pelo autor]

A Figura 33 apresenta os gráficos de Bode. Pode-se notar que a amostra com x = 0,0 apresentou valores elevados de Z'' na região de baixa freqüência, indicando que o contorno de grão tem maior número de cargas, concordando com o modelo de IBLC (*Internal barrer layer capaciter*). Nas amostras com x = 0,1 e x = 0,2, os valores de Z'' diminuem em duas ordens de grandeza, indicando que para estas amostras a origem de constantes dielétricas elevadas não é unicamente dada pelo contorno de grão, também se deve à contribuição do grão de acordo com o modelo NBLC (*Nano barrer layer capaciter*).



**Figura 33.** Espectro de impedância imaginária no plano de Bode das amostras de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com  $0,0 \le x \le 4,0$ ; mostrando diminuição de cargas no contorno de grão com a adição de Sn<sup>4+</sup>

[Figura elaborada pelo autor]

Uma forma de separar a contribuição do contorno de grão e do grão no valor da constante dielétrica é a partir das curvas do módulo complexo *vs.* freqüência, como ilustrado na Figura 34. Se o grão não contribui de maneira significante na medida dielétrica a curva apresenta um pico, o qual estaria associado com algum mecanismo encarregado de diminuir a constante dielétrica. Nas curvas dos compostos cerâmicos com x = 3,8; x = 3,9 e x = 4,0, observa-se justamente picos. Porém, as curvas associadas às amostras com x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2 e x = 2,0 não apresentam nenhum pico. Estes compostos apresentaram um aumento na região de alta frequência que está associada à reatância indutiva. Portanto, os fenômenos envolvidos até frequências de  $10^7$  contribuem de forma significativa para o aumento da

constante dielétrica. Sendo assim, tanto os contornos como os grãos contribuem para a elevada resposta dielétrica [86].

Figura 34. Espectro de módulo imaginário no plano de Bode das amostras de  $CaCu_3Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0,0 \le x \le 4,0$ .



[Figura elaborada pelo autor]

Na Figura 35 são mostradas as curvas de condutividade. Pode-se observar que as amostras com x = 0,1 e x = 0,2 apresentam a mesma condutividade em uma faixa de frequência de até 1 kHz, comportamento que está de acordo com trabalhos já relatados na literatura [87] para grãos pequenos. Desta mesma forma as amostras com x = 2,0; x = 3,8; x = 3,9 e x = 4,0 apresentam um comportamento semelhante para grãos maiores.



**Figura 35.** Condutividade em função da freqüência no plano de Bode das amostras de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com  $0,0 \le x \le 4,0$ .

[Figura elaborada pelo autor]

O aumento da condutividade para baixas frequências na amostra com x = 0,0 é causada pela diminuição de cargas no contorno de grão, o qual indica uma elevada constante dielétrica. No entanto, nas amostras x = 0,1 e x = 0,2 apresentam uma elevada constante dielétrica devido aos defeitos gerados no grão, fenômenos explicados pelo modelo NBLC. Levando-se em conta que foi constatado neste trabalho que a adição de Sn<sup>4+</sup> promove o crescimento de grão e com isso aumentar a probabilidade de concentrar defeitos [87]. Nota-se também que a forma destas curvas indica a presença de diferentes mecanismos de relaxação associados às múltiplas fases para cada uma das amostras.

Na Figura 36 são mostradas as curvas de Bode para a capacitância real. Estas curvas além de indicar os diferentes mecanismos de relaxação, por meio da determinação a

partir das diferentes inclinações, elas permitem determinar a respectiva constante dielétrica utilizando a equação (10).

Figura 36. Curvas de capacitância complexa no plano de Bode das amostras de CaCu $_3Ti_{4\text{-}x}Sn_xO_{12}$  com  $0,0 \leq x \leq 4,0$ 



[Figura elaborada pelo autor]

Nota-se que a capacitância aumenta consideravelmente para a amostra com x=0,1 em relação à amostra x = 0,0. Este aumento pode ser devido à concentração de defeitos polarônicos gerados pelo crescimento de grão. Nem todas as amostras apresentaram elevadas constantes dielétricas, algumas apresentaram constantes dielétricas baixas de  $10^2$  como listadas na Tabela 12. Estes resultados sugerem que a constante dielétrica dos materiais estudados neste trabalho não é explicada unicamente pelo modelo IBLC. O modelo IBLC

explica o comportamento elétrico do composto com x = 0,0, mas as demais amostras com x = 0,1 e x = 0,2; x = 3,8, x = 3,9 e x = 4,0 apresentam elevadas constantes dielétricas, com importante a contribuição do grão modelo NBLC, como do contorno do grão modelo IBLC e do (Ver Figura 32).

An	nostra	Constante dielétrica real (100Hz)	Constante dielétrica real (1kHz)
X=	=0.0	1,4x10 <sup>4</sup>	3312
X=	=0.1	3,1x10 <sup>5</sup>	$1,6x10^5$
X=	=0.2	$2,25 \times 10^5$	1,32x10 <sup>5</sup>
X	=2.0	$1,02x10^4$	$2,88 \times 10^3$
X=	=3.8	5,61x10 <sup>2</sup>	$2,78 \times 10^2$
X=	=3.9	5,61x10 <sup>2</sup>	$2,78 \times 10^2$
X=	=4.0	5,61x10 <sup>2</sup>	$2,78 \times 10^2$

**Tabela 12**. Influência da adição de Sn<sup>4+</sup> sobre a constante dielétrica real calculada a 1 kHz e 100kHz

[Figura elaborada pelo autor]

A Figura 37 apresenta o gráfico da constante dielétrica em relação à freqüência. O gráfico mostra que para todas as amostras a adição  $\text{Sn}^{4+}$  a propriedade dielétrica aumenta a constante dielétrica unicamente para quantidades baixas de  $\text{Sn}^{4+}$ , onde de acordo com a difratometria de raios X, coexistem as fases de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, CaTiO<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub> sendo estas as responsáveis da propriedade dielétrica, sendo inclusive para x = 0,1 maior que a do CCTO que apresentou uma constante dielétrica gigante e o CCTO/CTO encontrados na literatura [27, 46].



Figura 37 .Constante dielétrica para os compostos cerâmicos de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com  $0,0 \le x \le 4,0$ .

[Figura elaborada pelo autor]

Por outro lado, a Figura 38 apresenta as curvas correspondentes à perda dielétrica em função da freqüência. Nestas pode-se observar que a perda dielétrica é elevada para baixas freqüências o qual está relacionado com diminuição na concentração de cargas no contorno de grão. O aumento do tamanho de grão para as amostras com maior teor de  $Sn^{4+}$  está estritamente ligado à elevada perda dielétrica que apresentam as amostras com x = 2,0; x = 3,8; x = 3,9 e x = 4 ,0. Porém, as amostras com x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2 apresentaram elevada constante dielétrica e uma perda dielétrica relativamente baixa, sendo estas amostras as que menor porosidade apresentaram especificamente a de x = 0,1, indicando que a porosidade é em parte responsável de o aumento da perda dielétrica.



**Figura 38.** Perda dielétrica para corpos cerâmicos de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com  $0,0 \le x \le 4,0$ .

[Figura elaborada pelo autor]

# 5.2.5. Análise da resposta não ôhmica

A Figura 39 apresenta as curvas de densidade de corrente *vs.* o campo elétrico. É possível observar que as amostr8as com teor de x = 0,1; x = 0,2 e x = 2,0 apresentam um comportamento essencialmente resistivo. Entretanto as amostras com x = 3,8; x = 3,9 e x = 4,0 apresentam um comportamento muito parecido ao CCTO/CTO, com x = 0,0.





[Figura elaborada pelo autor]

A tabela 13 lista os diferentes parâmetros obtidos a partir das curvas da Figura 39, onde o coeficiente de não linearidade  $\alpha$  é baixo e a corrente de fuga é alta. No entanto, *Chung et al*,[79], tinha destacado que o aumento da resposta não ôhmica gera uma diminuição da resposta dielétrica do material o qual termina sendo evidenciado neste resultado.

Com relação à resposta não ôhmica do material a diminuição desta para as amostras com baixo teor de  $Sn^{4+}$  pode ser pela presencia de novas fases condutivas as quis não geram barreiras, permitindo o transita do elétron desde um grão até o outro degradando a propriedade. Entretanto, resulta ser um resultado que deixa uma janela aberta já que não existe presença na literatura de um estudo sobre a resposta dielétrica e varistora da fase CaSnO<sub>3</sub> a qual aparição de esta com o aumento de Sn<sup>4+</sup> poda ser a encarregada de apresentar

[[

esta melhora na propriedade com relação às amostras de baixo teor onde é degradada toda a propriedade.

	Amostra	α(1mA-10mA)	Er (V)	If(µA)
	x = 0,0	8	222	397
Γ	x = 0,1	2	5	440
	x = 0,2	2	9	541
	x = 2,0	1	5	722
	x = 3,8	3	84	687
	x = 3,9	4	141	648
	x = 4,0	4	177	613

**Tabela 13.** Coeficiente de linearidade ( $\alpha$ ), campo de ruptura (Er) e Corrente de fuga para varistores de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com 0,0 ≤x ≤4,0

[Tabela elaborada pelo autor]

## 6. CONCLUSÕES

Concluiu-se que a substituição do Ti<sup>4+</sup>pelo Sn<sup>4+</sup> gera um material cristalino e multifásico. A substituição leva a geração de um composto cerâmico à base de CaSnO<sub>3</sub>, CuO e SnO<sub>2</sub>.

Também foi possível observar que com o aumento da substituição de Ti<sup>4+</sup> pelo  $Sn^{4+}$  o material se tornou mais refratário. Tanto assim que foi necessário aumentar a temperatura de sinterização para 1400 °C para os compostos cerâmicos com maiores teores de  $Sn^{4+}$ . Este aumento na temperatura mostrou formação da fase TiO<sub>2</sub> na amostra com x = 0,0.

O estudo de porosidade pela técnica de porosimetria de mercúrio mostrou que à medida que o teor de Sn<sup>4+</sup> ia sendo substituído a cerâmica se tornou menos porosa até x = 2,0, aumentando a densidade do corpo cerâmico, entretanto, este comportamento mudou para amostra x = 3,8 a qual apresento alto volume de mercúrio introduzido. não entanto as amostras com x = 3,9; x = 4,0 apresentaram baixo teor de porosidade, porém, resultaram mais porosas que as de baixo teor de Sn<sup>4+</sup>. Por outro lado este análise permitiu saber a distribuição dos poros apresentando distribuições muito semelhantes, com tamanho entre 10<sup>-8</sup> e 10<sup>-2</sup> µm sendo evidentes poros maiores nas amostras com alto teor de Sn<sup>4+</sup> .porém este tamanho é da ordem de 0,01. Finalmente a resposta dielétrica, as amostras com x = 0,0; x = 0,1 e x = 0,2 apresentaram elevada constante dielétrica, o qual pode estar atribuído por tamanhos de grão menores e pouca porosidade em relação à diminuição da propriedade dielétrica também pode ser causado por a diminuição da fase CCTO do sistema e o aumento da perda dielétrica e elétrica.

As amostras que apresentaram resposta não ôhmica foram x=0,0; x=3,8; x=3,9 e x=4,0, não entanto com uma corrente de fuga elevada. A amostra com x=2,0 seus coeficientes de não linearidade foram baixos para os dois intervalos de corrente usadas, indicando um comportamento ôhmico. o qual pode ser explicado pela coexistência de todas as fases juntas. Não entanto, a possibilidade de usar este material como material de futuras pesquisas na parte de varistores, já que a resposta não ôhmica obtida pode estar indicando que a aparição da fase CaSnO<sub>3</sub> ou SnO<sub>2</sub> favorecem a resposta varistora.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

• Estudo da resposta dielétrica e varistora do composto cerâmico do CCTO/CTO com a adição de SnO<sub>2</sub> e não com substituição

• Estudo da resposta sensora de filmes finos a partir do composto cerâmico multifásico à base de  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $(0,0 \le x \le 4,0)$  depois de determinar a contribuição das fases existentes.

• Estudo das variáveis de processamento para o CaSnO<sub>3</sub> e análise da resposta dielétrica e varistora do CaSnO<sub>3</sub> para aplicações em eletroeletrônica.

### 8. BIBLIOGRAFIA

[1]. KIM, H. E. et al. Improved dielectric properties of the  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  composites using BaTiO<sub>3</sub>-coated powder as precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 610, p.594-599, (2014).

[2]. ZHAO, Y. et al. Effect of dispersant on  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  powders synthesized by oxalate co-precipitation method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 91, p 187-190, (2013).

[3]. HU, W. et al. Tailoring the nanoscale boundary cavities in rutile TiO<sub>2</sub> hierarchical microspheres for giant dielectric performance. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, p.8659–8667, (2010).

[4]. HUANG, Y.et al. Giant dielectric permittivity and non-linear electrical behavior in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  varistors from the molten-salt synthesized powder. **Ceramics International**, Kidliston, v. 39, p 6063-6068 (2013).

[5]. WANG, J. et al. Preparation and Dielectric Properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Ceramics with Different Additives. **Journal of materials engineering and performance**, New York, v. 23, p. 3133 -3140, (2014).

[6]. HU, G.et al. Microstructure and electrical properties of MgO-doped SnO<sub>2</sub> varistor ceramics. **Journal Materials Science: Materials in Electronic**, Netherlands, v. 25, p.997–1002, (2014).

[7]. JIA, R. et al. Colossal breakdown electric field and dielectric response of Al-doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, Amsterdam, v. 185, p. 79-85, 2014.

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

[9]. WONG, Y.J.; HASSAN, J.; HASHIM, M. Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO<sub>3</sub> ceramic prepared by solid state reaction. **Journal of Alloys** and Compounds, Lausanne, v. 571, p 138-144, 2013.

[10]. HU, G. et al. Effect of CuO addition on the microstructure and electrical properties of SnO<sub>2</sub>-based varistor. **Journal Material Science: Material in Electronic**, Netherlands, v. 24, p. 2944-2949. (2013)

[11]. SINGH, L. et al. Dielectric studies of a nano-crystalline  $CaCu_{2.90}Zn_{0.10}Ti_4O_{12}$  electro-ceramic by one pot glycine assisted synthesis from inexpensive TiO<sub>2</sub> for energy storage capacitors. **RSC Advances**, Cambridge, v. 4, p. 52770-52784 (2014).

[12]. PONCE, M.A. et al. Electrical behavior analysis of n-type  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  thick films exposed to different atmospheres. Journal of the European Ceramic Society, Kidliston, v. 35, p. 153-161, (2015).

[13]. HUANG, Y. et al. Effect of holding time on the dielectric properties and non-ohmic behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> capacitor-varistors, **Journal Material Science: Material in Electronic**, Netherlands, v. 24, p. 1994–1999. (2013).

[14]. RAMÍREZ, M. A. et al. Non-Ohmic and dielectric properties of a  $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$  polycrystalline system. Applied Physics Letters, Melville, v. 89, 212102 (2006).

[15]. TARARAM, R. et al. Resistive-Switching Behavior in Polycrystalline  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Nanorods, **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washinton, v. 3, p. 500-504 (2011).

[16]. RAMOS, C. R. Estanho na Amazônia: o apogeu e o caso da produção. *Novos Cadernos NAEA*, Brazil, v. 6, p. 39-60, (2008).

[17]. GLOT, A.B. et al. Electrical properties of SnO<sub>2</sub> ceramics for low voltage varistors. **Physica B: Condensed Matter**, Netherlands, v. 457, p. 108-112, (2015).

[18]. SCHIPANI, F. et al. Study of the oxygen vacancies changes in SnO<sub>2</sub> polycrystalline thick films using impedance and photoemission spectroscopies, **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 116, 194502 (2014).

[19]. FILHO, F.M. et al. Influence of  $Ta_2O_5$  on the electrical properties of ZnO- and CoOdoped SnO<sub>2</sub> varistors, **Ceramics International**, Oxford, v. 30, p. 2277-2281,(2004).

[20]. DAVIES, P.K. et al. Crystal Chemistry of Complex Perovskites: New Cation-Ordered Dielectric Oxides. **Annual Review of Materials Research**, 38, p. 369-401,(2008). [21]. MASATOMO, Y.; ROUSHOWN, A.; Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO<sub>3</sub>, **Solid State Ionics**, Netherlands, v. 180, p. 120-126 (2009).

[22]. ALI, R.; YASHIMA, M. Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO<sub>3</sub> from 296 to 1720 K. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v 178, p. 2867-2872 (2005).

[23]. MOUSSA, S. M.; KENNEDY, B. J. Structural studies of the distorted perovskite Ca<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub>. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 36, p. 2525-2529, (2001).

[24]. FELIX, A. A. **Propriedades multifuncionais do CaCu3Ti4O12: estudo dos mecanismos e suas aplicações**, 2013.104f. Tese (doutorado) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, São Paulo. 2013.

[25]. HU, Y.et al. Dielectric properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics with Zn substitution for Cu. Advances in Applied Ceramics, England, v. 113, p. 98-101. (2014).

[26]. KOBAYASHI, W. TERASAKI, I. CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/CaTiO<sub>3</sub> composite dielectrics: Ba/Pbfree dielectric ceramics with high dielectric constants. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 87, 032902 (2005).

[27]. THONGBAI, P. et al. Improved dielectric and non-ohmic properties of  $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$  ceramics prepared by a polymer pyrolysis method. Journal of Alloys and Compounds, Laussane, v. 509, p. 7416-7420(2011).

[28]. BÖTTCHER, C.J.F. chapter III - polarization and energy, In Theory of Electric Polarization, Elsevier, Amsterdam, Pages 91-127, 1973

[29]. SINGH, L. et al. Progress in the growth of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  and related functional dielectric perovskites. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, Kidligton, v. 60, p. 15-62, (2014).

[30]. FANG, T.T.; SHIAU, H.K. Mechanism for developing the boundary barrier layers of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. **Journal of American Ceramic Society**, Wethersville, v. 87, p. 2172-2179, (2004).

[31]. WU, L. et al. Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , **Physical Review B**, USA, v.71, 014118, (2005).

[32]. RIBEIRO, W.C. et al. Nanoscale effects and polaronic relaxation in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ . **Solid State Communications**, Kidlington, v. 151, p. 173-176, (2011).

[33]. VON HIPPEL, A. Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate, **Review of Modern Physics**, USA, v. 22, p. 221-237, 1950.

[34]. KAY, H.F.; BAILEY, P.C. Structure and properties of CaTiO<sub>3</sub>. Acta crystallographica, Copenhagem, v. 10, p. 219-226, (1957).

[35]. NAKAMURA, T. et al. On the perovskite-related materials of high dielectric permittivity with small temperature dependence and low dielectric loss. **Ferroelectrics**, England, v. 196, p. 525-529, (1997).

[36]. HAO, J. et al. Dielectric properties of pulsed-laser-deposited calcium titanate thin films, **Applied physics letters**; Melville, v. 76, p. 3100-3102, (2000).

[37]. SUBRAMANIAN, M. A. et al. High Dielectric Constant in  $ACu_3Ti_4O_{12}$  and  $ACu_3Ti_3FeO_{12}$  Phases. Journal of Solid State Chemistry, Maryland, v. 151, p. 323-325. (2000).

[38]. CHIODELLI, G. et al. Electric and dielectric properties of pure and doped  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  perovskite materials, **Solid State Communications**, Kidligton, v.132, p. 241-246 (2004).

[39]. SUBRAMANIAN, M.A.; SLEIGHT, A.W. ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> and ACu<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>O<sub>12</sub> perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. **Solid State Sciences**, France, v. 4, p. 347-351, (2002).

[40]. LI, J. R. et al. Correlation between dielectric properties and sintering temperatures of polycrystalline  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ . **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, USA, v. 11, p. 534-541, (2004).

[41]. BENDER, B.A.; PAN M.J. The effect of processing on the giant dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. **Materials Science and Engineering B**, Laussane, v.117, p. 339–347, (2005).

[42]. CAPSONI, D. et al. Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , Journal of Solid State Chemistry, USA, v.177, p. 4494-4500, (2004).

[43]. SHAO, S. F. et al. Microstructure and electrical properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics. Journal of Applied Physics, Melville, v. 99, 084106 (2006).

[44]. RAI, A. K.; et al. Dielectric properties of  $CaCu_3Ti_{4-x}Co_xO_{12}$  (x=0,10; 0,20; 0,30) synthesized by semi-wet route. **Materials Chemistry and Physics**, Laussane, v.122, p.217-223,(2010).

[45]. BUENO, P.R.et al. Separation of dielectric and space charge polarizations in  $CaCu_3Ti_4O_{12}/CaTiO_3$  composite polycrystalline systems. Applied Physics Letters, Melville, v. 90, 142912, (2007).

[46]. JUMPATAM, U. et al. High permittivity, low dielectric loss, and high electrostatic potential barrier in  $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$  ceramics. **Materials Letters**, Amsterdam, v.76, p. 40-42, 2012.

[47]. SHAO S.F. et al. High permittivity and low dielectric loss in ceramics with the nominal compositions of  $CaCu_{3-x}La_{2x3}Ti_4O_{12}$ . Applied physics letters, Melville, v. 91, 042905, (2007).

[48]. MANDAL K. D.et al. Dielectric properties of  $CaCu_{2.9}Co_{0.1}Ti_4O_{12}$  and  $CaCu_3Ti_{3.9}Co_{0.1}O_{12}$  ceramics synthesized by semi-wet route. Bulletin of Material Science, India, v.35: p. 433-438,(2012).

[49]. CHEN, K.; LI, C. Preparation and Dielectric Properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/CaTiO<sub>3</sub> Composite Ceramics. **Rare metal materials and engineering**, China, v. 38, p. 387-390, (2009).

[50]. RAMAJO, L. et al. Influence of vanadium on electrical and microstructural properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/CaTiO<sub>3</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, Laussane, v. 497, p 349-353 (2010).

[51]. MASUYAMA, T.; MATSUOKA, M. Current Dependence of Voltage Non-linearity in SiC Varistors. Japanese Journal of Applied Physics, Japan, v. 7, p. 1294, (1968).

[52]. MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T; IIDA, Y. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide. **Japanese Journal of Applied Physics**, Japan, v. 8, p. 1275, (1969).

[53]. MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, Japan, v. 10, p. 736, (1971).

[54]. BERNASCONI, J.; STRASSLER, S. Simple model for ZnO-based varistors. **Helvetica physica acta**, Switzerland, v. 49, p.131-132, (1976)

[55]. MAHAN, G. D.; LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. Single grain junction studies of ZnO varistors theory and experiment. **Applied Physics Letters**, New York, v.33, p. 830-832, (1978).

[56]. HIROSE, S. et al. Degradation of potential barriers in ZnO-based chip varistors due to electrostatic discharge. **Journal of Applied Physics**, Melville, v.112, p. 033707, (2012).

[57]. YANG, W. Z. et al. Characterization of ZnO based varistor derived from nano ZnO powders and ultrafine dopants. **Journal of materials science & technology**, China, v. 21, p. 183-186, (2005).

[58]. LEE, N. Y. et al. Electrical characteristics and reheat-treatment effects in a ZnO varistor fabricated by two-stage heat-treatment. **Journal of materials science**, London, v. 26, p. 1126-1130, (1991).

[59]. NAHM, C.W. Microstructure and electrical properties of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>2</sub> O<sub>3</sub>-based varistors. **Materials Letters**, Netherlands, v. 58, p. 849-852, (2004).

[60]. PIANARO, S. A. et al. A new SnO<sub>2</sub>-based varistor system. **Journal of Materials** Science Letters, London, v. 14, p. 692-694, (1995).

[61]. RAMIREZ, M. A. et al. Degradation Analysis of the SnO<sub>2</sub> and ZnO-Based Varistors Using Electrostatic Force Microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, USA, v. 96, p. 1801-1809, (2013).

[62]. CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. Journal of American Ceramic Society, USA, v. 82, p. 485-502, (1999).

[63]. MUKAE, K. et al. Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, New York, v.50, p. 4475-4476 (1979).

[64]. SCHIPANI, F.; ALDAO, C. M.; PONCE, M. A. Inadequacy of the Mott–Schottky equation in strongly pinned double Schottky barriers with no deep donors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, England, v. 45, n. 49, p. 495302, 2012.

[65]. LEITE, E. R. et al. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistor.**Journal of Materials Science**, London, v. 27, n. 19, p. 5325-5329, 1992.

[66]. PONCE, M. A. et al. Electrical behavior analysis of n-type  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  thick films exposed to different atmospheres. Journal of the European Ceramic Society, England, v. 35, n. 1, p. 153-161, 2015.

[67]. MIAO, W. G.; WU, Y.; ZHOU, H. P. Effects of calcium dissolution on the structure of strontium titanate. **Journal of Inorganic Materials**, China, v. 13, p. 48-52, (1998).

[68]. GUO, M. et al. Characterization of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  varistor-capacitor ceramics by impedance spectroscopy. **Journal of applied physics**, Melville, v. 99, n. 12, p. 124113-124114, 2006.

[69]. XU, D. et al. Effect of AETiO 3 (AE= Mg, Ca, Sr) doping on dielectric and varistor characteristics of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramic prepared by the sol–gel process. Journal of Alloys and Compounds, Laussane, v. 592, p. 220-225, 2014.

[70]. TUICHAI, W. et al. Dramatically enhanced non-Ohmic properties and maximum stored energy density in ceramic-metal nanocomposites:  $CaCu_3Ti_4O_{12}/Au$  nanoparticles. Nanoscale research letters, New York, v. 8, n. 1, p. 1-6, 2013.

[71]. CHENG, B. et al. Dielectric and nonlinear electrical behaviors of Ce-doped CaCu3Ti4O12 ceramics. **Journal of electroceramics**, Netherland, v. 29, n. 4, p. 250-253, 2012.

[72]. XU, D. et al. Influence of  $Lu_2O_3$  on electrical and microstructural properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, Netherland, v. 407, n. 13, p. 2385-2389, 2012.

[73]. LI, T. et al. The effect of  $Eu_2O_3$  doping on  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  varistor properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Laussane v. 484, n. 1, p. 718-722, 2009.

[74]. LI, J. Y et al. Structure and electrical response of CaCu3Ti4O12 ceramics: effect of heat treatments at the high vacuum. **Journal of Alloys and Compounds**, Laussane, v. 506, n. 1, p. L1-L4, 2010.

[75]. YUAN, J. et al. Dielectric and Varistor Behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>–MgTiO<sub>3</sub> Composite Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, USA, v. 94, n. 7, p. 1966-1969, 2011.

[76]. JIA, R. et al. Colossal breakdown electric field and dielectric response of Al-doped  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics. Materials Science and Engineering: B, Netherland, v. 185, p. 79-85, 2014.

[77]. THONGBAI, P. et al. Improved dielectric and non-ohmic properties of  $Ca_2Cu_2Ti_4O_{12}$  ceramics prepared by a polymer pyrolysis method. Journal of Alloys and Compounds, Laussane, v. 509, n. 27, p. 7416-7420, 2011.

[78]. VANSTREELS, K. et al. Influence of porosity on dielectric breakdown of ultralow-k dielectrics. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, Melville, v. 31, n. 5, p. 050604, 2013.

[79]. CHUNG, S. Y.; KIM, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current–voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature materials**, England, v. 3, p. 774-778, 2004.

[80]. ASTM INTERNACIONAL. E112-13: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, United States, 2012, 28 p.

[81]. Changsoo, H.; Linda M.; Modeling of the breakdown mechanisms for porous copper/low-k process flows, **Microelectronics Reliability**. England, v. 47, p. 1478-1482, 2007.

[82]. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6220: Materiais refratários densos conformados, Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida, Rio de Janeiro, 2011, 4 p.

[83]. FLOREZ, J. P. M.; MANTELLI, M. B. H.; NUERNBERG, G. G. V. Effective thermal conductivity of sintered porous media: Model and experimental validation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, England, v. 66, p. 868-878, 2013.

[84]. YU, W. et al. Thermal conductivity enhancement in thermal grease containing different CuO structures. Nanoscale research letters, USA, v. 10, n. 1, p. 1-8, 2015.

- [85]. ZHENG, X. H., et al. Formation behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> from CaTiO<sub>3</sub>, CuO and TiO<sub>2</sub>. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Netherlands, v. 22, p. 1116-1119, 2011.
- [86]. RIBEIRO, W. C. Estudo da correlação entre propriedades não-ôhmicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo (Ca1/4Cu3/4)TiO3 / Willian Campos Ribeiro. Araraquara.
- [87]. TAO, L.I. et al. Effect of NiO-doping on the microstructure and the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics. Ceramics International, England, v.40, p. 9061-9067, (2014).
### .9. ANEXOS

### 9.1. Analise da densidade pelo método de Arquimedes.

#### 9.1.1. Objetivo:

Comparar a medida da massa especifica pelo método de Arquimedes a partir da norma técnica brasileira ABNT 6220 em sua versão de 1997 e sua versão 2011 para determinar a densidade dos compostos cerâmicos.

# 9.1.2. Materiais e métodos.

De acordo com a norma antiga, os corpos cerâmicos devem ficar submersos durante 24 horas em água destilada para a determinação da massa específica dos corpos secos. Após 24 horas foram determinadas as massas úmidas e submersas dos diferentes corpos de prova. Com relação a norma mais recente, os corpos cerâmicos devem ser colocados em água fervendo para que a pressão de vapor gerada na ebulição preencha o poro.

A norma de indica que primeiro deve-se determinar a massa dos corpos de prova totalmente secos (m<sub>s</sub>). Para garantir essa condição, foram colocados em uma estufa a 150 °C por duas horas e realizadas três medidas por amostra para assim obter uma média do valor da massa seca. Logo foram colocadas cada uma das amostras sobre uma camada de esferas de alumina evitando o contato entre a amostra e a base de um Becker com água destilada que foi aquecido até o ponto de ebulição durante uma hora, este passo de deixar ate o ponto de ebulição para que diminua a viscosidade da água e o vapor de água entre no poro. Depois as amostras foram retiradas da placa aquecedora e foram resfriada até a temperatura ambiente.

Finalmente, foi determinada a massa submersa das amostras colocando-as em um dispositivo conforme esquematizado na Figura 17.

**Figura 40**. Esquema do dispositivo para determinar a massa específica e porosidade aparentes pelo método de Arquimedes (adaptado da referência [89])



Posteriormente as amostras foram passadas por um pano para retirar o excesso de água e medida sua massa úmida (m<sub>u</sub>). A partir das equações (28-30) foi determinada a massa especifica aparente dos corpos cerâmicos sinterizados e sua respectiva porosidade aparente.

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_a} \tag{28}$$

$$V_a = \frac{m_u - m_i}{\rho_{agua}} \tag{29}$$

$$\% P_a = \left(\frac{m_i - m_s}{V_a}\right) * 100\% \tag{30}$$

As Tabela 14 e 15apresentam as medidas de massa específica para cada uma das amostras  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0,00 \le x \le 4,00$ . Como se pode observar, a densidade aparente da parte sólida para os dois procedimentos aumenta com a adição de  $Sn^{4+}$ . Esse aumento pode ser causado devido ao fato que com maior aumento de  $Sn^{4+}$  as amostras têm temperaturas mais elevadas de sinterização o que faz que sua densificação seja maior

**Tabela 14**. Informação obtida pelo estudo de densidade seguindo a norma ABNT 6220 de 1997para materiais refratários

Amostra	(D <sub>a</sub> ) Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	(D <sub>as</sub> ) Massa específica da parte solida (g/cm <sup>3</sup> )	<ul> <li>(A<sub>a</sub>) Porcentagem de absorção de água (%)</li> </ul>	(P <sub>a</sub> ) Porosidade aparente (%)
x=0,00	4,00	4,23	1,3	5,4
x=0,10	4,20	4,35	0,8	3,5
x=0,20	4,24	4,41	0,9	3,8
x=2,00	5,03	5,22	0,7	3,7
x=3,80	5,78	5,81	0,1	0,6
x=3,90	5,70	5,79	0,3	1,5
x=4,00	5,73	5,75	0,1	0,3

[Tabela elaborada pelo autor]

Amostra	(Da)	(Das) Densidade	(Aa) Porcentagem	(Pa)
	Densidade	aparente da parte	de absorção de	Porosidade
	aparente	sólida (g/cm <sup>3</sup> )	água (%)	aparente (%)
	$(g/cm^3)$			
x=0,00	4,01	4,10	0,54	2,2
x=0,10	4,37	4,54	0,87	3,8
x=0,20	4,52	4,52	0	0,0
x=2,00	5,04	5,08	0,14	0,7
x=3,80	5,66	5,66	0	0,0
x=3,90	5,80	5,80	0,15	0,9
x=4,00	5,81	5,81	0,13	0,8

**Tabela 15**. Informação obtida pelo estudo de densidade seguindo a norma ABNT 6220 de 2011 para materiais refratários.

[Tabela elaborada pelo autor]

### 9.2. Caracterização estrutural e microestrutural das cerâmicas sinterizadas

#### 9.2.10bjetivo:

Comparar a técnica de difratometria de raios X para a cerâmica na forma de bulk e pó sinterizado, com o interesse de encontrar diferenças existentes devido à mascaras das fases por causa de tamanhos de grãos grandes.

## 9.2.2. Materiais e métodos.

Foi realizada difratometria de raios X (DRX) tanto na superfície da cerâmica sinterizada na forma de bulk (discos cerâmicos) e na forma de pó (pó sinterizado) moído em moinho vibratório usando uma esfera de aço temperado de 40 mm de diâmetro. A moagem foi necessária para verificar se as amostras na forma de discos são representativas para determinar todas as fases presentes na amostra. Cada amostra foi colocada por um período de 20 min na potência média para assim obter a cerâmica sinterizada na forma de pó. Foi utilizado um difratômetro de anodo rotatório (RIGAKU®, modelo RINT2000) operado em 50 kV/120 mA e utilizando a radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda$ =1,54Å) da UNESP, no Instituto de Química de Araraquara. e um difratômetro de raios X, Bruker D8 advance Eco, localizado na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da UNESP, operado em 30kV/5mA e utilizando a radiação K $\alpha$  do cobre. As análises foram realizadas em ângulo de Bragg no intervalo de 10-90 graus com passo de 0,02 graus com tempo de coleta de 10 graus por minuto com objetivo de

identificar fases cristalinas presentes nas amostras cristalizadas na forma de pós-cerâmico. Além disso, foi utilizado o software Search Match versão 2,1,1,1 copyring © 1996-2004, Oxford Cryosistemas para identificar as diferentes fases.

# 9.2.1. Resultados.

A Figura 27 apresenta os difratogramas das diferentes composições. Em vermelho, as amostras sinterizadas e moídas (pó sinterizado) e em preto as amostras sinterizadas na forma de *bulk* (discos cerâmicos).

É possível que para a amostra com x=0,0 Figura 41(a) foram encontradas as fases de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> e CaTiO<sub>3</sub>, além da presença de TiO<sub>2</sub> do tipo rutilo e o qual pode estar relacionado com a temperatura de sinterização à que foi submetida, visto que vários estudos sobre o CCTO/CTO utilizam como temperatura de sinterização 1050°C [27,87]. Contudo, tem-se encontrado que para temperaturas maiores de 1150°C o CCTO começa a degradar-se no CaTiO<sub>3</sub>, CuO e TiO<sub>2</sub> [88].

Para amostras com x=0,1; começam aparecer picos representativos da fase  $SnO_2$ Figura 41(b) e desaparecem os picos correspondentes à fase de TiO<sub>2</sub>. Esse comportamento permanece constante na amostra x=0,2, com a única diferença que os picos da fase  $SnO_2$  se mostram mais intensos. Na amostra com x=2,0 desaparece por completo a fase  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  e aparecem duas fases novas, a CuO e a CaSnO<sub>3</sub>, A partir das Figuras 41(e), (f), e (g) só é possível encontrar presença predominante da fase  $SnO_2$  mas com o incremento da fase CaSnO<sub>3</sub> e da fase de CuO e desaparição por completo das fases CaTiO<sub>3</sub> e CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.

Cabe salientar que não existe uma diferença significativa entre os respectivos DRX, uma vez que se esperava que as fases existentes prevalecessem nas duas formas em que

foram obtidos, já que o tamanho dos grãos não era maior ao diâmetro do feixe de incidência. Com relação aos difratogramas dos pós-calcinados, a diferença está na amostra com x=0,00 e onde efetivamente no pó calcinado não aparece a fase  $TiO_2$ , confirmando de alguma forma que a aparição desta fase é causada pelo aumento da temperatura.

**Figura 41**. DRX de corpos cerâmicos de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>12</sub> com suas respectivas fases (a) x = 0,0; (b) x = 0,1; (c) x = 0,2; (d) x = 2,0; (e) x = 3,8; (f) x = 3,9; (g) x = 4,0





[Figura elaborada pelo autor]

As tabelas 16 e 17 apresentam um resumo das fases presentes nas amostras sinterizadas, tanto nas analisadas na forma de *bulk* quanto as que estavam na forma de pó.

	Teor de Sn <sup>4+</sup>						
Fase	x=0,00	x=0,10	x=0,20	x=2,00	x=3,80	x=3,90	x=4,00
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Х	Х	Х				
CaTiO <sub>3</sub>	Х	X	X	X			
SnO <sub>2</sub>		Х	Х	Х	Х	Х	Х
TiO <sub>2</sub>	Х			X	X	Х	
CaSnO <sub>3</sub>				X	X	Х	X
CuO				X	X	Х	X

**Tabela 16**. Fases presentes em cada uma das composições segundo os dados obtidos de DRX para as amostrasde  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0 \le x \le 4$  sinterizadas e analisadas na forma de *bulk*..

[Tabela elaborada pelo autor]

	Teor de Sn <sup>4+</sup>						
Fase	x=0,00	x=0,10	x=0,20	x=2,00	x=3,80	x=3,90	x=4,00
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	X	X	X				
CaTiO <sub>3</sub>	X	X	X	Х			
SnO <sub>2</sub>		Х	Х	Х	Х	Х	Х
TiO <sub>2</sub>	Х			Х	Х	Х	
CaSnO <sub>3</sub>				Х	Х	Х	Х
CuO				X	Х	X	X

**Tabela 17.** Fases presentes em cada uma das composições segundo os dados obtidos de DRX para as amostrasde  $Ca_2Cu_2Ti_{4-x}Sn_xO_{12}$  com  $0 \le x \le 4$  sinterizadas e analisadas na forma de pó.

[Tabela elaborada pelo autor]