

ANÁLISES TÉRMICAS E PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DA CERÂMICA  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  DOPADA COM CuO

Delia do Carmo Vieira\* e Celso Xavier Cardoso

Departamento de Física, Química e Biologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, CP 467, 19060-900 Presidente Prudente – SP, Brasil

Rafael Matos Duran

Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Av. Las Americas, Santiago de Cuba, Cuba

Recebido em 16/4/08; aceito em 8/4/09; publicado na web 22/9/09

THERMAL ANALYSIS AND SINTERING PROCESS OF  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  CERAMIC DOPED WITH CuO.  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  is a ferroelectric material. The sintering process of the  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  ceramic doped with different amounts of CuO was investigated in this research. It was found that CuO is effective as promoter of the densification process of the KSN ceramic. The developed microstructures were different due to the amount of CuO and secondary phases were observed in the microstructures. However, the results of X – ray diffraction showed that only the tetragonal tungsten bronze (TTB) structure was identified in all the investigated ceramic systems. The thermal behavior of CuO and also of the CuO – KSN phase mixture was investigated by thermal analysis.

Keywords: TTB niobates; thermal analysis; liquid phase sintering.

## INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos que apresentam ferroeletricidade e ferromagnetismo de forma simultânea são classificados como multiferríticos e exibem propriedades novas e singulares. Supercondutividade e piezeletricidade são outras propriedades singulares e desejáveis. O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos com propriedades ímpares é o desafio tecnológico em nível internacional.<sup>1</sup>

Uma família de óxido com estrutura do tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB) tem atraído o interesse de diversos pesquisadores devido as suas propriedades potenciais, tais como, ferroeletricidade, ferroelasticidade, ferromagnetismo e outras.<sup>2-4</sup> A estrutura TTB (Figura 1S, material suplementar) permite que cátions grandes sejam inseridos nos sítios pentagonais (A) e nos sítios quadrados (B), cátions pequenos podem ser inseridos nos sítios triangulares (C), por exemplo, íons  $\text{Li}^+$ . Os sítios octaédricos (M) são ocupados por cátions pequenos altamente carregados, por exemplo,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  e outros.<sup>5</sup>

A  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (denominada de KSN) é um óxido pertencente a esta classe de materiais TTB e vem sendo investigado por suas propriedades intrínsecas (ferroeletricidade, piezeletricidade, estrutura cristalina TTB e outras). Estudos sobre investigações cristalográficas mostram que a KSN consiste dos octaedros  $\text{NbO}_6$  distorcidos (sítio M). Os sítios pentagonais A são ocupados estatisticamente por quantidades iguais de íons  $\text{K}^+$  e de íons  $\text{Sr}^{2+}$ . Íons  $\text{Sr}^{2+}$  ocupam os sítios quadrados B.<sup>2,6</sup>

Outro aspecto relevante deste óxido relaciona-se com as exigências atuais do uso de materiais benéficos para o meio ambiente. O óxido KSN é livre de chumbo, o qual poderá substituir os materiais à base de chumbo. A principal desvantagem desse material é sua alta temperatura de síntese, sendo que a temperatura comum de sinterização está entre 1300 e 1550 °C.<sup>4</sup> Um dos objetivos da pesquisa deste trabalho é a obtenção de cerâmica KSN densa em temperatura de sinterização inferior às temperaturas reportadas na literatura.

Diversos óxidos são utilizados como aditivo de sinterização, cujo objetivo é a diminuição da temperatura de sinterização dos materiais cerâmicos. O óxido de cobre II (CuO) é um ajudante potencial no processo de sinterização de diversos sistemas cerâmicos.<sup>7-9</sup> Ainda, os

compostos de cobre são investigados em função de suas propriedades (magnetismo, semicondutividade e outras) e porque estão inseridos no desenvolvimento de novos materiais com aplicações potenciais em produtos de alta tecnologia.<sup>10</sup> Os compostos de cobre mais utilizados são o óxido de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e o óxido de cobre II (CuO). O CuO é um material multiferrítico e está inserido no desenvolvimento de materiais supercondutores.<sup>11,12</sup>

Na última década, várias pesquisas também evidenciam que os materiais com estrutura do tipo perovskita têm suas propriedades dielétricas otimizadas quando dopadas com CuO.<sup>13,14</sup> Na literatura não existem ainda trabalhos do efeito do CuO no processo de sinterização do óxido KSN. Em função desses trabalhos existentes na literatura sobre o CuO como promotores de sinterização e de suas propriedades singulares, este óxido foi investigado como promotor de sinterização do óxido KSN.

A relevância do trabalho está na produção de materiais de interesse tecnológico por metodologia simples (mistura de óxido) e na obtenção de cerâmicas ferroelétricas de menor impacto ambiental, ou seja, a produção de sistemas cerâmicos isentos de chumbo. Ainda, consiste em compreender os mecanismos físico-químicos predominantes no processo de sinterização da cerâmica KSN e do sistema cerâmico KSN – CuO. Dentro deste contexto, o comportamento térmico do CuO e a estabilidade da mistura da fase KSN com o dopante foram investigados por meio de análises térmicas: análise térmica diferencial (DTA). As propriedades estruturais dos materiais cerâmicos foram investigadas por análise de difração de raios – X (DRX) e a evolução microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## PARTE EXPERIMENTAL

A fase cerâmica foi processada por mistura mecânica de óxido em moinho de alta eficiência (moinho atritor). Os precursores da fase KSN são: óxido de nióbio, carbonato de potássio anidro (99% – Nuclear) e carbonato de estrôncio (97% – Vetec). A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CCBM – Araxá, MG) forneceu o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). CuO (96% – Nuclear) foi utilizado como aditivo de sinterização. Os óxidos precursores da fase KSN foram utilizados sem tratamento térmico, considerado apenas o grau

\*e-mail: dcvieira@fct.unesp.br

de pureza dos reagentes. Os precursores foram pesados de acordo com estequiometria do óxido  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ . Após a pesagem dos pós-precursoros da fase KSN, a mistura dos pós foi moída, utilizando álcool isopropílico como meio de moagem a 1200 rpm, por 5 h. Em seguida, os pós foram secados a 105 °C e desaglomerados em almofariz. A calcinação do pó da fase KSN foi realizada em duas etapas: ciclo térmico desde a temperatura ambiente até 350 °C, com uma taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup> e patamar de 120 min a 350 °C; em seguida, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> até 1250 °C com patamar de 600 min. O ciclo completo da calcinação foi realizado em atmosfera de oxigênio e os pós foram resfriados com a queda natural da temperatura do forno até a temperatura ambiente.

O comportamento térmico do CuO e da fase KSN foi investigado por meio de análises térmicas (DTA). Investigou-se também o comportamento térmico da mistura da fase KSN com diversas quantidades de CuO. As seguintes composições (percentagens em massa) foram avaliadas para a mistura da fase KSN dopada com CuO: 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 e 5,0%. Após a pesagem das misturas nas suas respectivas proporções, adicionou-se para cada composição 25 mL de álcool isopropílico P.A. Em seguida, as suspensões foram colocadas em um banho ultra-sônico por 25 min. Após esse tempo, as suspensões foram vertidas em placas de petri e deixadas por 24 h em estufa a 105 °C. Após este período, os pós foram desaglomerados em almofariz e investigados por análise térmica diferencial (*Differential Scanning Calorimeter* até 1500 °C – TA Instruments). As condições dos ensaios foram: atmosfera não controlada (ar), taxa de aquecimento igual a 10 °C min<sup>-1</sup> e cadinhos de alumina foram utilizados nos ensaios DTA. No ensaio com o óxido de cobre II foi utilizado cadinho de platina. Cadinhos vazios (ar) foram utilizados como referências. A massa utilizada em cada ensaio foi de 6,5 ± 0,5 mg.

As composições das pastilhas, para os experimentos de sinterização foram preparadas de forma similar às composições investigadas por análises térmicas. Pastilhas (10,00 x 1,91 mm) da fase KSN dopada nas seguintes composições (percentagem em massa) foram conformadas: KSN com 0,5% CuO e KSN com 1,0% CuO. Os experimentos de sinterização foram realizados nas seguintes condições: temperatura de sinterização igual 1250 °C com patamar de 8,0 h, taxa de aquecimento igual a 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera não controlada (ar). Pastilhas da fase KSN sem o dopante foram sinterizadas nas mesmas condições. Cada pastilha contém 0,700 g e a pressão utilizada na conformação das pastilhas foi igual a 62 MPa.

A densidade aparente das pastilhas cerâmicas foi determinada a partir dos parâmetros geométricos. Seções transversais das pastilhas polidas por técnicas de ceramografia e após tratamento térmico (1150 °C, taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> por 5 min) foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo DSM 940A – Zeiss. Superfícies polidas após tratamento térmico (1150 °C, taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> por 5 min) foram analisadas em um difratômetro Rigaku – modelo DMAX 2500. As seguintes condições foram utilizadas nas análises de difração de raios – X: radiação Cu – K $\alpha$ , tensão de 40 kV e corrente de 150 mA.

O tamanho do cristalito foi obtido a partir da Equação de Scherrer:<sup>15</sup>

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (1)$$

onde:  $t$  é o tamanho médio do cristalito (Å),  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios – X (1,5418 Å) e  $\theta_B$  é o ângulo Bragg. O alargamento dos picos ( $B$ ) é obtido a partir da largura meia à altura do pico de difração de maior intensidade e tem a seguinte definição:

$$B^2 = B_m^2 - B_s^2 \quad (2)$$

onde:  $B_m$  é a largura meia à altura do pico de difração da amostra (radianos) e  $B_s$  é a largura meia à altura do pico de difração de um material padrão (radianos). O padrão consiste de uma amostra cristalina com um pico de difração próximo ao pico da amostra e representa o alargamento instrumental. Neste trabalho, o parâmetro  $B$  da equação de Scherrer foi considerado igual à largura meia à altura dos respectivos picos de difração dos sistemas cerâmicos. Os parâmetros de célula unitária foram calculados a partir do método dos mínimos quadrados, o programa requer os ângulos experimentais ( $2\theta$ ) e os índices de Miller (hkl).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Comportamento térmico do aditivo de sinterização

Os principais compostos de cobre são o óxido de cobre II (CuO) com o ponto de fusão em 1326 °C e o óxido de cobre I (Cu<sub>2</sub>O) que funde em 1235 °C; já o cobre metálico tem o ponto de fusão em 1083,4 °C.<sup>16</sup> Dados coletados na literatura<sup>17-19</sup> indicam que durante o aquecimento do CuO em atmosfera de oxigênio ocorrem os seguintes fenômenos térmicos: reação de redução em 1070 °C, aproximadamente; formação de uma fase líquida eutética entre o CuO e o Cu<sub>2</sub>O em 1155 °C;<sup>17</sup> fusão do Cu<sub>2</sub>O formado durante o processo de oxidação em 1155 °C; reversibilidade da reação de redução em atmosfera de oxigênio, esta reação é incompleta devido à presença de fase líquida no sistema.<sup>17</sup>

A Figura 1 apresenta a curva DTA do CuO no intervalo de temperatura que ocorre os principais fenômenos térmicos e o termograma completo está apresentado na Figura 2S (material suplementar). Observa-se um pico amplo e intenso com características endotérmicas entre 1048 a 1063 °C. Este primeiro evento térmico foi atribuído ao fenômeno de redução do óxido de cobre II. O segundo pico é amplo e também exibe características endotérmicas (1144 a 1148 °C, aproximadamente), este evento térmico pode ser atribuído à fusão do Cu<sub>2</sub>O. As larguras dos picos indicam que outras reações devem ocorrer dentro desses intervalos de temperatura.

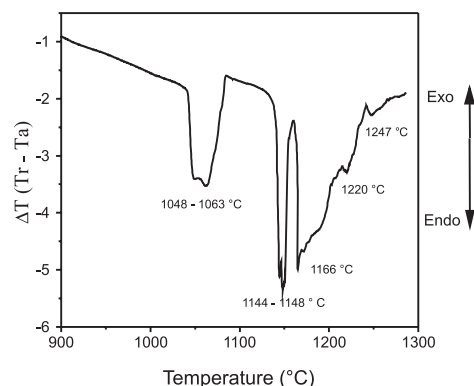


Figura 1. Curva de análise térmica diferencial do CuO

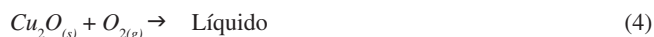
Os resultados de análises térmica diferencial do CuO têm características distintas em relação ao trabalho desenvolvido por Scarlat e Zharescu.<sup>17</sup> No trabalho destes pesquisadores, apenas dois eventos endotérmicos são observados no termograma do CuO e os picos são mais definidos e simétricos. Já no presente trabalho, além desses dois picos endotérmicos, outros picos endotérmicos também foram observados em 1220 e 1247 °C e os picos são mais assimétricos. De forma contrária ao trabalho de Scarlat e Zharescu,<sup>17</sup> não se observaram resíduos após as medidas DTA, indicando assim a vaporização do material em temperaturas elevadas. Portanto, as procedências do óxido de cobre são distintas, justificando então a forma assimétrica dos picos do presente trabalho.

Os principais fenômenos térmicos identificados no presente trabalho são descritos nas seguintes reações e estão de acordo com diversos resultados da literatura:<sup>17-19</sup>

Reação de redução em 1050 °C



Fusão do  $\text{Cu}_2\text{O}$  em torno de 1147 °C



Fusão congruente do  $\text{Cu}_2\text{O}$  em torno de 1247 °C



A formação de fase líquida está associada com a fusão do óxido de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), ou ainda, devida à formação de um líquido eutético entre os óxidos de cobre ( $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$ ).<sup>17</sup> Em baixas temperaturas, tem a formação exclusiva de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , enquanto que em temperaturas superior a 1050°C tem a formação de íons  $\text{Cu}^+$ . Como a reação de redução é incompleta na presença de oxigênio (reação 3), uma mistura de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e de íons  $\text{Cu}^+$  coexiste durante o aquecimento.

### Comportamento térmico da fase KSN dopada com CuO

A curva DTA da fase KSN (Figura 2) é complexa e apresenta um comportamento anômalo, na qual três regiões distintas são observadas, designadas como região I, II e III. Na região I, observa-se uma diferença de temperatura constante entre 200 a 347 °C. Em seguida, a curva tem o comportamento de liberação de calor até 1165 °C, designada como região II e, na região III, ocorre absorção de calor.

A região II está relacionada com o processo de crescimento de grãos. Outros eventos exotérmicos, por exemplo, reações do tipo ordem – desordem podem ocorrer também neste intervalo de temperatura. A região III apresenta um patamar em 1169 °C aproximadamente e relaciona-se com início do processo de densificação.

Materiais ferroelétricos, em uma temperatura,  $T > T_c$  (temperatura de Curie), não exibem propriedades ferroelétricas; enquanto que em uma temperatura  $T < T_c$ , o material é ferroelétrico. Portanto, durante o resfriamento de um material ferroelétrico, no ponto de Curie, o cristal sofre uma transição de fase: fase não ferroelétrica → fase ferroelétrica. Segundo a literatura, óxido KSN tem sua temperatura de Curie em torno de 160 °C a  $10^3$  Hz.<sup>3,4</sup> Porém, não foi possível determinar a temperatura de Curie nos ensaios DTA, esta temperatura está relacionada com as condições específicas de processamento do material.<sup>4</sup>

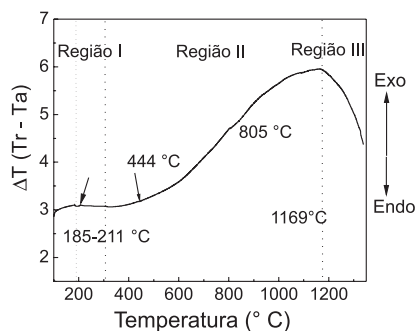


Figura 2. Curva de análise térmica diferencial da fase  $\text{KSn}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

A Figura 3 apresenta as curvas DTA da fase KSN dopada com CuO e observa-se que as curvas são similares nos seus formatos até 1000 °C, aproximadamente. Em temperatura maior que 1000 °C,

algumas modificações são observadas nas curvas dos materiais dopados em relação ao material puro. A curva DTA da fase KSN pura apresenta um patamar em 1266 °C e as misturas da fase KSN – CuO apresentam comportamentos distintos.

A curva DTA da fase KSN com 0,5% CuO tem uma inclinação maior quando comparada com a curva DTA do material puro. Essa curva tem um deslocamento maior em relação às demais curvas e esse desvio inicia em 800 °C, aproximadamente. Para a mistura da fase KSN com até 1,5% CuO, as curvas têm apenas um pequeno desvio em relação à curva DTA da fase KSN pura. A característica das curvas é de evolução de calor (processos exotérmicos). Crescimento de grãos e/ou formação de defeitos podem ocorrer neste intervalo de temperatura. Para a mistura da fase KSN dopada com 5,0% CuO, a curva é descendente a partir 1266 °C e possui característica de absorção de calor (processos endotérmicos). Este resultado mostra que os mecanismos de densificação e/ou mecanismo de crescimento de grãos, ou ainda, o mecanismo de formação de defeitos são distintos e dependem da concentração do CuO.

Outro evento térmico ocorre em 1050 °C, aproximadamente, este evento é mais pronunciado para as concentrações superiores a 0,5% CuO. Comparando-se a curva da fase KSN dopada com 1,0% CuO (Figura 3c) com a curva da fase KSN dopada com 5,0% CuO (Figura 3e), não se observa uma diferença entre as curvas. Isto pode indicar que o fenômeno que ocorre neste intervalo de temperatura é independente da concentração do CuO. Este evento foi atribuído ao processo de redução do óxido de cobre II, de acordo com a reação 1. Devido à largura dos picos da curva DTA, outros eventos também podem ocorrer neste intervalo de temperatura, portanto, outras hipóteses são possíveis: formação de uma composição eutética entre os dois óxidos de cobre em 1050 °C e/ou interação dos elementos constituintes da fase KSN com o óxido de cobre, formando assim, fases líquidas no sistema (KSN – CuO).

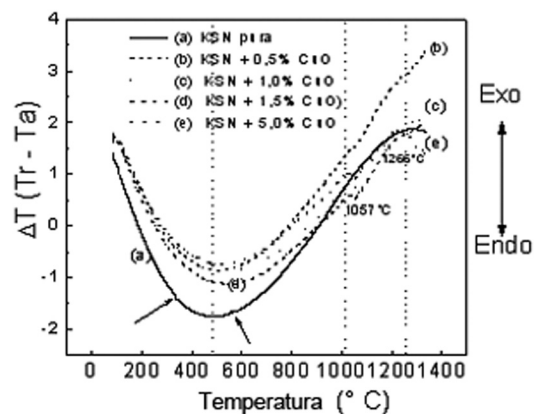


Figura 3. Curvas de análise térmica diferencial da fase  $\text{KSn}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  dopada com CuO

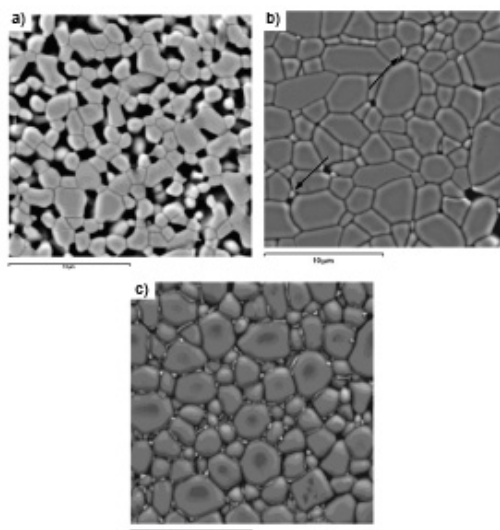
### Sinterização da cerâmica KSN dopada com CuO

O processo de sinterização foi realizado nas seguintes condições: aquecimento até 1250 °C, com uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> com patamar de 8 h, em atmosfera não controlada (ar). A primeira constatação foi que a retração linear ( $\Delta L / L_0$ ) da cerâmica KSN pura é muito baixa, próximo de 0,6%. Os sistemas cerâmicos KSN – CuO apresentaram retração linear mais alta e são mais densos em relação à cerâmica KSN pura. A cerâmica KSN sem dopante tem uma densidade de 66% em relação a sua densidade teórica (4,98 g cm<sup>-3</sup>). O sistema cerâmico KSN – 0,5% CuO tem uma densidade de 77% em relação à densidade teórica da KSN; enquanto que o sistema cerâmico KSN – 1,0% CuO

tem uma densidade de 90% e uma retração 18 vezes maior do que a cerâmica KSN sem dopante.

Os materiais dopados com óxido de cobre têm cores diferentes em relação à cerâmica KSN pura. A cerâmica KSN tem cor branca e o pó da fase KSN é amarelo pálido e os materiais dopados são verdes. O material dopado com 1,0% CuO tem uma cor mais intensa em relação ao material dopado com 0,5% CuO. Para a composição 1,0% CuO, as pastilhas eram mais fáceis de serem reproduzidas quando comparadas com a cerâmica produzida com 0,5% CuO. Os resultados preliminares de sinterização estão em concordância com os resultados das análises térmicas. Pois, os resultados de análises térmicas (DTA) já indicavam uma reatividade maior entre os constituintes do óxido KSN e CuO nesta composição, ou seja, o mecanismo de sinterização é diferente em função do teor de óxido de cobre II.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas nas seções transversais de pastilhas polidas (Figura 4). A fotomicrografia da cerâmica KSN e as fotomicrografias das cerâmicas dopada com 0,5 e 1,0% CuO estão mostradas na Figura 4a, b e c, respectivamente.



**Figura 4.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), seção transversal transversal polida das pastilhas cerâmicas: (a) cerâmica KSN; (b) cerâmica KSN dopada com 0,5% CuO e (c) cerâmica KSN dopada com 1,0% CuO

A microestrutura da cerâmica KSN (Figura 4a) é composta de grãos grandes e pequenos e entre essa matriz tem a formação de poros e poros fechados, não foram observados na microestrutura. Verifica-se que ocorreu o crescimento de grãos sem atingir uma alta densidade e a microestrutura desenvolvida é típica de estágio intermediário de sinterização.

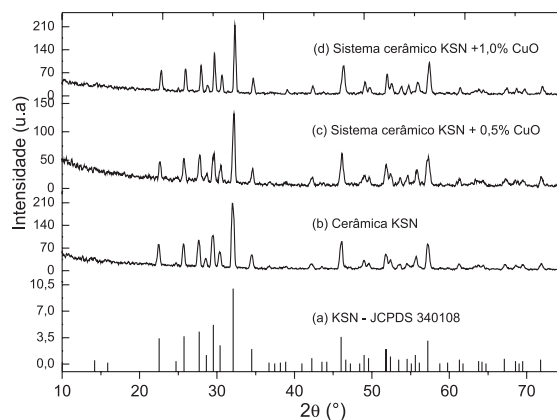
A Figura 4b ilustra as fotomicrografias do sistema cerâmico KSN – 0,5% CuO. Observa-se que a microestrutura é formada por grãos grandes e pequenos e poros abertos estão localizados próximos às junções dos grãos. Nesta composição, os grãos maiores apresentam alta razão de aspecto. A presença de fase secundária próxima aos contornos de grão também é observada na microestrutura.

Para a cerâmica KSN dopada com 1,0% CuO (Figura 4c), a microestrutura também é composta de grãos grandes e pequenos, contudo a morfologia dos grãos é diferente em relação ao material dopado com 0,5% CuO. Grãos com formas arredondadas e grãos quadrados são observados na fotomicrografia MEV (Figura 4c). Observa-se a presença de fases secundárias junto aos contornos de grãos por toda a microestrutura. Nessa composição, os grãos maiores não apresentam razão de aspecto alta. Assim, as fases formadas atuaram como obstáculos à migração de contorno de grãos, resultando em tamanho de grãos menores em relação ao material dopado com 0,5% CuO.

A composição química dos sistemas cerâmicos foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios – X (EDX). Análises pontuais (dados não apresentados neste trabalho) foram realizadas nas seguintes regiões: grão maior, grão pequeno e fases formadas junto ao contorno de grão.

Análises por EDX da cerâmica KSN mostram que o grão menor tem maior razão O:Nb (% atômica) em relação ao grão maior e é mais rico em íons potássio. Em ambos os grãos, a razão Sr:Nb se manteve constante. Para o sistema cerâmico KSN 1,0% CuO mostra que a região do grão é mais rico em oxigênio em relação à cerâmica KSN. Ambas as regiões, grão e fases precipitadas em contornos de grãos, têm a mesma razão íons:Nb em relação aos íons estrôncio, potássio e cobre. Fases secundárias formadas junto aos contornos de grãos também apresentam razão O:Nb distintas. Portanto, esses resultados evidenciam que íons cobre são incorporados na matriz da cerâmica KSN e confirmam a presença de íons cobre nas fases precipitadas em contornos de grãos.

A Figura 5 ilustra os resultados de análise de difração raios-X da cerâmica KSN pura e dos sistemas cerâmicos KSN – CuO, no qual contém também os dados da KSN – JCPDS 340108 (Figura 5a). A Figura 5b ilustra o difratograma de raios-X da cerâmica KSN pura, apenas a KSN como única fase cristalina foi identificada (Ficha JCPDS: 340108). As Figuras 5c e 5d apresentam os difratogramas de raios-X do sistema cerâmico KSN – 0,5% CuO e do sistema cerâmico KSN – 1,0% CuO, respectivamente. Os resultados de análise de difração de raios-X apontam que, apenas a estrutura tetragonal tungstênio bronze foi identificada como única fase cristalina.



**Figura 5.** Difratogramas de raios-X dos sistemas cerâmicos investigados: (a) KSN - JCPDS 30108; (b) cerâmica KSN; (c) cerâmica KSN dopada com 0,5% CuO; (d) cerâmica KSN dopada com 1,0% CuO. As análises por DRX foram realizadas na superfície polida das pastilhas cerâmicas

A Tabela 1 apresenta os valores do tamanho médio do cristalito dos sistemas cerâmicos investigados, os quais foram determinados a partir da Equação de Scherrer (Equação 1). A cerâmica KSN tem o tamanho médio de cristalito de 21,0 nm e os sistemas cerâmicos KSN dopados com 0,5 e 1,0% CuO têm o tamanho médio de cristalitos de 22,4 e de 30,4 nm, respectivamente. Já o tamanho médio dos grãos dos sistemas cerâmicos (que podem ser agregados de cristalitos) está na ordem de  $\mu\text{m}$ . Observa-se, ainda, que houve um aumento no tamanho do cristalito em função do teor de CuO.

Em geral, a principal causa do alargamento das linhas de difração de raios-X de um diagrama é atribuída ao decréscimo do tamanho do cristalito.<sup>15,20</sup> Defeitos estruturais também afetam a largura dos picos de difração e picos assimétricos indicam formação de defeitos de rede do tipo maclas e alta densidade de deslocamento.<sup>21</sup> Outro fator que modifica os picos de difração de raios-X está relacionado com tensões na rede. Em cristais que estão submetidos a uma compressão unifor-

**Tabela 1.** Tamanho médio de cristalito (nm) dos sistemas cerâmicos calculados a partir da equação de Scherrer

Sistemas cerâmicos	Ângulo ( $\theta$ )	Largura à meia altura (rad) $\times 10^{-3}$	Tamanho do cristalito (nm)
KSN	32,0	7,8	21,0
KSN + 0,5% CuO	32,2	7,2	22,8
KSN + 1,0% CuO	32,31	5,4	30,4

me, o padrão de difração pode mudar o espaçamento  $d$  para valores inferiores. Se a tensão não é uniforme, cristais diferentes ou partes diferentes do mesmo cristal sofrem deformações diferenciadas e as linhas de difração de raios-X de um diagrama também são alargadas.<sup>15</sup>

Observa-se uma diminuição na intensidade dos picos de difração e picos mais assimétricos para o sistema cerâmico KSN – 0,5% CuO. Assim, esse sistema cerâmico apresenta maior tensão na rede devida à variação de microdeformações nos grãos, justificando o alargamento e assimetria dos picos de difração de raios-X. Já o sistema cerâmico KSN – 1,0% CuO apresenta maior cristalinidade, este fato é evidenciado pela intensidade maior dos picos de difração e/ou por picos mais simétricos (Figura 3S, material suplementar).

Verifica-se, ainda, uma mudança nas posições de alguns picos para valores maiores de  $2\theta$  em função do aumento do teor CuO. Sendo que, os parâmetros de célula unitária calculados pelo método dos mínimos quadrados também diminuíram em função do aumento do teor de CuO (dados não apresentados neste trabalho).

Os resultados de análise de difração de raios-X mostram que a única estrutura cristalina identificada nos difratogramas é a estrutura TTB. No entanto, a formação de fases secundárias junto aos contornos de grãos dos sistemas cerâmicos KSN – CuO é evidente nas fotomicrografias MEV. O fato de não identificar essas fases por difração de raios-X não pode ser atribuído apenas ao alargamento dos picos; ou ainda, que as quantidades dessas fases formadas estejam em quantidades inferiores ao limite de detecção da técnica. O mais provável é que essas fases apresentem também estrutura TTB e composição química diferente.

Dados da literatura mostram que apenas a estrutura TTB da cerâmica  $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) foi identificada por análise de difração de raios-X, entretanto, fase secundária junto ao contorno de grão foi observada por microscopia eletrônica de transmissão. A hipótese colocada pelos pesquisadores é que a fase secundária apresenta estrutura similar ao óxido SBN.<sup>22</sup>

Técnicas complementares são necessárias, por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X luz síncrotron, visando compreensão detalhada dos mecanismos de formação de defeitos e a determinação da estrutura cristalina dos sistemas cerâmicos KSN – CuO.

CuO forma fase líquida durante o processo de sinterização, o mais provável, é a formação de uma mistura de íons  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  durante o ciclo térmico. Segundo a literatura, íons cobre podem ocupar o sítio A ou o sítio B da estrutura TTB.<sup>5</sup> Em função dos resultados obtidos, as seguintes hipóteses são colocadas no presente trabalho: (i) 0,5% CuO, tem apenas a inserção de íons cobre nos sítios vazios da estrutura cristalográfica e (ii) 1,0% CuO, além da inserção de íons cobre nos sítios vazios, íons cobre podem ocupar outros sítios cristalográficos que estavam ocupados por íons estrôncio e/ou potássio (sítio A ou sítio B). Postula-se, então, que defeitos do tipo substitucionais são formados nos sistema cerâmico KSN – 0,5% CuO. Ainda, em função do tamanho do raio iônico do cobre (0,74 Å), defeitos intersticiais podem

também ser formados nesta composição. No sistema cerâmico KSN – 1,0% CuO, tem a formação predominante de defeitos denominados “Schottky”. Esse tipo de defeito gera quantidades iguais de vacâncias catiônicas e aniônicas na matriz e cristais perfeitos são gerados na superfície externa.<sup>21,23</sup> Outros estudos estão em desenvolvimento, buscando compreensão detalhada dos mecanismos de formação de defeitos dos sistemas cerâmicos KSN – CuO.

## CONCLUSÕES

Os fenômenos térmicos relacionados com o CuO, com a fase KSN e com a mistura da fase KSN dopada com CuO foram caracterizados por meio de análises térmicas; e a cerâmica KSN e sistema cerâmico KSN – CuO foram caracterizados por DRX e MEV. A curva DTA da fase KSN é complexa e não foi possível determinar a temperatura de Curie do material por meio de análises térmicas. A cerâmica KSN não densifica no estado sólido, a microestrutura desenvolvida é porosa com característica de segundo estágio de sinterização. CuO é eficiente como promotor do processo de sinterização da cerâmica KSN, pois tem a formação de fase líquida que beneficia o processo de densificação. Esses sistemas cerâmicos têm densidade maior em relação à cerâmica KSN pura. As microestruturas dos materiais dopados são distintas em função do teor de óxido de cobre II. Os sistemas cerâmicos dopados com CuO apresentam tamanho de grãos irregulares e fases secundárias são formadas junto aos contornos de grãos. Contudo, os resultados de análise de difração de raios-X mostraram que a única estrutura cristalina identificada em todos os sistemas cerâmicos investigados é a estrutura tetragonal tungstênio bronze (TTB). Esses sistemas cerâmicos KSN – CuO representam uma classe nova de materiais ferroelétricos.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Os arquivos na forma PDF encontram-se disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, com acesso livre. A Figura 1S ilustra a representação esquemática dos materiais com estrutura cristalina tetragonal tungstênio bronze (TTB). A Figura 2S apresenta o termograma do CuO desde 25 até 1350 °C. A Figura 3S ilustra os difratogramas dos sistemas cerâmicos KSN e KSN – CuO no intervalo 31,5 – 33°.

## AGRADECIMENTOS

À agência de fomento FAPESP, processo n. 03/05827-9. À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM – Araxá, MG) e à DPUnion – Brasil pelas gentilezas. Aos coordenadores pelo uso da infraestrutura: Prof. Dr. M. A. L. Nobre e Profa. Dr<sup>a</sup>. S. Lanfredi, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Unesp. Ao Prof. Dr. E. R. Leite, Universidade Federal de São Carlos (LIEC-UFSCar). Aos técnicos Rorivaldo, pelas imagens MEV, e Madalena, pelos difratogramas de raios-X, ambos do Departamento de Química-UFSCar.

## REFERÊNCIAS

- Florio, D. Z.; Varela, J. A.; Fonseca, F. C.; Muccillo, E. N. S.; Muccillo, R.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1339; Zhevskiy, V. A.; Genova, L. A.; Bressiani, J. C.; Bressiani, A. H. A.; *Cerâmica* **2004**, *50*, 261; Hagiwara, M.; Shima, T.; Tanaka, S.; Nishio, K.; Isshiki, T.; Saito, T.; Koyama, K.; *Phys. C* **2007**, *161*, 463; Wang, L. J.; Feng, S. M.; Zhu, J. L.; Yu, R. C.; Jin, C. Q.; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 172502-1.
- Lanfredi, S.; Cardoso, C. X.; Nobre, M. A. L.; *Mater.Sci. Eng., B* **2004**, *112*, 139.
- Lanfredi, S.; Trindade, L. R.; Barros, A. R.; Feitosa, N. R.; Nobre, M. A. L.; *Cerâmica* **2005**, *51*, 151.

4. Tribotté, B.; Desgardin, G.; *Mater.Sci. Eng., B* **1996**, *40*, 127.
5. Simon, A.; Ravez, J.; *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 1268.
6. Belghiti, H. E. A.; Simon, A.; Gravereau, P.; Vilesuzanne, A.; Elaatmani, M.; Ravez, J.; *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 933.
7. Cho, W. W.; Kakimoto, K.; Ohsato, H.; *Mater. Sci. Eng., B* **2005**, *121*, 48.
8. Huang, C. L.; Chiang, K. H.; *Mater.Res. Bull.* **2004**, *39*, 1701.
9. Cheng, C. M.; Lo, S. H.; Yang, C. F.; *Ceram. Int.* **2000**, *26*, 113.
10. Yeshchenko, O. A.; Dmitruk, I. M.; Dmytruk, A. M.; Alexeenko, A. A.; *Mater. Sci. Eng., B* **2007**, *137*, 247; Victor, R. A.; Orlando, M. T. D. A.; Freitas, J. C. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1517; Li, E.; Kakemoto, H.; Wada, S.; Tsurumi, T.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 1787.
11. Mostovoy, M.; *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 269.
12. Zhao, G. M.; Hunt, M. B.; Keller, H.; Müller, K. A.; *Nature* **1997**, 385, 236.
13. Kim, D. W.; Ko, K. H.; Hong, K. S.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 1286.
14. Li, B.; Yue, Z.; Li, L.; Zhou, J.; Gui, Z.; *J. Mater. Sci. Electron.* **2002**, *13*, 415.
15. West A. R.; *Solid State Chemistry*, Wiley: New York, 1995.
16. Lide, D. R.; *Handbook of Chemistry and Physics CRC*, 75<sup>th</sup> ed., Boca Raton, 1995.
17. Scarlat, O.; Zaharescu, M.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *68*, 851.
18. Kucharski, R.; Gontarz, Z.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *60*, 219.
19. Nasar, R. S.; Cerqueira, M.; Longo, E.; Varela, J. A.; *Ceram. Int.* **2004**, *30*, 571.
20. Weller, M. T.; *Inorganic Materials Chemistry*, Oxford: New York, 1994.
21. Mayrhofer, P. H.; Mitterer, C.; Hultman, L.; Clemens, H.; *Prog. Mat. Sci.* **2006**, *51*, 1032.
22. Lee, H. Y.; Freer, R.; *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 376.
23. Rahaman, M. N.; *Ceramic Processing and Sintering*, 2<sup>nd</sup> ed., Taylor: New York, 2003.