

# Densificação e evolução microestrutural de cerâmicas $\text{Pb}_{0,59}\text{Ba}_{0,41}\text{Nb}_2\text{O}_6$

## *(Densification and microstructural evolution of $\text{Pb}_{0,59}\text{Ba}_{0,41}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics)*

I. A. Santos<sup>1</sup>, V. L. Arantes<sup>1</sup>, R. N. de Paula<sup>1</sup>, E. Radovanovic<sup>2</sup>, J. A. Eiras<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física - Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP, Brasil, 13565-905  
fax: 0XX -16- 261.4835; e-mail: [pias@iris.ufscar.br](mailto:pias@iris.ufscar.br)

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp  
Cidade Universitária Zeferino Vaz, Barão Geraldo, Campinas, SP, Brasil, 13083-970.

### Resumo

O niobato de bário e chumbo (PBN) possui uma estrutura cristalina do tipo tungstênio-bronze e apresenta propriedades ferroelétricas muito interessantes tanto do ponto de vista científico quanto do ponto de vista tecnológico, revelando-se como um material bastante promissor para aplicação no desenvolvimento de dispositivos eletro-ópticos, piezoelétricos e piroelétricos. Cerâmicas à base de  $\text{Pb}_{0,59}\text{Ba}_{0,41}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (PBN59) foram preparadas pelo método convencional de mistura de matérias-primas. Duas rotas distintas de densificação de amostras foram utilizadas nesse trabalho: sinterização convencional e sinterização por prensagem uniaxial a quente. As caracterizações microestruturais efetuadas indicaram que as amostras obtidas via prensagem uniaxial a quente apresentam uma distribuição bimodal de tamanhos de grão e elevadas densidades, indicando que essa técnica propicia uma maior eficiência no processo de densificação das amostras. O tratamento térmico pós-prensagem uniaxial a quente induz o macrocrescimento preferencial de grãos orientados.

Palavras-chave: cerâmica eletrônica, prensagem a quente, niobatos.

### Abstract

Lead barium niobate ferroelectric ceramics have a crystallographic tungsten bronze structure and present interesting ferroelectric properties from both scientific and technological points of view, making them very attractive for electro-optical, SAW and pyroelectric device applications. Ceramics of  $\text{Pb}_{0,59}\text{Ba}_{0,41}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (PBN59) were prepared through conventional mixed precursors method. Two distinct densification routes were employed in this work: conventional firing and uniaxial hot pressing. The microstructural characterizations indicated that the samples obtained by the latter method present a bimodal grain size distribution and high densities, indicating that this technique is more suitable for obtaining ceramics with high densification rates. The post-pressing annealing induces the preferentially oriented macro grain growth.

Keywords: electronic ceramics, hot-pressing, niobates.

## INTRODUÇÃO

Cerâmicas de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  têm sido objeto de muitos estudos nos últimos anos [1]. Este material se constitui numa solução sólida de  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ - $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  [2], com estrutura ortorrômbica para  $0,63 < 1 - x < 1,00$  e tetragonal para  $0,21 < 1 - x < 0,53$  (ver Fig. 1). O PBN apresenta um contorno de fases morfotrópico (CFM) próximo à região de composição  $1 - x \approx 0,63$ . Ele apresenta uma estrutura do tipo tungstênio-bronze (TB) parcialmente preenchida, apresentando efeitos piezoelétricos intensos e possuindo altas temperaturas de máxima constante dielétrica próximo ao CFM [3]. Os efeitos relacionados aos estados de ordem-desordem na estrutura TB de cerâmicas de PBN, preparadas na região do CFM, foram estudados em função de diferentes condições de tratamentos

térmicos [4]. Observou-se uma região de superestrutura incomensurável acompanhada de uma intensa dispersão dielétrica na região de frequências estudadas. Esses resultados foram associados a estados de ordem-desordem no sítio A1 da célula unitária da estrutura TB [5].

A obtenção de cerâmicas de PBN pelo método de prensagem uniaxial a quente, assim como sua caracterização física e estrutural, deu lugar à produção de um material com alta densidade e excelentes propriedades físicas superiores [6]. Embora a técnica de prensagem uniaxial a quente tenha proporcionado a obtenção de amostras densas, observou-se que para amostras submetidas a um tratamento térmico em temperaturas distintas da de prensagem, ocorria a formação de uma morfologia de grãos preferencialmente orientados na direção de prensagem. Nesse caso, as amostras apresentam grãos

com orientação paralela à direção *c* da célula unitária.

Os efeitos provocados na microestrutura e nas demais propriedades físicas em amostras de PBN foram extensivamente estudados por Hiroshima e colaboradores [1]. Esses estudos foram realizados em cerâmicas sinterizadas convencionalmente e através de prensagem uniaxial a quente, o que o levou a concluir que o valor da temperatura de máxima constante dielétrica era altamente dependente da densidade e do tamanho de grão das amostras policristalinas. Supôs-se que quando ocorre a transição ferro-paraelétrica, o aparecimento de tensões internas nas amostras torna-se evidente, sendo essas as responsáveis pelas variações na temperatura de máximo da constante dielétrica do material.

Assim, pode-se dizer que a formação de poros e trincas na estrutura da cerâmica torna-se fato preponderante para que possa haver uma relaxação dessas tensões internas. Consequentemente, amostras com grande quantidade de poros e trincas apresentariam altas temperaturas de máxima constante dielétrica, fato esse que torna essa afirmação conflitante com os trabalhos apresentados para o sistema  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$  [7]. Considerou-se que contornos de grão também eram responsáveis pela atenuação dessas tensões, portanto, amostras com tamanhos de grão reduzidos possuiriam temperaturas de máximo mais elevadas. Notou-se também que essas tensões estavam relacionadas diretamente com a presença de domínios de  $90^\circ$  na estrutura, uma vez que esses só são observados no material com estrutura ortorrômbica. Concluiu-se então, que na estrutura tetragonal, não há a formação dessas tensões, fato esse corroborado pela observação de elevadas temperaturas de máxima constante dielétrica em amostras com estrutura ortorrômbica.

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de densificação e de evolução microestrutural de cerâmicas de PBN preparadas próximas ao contorno de fases morfotrópico do sistema. As técnicas de sinterização convencional e sinterização por prensagem uniaxial a quente, com e sem tratamento térmico pós-prensagem, foram empregadas e um estudo comparativo em relação aos resultados obtidos através dessas técnicas é apresentado e discutido.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As composições utilizadas nesse trabalho foram preparadas próximas ao contorno de fases morfotrópico do sistema PBN através do método cerâmico convencional. O diagrama de fases do sistema pseudo-binário  $PbNb_2O_6$ - $BaNb_2O_6$  está ilustrado na Fig. 1. As matérias-primas utilizadas na preparação do PBN foram:  $PbO$ ,

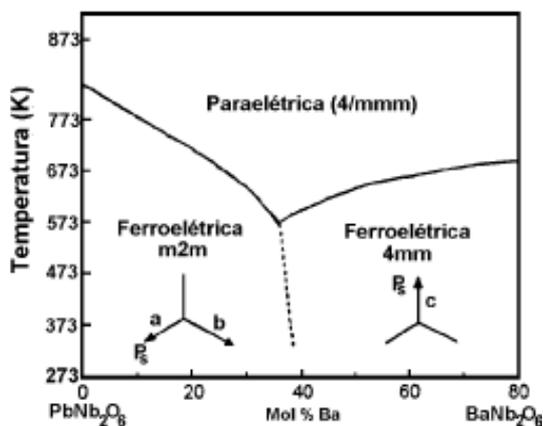


Figura 1: Diagrama de fases do sistema pseudo-binário  $PbNb_2O_6$ - $BaNb_2O_6$ . [14].

$Nb_2O_5$  e  $Ba(NO_3)_2$ , todos materiais de pureza analítica. Optou-se pelo nitrato de bário, por ser esse notadamente mais reativo que o óxido de bário. Essas matérias-primas foram misturadas segundo a fórmula  $Pb_{0,59}Ba_{0,41}Nb_2O_6$  (denominado posteriormente como PBN59). Os pós foram misturados em moinho de bolas por 24 horas, usando potes de polietileno e cilindros de zircônia estabilizada. Utilizou-se álcool isopropílico como solvente e polivinil-butiral como agente defloculante. Os pós foram calcinados a temperatura de 1473 K por 4 horas em cadinho selado a fim de se evitar perdas de Pb durante o processo de calcinação. A fim de se obter tamanhos médios de partícula razoavelmente pequenos (abaixo de  $1 \mu m$ ), foram necessárias 60 horas de moagem em moinho de bolas. O tamanho de partículas, valor obtido através do uso de um analisador de partículas Horiba CAPA700, variou de  $0,2 \mu m$  a  $0,8 \mu m$ .

A obtenção dos corpos cerâmicos se deu através de duas rotas distintas: pelo método convencional de sinterização e o pelo método de prensagem uniaxial a quente. Nas duas rotas empregadas os pós foram inicialmente conformados na forma de discos de  $15 \times 1 \text{ mm}^2$  via prensagem uniaxial e isostática. A sinterização convencional das amostras foi realizada a 1523 K por 4 horas. As amostras obtidas por prensagem uniaxial a quente foram divididas em dois lotes. No primeiro lote, as amostras foram submetidas a uma temperatura de sinterização de 1473 K, por 4 horas e a uma pressão de 16 MPa. No segundo lote essas mesmas condições foram utilizadas, todavia as amostras foram submetidas a um tratamento térmico pós-prensagem a uma temperatura de 1573 K, por 2 horas. Tanto as amostras sinterizadas pelo método convencional como as amostras sinterizadas pelo método de prensagem uniaxial a quente foram caracterizadas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura, com a utilização de um microscópio da marca JEOL JSM 5800LV e microscopia de força atômica (MFA), com a utilização de um microscópio Topometrix Discoverer TMX-2010 (Thermomicroscopes, Sunnyvale, California), operando no modo contato. As análises por difração de raios X revelaram a completa formação da fase PBN (simetria tetragonal - 4mm) em todas as amostras estudadas [8]. As densidades aparentes foram determinadas pelo princípio de Arquimedes, utilizando-se água destilada como líquido de imersão. As estequiometrias das amostras foram determinadas através de análise por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um microscópio Phillips FEG XL equipado com espectroscopia dispersiva de raios X (EDX).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I, estão listados os valores obtidos para as densidades aparentes, teóricas [9] e relativas das amostras de PBN59 obtidas pelo método convencional de sinterização e por sinterização via prensagem uniaxial a quente. Podemos observar que a amostra sinterizada convencionalmente apresenta uma densidade relativa muito inferior àquelas apresentadas pelas amostras prensadas a quente. Na Tabela I, observamos também que as amostras PBN59 obtidas por prensagem uniaxial a quente alcançaram as maiores taxas de densificação. Esse fato é corroborado pelas análises de MEV e MFA, nas quais essas amostras apresentaram uma baixa porosidade aparente.

A Fig. 2 ilustra o resultado obtido com a utilização de microscopia eletrônica de varredura para uma amostra obtida por sinterização convencional. Podemos observar claramente que as condições utilizadas não foram adequadas para a obtenção de um

Tabela I - Densidades aparente ( $\rho_{AP}$ ), teórica ( $\rho_{TEO}$ ) e relativa ( $\rho_{REL} = \rho_{TEO}/\rho_{AP}$ ) para as amostras de PBN59 segundo as condições de sinterização.

Amostra	Processamento	$\rho_{AP}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{TEO}$ (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>+</sup>	$\rho_{REL}$
PBN59	Sinterização convencional	4,92	5,90	0,83
PBN59	Prensagem a quente (lote 1)	5,79	5,90	0,98
PBN59	Prensagem a quente (lote 2)	5,88	5,90	0,99

+ Ref. [8]

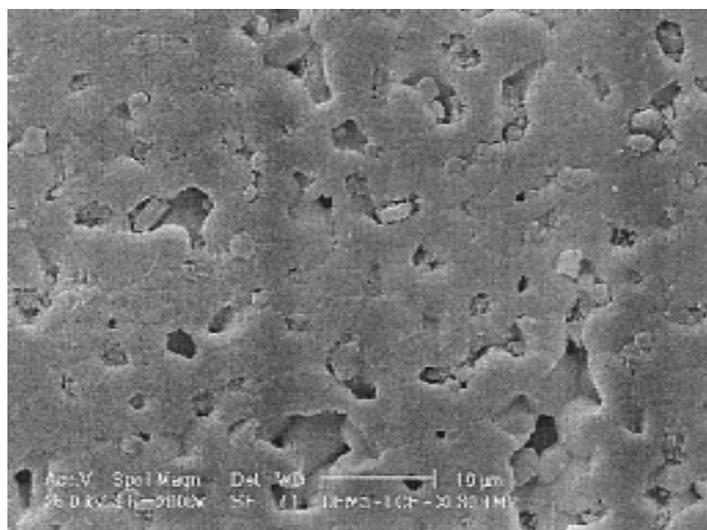


Figura 2: Resultados obtidos de microscopia eletrônica de varredura para a amostra PBN59 obtida pelo método de sinterização convencional. (aumento de 2000X).

corpo cerâmico denso, uma vez que a amostra apresenta grande quantidade de poros. Todavia, não foi observado nenhum crescimento anormal de grão.

A Fig. 3 ilustra os resultados de microscopia eletrônica de varredura obtidos para uma amostra PBN59 prensada a quente, pertencente ao lote 1. Podemos observar que essa amostra não apresenta uma distribuição homogênea de tamanhos de grão (Fig. 3a). Analisando-se a Fig. 3b (mesma região com maior magnificação) é possível visualizar um macro-crescimento de alguns grãos dessa amostra, assim como uma distribuição bimodal de tamanhos de grão. Esse efeito está associado à formação de uma fase líquida transiente durante o processo de sinterização. O mecanismo de densificação parece ter sido o de solução-reprecipitação, segundo estágio de sinterização via fase líquida, no qual os grãos grandes crescem às custas dos grãos pequenos. Vale a pena ressaltar que as pressões aplicadas impediram o crescimento preferencialmente direcionado dos grãos dessa amostra. Porém, com o alívio da pressão, como no caso das amostras submetidas ao tratamento térmico pós-prensagem (lote 2), realizado no intuito de aliviar as tensões mecânicas presentes no material, um crescimento de grãos preferencialmente orientados foi detectado.

Nas amostras obtidas por prensagem uniaxial a quente, pertencentes ao lote 2 (Fig. 4), verificamos o aparecimento de grãos

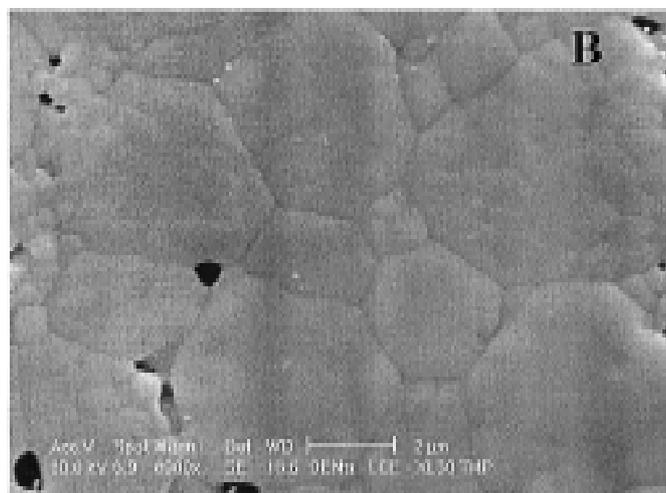
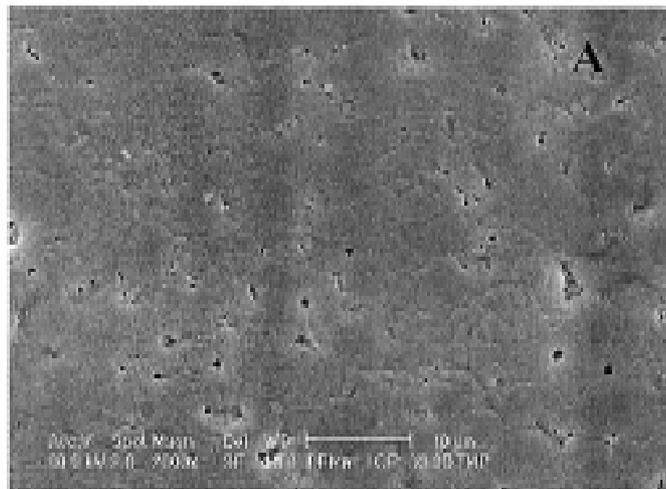


Figura 3: Resultados obtidos de microscopia eletrônica de varredura para a amostra PBN59 obtida via prensagem uniaxial a quente 1473 K (amostra do lote 1). A - aumento de 2000X e B - aumento de 8000X.

alongados. Todavia, a distribuição bimodal de tamanhos de grão (Fig. 4b – maior magnificação) foi mantida. Na verdade, o tratamento térmico posterior manteve a distribuição bimodal, entretanto, duas morfologias distintas podem ser destacadas. Na primeira, observamos grãos esféricos que aparentemente não sofreram macro-crescimento, enquanto que na segunda, grãos muito alongados e bem maiores que os grãos esféricos são claramente observados.

Com a utilização da técnica de espectroscopia de força atômica analisamos a topografia de amostras PBN59 previamente fraturadas. A Fig. 5 apresenta uma micrografia típica para amostras prensadas a quente e pertencentes ao lote 2, que são as que apresentaram maiores taxas de densificação. Podemos observar que os grãos que apresentam uma morfologia alongada na verdade são grãos que sofreram um crescimento preferencialmente direcionado. Observamos também que essas amostras apresentam uma microestrutura muito densa, uma vez que poros aparentemente não são observados nessa micrografia de fratura.

Nas amostras dos lotes 1 e 2, como anteriormente afirmado, não observamos uma quantidade elevada de poros, corroborando as medidas de densidade aparente e relativa realizadas nessas amostras, nas quais pudemos confirmar a alta taxa de densificação das mesmas. Podemos concluir que o processo de prensagem

