

EFEITO DO TAMANHO INICIAL DE PARTÍCULA NA DENSIFICAÇÃO E MICROESTRUTURA DO SrTiO₃

T. G. Fujimoto, E. N. S. Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares -IPEN
R. do Matão, Travessa R, 400, 05508-000, S. Paulo, SP, Brasil
talita.fujimoto@usp.br

RESUMO

O titanato de estrôncio (SrTiO₃) com estrutura perovskita tem sido estudado nos últimos anos devido suas propriedades, que são interessantes para aplicações em diversos tipos de dispositivos, como sensores, atuadores e supercapacitores. Neste trabalho foi estudado o efeito do tamanho inicial de partícula no crescimento de grãos, na microestrutura e na densidade do SrTiO₃. Alguns aspectos da microestrutura foram investigados por microscopia eletrônica de varredura e a identificação de fases cristalinas do SrTiO₃ foi feita por difração de raios X. A densificação das amostras foi estudada pela medida da densidade obtida pelo método da imersão. Os resultados obtidos mostram que após a calcinação foi formada a fase SrTiO₃. Independente da condição de sinterização utilizada ocorreu a densificação das amostras ($\approx 100\%$). O tamanho médio de grão após sinterização a 1500°C ($7,26 \pm 0,16$, $14,54 \pm 0,46$ e $18,56 \pm 0,44 \mu m$) aumentou consideravelmente com o tempo de patamar (2,6 e 10 horas).

Palavras-chave: titanato de estrôncio, sinterização e microestrutura.

INTRODUÇÃO

O titanato de estrôncio é uma cerâmica com estrutura perovsqita que tem sido muito estudada nos últimos anos por suas características peculiares que a tornam de interesse para aplicação em diversos tipos de dispositivos tais como sensores, atuadores, supercapacitores, dispositivos com ampla escala de integração como memória de acesso dinâmico randômico (DRAM) e outras. Em termos de propriedades, o titanato de estrôncio possui alta capacidade de armazenamento de carga, boas características isolantes, pequeno coeficiente de temperatura da capacitância e paraeletricidade (sem envelhecimento e fadiga consideráveis) nas condições de operação destes dispositivos [1-4].

A estrutura cristalina na temperatura ambiente do titanato de estrôncio estequiométrico é cúbica, mas transforma em tetragonal a 108 K [5] e torna-se ferroelétrico a 45 K [6]. Assim como a estrutura cristalina, diversas de suas propriedades são facilmente alteradas por fatores extrínsecos como temperatura e pressão, e fatores intrínsecos, como substituições químicas, da mesma forma que outras cerâmicas com estrutura perovsqita.

Neste trabalho foi estudada a sinterização do SrTiO₃ com base em resultados de densidade aparente e microestrutura. Os materiais empregados foram sintetizados pelo método convencional e, para fins comparativos, foi também utilizado o material comercial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados o SrTiO₃ comercial (Sigma Aldrich, 99%) e sintetizado a partir do carbonato de estrôncio, SrCO₃ (Alfa Aesar, 99,99%) e óxido de titânio, TiO₂ (Alfa Aesar, rutilo, 99,5%). O material comercial foi utilizado para fins comparativos. O SrTiO₃ sintetizado foi obtido pelo método convencional de mistura de óxidos. Para a síntese do SrTiO₃ quantidades estequiométricas, de acordo com a equação (A), foram pesadas em balança analítica e misturadas em misturador mecânico (Túrbula, modelo T2C). Foi adicionado 2% em massa de álcool polivinílico (PVA) como ligante.



A mistura foi, em seguida calcinada em diversas condições de temperatura (1000-1250°C) e tempo (2-12 h) de patamar para obtenção do SrTiO₃. Com o SrTiO₃ sintetizado, amostras cerâmicas em formato cilíndrico foram preparadas por prensagem uniaxial seguida de isostática (15.000 psi). Os compactos foram sinterizados em forno tipo caixa (Lindberg BlueM) por diversos tempos e temperaturas de patamar.

A distribuição granulométrica do SrTiO₃ sintetizado e comercial foi obtida pela técnica de espalhamento a laser (Cilas, Granulômetro 1064). As fases cristalinas, tanto nas misturas calcinadas quanto nas amostras sinterizadas, foram estudadas por difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance), na faixa angular de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ utilizando a radiação do Cu K_α e filtro de Ni. A retração linear dos compactos foi investigada por dilatometria (Anter, Unitherm 1161) até 1500°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A densidade aparente foi obtida por meio do método da imersão utilizando o princípio de Arquimedes. A microestrutura dos pós e das amostras sinterizadas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (FEI, Inspect F50). Para esta análise, as amostras sinterizadas foram polidas e atacadas termicamente. O tamanho médio de grãos foi estimado pelo método dos interceptos [7].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram feitos testes para determinar uma condição adequada para obtenção do SrTiO₃ pelo método convencional de mistura de óxidos. A figura 1 mostra os difratogramas de raios X da mistura do carbonato de estrôncio com óxido de titânio após calcinações a 1250°C por 12 horas, 1150°C por 2 horas, 1000°C por 12 horas e 1000°C por 6 horas.

Pode ser visto que a fase SrTiO₃ foi obtida em todas as condições de calcinação empregadas. A indexação das reflexões foi feita com auxílio da ficha PDF 70-174. As reflexões são estreitas indicando boa cristalinidade.

A figura 2 apresenta a curva de distribuição granulométrica do SrTiO₃ comercial.

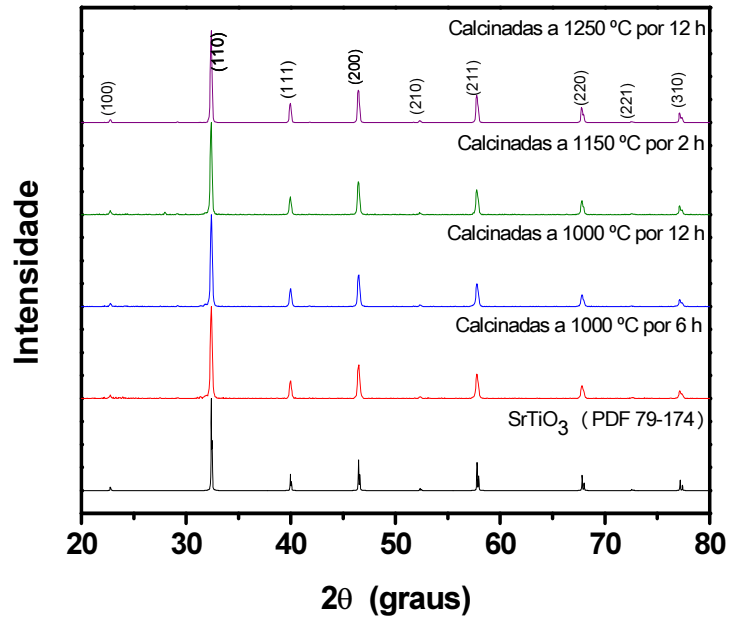


Figura 1: Difratomogramas de raios X do SrTiO₃ calcinado em diversas condições de temperatura e tempo de patamar.

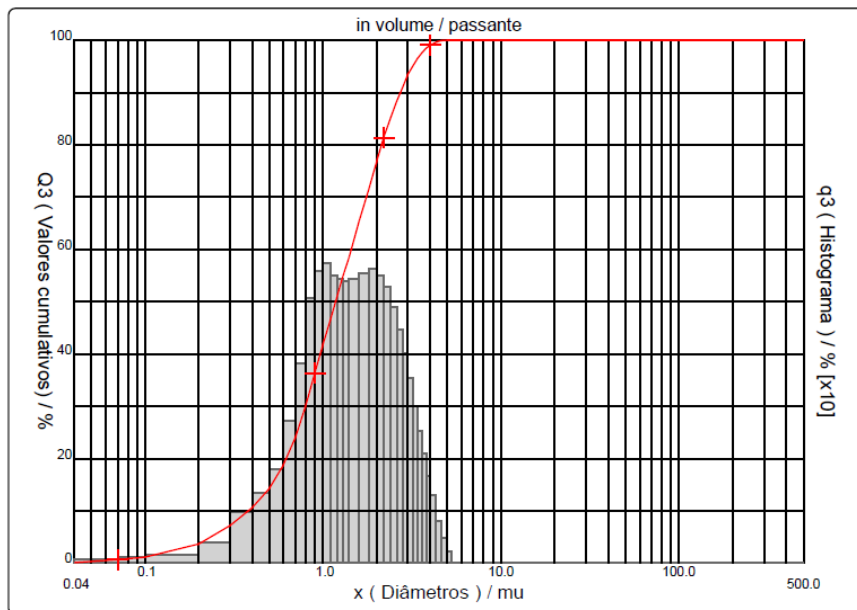


Figura 2: Curva de distribuição granulométrica do SrTiO₃ comercial.

A curva de distribuição granulométrica do SrTiO₃ comercial mostra um diâmetro mediano de 1,39 μm. Entretanto, o histograma revela uma distribuição bimodal de tamanho de partículas.

A figura 3 apresenta a curva de distribuição granulométrica do SrTiO₃ sintetizado após calcinação a 1000°C por 6 h.

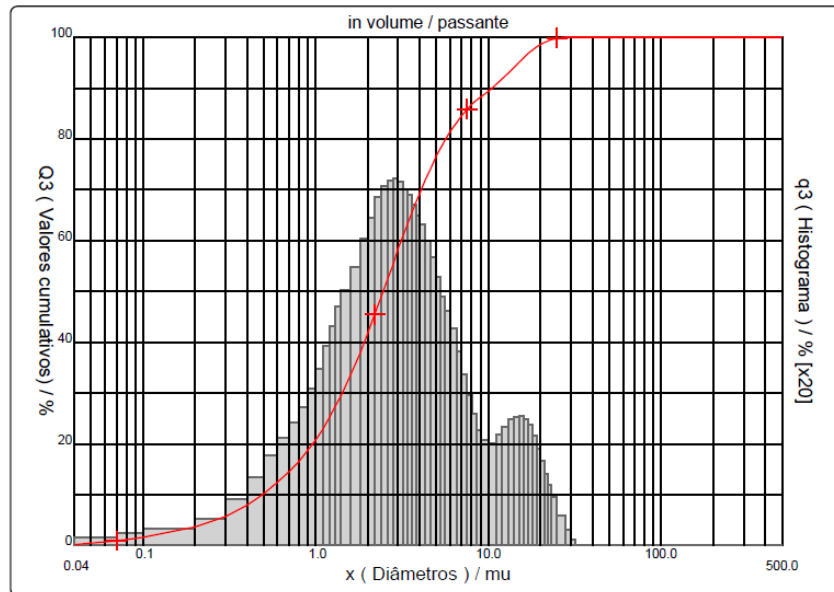


Figura 3: Curva de distribuição granulométrica do SrTiO₃ sintetizado, após calcinação a 1000°C por 6 h.

Para o material sintetizado o diâmetro mediano é de 4,04 μm . Neste caso, também a distribuição de tamanho de partículas é bimodal, mas as contribuições são mais separadas em tamanho.

A morfologia das partículas dos pós comercial e sintetizado após calcinação a 1250°C por 12 h e 1000°C por 6 h é mostrada na figura 4.

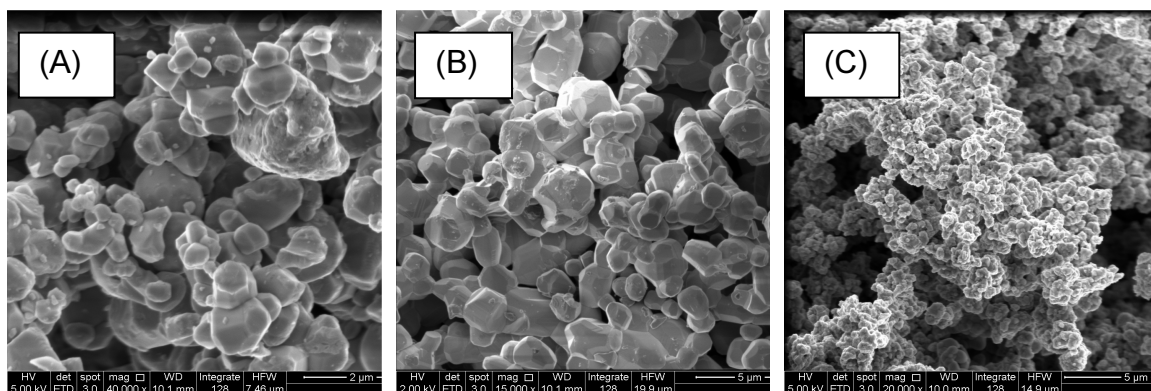


Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós comercial (A), e sintetizado após calcinação a (B) 1250°C por 12 h e (C) 1000°C por 6 h.

As micrografias mostram que tanto no SrTiO₃ comercial (A) quanto no sintetizado e calcinado a 1250°C por 12 h (B) as partículas possuem tamanho

consideravelmente maiores que o do material calcinado a 1000°C por 6 h (C). Os valores calculados para o tamanho médio são 1,07 (comercial), 1,95 (calcinado a 1250°C por 12 h) e 0,24 μm (calcinado a 1000°C por 6 h).

A partir desses resultados de caracterização dos pós foi decidido utilizar a condição de calcinação de 1000°C por 6 h para obtenção do SrTiO₃. Assim, os resultados a seguir correspondem aos deste material.

A retração linear dos compactos foi analisada por dilatometria e os resultados são mostrados nas figuras 5 e 6 para o SrTiO₃ comercial e sintetizado, respectivamente.

A curva de retração linear da amostra de SrTiO₃ comercial (figura 5) apresenta uma expansão inicial (em vermelho) retraindo abruptamente a partir de 1250°C. A retração total atingida até 1500°C é de 17%.

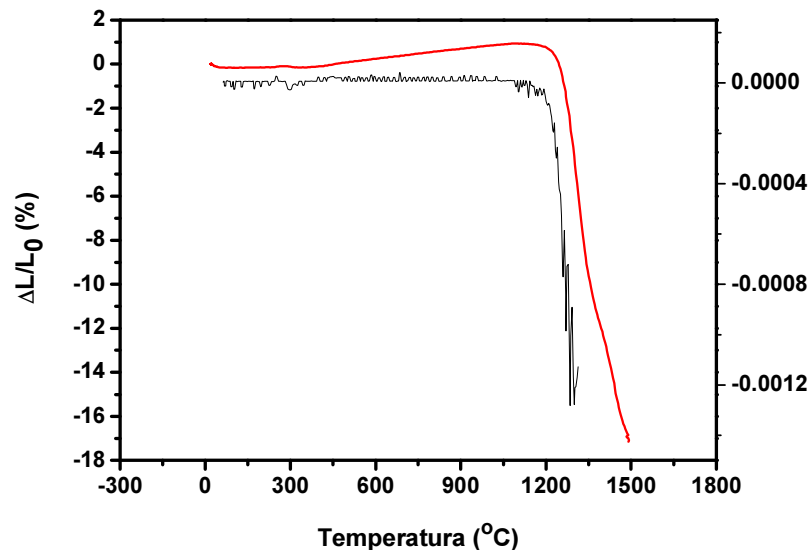


Figura 5: Curva de retração linear (vermelho) e sua primeira derivada (preto) do SrTiO₃ comercial.

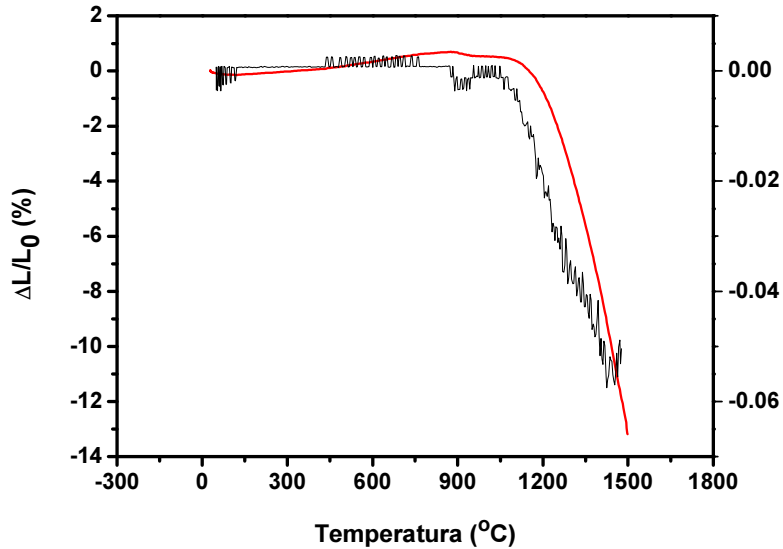


Figura 6: Curva de retração linear (vermelho) e sua primeira derivada (preto) do SrTiO₃ sintetizado por calcinação a 1000°C por 6 h.

A amostra sintetizada com calcinação a 1000°C por 6 h (figura 6) apresenta comportamento parecido, com início da retração em aproximadamente 1200°C e retração total até 1500°C de 13%.

Todas as amostras sinterizadas apresentaram fase única tipo perovskita do SrTiO₃. Como exemplo a figura 7 mostra os difratogramas de raios X de amostras sinterizadas a 1450°C e 1500°C por 6 h obtidas após calcinação a 1000°C por 6 h.

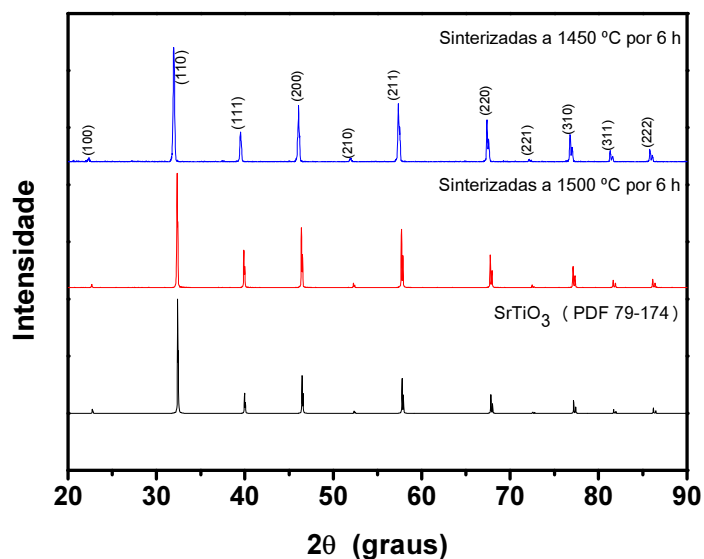


Figura 7: Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1450°C e 1500°C por 6 horas.

A microestrutura das amostras sinterizadas (calcinação a 1000°C por 6 h) consiste de grãos poligonais com tamanho micrométrico, como exemplificado na figura 8.

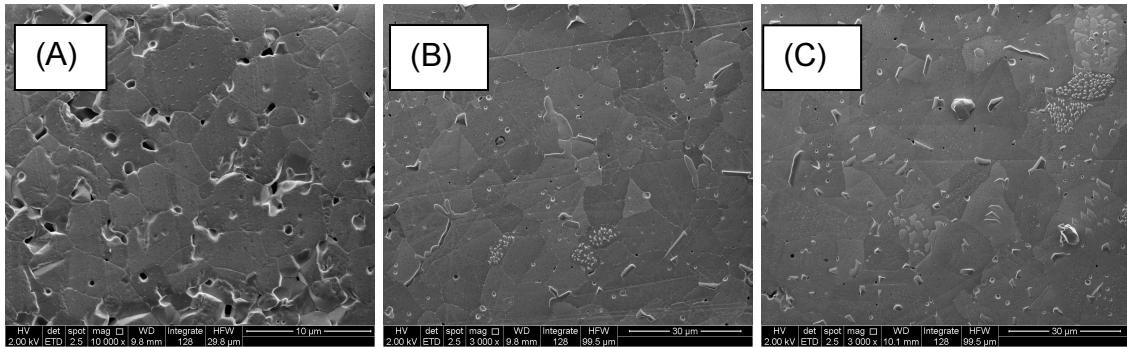


Figura 8: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sinterizadas a 1500°C por (A) 2 horas, (B) 6 horas e (C) 10 horas.

Todas as amostras apresentam microestrutura similar diferenciando apenas a porosidade residual e o tamanho médio dos grãos. Para as amostras da figura 8, o tamanho médio de grãos aumentou consideravelmente com o tempo de sinterização a 1500°C: 7,26 (2 h), 14,54 (6 h) e 18,56 µm (10 h).

Os resultados de densidade relativa e tamanho médio de grãos são sumarizados na Tabela 1.

Os resultados de densidade mostram que é necessária uma temperatura de sinterização relativamente elevada (1450°C ou superior) para obter alta densidade (>92% da densidade teórica) do SrTiO₃. O tamanho médio dos grãos aumenta tanto com a temperatura quanto com o tempo de sinterização. O tamanho médio das partículas aparentemente não influencia a densificação, pois tanto o material comercial quanto o sintetizado atingiram altos valores de densidade quando sinterizados nas mesmas condições de temperatura e tempo de patamar.

Tabela 1: Valores de densidade relativa (ρ_r , em % da densidade teórica) e de tamanho médio de grãos (G , em μm), das amostras de SrTiO_3 sinterizadas em diversas condições. O símbolo * refere-se ao material comercial.

Temperatura/tempo de sinterização (°C/h)	ρ_r (%)	G (μm)
1400/2	90,5	-
1450/2	98,7	$5,17 \pm 0,14$
1450/6	~100	$9,49 \pm 0,31$
1450/10	~100	$18,60 \pm 0,35$
1500/2	95,4	$7,26 \pm 0,16$
1500/4	94,1	-
1500/6	~100	$14,54 \pm 0,46$
1500/10	~100	$18,56 \pm 0,44$
1500/24	97,5	-
*1500/24	~100	-
*1500/6	~100	-

CONCLUSÕES

O SrTiO_3 com fase única foi obtido para todas as condições de calcinações utilizadas, inclusive a 1000°C . A distribuição granulométrica é bimodal, assim como no material comercial. A calcinação em temperaturas superiores a 1000°C promove um significativo aumento no tamanho das partículas e ocorre o início da sinterização. A retração linear do SrTiO_3 calcinado a 1000°C inicia a 1200°C e atinge cerca de 13% até 1500°C . A microestrutura das amostras sinterizadas consiste de grãos poligonais com tamanho médio micrométrico. Densidades relativas próximas à teórica foram obtidas após sinterização a 1450°C .

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPESP e CNEN pelo suporte financeiro. À CAPES pela bolsa de Mestrado de um dos autores (T. G. Fujimoto).

REFERÊNCIAS

- [1] P. C. Joshi, S. B. Krupanidhi, App. Phys. Lett. 61 (1992) 1525.
- [2] M. Fujimoto, W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 8 (1985) 169.
- [3] J.-H. Jeon, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 1045.
- [4] M. J. Hoffmann, H. Kungl, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 8 (2004) 51.
- [5] H. Unoki, T. Sakudo, J. Phys. Soc. Jpn. 23 (1967) 546.
- [6] H. E. Weaver, J. Phys. Chem. Solids 11 (1959) 274.
- [7] M. I. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1959) 443.

EFFECT OF THE PARTICLE SIZE ON DENSIFICATION AND MICROSTRUCTURE OF SrTiO₃

ABSTRACT

Strontium titanate (SrTiO₃) with perovskite type structure has been extensively studied over the last years because of the combination of its properties. The range of application of this polycrystalline ceramics includes sensors and actuators, supercapacitors and others. In this work, the effects of the initial particle size on densification and microstructure of SrTiO₃ was investigated. The densification of sintered specimens was evaluated by the immersion method and the crystalline phase by X-ray diffraction. The main aspects of the microstructure were observed by scanning electron microscopy. The results show that the perovskite phase was formed independent on the calcinations profile. The samples reached high relative densities (>95%) after sintering at 1450°C. The grain size increased substantially with the holding time from $7,26 \pm 0,16$, $14,54 \pm 0,46$ to $18,56 \pm 0,44 \mu m$ for 2, 6 and 10 h.

Keywords: strontium titanate, sintering, microstructure.