

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FILMES ESPESSOS  
AUTOSSUSTENTADOS POROSOS POR MEIO DE SINTERIZAÇÃO  
SELETIVA A LASER**

Flávia Bueno Mendes

Orientador: Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta

São Carlos – SP  
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FILMES ESPESSOS  
AUTOSSUSTENTADOS POROSOS POR MEIO DE SINTERIZAÇÃO  
SELETIVA A LASER**

Flávia Bueno Mendes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta

A defesa ocorreu na modalidade fechada ao público, por envolver patente.

São Carlos – SP  
2023



## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Valberto e Terezinha por todo o sacrifício que fazem por mim e pela confiança depositada.

À minha filha Luísa pelo carinho, compreensão e, principalmente, paciência.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2015).





---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Flávia Bueno Mendes, realizada em 31/07/2023.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Lucas Nonato de Oliveira (IFG)





## AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcello R. B. Andreetta pela paciência e dedicação, por seus conselhos, advertências construtivas e horas dedicadas às minhas dúvidas ao longo do projeto.

Aos técnicos dos Laboratórios de Cerâmica, Walter e Zé pela cooperação nos experimentos desenvolvidos.

Aos pesquisadores Rafael e Leandro pela ajuda com os ensaios de caracterização, e ao Aloadir com a simulação.

Ao colega Armando que ganhei durante o Programa, por sua paciência, incentivo e dedicação de várias horas para discussões.

A Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) pela infraestrutura disponibilizada.

Ao “Center for Research, Technology and Education in Vitreous Materials” (CeRTEV).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001



## RESUMO

O  $\text{BaTiO}_3$  é uma perovskita do tipo  $\text{ABO}_3$ , de estrutura tetragonal em temperatura ambiente, também conhecido por suas excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas, sendo utilizado em capacitores dielétricos, sensores, atuadores e detectores de som. O desempenho desses componentes, assim como o de qualquer componente cerâmico, é fortemente influenciado pelas características dos precursores utilizados e da rota de processamento escolhida. A preparação de materiais por novas rotas pode acarretar na descoberta de características morfológicas distintas, e mudar as propriedades desses materiais. Uma rota que vem sendo muito utilizada em processamento cerâmico é conhecida por Manufatura Aditiva, a qual abrange tecnologias que permitem a criação de objetos a partir de um modelo virtual. Dentre essas tecnologia está o método de sinterização seletiva a laser – SLS, onde um laser de  $\text{CO}_2$ , irá irradiar a amostra, produzindo aquecimentos superficiais em um intervalo de tempo de poucos segundos, possibilitando a obtenção de corpos com propriedades distintas daquelas sinterizadas por métodos convencionais. Materiais cerâmicos, por possuem baixa resistência ao choque térmico, são sinterizados através da sinterização seletiva a laser indireta – iSLS, onde o material cerâmico é misturado a um polímero que irá fundir durante o processo e unir as partículas cerâmicas. O objetivo deste trabalho é o estudo dos parâmetros do processo de preparação de filmes cerâmicos porosos e autossustentados de  $\text{BaTiO}_3$  puro por meio de iSLS. Ainda neste contexto, são apresentado os resultados de simulações computacionais sobre a distribuição de temperatura na superfície da cama de pó durante o processo de iSLS. Tal estudo englobou a elaboração de um modelo matemático tridimensional para o problema, a solução do modelo através do Método de Elementos Finitos utilizando o software COMSOL Multiphysics e a validação dos resultados através da comparação dos resultados obtidos com dados gerados em trabalho experimental.

**Palavras-chave:** Titanato de bário; Sinterização Seletiva a Laser; Filme poroso; Simulação computacional.



## ABSTRACT

### STUDY OF THE PROCESS OF PRODUCING POROUS SELF-SUPPORTING THICK FILMS BY SELECTIVE LASER SINTERING

BaTiO<sub>3</sub> is an ABO<sub>3</sub>-type perovskite with tetragonal structure at room temperature and is also known for its excellent dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties and is used in dielectric capacitors, sensors, actuators and sound detectors. The performance of these components, as well as that of any ceramic component, is strongly influenced by the characteristics of the precursors used and the processing route chosen. The preparation of materials by new routes can lead to the discovery of distinct morphological characteristics, and change the properties of these materials. A route that has been widely used in ceramic processing is known as Additive Manufacturing, which covers technologies that allow the creation of objects from a virtual model. One such technology is the selective laser sintering method - SLS, where a CO<sub>2</sub> laser will irradiate the sample, producing surface heating in a time interval of a few seconds, making it possible to obtain bodies with different properties from those sintered by conventional methods. Ceramic materials, due to their low resistance to thermal shock, are sintered through indirect selective laser sintering - iSLS, where the ceramic material is mixed with a polymer that will melt during the process and bind the ceramic particles. The objective of this work is to study the parameters of the preparation process of porous ceramics by indirect selective laser sintering to obtain self-sustained thick films of pure BaTiO<sub>3</sub>. Also in this context, the results of computer simulations on the temperature distribution on the surface of the powder bed will also be presented during the iSLS process. Such study encompassed the elaboration of a three-dimensional mathematical model for the problem, the solution of the model through the Finite Element Method using the COMSOL Multiphysics software, and the validation of the results by comparing the results obtained with data generated in experimental work.

**Keywords:** Barium titanate; Selective Laser Sintering; Porous film; Numerical simulation.



## **PUBLICAÇÕES**

Mendes, F. B., Andreetta, M. R.B., Oliveira, R. B., PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER PARA FABRICAÇÃO DE FILMES AUTOSSUSTENTADOS, FILMES AUTOSSUSTENTADOS ASSIM OBTIDOS E USOS. Patente INPI: BR 10 2023 023100 4, 2023.





## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Titanato de Bário – BaTiO <sub>3</sub> .....	7
3.1.1 Efeito da dopagem no BaTiO <sub>3</sub> .....	11
3.1.2 Aplicações do Titanato de Bário.....	14
3.1.3 Efeito PTC no BaTiO <sub>3</sub> .....	15
3.1.4 Obtenção de cerâmicas porosas de Titanato de Bário.....	22
3.2 Sinterização seletiva a laser indireta – iSLS.....	24
3.2.1 Parâmetros do processo.....	26
3.3 Princípios básicos das técnicas de caracterização.....	30
3.3.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	30
3.3.2 Difração de Raios X (DRX).....	34
3.3.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).....	35
3.3.4 Espectroscopia Raman.....	37
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
3.3.6 Espectroscopia de Impedância.....	39

4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	43
4.1	Materiais utilizados .....	44
4.2	Preparo da mistura de Alumina/Titanato de Bário e Poliamida 12 .....	44
4.3	A técnica iSLS adaptada .....	45
4.4	Tratamento térmico convencional.....	47
4.5	Caracterização microestrutural.....	48
4.6	Simulação computacional.....	49
4.6.1	Transferência de calor no processo iSLS .....	50
4.6.2	Condições iniciais e de contorno .....	51
4.6.3	Geometria .....	53
4.6.4	Malha .....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1	Caracterização do sistema de irradiação a laser .....	57
5.2	Caracterização microestrutural.....	60
5.2.1	Difração de Raio X e Fluorescência de Raio X.....	60
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	62
5.2.3	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	63
5.2.4	Espectroscopia Raman .....	64
5.2.5	Espectroscopia de Impedância .....	65
5.3	Comportamento térmico – Simulação.....	66
6	CONCLUSÕES .....	69
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	71
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 4.1: Propriedades das matérias-primas utilizadas. ....	44
Tabela 4.2: Parâmetros de processo e propriedades térmicas e físicas da mistura de BaTiO <sub>3</sub> e Poliamida 12 usadas na simulação. ....	52
Tabela 5.3: Espessura média (em mm) dos filmes de alumina e poliamida obtidos no processo de sinterização a laser. ....	58
Tabela 5.4: Espessura média (em mm) dos filmes de BaTiO <sub>3</sub> obtidos no processo de sinterização a laser. ....	59
Tabela 5.5: Temperatura máxima do processo a laser obtida durante o experimento e a temperatura máxima simulada. ....	67



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Desenho esquemático das posições dos íons na célula unitária do BaTiO <sub>3</sub> em perspectiva isométrica. Adaptado de [16,19] .....	8
Figura 3.2: Desenho esquemático de uma das faces da estrutura do BaTiO <sub>3</sub> , evidenciando o deslocamento dos íons devido a distorção tetragonal-cúbica. Adaptado de [17].....	9
Figura 3.3: Desenho esquemático das distorções da célula unitária do BaTiO <sub>3</sub> , de acordo com suas direções de polarização. Adaptado de [11,17].....	10
Figura 3.4: Gráfico esquemático do comportamento da resistência com o aumento da temperatura para um termistor PTC composto de BaTiO <sub>3</sub> dopado. Adaptado de [30].....	17
Figura 3.5: Representação esquemática de barreira de potencial presente em regiões de contornos de grãos em PTCs à base de BaTiO <sub>3</sub> dopado com impurezas doadoras. Adaptado de [15].....	18
Figura 3.6: Diagrama esquemático do processo de Sinterização Seletiva a Laser. Adaptado de [5].....	24
Figura 3.7: Desenho esquemático da curva de DSC para um polímero semicristalino, segunda convenção da IUPAC. Adaptado de [8] .....	27
Figura 3.8: Desenho esquemático dos dados obtidos da curva de Volume Introduzido versus Pressão através do ensaio de porosimetria de mercúrio. Adaptado de [43].....	33
Figura 3.9: Representação esquemática fasorial do diagrama de Argand. Adaptado de [51].....	41
Figura 3.10: Plano complexo do BaTiO <sub>3</sub> medido a 401°C, com $R_1 \approx 3,75 \text{ k}\Omega$ , $C_1 \approx 5 \times 10^{-10} \text{ F}$ , $R_2 \approx 2,25 \text{ k}\Omega$ e $C_2 \approx 2 \times 10^{-8} \text{ F}$ [51]. .....	42
Figura 4.11: Fluxograma do processo global realizado na execução do trabalho e as caracterizações feitas em cada etapa do processo .....	43
Figura 4.12: Sistema de tratamento térmico superficial: 1) Fonte do laser de CO <sub>2</sub> , 2) Sistema de espelhos, 3) Infravermelho, 4) Filtro espacial de grafite, 5) Sistema X-Y galvanométrico, 6) Suporte para posicionamento da amostra. ....	46
Figura 4.13: Representação esquemática do sistema de irradiação a laser. ....	47
Figura 4.14: Desenhos esquemático da geometria 3D da estrutura a ser utilizada na simulação do iSLS. ....	54

Figura 4.15: Desenho esquemático do modelo 3D, evidenciando a malha utilizada na cama de pó e no substrato. ....	55
Figura 5.16: Filmes de alumina e poliamida obtidos após a sinterização a laser para cada par de condições potência/velocidade de varredura. ....	57
Figura 5.17: Filmes de BaTiO <sub>3</sub> e poliamida obtidos após a sinterização a laser para cada par de condições potência/velocidade de varredura. ....	59
Figura 5.18: Difratoograma de Raios X para filmes sinterizados de BaTiO <sub>3</sub> e comparação com o difratoograma padrão do BaTiO <sub>3</sub> (fase tetragonal) obtido da literatura (ICSD 99736) .....	60
Figura 5.19: Difratoograma do pó de Poliamida 12 usado no preparo da mistura para a fabricação dos filmes de BaTiO <sub>3</sub> . ....	61
Figura 5.20: Micrografias da superfície da fratura do filme de BaTiO <sub>3</sub> sinterizado a 1200°C por 3 horas. ....	62
Figura 5.21: Ajuste para a curva experimental do volume cumulativo de poros medido por intrusão de mercúrio no filme de BaTiO <sub>3</sub> . ....	64
Figura 5.22: Espectro Raman obtido para o filme de BaTiO <sub>3</sub> sinterizado a 1200°C por 4 horas, indicando os modos Raman ativos observados. ....	65
Figura 5.23: Resultado do ensaio de espectroscopia de impedância realizado em uma amostra sinterizada a 1200°C por 3 horas. ....	66
Figura 5.24: Efeito da potência do laser aplicada e da velocidade de varredura na espessura do filme formado no experimento, e na profundidade da zona afetada termicamente na simulação. ....	68

## 1 INTRODUÇÃO

Com o rápido desenvolvimento tecnológico e econômicos da sociedade, uma indústria inteligente e centrada em novos materiais e novos equipamentos surge gradualmente em todo o mundo [1]. A ciência e a tecnologia têm impulsionado constantemente o avanço de novos materiais com propriedades físicas melhoradas (como ópticas, eletrônicas e mecânicas), buscando alcançar uma relação custo-benefício cada vez mais favorável. Um elemento fundamental nesse progresso é o desenvolvimento de técnicas de processamento mais eficientes, que sejam mais rápidas, econômicas e com maior qualidade [2].

Nesse contexto, os lasers têm desempenhado um papel essencial nas últimas três décadas, sendo amplamente utilizados para diversas aplicações no processamento de materiais. Os lasers têm sido empregados em várias rotas de processamento, tais como perfuração, corte e soldagem de materiais. Além disso, são usados no tratamento térmico de superfícies, sinterização e solidificação direcional para o crescimento de fibras monocristalinas [3].

Em processamento de materiais, o laser é utilizado como fonte de energia térmica em diversas técnicas, sendo a Manufatura Aditiva (MA) uma das mais conhecidas [2]. A introdução das tecnologias de fabricação aditiva na produção de componentes cerâmicos, abre novas possibilidades. MA é o processo de união de materiais para criar peças a partir de dados de modelos 3D, geralmente adicionando camadas sucessivas, ao contrário dos métodos de fabricação subtrativa e formativa. Isso permite a criação flexível de estruturas altamente complexas e precisas [4]. Outras vantagens da MA incluem o aumento da produtividade, uma vez que muitos objetos podem ser produzidos em uma única operação, e a redução de custos em relação aos métodos tradicionais de fabricação [5]. E dentre aquelas que compõem a MA, a sinterização seletiva a laser (SLS) se baseia no uso da sinterização/fusão de materiais em pó, utilizando arquivos computacionais (CAD/CAM) como referência para a produção das peças em um intervalo de tempo pequeno [2,5,6].

Desde o início, a pesquisa em sinterização seletiva a laser foi direcionada aos materiais poliméricos e metálicos. Isto porque a aplicação dessa técnica em cerâmicas enfrenta muitos problemas. Os problemas mais importantes são o alto

ponto de fusão dos materiais cerâmicos e a baixa condutividade térmica [2,6,7]. O alto ponto de fusão dos materiais cerâmicos, associada ao aumento repentino da temperatura (da ordem de 10  $\mu$ s), provoca um choque térmico no material. A baixa condutividade térmica faz com que o calor gerado pela fonte de calor do laser permaneça dentro do material e impeça que ele se dissipe. Como resultado, o aquecimento não homogêneo e o desenvolvimento de rachaduras ocorrem. [6]. Para evitar essa fragilidade, a sinterização seletiva a laser indireta – iSLS foi adotada para a fabricação de partes cerâmicas.

Na iSLS, utiliza-se um polímero orgânico como fase ligante. A irradiação do laser no compósito funde o polímero, unindo as partículas cerâmicas. O uso do polímero permite a obtenção de peças livres de trincas, porém em geral, as densidades a verde e final são baixas [2,4,7]. As propriedades do corpo a verde e final irão depender da morfologia e composição do pó, dos parâmetros do iSLS e da operação de pós-processamento. Esta técnica vem sendo amplamente empregada na preparação de cerâmicas de compostos óxidos [8].

Um dos materiais que vem sendo estudado por meio da sinterização seletiva a laser é o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ). Este material possui grande interesse comercial por apresentar um momento de dipolo elétrico espontâneo, ou seja, ele é polarizado mesmo na ausência de campo elétrico externo [9]. Esse material é um isolante com um grande gap de energia, de 3,05 eV em temperatura ambiente, podendo ser convertido em um semicondutor tipo n quando dopado com uma pequena quantidade (0,1– 0,3% em átomo) de cátions trivalentes ou pentavalentes, como  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , ou  $\text{Nb}^{5+}$ . Além disso, a cerâmica de  $\text{BaTiO}_3$  dopada por doador e sinterizada ao ar ou em atmosfera oxidante exibe um aumento anômalo na resistividade elétrica, próximo à temperatura de Curie (120°C) [10]. Este comportamento é comumente referido como efeito do coeficiente de temperatura positivo da resistividade (PTC) e é um fenômeno relacionado ao contorno de grão [11,12]. As características do PTC originam-se da existência de uma barreira de potencial elétrico que surge da presença de uma camada superficial bidimensional de estado aceitador, isto é, íons aceitadores segregados ou oxigênio adsorvido no contorno de grão [12].

Mesmo que eletrocerâmicas densas e compactas sejam geralmente preferidas na grande maioria das aplicações típicas (ou seja, a porosidade é prejudicial), existem casos em que a presença de porosidade, especialmente em



algumas configurações específicas, pode ser benéfica para ajustar propriedades funcionais. Entre os vários tipos de eletrocerâmicas porosas, os materiais à base de  $\text{BaTiO}_3$  têm sido menos investigados e apenas recentemente começaram a ser considerados, principalmente porque são uma alternativa ambientalmente amigável aos ferroelétricos à base de chumbo de alto desempenho [13].

Cerâmicas porosas de  $\text{BaTiO}_3$  têm se mostrado eficientes para aplicação em dispositivos PTC. Estas cerâmicas são preparadas pela decomposição térmica do titanil oxalato de bário,  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ou pela incorporação de grafite, boretos, silicetos e pós de carvão ao  $\text{BaTiO}_3$  [11]. Muitos poros na cerâmica permitem a adsorção do oxigênio nos contornos do grão, favorecendo a formação de estados aceitadores na superfície em comparação com cerâmicas densas comuns [12]. O efeito PTC grande é observado em materiais com grãos grandes e distribuição granulométrica heterogênea e uma densidade entre 75% e 80% da densidade teórica. O aumento da densidade além desses valores resulta na diminuição da magnitude do efeito PTC. Os resultados podem ser entendido em termos do número de contatos entre os grãos, os quais são maiores para materiais densos, resultando em caminhos mais condutivos através do material [12].

Desta forma, a busca por novos processos de preparação de compostos cerâmicos porosos de  $\text{BaTiO}_3$ , rápidos, de baixo custo e com geometria específica, tem um apelo tecnológico inegável. A técnica iSLS, sob este ponto de vista, apresenta-se como uma nova rota capaz de satisfazer estes aspectos.

A rapidez no processamento pela técnica iSLS devido à alta taxa de aquecimento, dificulta a realização de medidas *in situ*. Assim, a simulação computacional tem se tornado uma ferramenta poderosa no auxílio para a compreensão e projeto de novos processos de preparação de materiais com essa característica. O contínuo melhoramento dos softwares especializados em simulações tem permitido a simulação de modelos mais elaborados e completos, fazendo com que a simulação se aproxime cada vez mais do comportamento real do processo analisado [14]. Devido à velocidade do processamento a laser envolvido no presente projeto, a incorporação da simulação computacional do processo térmico é extremamente útil na tentativa de prever a distribuição de temperatura de forma tridimensional durante o processamento.

A hipótese investigada nesta dissertação de mestrado é a viabilidade de obtenção de filmes espessos autossustentados de BaTiO<sub>3</sub>. Para a verificação da hipótese, será utilizado o processo de iSLS, através dos efeitos dos parâmetros de processamento (potência e velocidade de varredura) e a importância do uso da metodologia para a fabricação de filmes porosos de BaTiO<sub>3</sub>, bem como as propriedades elétricas do material obtido. A análise a partir de elementos finitos também será empregada para simular o processo iSLS do BaTiO<sub>3</sub> e prever o comportamento térmico do material durante o mesmo, através do estudo numérico de transferência de calor na cama de pó, variando-se a velocidade de varredura e potência do laser.

## **2 OBJETIVOS**

A presente dissertação de mestrado tem como objetivo principal investigar a hipótese de que é possível obter filmes espessos cerâmicos autossustentados por meio de sinterização seletiva a laser indireta - iSLS.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Titanato de Bário – BaTiO<sub>3</sub>

Ao longo dos anos, o BaTiO<sub>3</sub> tem sido usado numa ampla variedade de aplicações. Foi o primeiro material cerâmico com propriedades ferroelétricas descoberto e sintetizado em laboratório na década de 1940, e a capacidade de usá-lo em diferentes aplicações é uma consequência de sua complexa ligação e as variações associadas com o fenômenos ferroelétrico [11,15].

O titanato de bário possui uma estrutura do tipo perovskita (ABO<sub>3</sub>), como mostrado na Figura 3.1, apresentando uma célula cúbica de face centrada, com seus vértices ocupados por átomos de bário, os centros das faces por átomos de oxigênio e o interstício octaedral ocupado por um átomo de titânio [16,17]. Na estrutura do BaTiO<sub>3</sub>, cada íon Ba<sup>2+</sup> é rodeado por doze íons O<sup>2-</sup> adjacentes e cada íon Ti<sup>4+</sup> possui seis íons oxigênio na coordenação octaedral. Os íons bário e oxigênio formam um rede cúbica de face centrada, com os íons titânio ocupando os interstícios octaédricos [16, 18]. Em temperatura ambiente, o titanato de bário se encontra na forma tetragonal, com uma configuração que permite um ligeiro deslocamento do íon Ti<sup>4+</sup> do centro, o qual é suficiente para causar a polarização espontânea do cristal [16].

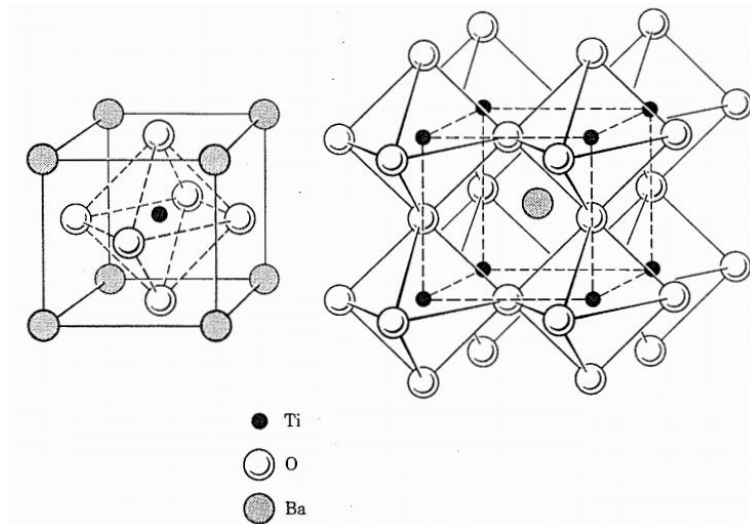


Figura 3.1: Desenho esquemático das posições dos íons na célula unitária do BaTiO<sub>3</sub> em perspectiva isométrica. Adaptado de [16,19].

O raio iônico dos íons localizados nos sítios A e B podem variar de acordo com o elemento correspondente. Devido à variedade de cátions de diferentes raios iônicos que podem ser substituídos dentro da estrutura da perovskita, foi demonstrado que a estabilidade da estrutura do BaTiO<sub>3</sub> é determinada por um parâmetro denominado fator de tolerância Goldschmidt ( $t$ ) [18], cujo valor varia entre 0,8 e 1,5, e é definido de acordo com a equação (2.1) [12,17,18].

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)} \quad (3.1)$$

Os parâmetros  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  representam os raios iônicos dos íons localizados no sítio A, no sítio B e do oxigênio (O), respectivamente. O fator de tolerância Goldschmidt é usado para determinar o desvio da estrutura compacta ideal em termos dos raios iônicos de íons nos sítios A, B e O. Quando  $t > 1$ , os íons podem se mover dentro do octaedro formando os dipolos elétricos [12,17,18]. Estruturas desse tipo tendem a ser ferroelétricas (por exemplo, o BaTiO<sub>3</sub> apresenta fator de tolerância  $t = 1,06$ , indicando um desvio da estrutura ideal). Embora exista um grande número de perovskitas simples ABO<sub>3</sub>, o número de compostos aumenta significativamente quando um ou mais íons originais são substituídos por outros [12].

Devido ao pequeno raio do  $\text{Ti}^{4+}$ , ele é capaz de mover-se dentro do ambiente de coordenação octaédrico dos átomos de oxigênio, como ilustrado na Figura 3.2. Este deslocamento axial resulta em duas posições estáveis que o cátion pode adotar, as quais correspondem a dois mínimos no energia livre de Gibbs devido à polarização iônica, e são chamados de +Ps e -Ps [12]. A aplicação de um campo elétrico externo na direção da distorção tetragonal resultará na alternância do titânio entre os estados de polarização +Ps e -Ps e no deslocamento dos centros de gravidade dos cátions e ânions. Conseqüentemente, o  $\text{BaTiO}_3$  tem uma grande constante dielétrica devido à valência alta do  $\text{Ti}^{4+}$  e a alternância entre estes dois estados de polarização termodinamicamente estáveis [12,20]. Este efeito ocorre somente na fase ferroelétrica, e quando há a transformação do  $\text{BaTiO}_3$  para a fase cúbica paraelétrica, a polarização é perdida [12,19].

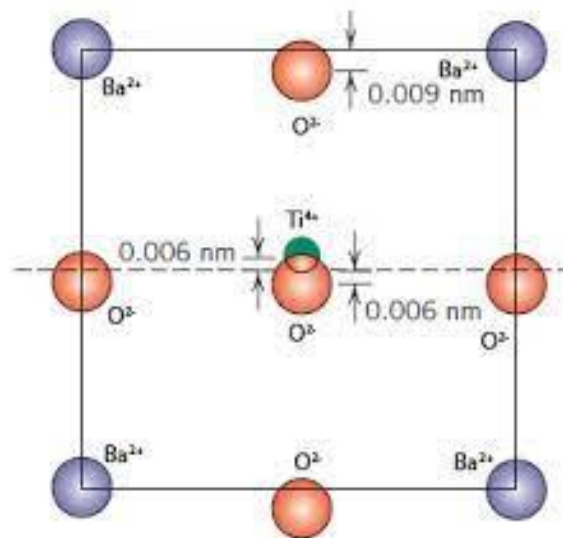


Figura 3.2: Desenho esquemático de uma das faces da estrutura do  $\text{BaTiO}_3$ , evidenciando o deslocamento dos íons devido a distorção tetragonal-cúbica.

Adaptado de [17].

A ferroeletricidade é resultado da polarização elétrica espontânea do material, que na falta da aplicação de um campo elétrico, causa o deslocamento dos íons, separando os centros de carga positivos dos negativos. Esses deslocamentos são acompanhados pela geração de uma estrutura de domínios, similar àsquelas encontradas em materiais ferromagnéticos [12].

As propriedades ferroelétricas estão relacionadas a três séries de fases de transição das redes cristalinas. As transições variam de acordo com a temperatura em que se encontram, e são caracterizadas pela inclinação do octaedro  $\text{TiO}_6$ , como apresentado no esquema da Figura 3.3 [11, 17]. Para os materiais ferroelétricos existe uma temperatura conhecida como temperatura crítica ou temperatura de Curie ( $T_c$ ), acima da qual, do ponto de vista termodinâmico, a formação de domínios é desfavorável, ocasionando a perda da ferroeletricidade do material, tornando-se um dielétrico denominado paraelétrico [16].

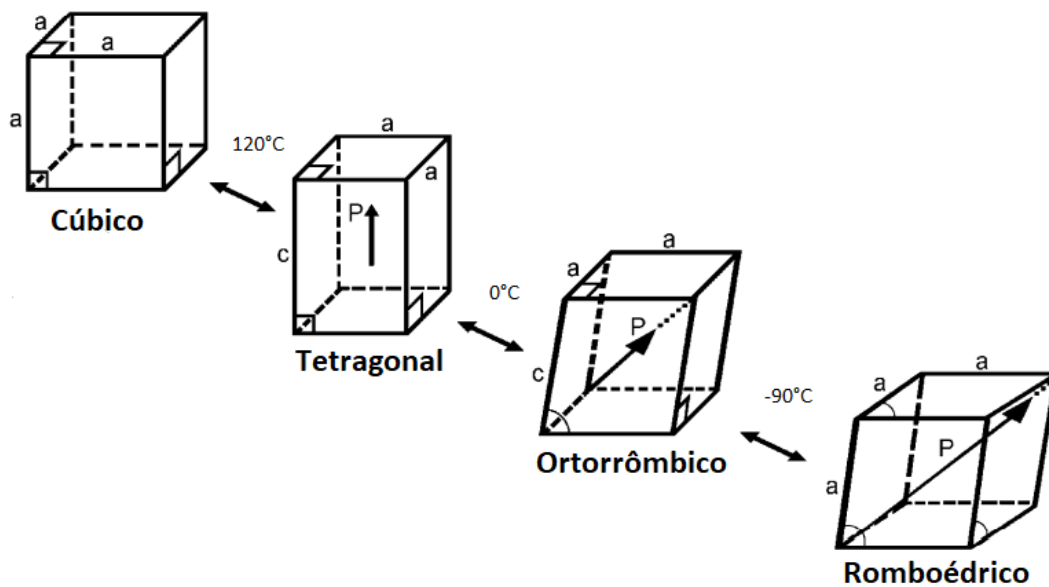


Figura 3.3: Desenho esquemático das distorções da célula unitária do  $\text{BaTiO}_3$ , de acordo com suas direções de polarização. Adaptado de [11,17].

Acima de  $120^\circ\text{C}$ , as vibrações de rede na estrutura  $\text{BaTiO}_3$  promovem o deslocamento aleatório do íon  $\text{Ti}^{4+}$  em torno de sua posição central, não resultando em assimetria ou polarização observáveis [16]. Esse comportamento caracteriza a estrutura cúbica, que é paraelétrica, apresentando um pequeno momento de dipolo elétrico induzido se um campo elétrico é aplicado. Entretanto, abaixo de  $120^\circ\text{C}$ , o íon  $\text{Ti}^{4+}$  e o arranjo octaédrico de íons  $\text{O}^{2-}$  se deslocam assimetricamente causando um momento de dipolo elétrico permanente na célula unitária [17]. Uma vez que na rede cristalina os octaedros de oxigênio



estão acoplados, as células unitárias vizinhas também serão polarizadas dando origem a uma estrutura de domínios [16].

Outras transformações ocorrem em temperaturas na faixa de  $-90^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ . Abaixo de  $0^{\circ}\text{C}$  a célula unitária assume a forma ortorrômbica com o eixo polar paralelo a diagonal da face, e abaixo de  $-90^{\circ}\text{C}$ , a estrutura passa a assumir a forma romboédrica, com o eixo polar ao longo da diagonal [11,17].

### 3.1.1. Efeito da dopagem no $\text{BaTiO}_3$

Quando puro, o  $\text{BaTiO}_3$  é praticamente um isolante (elevado *Band Gap*), mas seu comportamento semicondutor pode ser melhorado com a introdução de dopantes [18]. A dopagem isovalente ocorre quando um cátion grande, como  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  substitui o  $\text{Ba}^{2+}$ , enquanto que cátions pequenos, como  $\text{Zr}^{4+}$  podem substituir o  $\text{Ti}^{4+}$ . A incorporação desses íons resulta em uma distorção da rede dependente da diferença de tamanho entre os raios iônicos. Este tipo de dopagem afeta a  $T_C$  do material, assim como a transição de fase ferroelétrica para a paraelétrica [12]. Adições de  $\text{Pb}^{2+}$  fazem com que  $T_C$  seja deslocada para valores altos, como  $490^{\circ}\text{C}$  [10] e adições de  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  deslocam a  $T_C$  para valores menores, sendo que o  $\text{Sr}^{2+}$  apresenta um efeito mais pronunciado [21].  $\text{Ca}^{2+}$  é frequentemente utilizado em pequenas quantidades; ele não desloca a  $T_C$  significativamente, mas influencia o tamanho do grão do material. Íons tetravalentes como  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  podem reduzir significativamente o  $T_C$  e fazer com que a transformação de fase tetragonal-cúbica ocorra à temperatura ambiente [12].

A semicondutividade do tipo n é induzida por dopantes do tipo doador, com íons trivalentes, como  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Nd}^{3+}$ , que substituem os íons  $\text{Ba}^{2+}$  na rede cristalina, ou pentavalente  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Ta}^{5+}$ , que substituem os íons  $\text{Ti}^{4+}$  da rede, aumentando a condutividade elétrica a temperatura ambiente [12,23,24]. Esse tipo de dopagem é chamada de dopagem aliovalente, onde os íons substitutos apresentam valência diferente dos íons presentes da estrutura do  $\text{BaTiO}_3$ . Essa substituição implica na formação de defeitos para manter a

eletroneutralidade da estrutura. Este tipo de dopagem tem efeito drástico nas propriedades elétricas do BaTiO<sub>3</sub> devido as alterações na concentração de defeitos da estrutura [12].

Geralmente, sob baixas concentrações de doadores (<0,5 % em mol), a semicondutividade do tipo n é produzida pelo mecanismo eletrônico de compensação de carga. A carga adicional de um íon trivalente doador em substituição ao Ba<sup>2+</sup>, deve ser compensado ionicamente por vacâncias de cátions nos sítios A ou B, ou eletronicamente por elétrons [12]. Além disso, a condutividade do tipo p ou do tipo n pode aparecer no material dopado em função da pressão parcial de oxigênio. A condutividade do tipo p aparece quando a pressão parcial de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) for  $> P_{O_2}^0$  (pressão de equilíbrio), devido ao excesso de oxigênio na matriz. Quando ocorre deficiência de oxigênio, ou seja,  $P_{O_2} < P_{O_2}^0$ , a condutividade é do tipo n [12,18,23].

Vários trabalhos são encontrados na literatura reportando o estudo de diferentes dopantes, visando a otimização elétrica destas cerâmicas eletrônicas e estudando os mecanismos de condução nestes dispositivos.

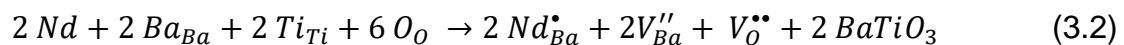
Pereira [25] investigou o efeito de diferentes quantidades de lantânio e manganês sobre o efeito PTC e na resistividade do titanato de bário. Foram feitas análises de pós de titanato de bário dopado com concentrações de lantânio entre 0,2 e 1,0% em mol e com concentrações de manganês entre 0,02 e 0,10% em mol. Observou-se o máximo efeito PTC para a dopagem com lantânio de 0,6% em mol, com aumento de 250% em relação ao titanato de bário puro. O maior efeito PTC observado para a dopagem com manganês ocorreu a 0,1% em mol. A dopagem com lantânio reduziu a T<sub>C</sub> para 95°C, enquanto que a dopagem com manganês praticamente não alterou seu valor.

No uso de terras raras como dopantes, é observada uma diminuição considerável de T<sub>C</sub>, mesmo para quantidades moderadas de dopantes. A substituição do Ba<sup>2+</sup> por La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> e Ce<sup>3+</sup> diminui T<sub>C</sub> em 22 a 24°C por porcentagem em átomo [23,26]. A incorporação de Nd<sup>3+</sup> determina uma queda ainda mais acentuada, de 40,1°C por porcentagem em átomo. No entanto, ao reduzir ainda mais o raio iônico do lantanídeo, tanto a taxa de diminuição de T<sub>C</sub> quanto a solubilidade diminuem, como observado para Gd<sup>3+</sup>. A substituição de

Ho<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> no sítio do titânio resulta em uma diminuição de T<sub>c</sub> de 17,5 e 22,2°C por porcentagem em átomo, respectivamente [10,26].

Dentre os dopantes utilizados, o Nd<sup>3+</sup> se mostrou bastante interessante: uma pequena quantidade adicionada ao BaTiO<sub>3</sub> apresenta o efeito PTC e altera seu comportamento elétrico de isolante para semicondutor. Além disso, em termos da estrutura, o raio do Nd<sup>3+</sup> (1,27Å) está entre os raios do Ba<sup>2+</sup> (1,61Å) e do Ti<sup>4+</sup> (0,605Å), permitindo que o neodímio substitua o bário e induzindo a retração da célula [24]. Com isso, há pequenas variações nas posições atômicas relacionadas aos átomos de titânio e oxigênio enquanto os átomos de bário e neodímio mantêm suas posições fixas dentro da estrutura [27].

No BaTiO<sub>3</sub> dopado com Nd<sup>3+</sup>, tanto as vacâncias de Ba<sup>2+</sup> como as de oxigênio serão simultaneamente formadas para compensar o balanço de cargas, o qual é descrito pela reação (3.2) [28]:



A elevada permissividade dielétrica é atribuída ao deslocamento dos íons Ti<sup>4+</sup> dentro dos octaedros TiO<sub>6</sub>. A substituição parcial do Ba<sup>2+</sup> por Nd<sup>3+</sup> resulta em uma pequena diminuição da temperatura de Curie, onde a transição da estrutura cúbica para a tetragonal passa a ocorrer em torno de 110°C, e uma ligeira diminuição na permissividade do material [27]. Isto pode estar relacionado com a alta polarização de dipolo do composto, da microestrutura e tamanho de grãos da amostra. Por outro lado, valores altos de permissividade estão relacionados a geometria da amostra, principalmente efeitos de camadas finas associadas com os contornos de grãos e camadas superficiais [27]. A permissividade atinge um valor máximo em T<sub>c</sub> e diminui com o aumento da temperatura, de acordo com a lei Curie-Weiss [9,18].

Shaikh e Vest [29] estudaram a estrutura de defeito e as propriedades dielétricas do BaTiO<sub>3</sub> com adições de 1 a 10 % em mol de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados indicaram que o neodímio ocupa o local do bário e a compensação de cargas ocorre pela criação de vacâncias de titânio. A adição de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leva a uma mudança drástica na temperatura de Curie; a adição de 3 % em mol de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuiu T<sub>c</sub> para valores abaixo da temperatura ambiente, por volta de 10°C.

Tuan Sulong [27] observou que adicionando apenas 0,5% em átomo de neodímio, houve um decréscimo no parâmetro da rede e no volume da célula unitária. Este efeito se deve a incompatibilidade de tamanhos entre os raios iônicos do  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ , causando assim a retração geral da célula unitária. Essa pequena quantidade de dopante também levou a diminuição de  $T_C$  para  $110^\circ\text{C}$ .

Nesta dissertação de mestrado optou-se por estudar a viabilidade de produção de filmes espessos porosos de  $\text{BaTiO}_3$  puros. Esta decisão ocorreu no sentido de evitar a introdução de mais uma variável ao processo em estudo (concentração de dopantes). Uma vez validado o processo de preparação, a introdução de dopantes pode melhorar as propriedades elétricas do composto, como discutido nesta seção. Assim, o aprimoramento dos possíveis sensores por meio de da introdução de dopantes ao processo está sugerido na seção “Sugestão de Trabalhos Futuros”.

### **3.1.2. Aplicações do Titanato de Bário**

Quando os íons de materiais cristalinos são submetidos à ação de um campo elétrico externo, estes tendem a se alinharem no sentido do campo, formando um dipolo elétrico. Após a retirada do campo, os íons geralmente retornam às suas posições originais. No entanto, em alguns materiais, como o titanato de bário tetragonal, isto não ocorre, uma vez que este material apresenta um alinhamento espontâneo dos dipolos a temperaturas inferiores a  $120^\circ\text{C}$ . Este efeito é de grande interesse do ponto de vista tecnológico pois os ferroelétricos são amplamente utilizados como dielétricos em capacitores, transdutores, termistores do tipo PTC, sensores de aceleração entre outros [17].

O  $\text{BaTiO}_3$  puro apresenta uma resistividade superior a  $10^{10}$  ohm.cm à temperatura ambiente. Porém, quando dopado com íons trivalentes no sítio do  $\text{Ba}^{2+}$ , pode haver uma redução de sua resistividade para valores da ordem de  $10^3$  a  $10^5$  ohm.cm à temperatura ambiente [18]. Esta propriedade se provou útil em muitas aplicações como sensores de detecção de temperatura, incluindo aparelhos de cozimento regulados por temperatura, elementos associados a proteção (proteção de motores e circuitos elétricos, interruptores térmicos para

a proteção de sistemas), aquecedores domésticos de autorregulação, circuitos de comunicação de dados e travas elétricas automotivas [11,24]. Uma vantagem dos aquecedores que utilizam titanato de bário é a de que esses dispositivos não podem superaquecer e nem causar risco de incêndio, uma vez que a temperatura máxima é determinada pela  $T_c$ , acima do qual a resistividade impede o aquecimento adicional [19,30].

Sensores podem ser classificados do ponto de vista de suas principais conversões (os efeitos físicos ou químicos sobre a base dos quais eles operam), seus propósitos, o tipo de saída de sinal, os materiais e a tecnologia de sua produção. Os sensores físicos empregam efeitos físicos: piezoelétrico, ionizante, termoelétrico, fotoelétrico, eletromagnético, etc. Dentre esses, os termistores são dispositivos termoelétricos cuja variação da resistência é sensível ao mínimo aumento de temperatura. Sua função é alterar o valor da resistência elétrica quando ocorre uma pequena mudança na temperatura [11].

### **3.1.3. Efeito PTC no $BaTiO_3$**

O efeito PTC muito alto, próximo da temperatura de Curie para o  $BaTiO_3$  policristalino, foi descoberto pela primeira vez em 1955 [18]. Neste ano, pesquisadores da Philips fizeram uma descoberta surpreendente em relação ao titanato de bário, um material que era principalmente usado por suas propriedades piezoelétricas e dielétricas. Foi constatado que, quando esse material, na forma policristalina, era dopado de maneira apropriada, sua resistividade elétrica aumentava drasticamente com o aumento da temperatura, próxima a temperatura de Curie [31].

O efeito PTC é caracterizado por um salto de algumas ordens de magnitude da resistividade, em uma faixa estreita de temperatura, em torno de  $T_c$ . Para o  $BaTiO_3$  puro, o aumento na resistividade ocorre quando o material passa pela temperatura de transição ferroelétrica, à medida que a estrutura cristalina se move de uma fase tetragonal ferroelétrica para uma fase cúbica paraelétrica [9,12].

O  $\text{BaTiO}_3$  está em um estado ferroelétrico com estrutura cristalina tetragonal à temperatura ambiente, bem abaixo da temperatura de Curie. A presença de semicondução do tipo n é causada por elétrons, devido normalmente a dopagem com doadores, que se movem para a banda de condução. A resistência a temperatura ambiente é afetada pela microestrutura e proporção de grãos e contornos de grão. Assim, quanto menor o tamanho dos grãos, maior será a quantidade de contornos de grão, resultando no aumento da resistência. Para obter alta corrente nominal em operação normal sem surto, o termistor precisa de uma resistência a temperatura ambiente baixa. Quando aquecido, seja internamente ou externamente, acima da temperatura de Curie, há um aumento rápido e significativo na resistência, tornando o material um isolante elétrico. A resistividade atinge um máximo quando aquecido além da temperatura de Curie [12].

A partir de temperaturas maiores do que a temperatura de resistividade máxima, essa resistividade elétrica começa a diminuir, pois os elétrons que se moviam para a banda de condução e estavam presos nos contornos de grãos, conseguem superar a barreira entre os grãos, e conseqüentemente a condutividade do material começa a aumentar [12].

O comportamento de um termistor PTC de um material a base de  $\text{BaTiO}_3$  policristalino dopado é ilustrado na Figura 2.4. O material apresenta a característica negativa de resistividade-temperatura associada com semicondutores normais até cerca de  $100^\circ\text{C}$  (AB) e acima de cerca de  $200^\circ\text{C}$  (CD), enquanto que entre essas temperaturas (BC) há um aumento brusco na resistividade de 2 a 5 ordens de grandeza [30].

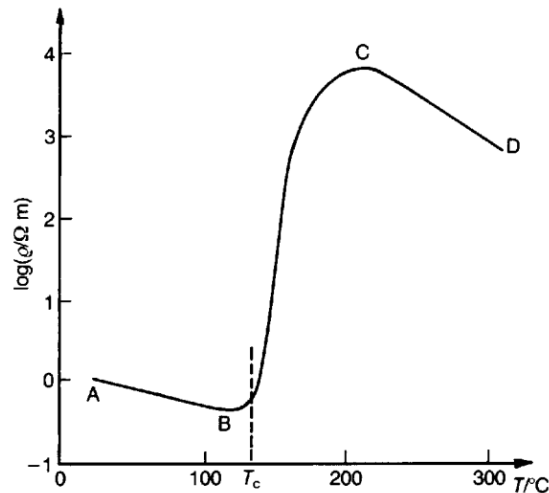


Figura 3.4: Gráfico esquemático do comportamento da resistência com o aumento da temperatura para um termistor PTC composto de BaTiO<sub>3</sub> dopado.

Adaptado de [30].

Contudo, tanto os mecanismos de condução como o efeito PTC ainda não são totalmente compreendidos [11]. O efeito PTC ocorre apenas em materiais policristalinos e não foi observado em monocristais. Conseqüentemente, o efeito PTC tem sido atribuído a fenômenos que ocorrem nos contornos dos grãos, que produzem uma barreira ao transporte de elétrons [12].

Goodman [32] foi o primeiro a confirmar que monocristais de BaTiO<sub>3</sub> não apresentam o efeito PTC. Estudos em monocristais e cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub> dopados com samário e com composições idênticas mostraram que a anomalia da resistividade elétrica do coeficiente positivo de temperatura tem origem nos contornos de grão da cerâmica. O efeito surge da camada de elétrons presente nos contornos de grãos, e não é uma propriedade intrínseca do material.

Assim, o efeito PTC está associado à formação de duplas barreiras elétricas dependentes da temperatura nas regiões de contornos de grão da cerâmica. Nessa região é formada uma camada resistiva que envolve os grãos semicondutores e isso resulta na criação de barreiras de potencial devido ao desbalanceamento dos níveis de Fermi [11,30]. Cargas espaciais superficiais surgem nas vizinhanças dos contornos de grãos devido ao fluxo de elétrons provenientes do interior dos grãos em direção aos contornos. Durante o resfriamento da amostra a partir de tratamento em altas temperaturas, em

atmosferas oxidantes ou a baixas taxas de resfriamento, ocorre a segregação de doadores e aceitadores nas regiões de contorno de grãos [18,30].

As altas temperaturas ( $T > T_c$ ) e o aumento da barreira de potencial previnem o fluxo de portadores de carga e explicam a alta resistividade observada acima da temperatura de transição ferroelétrica [11]. Para  $T < T_c$ , a barreira é total ou parcialmente neutralizada pela polarização dos contornos relativa à fase ferroelétrica do material [11,15].

Uma das teorias mais reconhecidas para explicar a estrutura elétrica do contorno de grão é o modelo de Heywang [22,31]. O modelo é baseado na formação de uma barreira potencial no contorno de grão. Ele assume a formação de camadas bidimensionais ao longo do contorno de grão do  $\text{BaTiO}_3$  dopado e essas camadas exibem propriedades elétricas diferentes daquelas da fase principal. Essa explicação é baseada na presença de estados receptores nos contornos de grão, o qual causa uma barreira potencial como resultado de um “aumento” na banda de condução na camada de depleção [11,12].

Estados aceitadores de elétrons no contorno do grão junto com estados doadores ionizados próximos dão origem a uma dupla camada elétrica, como mostrado na Figura 3.5.

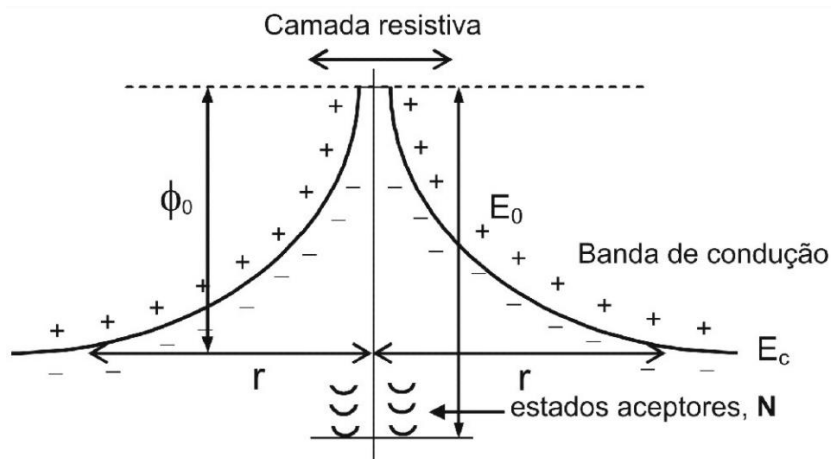


Figura 3.5: Representação esquemática de barreira de potencial presente em regiões de contornos de grãos em PTCs à base de  $\text{BaTiO}_3$  dopado com impurezas doadoras. Adaptado de [15].

Em consequência, os elétrons da banda de condução se movem para o contorno de grão vindos do interior de um grão e é confrontado por uma barreira



potencial de altura  $\phi$  [18,33]. Para obter uma expressão para a barreira de potencial  $\phi$ , supondo que partindo de uma distribuição constante de densidade de carga positiva até uma distância  $d$  do contorno de grão, a densidade de carga vai a zero em  $x = d$  e  $x = -d$ . Sendo a densidade de carga constante  $\rho$ , podemos encontrar o potencial através da equação de Poisson (Equação 3.3) [12,18]:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (3.3)$$

onde  $V$  e  $\rho$  são respectivamente o potencial eletrostático e a densidade de carga em  $x$  e  $\epsilon$  é a permissividade.

Integrando de  $0$  até  $d$ , obtém-se:

$$\left. \frac{dV}{dx} \right|_0^d = -\frac{\rho}{\epsilon} x \Big|_0^d \quad (3.4)$$

Como  $E = -dV/dx = 0$  em  $x = d$  e assumindo  $V = 0$  para  $x = 0$ . O potencial para o intervalo será:

$$V = -\rho \frac{d^2}{2\epsilon} \quad (3.5)$$

Como  $\rho$  é a densidade linear de cargas no intervalo  $[-d, d]$ , ou seja,  $\rho$  tem dimensão de unidade de carga por unidade de comprimento, é dado pela razão entre a carga total contida no intervalo ( $N_s \cdot e$ ) e o comprimento  $2d$ . Assim, é possível obter o número de estados aceitadores que podem ser ocupados por elétrons na região de contorno de grão multiplicada pelo módulo da carga de cada estado ( $e$ ).

$$2 \cdot \rho \cdot d = N_s \cdot e \quad (3.6)$$

Assim, a altura  $\phi$  da barreira para um elétron se torna:

$$\phi = -e V_d = \frac{e^2 N_s^2}{8 \epsilon n} \quad (3.7)$$

sendo  $n = \rho/e$  a concentração de doadores no grão. Ou seja, as armadilhas dão origem a uma camada de depleção eletrônica, com espessura  $b = N_s/2N_d$ , em que  $N_d$  é a concentração de portadores de carga e  $N_s$  é a densidade de estados aceitadores ocupados no contorno de grão. Esta camada de depleção resulta em uma barreira de potencial  $\phi$  no contorno de grão. A resistividade e a barreira de potencial se relacionam através da equação (3.8) [12,18]:

$$\rho(T) = \rho_g \left[ 1 + \frac{dkT}{d_g \phi} \exp\left(\frac{\phi}{\sigma T}\right) \right] \quad (3.8)$$

onde  $\rho_g$  é a resistividade do grão,  $d_g$  é o tamanho médio do grão e  $\sigma$  é a constante de Boltzmann. A densidade de estados aceitadores ocupados é expressa pela distribuição de Fermi [18]:

$$N_s(T) = \frac{N_{s0}}{1 + \exp[(E_f + \phi(T) - E_s)/\sigma T]} \quad (3.9)$$

em que  $N_{s0}$  é a densidade de estados aceitadores,  $E_s$  é o nível de energia dos estados aceitadores,  $E_f = \sigma T \ln(N_c/N_d)$  é a energia de Fermi e  $N_c$  é a densidade efetiva dos estados na banda de condução [15,18].

A densidade de estados aceitadores presentes junto à barreira de potencial depende fortemente dos parâmetros de processamento, tais como pressão parcial de oxigênio, temperaturas de sinterização e de tratamento térmico, taxas de resfriamento e concentração de dopantes, além de outros fatores [11,30].

Acima de  $T_c$ , quando o titanato de bário está na fase paraelétrica, a permissividade do contorno de grão diminui com o aumento da temperatura, obedecendo a lei de *Curie-Weiss*. A correspondente barreira de potencial aumenta proporcionalmente, resultando em um considerável aumento na resistividade, que depende exponencialmente da barreira de potencial, como mostrado na equação (3.9) [18]. A energia dos elétrons do contorno de grão

aumenta com a temperatura, aumentando a altura da barreira de potencial. Quando a energia dos elétrons no contorno alcança o nível de Fermi, estes elétrons começam a saltar para a banda de condução, aumentando a condutividade [15].

Em uma cerâmica de titanato de bário dopada com impurezas doadoras, uma fração considerável dos contornos de grãos não se comporta de acordo com o modelo de Heywang [12,18]. Uma parte dos contornos de grão não apresenta comportamento de aprisionar cargas, de modo que elas não contribuem para o efeito PTC. Não se sabe com precisão se apenas a alteração dimensional dos grãos do titanato de bário que ocorre durante a transição de fase na  $T_c$  é suficiente para causar um efeito PTC [18].

Morrison *et al.* [23] afirmaram que as propriedades elétricas das cerâmicas de  $BaTiO_3$  dopadas com doadores resultam da combinação de perda de oxigênio durante a sinterização, levando à semicondutividade dos grãos e reabsorção de oxigênio nos contornos dos grãos durante o resfriamento, resultando em um aumento do número de estados aceitadores e da barreira de Schottky [23].

A altura da barreira de potencial do  $BaTiO_3$  aumenta com o aumento da porosidade. Há uma relação exponencial entre a resistência das cerâmicas PTC e a altura da barreira [9]. Se a compensação ferroelétrica da cerâmica à temperatura ambiente é a mesma, a resistência da cerâmica PTC aumenta com o aumento da porosidade, pois o contato entre os grãos individuais fica mais disperso [9,24].

Park *et al.* [20] adicionou 0,3 - 2 mol de pó de grafite ao  $BaTiO_3$  dopado com Sb para produzir cerâmicas porosas. A porosidade das cerâmicas aumentou com o aumento da adição de grafite devido ao desenvolvimento dos gases CO e  $CO_2$  associados às reações exotérmicas. A máxima porosidade foi de 18,3%. Entretanto, com o aumento da quantidade de grafite, o tamanho dos grãos diminuíram, pois o grafite atua como uma barreira ao crescimento de grãos durante a sinterização. Além disso, a adição do grafite também aumentou substancialmente a característica PTC da cerâmica, onde a magnitude do efeito PTC das amostras que continham grafite aumentou 2 ordens em comparação com as amostras sem o grafite [20].

Kuwabara [33] descobriu que a ordem de magnitude do salto de resistividade do efeito PTC atinge o máximo em uma densidade de sinterização ótima ( $\approx 75-85\%$  da densidade teórica) e depois decresce com o aumento da densidade. O aumento do salto pelo aumento da porosidade a partir de uma estrutura muito densa deve-se ao auxílio para o transporte de oxigênio para o produto cerâmico, facilitando a oxidação dos contornos dos grãos, que aumenta a barreira potencial e, portanto, a resistividade elétrica. Os contornos dos grãos de titanato de bário apresentam uma grande resistividade e o efeito PTC é resultado do oxigênio adsorvido nos contornos dos grãos [33].

#### **3.1.4. Obtenção de cerâmicas porosas de Titanato de Bário**

O método selecionado para obtenção de cerâmicas porosas de  $\text{BaTiO}_3$  depende do custo e da aplicação final. O sucesso do processamento na propriedade dielétrica do pó do titanato de bário depende da pureza e da estrutura cristalina formada, os quais influenciam fortemente suas propriedades finais. Todas as técnicas para obtenção de cerâmicas porosas de  $\text{BaTiO}_3$  possuem suas vantagens funcionais para as propriedades requeridas [11].

Tradicionalmente, o  $\text{BaTiO}_3$  é preparado pelo método convencional de mistura de óxidos, também chamada de reação no estado sólido devido à moagem da mistura de óxidos em proporções molares [17]. O processo se inicia com a mistura dos precursores em um recipiente, adicionando água ou álcool e as esferas de moagem, sendo, em seguida moída em um moinho de bolas com tempo controlado. Após passar pela etapa de secagem em estufa para a eliminação de líquido e de gás carbônico, o pó é calcinado em temperatura adequada, entre  $900$  e  $1300^\circ\text{C}$ , obtendo o material desejado [34]. Este método permite a obtenção de um pó com elevado grau de cristalinidade a um custo baixo, somado a elevada produção, principalmente quando comparado com os demais métodos [11,17].

A mistura de óxidos é caracterizada pela reação entre dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ). Tal reação, em escala industrial, é realizada em fornos rotativos, o que garante a eficiência da produção do titanato de bário.

Contudo, este processo possui como principal desvantagem a limitação em controlar a quantidade de impurezas e a adição de elementos dopantes em proporções da ordem de parte por milhão (ppm) [17].

Pós de titanato de bário preparados por reação no estado sólido são altamente aglomerados, com tamanhos de partículas próximos de 2 a 5  $\mu\text{m}$ , resultando em baixas propriedades elétricas das cerâmicas após sinterização [11]. Uma desvantagem do método é a formação de fases indesejáveis, como  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  durante a preparação do  $\text{BaTiO}_3$ , tamanho de grãos exagerado (prejudiciais para a fabricação de componentes cerâmicos de alta resistência), e baixa homogeneidade química, particularmente quando óxidos dopantes são introduzidos em pequenas quantidades durante a síntese do material [34].

Cerâmicas porosas com vários graus de porosidade e diferentes formatos de poros podem ser fabricadas por incorporação direta de bolhas de ar ou por impregnação de um estrutura tipo esponja através de uma suspensão cerâmica, onde os agente formadores de poros ainda deverão ser removidos por tratamentos térmicos controlados ou queimados durante o processo de sinterização [35].

O grafite é conhecido por induzir a formação de porosidade lamelar tridimensional interligada. Usando uma etapa de moagem preliminar para a mistura dos pós (óxido e grafite), uma distribuição homogênea de poros pode ser obtido na cerâmica [20]. As partículas de grafite tendem a se acumular em altas concentrações e formar aglomerados, o que afetará o tamanho e a forma dos poros, a homogeneidade da distribuição dos poros dentro da cerâmica, e também a heterogeneidade da composição local [27,28].

Filmes finos de  $\text{BaTiO}_3$ , com grãos de tamanho nanométrico, vêm sendo obtidos à temperatura ambiente, com estrutura cristalina cúbica preferencial à tetragonal. Os filmes finos em questão apresentam uma surpreendente constante dielétrica com o crescimento do tamanho de grãos em temperaturas mais baixas que a temperatura de Curie. Nos filmes finos tem sido observado que o valor da constante dielétrica diminui à medida que o tamanho do grão também é reduzido. A interação interfacial que ocorre entre o filme e o substrato também vem sendo estudada, já que este tipo de efeito pode levar a diminuição na constante dielétrica do  $\text{BaTiO}_3$  devido à formação de uma baixa característica dielétrica nessa interface [36].

### 3.2. Sinterização seletiva a laser indireta – iSLS

O processo de sinterização seletiva a laser – SLS, foi primeiramente desenvolvido em meados dos anos 80 pelo Dr. Carl Deckard e pelo consultor acadêmico Dr. Joe Beaman, no departamento da engenharia mecânica da Universidade do Texas [2,5]. Inicialmente Deckard imaginou o uso de um feixe elétrico direcionado (como um laser ou feixe de elétrons), para que fosse possível derreter partículas de pó e que, quando solidificassem, formassem um corpo sólido único [5].

O funcionamento do processo consiste na adição sucessiva de camadas de um material na forma de pó sobre uma plataforma móvel no eixo z, a qual é mantida aquecida por resistências elétricas, visando manter a temperatura entre 20° ou 30°C abaixo da temperatura de fusão do material [5]. A energia necessária para promover a sinterização do material é fornecida por um feixe de laser, o qual varre a fina camada de material depositada previamente na plataforma. Terminada esta varredura, a plataforma é movimentada para baixo e uma nova camada de pó é depositada em sua superfície [2,5,27]. Um esquema apresentando o funcionamento de um equipamento de SLS é ilustrado na Figura 3.6.

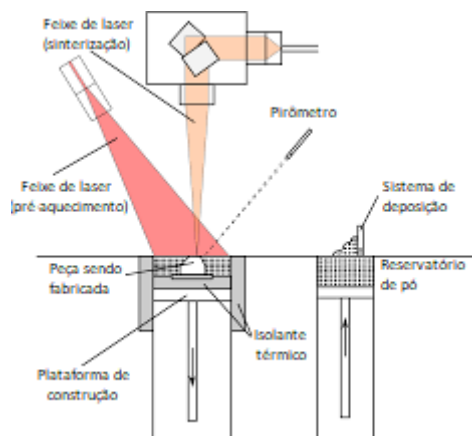


Figura 3.6: Desenho esquemático do processo de Sinterização Seletiva a Laser. Adaptação de [5].

No início, essa técnica foi mais explorada para materiais poliméricos e metálicos. Porém, para utilizar a técnica em materiais cerâmicos, seria necessário superar as elevadas tensões de origem termomecânicas e o surgimento de trincas nas peças devido ao gradiente de temperatura. A alternativa encontrada foi o desenvolvimento da técnica de SLS indireta – iSLS [2]. Antes do processo, as partículas cerâmicas são misturadas ou revestidas com uma camada de polímero; a mistura é colocada no equipamento, o qual irá fundir o polímero numa primeira etapa, e na segunda etapa, a temperatura é aumentada para remover o polímero e promover a sinterização da cerâmica [2,8].

Na técnica de iSLS para os materiais cerâmicos, os polímeros utilizados como fase ligante podem ser do tipo amorfo ou semicristalino. Polímeros semicristalinos, como as poliamidas, têm picos de fusão endotérmico e de cristalização exotérmico estreitos e a viscosidade quando fundido diminui rapidamente, quando aquecidos próximo ao seu ponto de fusão ( $T_m$ ) [5]. Polímeros amorfos possuem uma alta viscosidade quando amolecidos, a qual diminui gradualmente quando aquecido até próximo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [5,8]. As peças produzidas com polímeros semicristalinos possuem densidade final maior do que aquelas produzidas com polímeros amorfos, e por isso são mais utilizados [5]. Entretanto, uma desvantagem na utilização de polímeros semicristalinos é a redução de 4 a 5% no volume após a solidificação, podendo causar distorções na peça produzida, devido ao rearranjo das cadeias poliméricas dos polímeros semicristalinos, durante o processo de cristalização (resfriamento) [8].

A iSLS das partículas em pó pode criar poros no interior do produto cerâmico, o que pode aumentar a flexibilidade de materiais com características ferroelétricas e piezoelétricas [24]. Zhang *et al.* [24] prepararam um filme piezoelétrico mesoporoso de PVDF usando dimetil sulfóxido (DMSO). Controlando a porosidade da rede do PVDF, o filme de PVDF-polidimetilsiloxano (PDMS) apresentou uma considerável emissão piezoelétrica.

Jin *et al.* [37] produziu um compósito de BaTiO<sub>3</sub>, poliamida 11 e grafeno através de uma moagem reativa (solid-state shear milling – S<sup>3</sup>M) para recobrir o pó de BaTiO<sub>3</sub> e a poliamida, seguida de iSLS. A utilização do grafeno promoveu

uma estrutura de poros interconectados, obtendo um material com propriedades piezoelétricas otimizadas.

### 3.2.1. Parâmetros do processo

A técnica de SLS permite um projeto rápido com zero ou mínimo uso de ferramentas no processamento ou processos secundários. Conseqüentemente, ocorre a redução do tempo de transição entre o conceito e o protótipo, o qual é a essência da rápida prototipagem [27]. Além disso, o processo tem como propósito a fabricação de materiais sinterizados capazes de serem reproduzidos e, se fosse possível, com a característica microestrutural final desejada na peça através do controle de variáveis de sinterização [5].

Essas variáveis podem ser expressas em dois grupos: de materiais e de processo. Para o primeiro, consideram-se as características inerentes ao material, isto é, composição química do material, tamanho das partículas e distribuição destas, formato do pó, grau de aglomeração do pó, entre outras características. Através destas, ocorre uma influência direta no grau de compressibilidade e sinterabilidade dos materiais [8,38]. Para o segundo grupo, os fatores que influenciam a termodinâmica do processo são considerados, ou seja, gradiente de temperatura devido a exposição da partícula ao feixe de laser, taxas de aquecimento e resfriamento e pressão [8,38].

Sabe-se que para a obtenção de propriedades ótimas, é necessário que o material apresente uma distribuição de tamanhos de partícula uniforme, garantindo assim que ocorra de forma eficiente e homogênea o escoamento do material para a câmara de construção, sendo essas características obtidas quando se utilizam partículas com formato esférico. Para a obtenção de uma melhor mistura dos componentes com melhor dispersão e distribuição das partículas, faz-se o uso de diferentes métodos [8]. Liu *et al.* [27] usou PVA e resina epóxi para produzir o compósito de alumina e poliamida. *Spray drying* foi utilizado para produzir o pó de alumina esférico, que depois foi recoberto com a poliamida. O pó apresentou boa fluidez durante a deposição no processo SLS. Shahzad [8] utilizou a moagem por via úmida, em moinho de bolas para a mistura



da alumina com poliamida, obtendo aglomerados com formato oval que comprometeram a fluidez e homogeneidade da mistura. A fim de melhorar a dispersão do material, foi adicionado dimetilsulfóxido à mistura, promovendo uma melhora significativa na homogeneidade. Deckers [39] também utilizou o moinho de bolas para a mistura de alumina com poliamida e posterior secagem por *spray dryer*. O material obtido possuía boa fluidez e homogeneidade, porém, devido à grande quantidade de poliamida, as partes fabricadas por SLS se mostraram com baixa resistência mecânica e bastante porosas.

Com relação às variáveis de processo, a temperatura da cama de pó, a qual afeta a propriedade de molhamento pelo polímero viscoso e seu espalhamento, é de suma importância. Quanto maior o gradiente de temperatura na cama de pó, maior será a retração da peça. Para impedir esse inconveniente, é necessário o preaquecimento do material em pó até próximo da temperatura inicial da janela de processamento de sinterização a laser, a qual pode ser observada na Figura 3.7. Essa janela é definida como a faixa de temperatura entre o início da fusão do polímero ( $T_m$ ), durante o ciclo de aquecimento, e a temperatura do início da cristalização ( $T_c$ ), que ocorre com o resfriamento do material [5,8]. O ideal é manter a temperatura a mais alta possível dentro desta faixa, contanto que não consolide o pó solto durante o processo. Assim, a quantidade de energia do laser necessária para a consolidação do pó, o gradiente térmico entre os pós sinterizado e de suporte e a expansão térmica do pó causada pelo laser são minimizados [8].

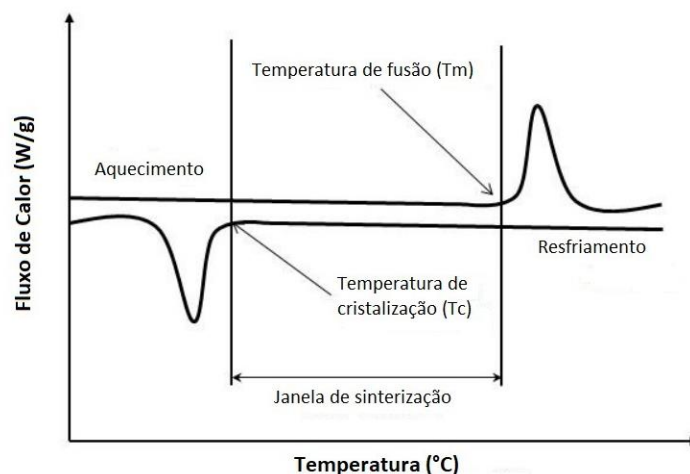


Figura 3.7: Desenho esquemático da curva de DSC para um polímero semicristalino, segundo a convenção da IUPAC. Adaptado de [8].

Se não houver o preaquecimento ou se a temperatura de preaquecimento for baixa, a potência do laser deve ser aumentada para garantir que o polímero amoleça completamente, a fim de tornar as peças fabricadas por iSLS com resistência suficiente. Caso contrário, as peças fabricadas terão baixa resistência mecânica, ocasionando a fratura após o processo. Por outro lado, se a temperatura de preaquecimento for demoradamente elevada, o calor da região afetada será grande, e o polímero excessivamente amolecido ligará o pó em regiões não varridas, diminuindo a precisão dimensional das peças [27].

O sistema a laser pode ser especificado através de vários parâmetros como sua potência média, estabilidade da potência, comprimento de onda central, profundidade do espectro de banda, diâmetro e qualidade do feixe, energia e taxa de repetição. Devido à importância desses parâmetros, que variam de acordo com sua aplicação, classificar os parâmetros críticos é essencial para a sinterização seletiva a fim de compreender como eles afetam o desempenho do produto final. Na maioria das tecnologias de manufatura aditiva, os parâmetros críticos do laser estão relacionados às interações deste com o material durante o processo térmico [40].

Quando o feixe de laser irradia os grânulos, ocorrem múltiplas dispersões ou reflexões antes de ser absorvido pelo material. A geração de calor não é homogênea durante o curto tempo de interação do feixe com o material. Além disso, os contornos de grãos ou quaisquer outros defeitos no interior do pó terão uma elevada absorção do laser, ou seja, ficarão mais aquecidos. Assim, o feixe deve propagar sem divergências ou perda de eficiência ao longo da distância percorrida dentro do material [41].

O comprimento de onda é o parâmetro mais importante com relação ao laser, pois diferentes materiais interagem com diferentes comprimentos de ondas. Para o processo, uma alta absorção do material a um determinado comprimento de onda é desejável, desde que a interação do material com a luz do laser incidente seja eficiente. O comprimento de onda está relacionado a focalização do feixe, o qual determina a resolução da camada aplicada [40].

Outros parâmetros, além do comprimento de onda, que também influenciam as propriedades mecânicas e a geometria das partes produzidas por SLS, são a potência do laser e a velocidade de varredura. A potência do laser

determina a quantidade de energia do fóton por unidade de tempo a ser irradiada na área sinterizada enquanto que a velocidade de deslocamento determina o tempo de duração que a área selecionada para sinterização será exposta ao feixe de laser. Esses dois fatores determinam a densidade de energia total a ser absorvida pelo pó, o qual afeta a qualidade da parte sinterizada [40].

A velocidade de varredura do feixe de laser influencia a sinterização juntamente com a potência do laser. O uso de uma velocidade reduzida pode causar um excessivo aquecimento do pó, devido ao fornecimento de uma maior quantidade de energia ao material, gerando problemas na peça tais como empenamento e até degradação do material. Entretanto, o uso de uma velocidade alta possivelmente impossibilitará a sinterização devido a baixa aderência do pó à camada inferior [27]. Uma vez que um menor tempo de exposição da região a ser varrida significa menos energia térmica transferida para o pó, a quantidade de material na fase líquida será reduzida, e conseqüentemente, a densidade da peça produzida diminui [8].

Para produzir corpos verdes por iSLS, o equipamento e os parâmetros de deslocamento do laser devem ser ajustados para que o ligante seja localmente aquecido entre a sua temperatura de fusão e de degradação. A temperatura local é controlada pela temperatura da cama de pó, pelo calor fornecido pela irradiação do laser, que é controlado pela variação da potência do laser,  $P$ , a velocidade de varredura do feixe de laser,  $u$ , e o espaçamento entre varreduras,  $s$ . A espessura da camada depositada,  $l$ , mantém-se constante. A densidade de energia do laser,  $e$ , combinando esses fatores, é definida como [8,40]:

$$e = \frac{P}{s \cdot u \cdot l} [J/mm^3] \quad (3.10)$$

A eficiência do material sinterizado depende da densidade de energia expressa pela janela de processamento. O aumento da densidade de energia implica no aumento da espessura da camada depositada do material sinterizado, devido a maior quantidade de energia transferida por unidade de área para a área de fusão. Um alto grau de sinterização resulta em partículas do pó fundidas para produzir uma maior espessura da camada [40].

A permeabilidade de um material poroso também é influenciada pelos parâmetros do processo iSLS, a qual apresenta uma relação positiva com a porosidade. Entretanto, há um valor crítico para a densidade de energia do laser. Isto ocorre porque quando a densidade de energia do laser é alta o suficiente, os pós de polímeros fundidos formam regiões quase totalmente densas, impedindo que as partículas de cerâmica formem uma fase contínua dentro da matriz. Yan *et al.* [41] em estudos com poliamida 12 e cloreto de sódio, constatou que a permeabilidade das amostras apresentou-se quase constante até a porosidade de 50% e o valor crítico da densidade de energia do laser foi em torno de 0,024 J/mm<sup>2</sup>.

### **3.3. Princípios básicos das técnicas de caracterização**

As técnicas de caracterização de materiais cerâmicos são fundamentais para compreender as propriedades e o comportamento dos materiais utilizados em diversas aplicações. No caso específico dos filmes porosos de titanato de bário fabricados por iSLS, essas técnicas desempenham um papel crucial na determinação das propriedades de interesse.

#### **3.3.1. Porosimetria por intrusão de mercúrio**

A Porosimetria por Intrusão de Mercúrio tem sido extensivamente utilizada como uma técnica experimental para se caracterizar aspectos morfológicos de materiais porosos e também de pós. A técnica se baseia no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação à maior parte das substâncias. Por consequência, não penetra espontaneamente em pequenos furos ou fissuras destes materiais, a menos que se aplique uma pressão sobre ele [43].

O volume de mercúrio que pode entrar no espaço dos poros é limitado pela pressão máxima obtida durante a análise. A pressão de entrada é

inversamente proporcional ao tamanho da abertura do poro. O mercúrio líquido tem uma tensão superficial elevada, isto é, a força molecular (0,485 N/cm) na sua superfície tende a contrair o seu volume na forma com a menor área de superfície possível. Ele também exibe um ângulo de contato alto quando em contato com a maioria dos sólidos, sendo  $130^\circ$  o valor mais aceito para uso em uma experiência de intrusão [44].

Washburn, em 1921, deduziu uma equação para descobrir o equilíbrio entre forças interna e externas em um sistema trifásico sólido-líquido-vapor, em função da tensão superficial, ângulo de contato e geometria da linha de contato sólido-líquido-vapor. A equação parte da premissa de que os poros são cilíndricos, portanto, os tamanhos de poro são descritos como o raio ou diâmetro da seção circular dos mesmos. Nestas condições, a pressão necessária para forçar um líquido não-molhante a entrar em um capilar de seção circular é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar e diretamente proporcional a tensão superficial e ao ângulo de contato do líquido com a superfície sólida [45].

Como o mercúrio apenas penetra nos poros pela aplicação de uma pressão, se faz necessário analisar as forças a favor e contra a sua penetração no poro. A magnitude da força que tende a expelir o mercúrio é:

$$F_i = 2\pi r \gamma \cos\theta \quad (3.11)$$

onde  $r$  é o raio da seção circular do poro cilíndrico,  $\gamma$  é a tensão superficial e  $\theta$  é o ângulo de contato.

Uma força externa é necessária para forçar o mercúrio a entrar no poro e é dado por:

$$F_e = \pi r^2 P \quad (3.12)$$

onde  $\pi r^2$  é a área da seção circular do poro.

Igualando as forças externa e interna, se chega à relação expressa em função do raio do poro:

$$-2\pi r \gamma \cos\theta = \pi r^2 P \quad (3.13)$$

ou em função do diâmetro do poro ( $D$ ):

$$-\pi D \gamma \cos \theta = (\pi D^2 P) / 4 \quad (3.14)$$

A relação entre a pressão aplicada e o tamanho mínimo de poro onde o mercúrio será forçado a entrar é a Equação de Washburn [44]:

$$D = - \frac{4 \gamma \cos \theta}{P} \quad (3.15)$$

À medida que a pressão é aumentada, poros de menor tamanho são permeados. Sua quantidade é medida pela diminuição do volume aparente de mercúrio na amostra. O resultado obtido é uma distribuição de tamanhos de poros abertos característicos de um determinado material [16,44].

Com a aplicação da técnica, a distribuição de tamanho de poros do material investigado é determinada pelo volume de mercúrio introduzido para cada incremento de pressão aplicada durante o ensaio. Um exemplo desse tipo de dados é mostrado na Figura 3.8. Supondo que os poros sejam cilíndricos, o valor do volume introduzido para qualquer valor da pressão aplicada fornece o volume cumulativo de todos os poros com raio igual ou maior que  $r_i$ . Assim, na porosimetria de mercúrio, o volume cumulativo dos poros diminui à medida que  $r$  aumenta [43].

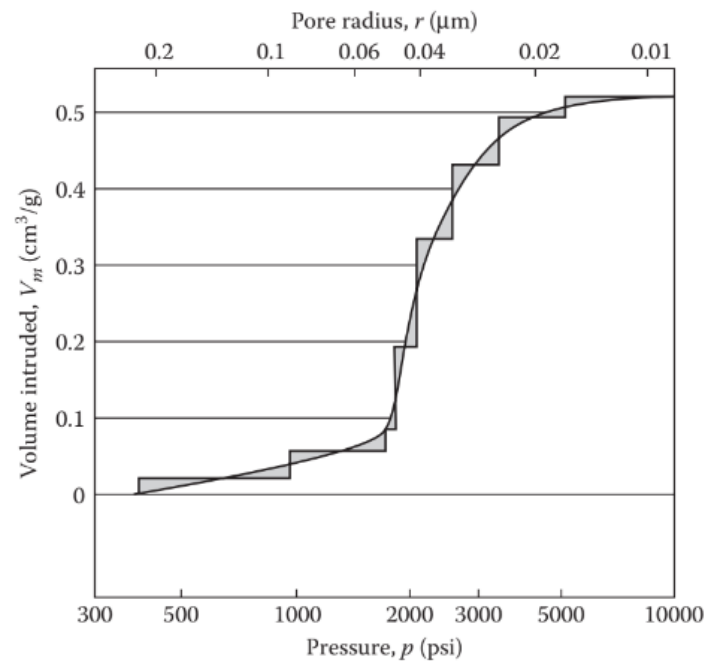


Figura 3.8: Desenho esquemático dos dados obtidos da curva de Volume Intrudido *versus* Pressão através do ensaio de porosimetria de mercúrio.

Adaptado de [43].

A análise da estrutura porosa é feita considerando-se as curvas de intrusão incremental e cumulativa de mercúrio. Na curva de intrusão incremental é mostrado o volume de mercúrio introduzido em cada estágio de pressão (ou a cada diâmetro de poros correspondente). A curva de intrusão cumulativa mostra o volume total de mercúrio introduzido [43]. A quantidade da porosidade total da amostra pode ser calculada uma vez obtido o volume total de intrusão de mercúrio nos poros, através da equação 3.16 [46].

$$Porosidade (\%) = \frac{Volume_{Hg\ introduzido}}{Volume_{amostra}} \quad (3.16)$$

Esse método tem algumas restrições. Se um poro grande está rodeado por poros menores, o mercúrio não penetrará nele até que a pressão aplicada seja suficiente alta para entrar nos poros menores. Devido a este fenômeno, a curva de distribuição de tamanhos de poros tende a superestimar a proporção de poros menores em relação aos poros maiores [46].

### 3.3.2. Difração de Raios X (DRX)

Desde a descoberta em 1912 por von Laue, que o espalhamento coerente de raios X em materiais cristalinos resulta em difração. A técnica de Difração de Raios X (XRD) tem sido uma ferramenta fundamental para obter informações detalhadas sobre a estrutura e a composição química de materiais cristalinos. A XRD é o único método analítico capaz de fornecer informações tanto qualitativas quanto quantitativas sobre os compostos cristalinos, ou fases, presentes em um material sólido. Essa técnica permite a análise precisa da composição e identificação dos diferentes arranjos cristalinos presentes na amostra [43].

Quando um material é irradiado com raios X, a interação resultante pode ocorrer de duas maneiras: elasticamente ou inelasticamente. No caso da dispersão elástica, os raios X espalhados possuem a mesma direção, energia e fase em relação aos raios X incidentes. Pode-se afirmar que a onda eletromagnética é absorvida e reemitida instantaneamente por cada elétron, comportando-se como um novo centro emissor de raios X. Quando os átomos responsáveis por esse espalhamento estão organizados de forma periódica, como em uma estrutura cristalina, é possível observar que as relações de fase entre os raios X espalhados se tornam periódicas também, resultando em padrões de difração que podem ser visualizados em ângulos específicos [3,43].

A análise por XRD é possível quando os centros de dispersão são distribuídos espacialmente de forma ordenada, como ocorre nos cristais [43]. Para que ocorra a difração (ou seja, a interferência construtiva das ondas), considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, é necessário que a diferença de percurso dos raios X espalhados e o comprimento de onda da radiação incidente estejam diretamente relacionados. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.17)$$

onde  $n$  corresponde a um número inteiro;  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação incidente;  $d$  representa a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina, e  $\theta$  corresponde ao ângulo de incidência dos raios X medidos entre o feixe incidente e os planos cristalinos [18].



Quando a lei de Bragg atinge a condição de interferência construtiva, ou seja, quando a combinação de números resulta em  $n = 1, 2, 3, \dots$ , é observado um pico que indica claramente a presença de planos cristalinos que geram essa combinação numérica. Isso ocorre porque os comprimentos de onda da radiação X e os espaçamentos entre os átomos nos materiais cristalinos têm magnitudes semelhantes, o que leva ao fenômeno de difração e obedece a lei de Bragg [47]. No caso em que a lei de Bragg não atinge a condição de interferência construtiva, será produzido um feixe difratado de muito baixa intensidade [43].

Na análise de Difração de Raios X (DRX), os raios X difratados são representados por picos que se destacam em relação à linha de base e são registrados em um espectro de intensidade em função do ângulo  $2\theta$ , formando o difratograma. Cada pico no difratograma corresponde à difração do feixe incidente por um conjunto específico de planos cristalinos que possuem a mesma distância entre eles, representados pelos índices de Miller  $hkl$ . O padrão difratométrico é uma coleção de difrações individuais, cada uma com sua própria altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que diminuem à medida que se afastam da posição de pico máximo. A intensidade integrada de cada pico é proporcional à intensidade de Bragg, refletindo a interação coerente entre os raios X e os planos cristalinos do material analisado [48].

### **3.3.3. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)**

A fluorescência de raios X (FRX) é utilizada para determinar a composição química de materiais, identificando e quantificando os elementos presentes. Para filmes porosos, essa técnica pode ser aplicada para analisar a presença de elementos específicos e verificar a homogeneidade da composição química ao longo do filme [47].

Quando um feixe primário monocromático de raios X atinge uma amostra, ocorrem dois fenômenos principais: absorção e espalhamento. O espalhamento de raios X a partir de um arranjo ordenado de centros de espalhamento, como ocorre em cristais, resulta na difração dos raios X. A absorção de raios X causa excitação eletrônica nos átomos ou íons da amostra. Isso pode ocorrer por meio

do efeito fotoelétrico, onde os raios X ejetam elétrons dos átomos ou íons, ou por meio de transições eletrônicas para níveis de energia mais altos. À medida que os átomos excitados retornam ao estado fundamental, dois processos podem ocorrer: o rearranjo dos elétrons, resultando na ejeção de elétrons Auger de níveis de energia mais altos, ou a emissão de raios X quando os elétrons fazem transições dos níveis externos para preencher os espaços deixados pelos elétrons nos níveis internos de energia. Esses processos de absorção e emissão de raios X são fundamentais na caracterização e análise de materiais por espectroscopia de raios X [43,47]

Por fim, a energia que foi emitida é igual a diferença entre a energia de ligação das duas camadas envolvidas na transição eletrônica. Esse feixe secundário de raios X emitido pela amostra forma a base do FRX. Ele é característico dos elementos presentes na amostra e, portanto, pode ser usado para identificá-los. A relação entre o comprimento de onda  $\lambda$  dos raios X emitidos e o número atômico  $Z$  do elemento foi estabelecida pela primeira vez por Moseley [43], em 1913, e é dada por:

$$\frac{1}{\lambda} = A(Z - \alpha)^2 \quad (3.18)$$

onde  $A$  é uma constante definida para cada série de linhas espectrais e  $\alpha \approx 1$  [43].

Na FRX, o feixe policromático de radiação emitido pela amostra é difratado por meio de um cristal único para isolar bandas estreitas de comprimento de onda (espectroscopia de dispersão de comprimento de onda) ou analisado com um detector proporcional para isolar bandas estreitas de energia (espectroscopia de dispersão de energia). Como a relação entre o comprimento de onda e o número atômico é conhecida, o isolamento de linhas características individuais permite a identificação do elemento. As concentrações elementares são encontradas a partir da intensidade das linhas espectrais, comparando-as com as intensidades dos padrões de elementos [43].

Uma vez que a relação entre o comprimento de onda da radiação e o número atômico dos elementos é conhecida, é possível identificar os elementos presentes na amostra através do isolamento de suas linhas características

individuais. As concentrações dos elementos são determinadas a partir da intensidade dessas linhas espectrais, comparando-as com as intensidades de padrões conhecidos de elementos [43].

Dessa forma, a técnica de FRX possibilita a análise e identificação de elementos presentes em uma amostra, além de permitir a quantificação de suas concentrações a partir das intensidades das linhas espectrais obtidas no processo de medição.

#### **3.3.4. Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização fotônica de alta sensibilidade que fornece informações químicas e estruturais do material analisado. Essa técnica é baseada na resposta do material à incidência de um feixe de luz monocromática de determinada frequência [48].

Quando a luz incide sobre o material, a maior parte dela sofre espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), ou seja, energia do fóton espalhado é igual à do fóton incidente. Esse tipo de espalhamento não fornece informações sobre a composição da amostra. No entanto, uma pequena fração da luz espalhada apresenta frequências diferentes da radiação incidente. Esse espalhamento é chamado de espalhamento Raman e é responsável por fornecer informações sobre a composição molecular do material. Durante o processo de espalhamento Raman, um fóton da radiação incidente é aniquilado, enquanto outro fóton da radiação espalhada é criado [47].

O processo de dispersão pode ser entendido como uma excitação eletrônica, em que um fóton incidente eleva transitoriamente a molécula a um nível de energia vibracional superior não permitido. Em seguida, a molécula retorna rapidamente a um nível de energia permitido, resultando na emissão de um fóton. A frequência à qual é liberado tal fóton dependerá do salto energético realizado pela molécula [47].

Quando a interação entre o fóton e a molécula resulta em um fóton com energia diferente da luz incidente, isso é chamado de choque inelástico. No caso do espalhamento Raman Stokes, a frequência do fóton dispersado é menor do

que a frequência da luz incidente. Por outro lado, no espalhamento Raman anti-Stokes, a frequência do fóton dispersado é maior do que a da luz incidente [47,48].

Quando a radiação de excitação possui um comprimento de onda que está dentro da faixa de absorção intensa do material, as funções de onda do fóton espalhado, tanto Stokes quanto anti-Stokes, terão uma contribuição significativa. Como resultado, o espectro será intensificado, gerando as bandas características de cada modo vibracional das moléculas do composto analisado [48].

### **3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons, emitido por um canhão de elétrons dirigido à amostra através de lentes magnéticas, percorre a superfície da amostra gerando a emissão de novos elétrons. A imagem da amostra possui um efeito tridimensional, uma vez que os elétrons gerados são resultados da interação feixe-matéria em função da profundidade em que ocorre a sua geração [17], como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, etc.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) funciona medindo a quantidade de elétrons emitidos por uma amostra após ser excitada por radiação eletromagnética. Esse processo permite obter informações detalhadas sobre a morfologia e topografia da amostra analisada. O equipamento consiste em uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), uma unidade de varredura, uma câmara para posicionamento da amostra, um sistema de detectores e um sistema de visualização da imagem [49].

A intensidade dos sinais emitidos é determinada pela quantidade de corrente no feixe de elétrons incidente sobre a amostra, que, por sua vez, está diretamente relacionada ao diâmetro do feixe. Na câmara de amostra, diferentes tipos de detectores captam os sinais gerados pela interação elétron-amostra. A amostra pode ser movimentada em três eixos (x, y e z), além de rotação e inclinação lateral [49].

Os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de 1 kV a 30 kV e direcionados na coluna através de lentes eletromagnéticas. Essas lentes guiam o feixe de elétrons para atingir a superfície da amostra, resultando em um diâmetro de cerca de 5 nm. O feixe varre a superfície da amostra usando bobinas de varredura e os sinais emitidos são captados pelo detector. Os sinais são amplificados no circuito eletrônico do microscópio e usados para formar uma ou mais imagens da amostra [49].

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários são os elétrons que são ejetados de átomos da amostra em consequência das interações inelásticas dos elétrons do feixe incidente com elétrons da camada de valência; fornecem imagem da topografia da superfície da amostra. O elétrons retroespalhados são oriundos das colisões elásticas simples e são provenientes das camadas mais superficiais da amostra; fornecem imagens características de variação de composição química [18,49].

Devido à necessidade de interação entre o feixe eletrônico e a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra, os quais devem ser conduzidos para o fio terra. Portanto, é necessário que as amostras sejam condutoras. No caso de amostras não condutoras, é possível torná-las condutoras por meio de recobrimentos através de processos físicos, como evaporação ou deposição de íons (sputtering). Além disso, o recobrimento das amostras com camadas depositadas pode melhorar a emissão de elétrons, já que essas camadas emitem mais elétrons do que o material da amostra. Isso facilita a construção da imagem [50].

### **3.3.6. Espectroscopia de Impedância**

A Espectroscopia de Impedância é uma técnica de caracterização elétrica que explora a relação entre a resposta de um sistema e a frequência do estímulo aplicado, permitindo obter informações sobre as propriedades físicas e químicas do sistema em estudo. A técnica envolve a colocação da amostra do material entre dois eletrodos, a aplicação de um estímulo elétrico e a observação da

resposta resultante. Diversos tipos de estímulos podem ser empregados, porém o mais comum é a aplicação de uma tensão alternada do tipo senoidal, enquanto as partes real e imaginária da impedância complexa são medidas em função da frequência. Os gráficos da parte real e imaginária da impedância em relação à frequência constituem o espectro de impedância do dispositivo formado pela amostra do material e os dois eletrodos [50,51].

O material a ser analisado é submetido a um campo elétrico alternado com frequência variável,  $\omega = 2\pi f$ , e de pequena amplitude,  $V^*(\omega) = V_0 e^{j\omega t}$ , onde o material responde a este estímulo com uma corrente elétrica do tipo  $I^*(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}$ , sendo  $\varphi$  o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. O termo de impedância é um conceito mais geral que resistência elétrica, por levar em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema, definido como:

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t + \varphi}} = |Z^*| e^{j\varphi} \quad (3.19)$$

onde  $|Z| = V_0/I_0$  e  $Z^*(\omega)$  é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares por  $|Z^*|$  e fase  $\varphi$ , ou em coordenadas cartesianas por [51]:

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] + j \text{Im}[Z^*] = Z' + jZ'' \quad (3.20)$$

Assim, temos que:

$$\text{Re}[Z^*] = Z' = |Z^*| \cos\varphi \quad (3.21)$$

$$\text{Im}[Z^*] = Z'' = |Z^*| \sin\varphi \quad (3.22)$$

onde o ângulo de fase é  $\varphi = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$  e o módulo é  $|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$  [50,51].

O plano de representação, chamado de diagrama de Argand [51] ou plano complexo, é um plano cartesiano usado para representar números complexos geometricamente, onde a parte imaginária de um número complexo é

representada pela ordenada, e a parte real pela abscissa, conforme ilustrado na Figura 3.9.

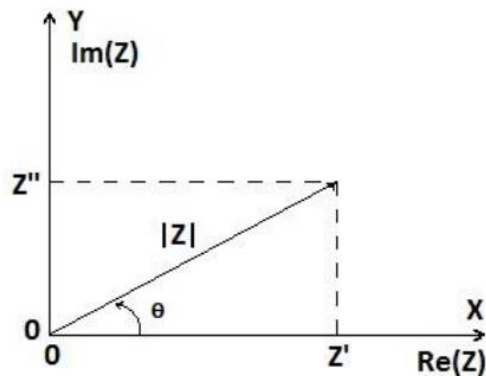


Figura 3.9: Representação esquemática fasorial do diagrama de Argand.

Adaptado de [51].

Na análise dos dados experimentais em um experimento de impedância, é comum aproximar os dados por meio da impedância de um circuito elétrico equivalente composto por resistores e capacitores ideais. No entanto, os circuitos podem conter elementos que apresentam comportamento mais complexo, o que requer abandonar o simples conceito de resistência. Em vez disso, utiliza-se a impedância, que é um parâmetro mais abrangente do circuito [52]. Assim, considerando um circuito  $RC$  paralelo submetido a uma tensão elétrica  $V^*(t) = V_0 e^{j\omega t}$  entre suas extremidades, a impedância pode ser obtida reescrevendo a equação (3.20):

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{\omega\tau R}{1 + (\omega\tau)^2} = Z' + jZ'' \quad (3.23)$$

onde  $\tau = RC$  é a constante de tempo do circuito.

Um caso de particular interesse e que representa bem o comportamento de muitos materiais dielétricos, como o titanato de bário, é o de dois circuitos  $R-C$  paralelo em série. Um espectro típico de sua impedância, medida em altas temperaturas, é ilustrado na Figura 3.10.

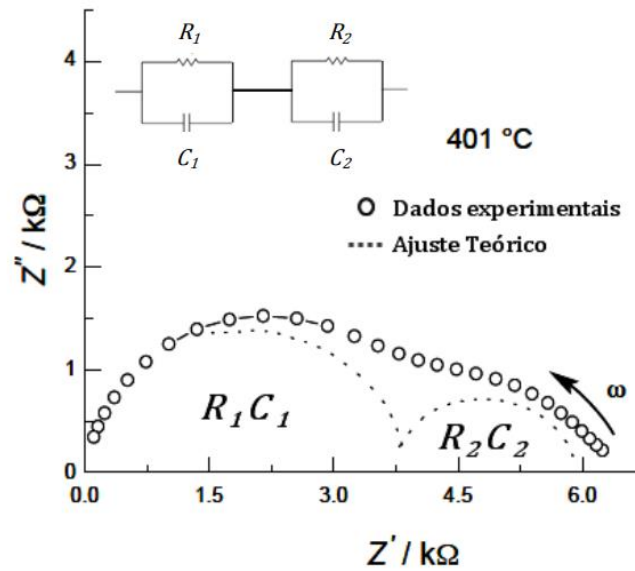


Figura 3.10: Desenho esquemático do plano complexo do BaTiO<sub>3</sub> medido a 401°C, com  $R_1 \approx 3,75 \text{ k}\Omega$ ,  $C_1 \approx 5 \times 10^{-10} \text{ F}$ ,  $R_2 \approx 2,25 \text{ k}\Omega$  e  $C_2 \approx 2 \times 10^{-8} \text{ F}$ .

Adaptado de [51].

No limite representado pelas condições, os dois semicírculos estão bem separados, como está ilustrado na Figura 3.10. O arco a esquerda, contido na faixa de frequências mais altas, corresponde à resposta do volume, ou a parte mais interna do material, e o arco a direita descreve as microrregiões mais externas, atribuídas aos contornos de grãos ou interfaces entre os grãos adjacentes [50,51].



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente apresenta-se na Figura 4.11 o processo geral realizado na execução deste trabalho.

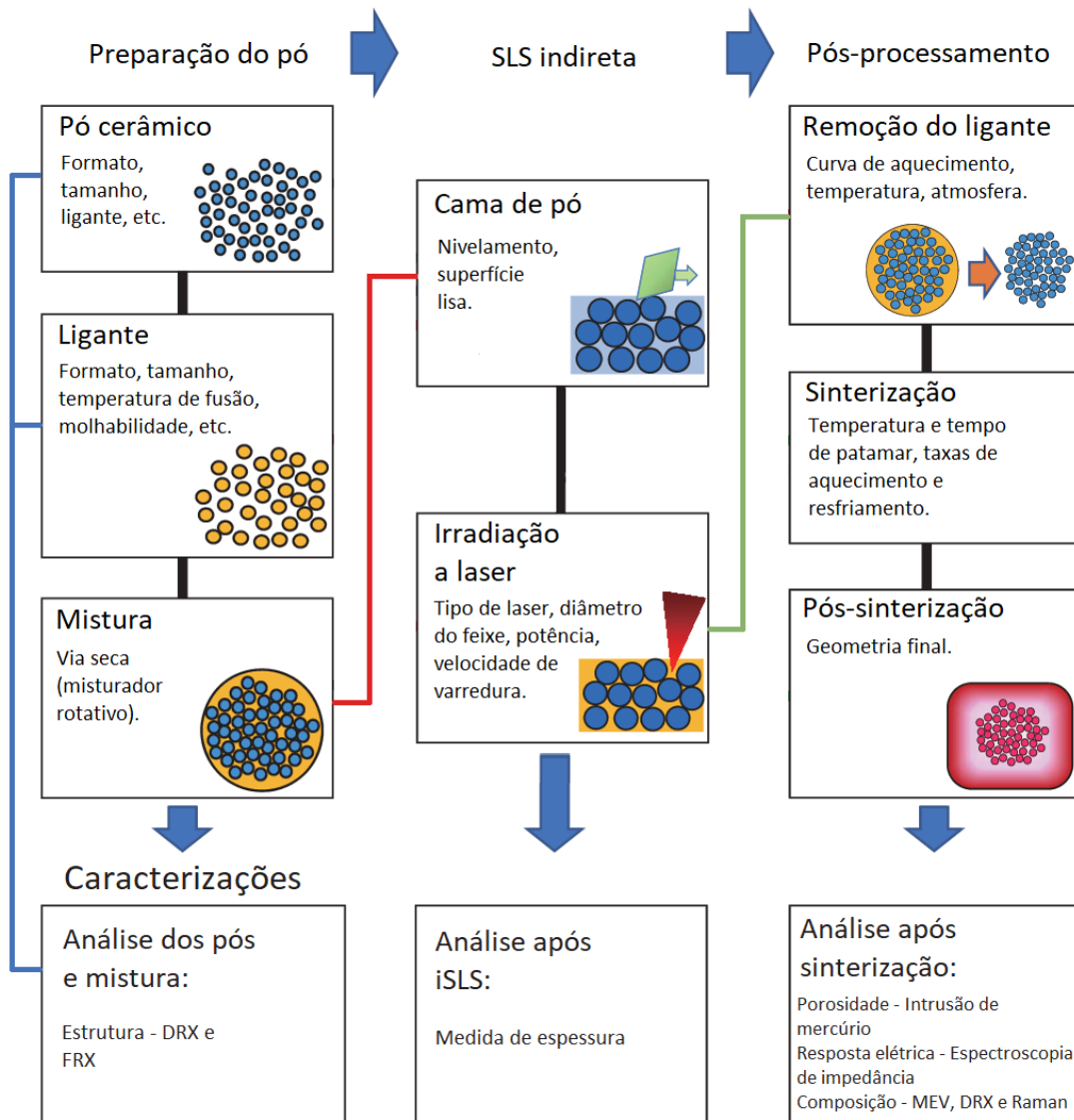


Figura 4.11: Fluxograma do processo global realizado na execução do trabalho e as caracterizações feitas em cada etapa do processo.

#### 4.1. Materiais utilizados

O presente trabalho utilizou como matérias-primas o BaTiO<sub>3</sub> comercial (Sigma Aldrich, 99%), poliamida 12 (DuraForm - SLS) e alumina (Sigma-Aldrich, >98%). A Tabela 4.1 apresenta as propriedades das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Tabela 4.1: Propriedades das matérias-primas utilizadas.

Propriedades	Alumina	Titanato de Bário	Poliamida 12
Peso molecular (g/mol)	101,96	233,19	NA
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4	6,08	0,59
Tamanho médio de partícula (µm)	<50	<3	25-92
Ponto de fusão (°C)	NA	NA	184

NA = não aplicável

#### 4.2. Preparo da mistura de Alumina/Titanato de Bário e Poliamida 12

Devido ao custo envolvido para o composto BaTiO<sub>3</sub>, foi utilizada a mistura da poliamida 12 e alumina para explorar as condições experimentais iniciais (intervalo de potência e velocidade de varredura do laser e a proporção de alumina/poliamida), que resultam em bons resultados para os filmes autossustentados, servindo de parâmetros de partida para os filmes de BaTiO<sub>3</sub>.

As proporções de alumina e poliamida 12 e a de titanato de bário e poliamida 12 utilizadas para a fabricação dos filmes foi de 60/40% em peso de alumina/titanato de bário e poliamida, respectivamente.

A mistura foi selada em um frasco cilíndrico de plástico, colocada em um misturador rotativo e girado a uma velocidade de rotação de 1200 rpm por 4 minutos. Utilizando esta velocidade de rotação e tempo, foi possível obter uma mistura em pó homogênea. Em seguida, a mistura foi colocada em uma placa de Petri, com diâmetro de 75 mm e altura de 13 mm, até preenchê-la completamente.

### 4.3. A técnica iSLS adaptada

Para o tratamento térmico dos filmes de alumina/titanato de bário e poliamida, os parâmetros do processo iSLS foram analisados buscando estabelecer a relação mais propícia entre eles para se obter um filme poroso autossustentado. Para isso, foi investigado a influência de diferentes valores de potência e velocidade de varredura do laser na superfície do pó, através da medida da espessura da camada sinterizada, ou seja, do filme formado.

O tratamento térmico superficial foi realizado por meio de um laser de CO<sub>2</sub> (Synrad, modelo Evolution) controlado por um componente galvanométrico convencional com sistema de coordenadas X-Y de irradiação da amostra, resultando na produção de uma linha bem definida na superfície da cama de pó. Esta linha será produzida por meio da variação do foco do laser com uma frequência da ordem de 100 Hz em uma região de 1 cm de comprimento. Então, a linha será transladada pela superfície da cama de pó com velocidades de varredura e potência do laser a serem exploradas experimentalmente.

A Figura 4.12 apresenta o sistema de tratamento superficial adaptado para promover a cristalização superficial do sistema estudado no presente trabalho, composto pela (1) fonte de raio laser de CO<sub>2</sub>, o qual é direcionado para (2) um sistema de espelhos dispostos de maneira a refletir o laser, passando pelo laser guia - Infravermelho (3) até um (4) filtro espacial de grafite. Esse filtro serve para eliminar as irregularidades do feixe, garantindo dessa forma, uma geometria circular e um diâmetro específico. Em sequência, o feixe chega a (5) caixa que permite a irradiação da amostra (sistema x-y galvanométrico) contida no (6) suporte das amostras. Neste sistema serão preparados os filmes autossustentados de alumina e BaTiO<sub>3</sub>.

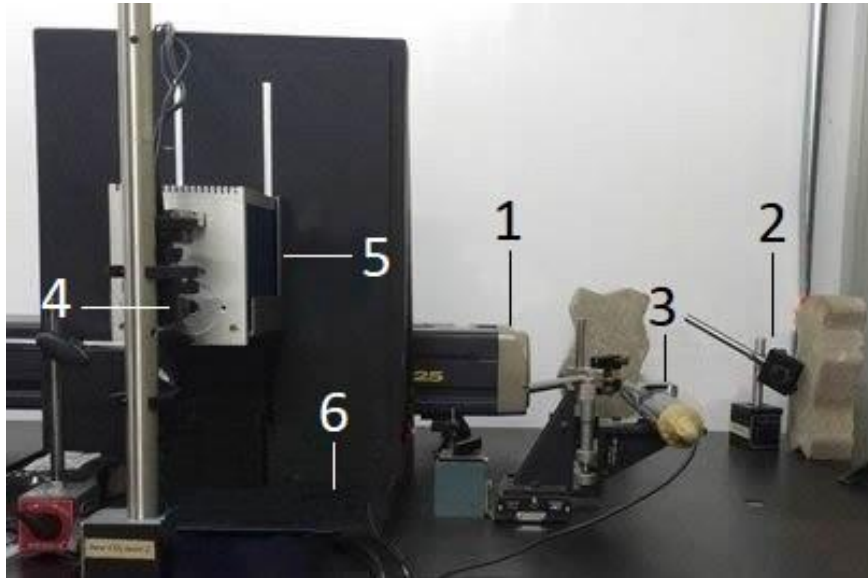


Figura 4.12: Sistema de tratamento térmico superficial: 1) Fonte do laser de CO<sub>2</sub>, 2) Sistema de espelhos, 3) Infravermelho, 4) Filtro espacial de grafite, 5) Sistema X-Y galvanométrico, 6) Suporte para posicionamento da amostra.

Na saída do sistema galvanométrico há uma lente de ZnSe para manter o feixe no ponto de foco, independentemente do ângulo do feixe de laser, esse tipo de lente é denominada lente F-theta e são projetadas com uma distorção de barril que produz um deslocamento linear com  $\theta$ . Assim, não é necessária correções eletrônicas complicadas e ainda permite um sistema de digitalização rápido, relativamente barato e compacto. As vantagens dessa lente são a produção de um melhor foco, permitindo uma maior resolução espacial, além do tamanho do ponto (resolução e intensidade) que é quase constante em todo o plano da imagem [3].

Quando o raio laser atinge a superfície da mistura das matérias-primas contidas na placa de Petri, este promove o aquecimento da mesma e um gradiente de temperatura é então criado na região irradiada e, por meio do controle computacional, o feixe é deslocado ao longo de uma direção de varredura. Assim, o filme é formado através de uma única passagem do feixe de laser sobre a superfície das matérias-primas. A cama de pó não é preaquecida nos tratamentos efetuados nesta dissertação, o que difere dos tratamentos realizados na literatura [1,7,18,20,26,37,39]. Para uma melhor visualização do

sistema, uma representação esquemática simplificada é apresentada na Figura 4.13:

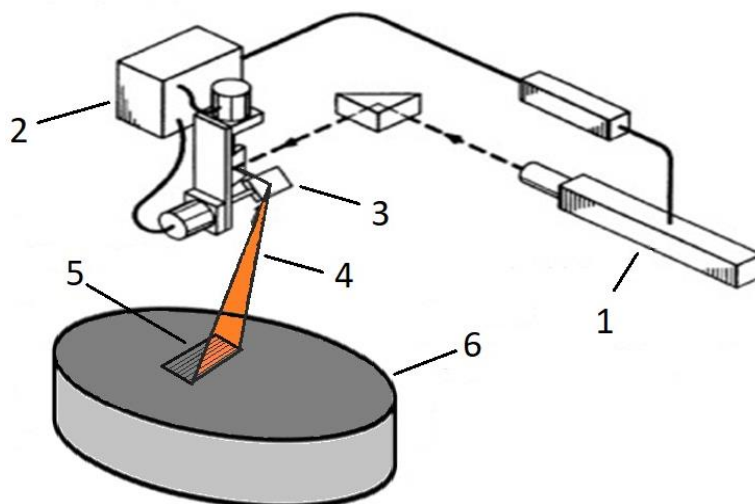


Figura 4.13: Representação esquemática do sistema de irradiação a laser utilizado.

#### 4.4. Tratamento térmico convencional

Para o estudo da influência da temperatura de queima, os filmes de titanato de bário e poliamida foram sinterizados em cadinhos de alumina em forno elétrico (Furnace CM Inc. Bloomfield N.J.) a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. Os cadinhos foram cobertos com uma cobertura solta para reduzir a convecção causada pelo fluxo de ar. O programa de aquecimento consistiu de dois patamares. No primeiro patamar ocorreu em 500°C, onde o filme permaneceu por 2 horas para a eliminação da poliamida. A sinterização completa ocorreu em 1200°C durante 3 horas. Em seguida os filmes foram resfriados a uma taxa de 10°C/min até a temperatura ambiente.

A temperatura do patamar de sinterização foi fixado em 1200°C, sendo este valor cerca de 150°C abaixo da temperatura de sinterização do BaTiO<sub>3</sub> utilizada em vários trabalhos [17,20,33,34,47,51]. O motivo para a utilização dessa temperatura mais baixa será apresentado e investigado adiante.

#### 4.5. Caracterização microestrutural

O pó comercial de BaTiO<sub>3</sub> e de poliamida 12, assim como as amostras irradiadas a laser e após o processo térmico de sinterização foram caracterizadas por difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raios X a fim de determinar a morfologia e dimensões dos grãos obtidos, assim como verificar a obtenção de fase única dos compostos.

A difração de Raios X foi realizada no equipamento ZsX Primus 2, da Rigaku para identificar as possíveis impurezas nas matérias-primas.

As fases cristalinas presentes nos filmes após a irradiação a laser foram identificadas por difração de raios X, usando um acessório de microárea (goniômetro Rigaku - Ultima IV, com área irradiada de 0,5mm diâmetro com rotação de 60 RPM), em arranjo do tipo  $\theta - 2\theta$  com velocidade de varredura de 1 grau/min, no intervalo de varredura de 20° até 80°, na temperatura ambiente. A radiação empregada foi a linha K $\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). A diferença básica na análise realizada com acessório de microárea é que esse focaliza o feixe por microcapilares e concentra em uma região de aproximadamente 500 $\mu\text{m}$  toda a energia do feixe. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do software PPXL2 (base de dados centrada no sistema ICSD). A análise foi realizada na região longitudinal da amostra.

As medidas de espectrometria Raman foram realizadas em um espectrômetro Stellarnet, com detector de matriz CCD, sintonizado para Raman de 785 nm, e um conjunto de lentes do detector.

As micrografias do filme espesso foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura de bancada, da marca Jeol, modelo JCM7000, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários. As amostras foram coladas em um suporte com o auxílio de uma fita de carbono dupla face. Para tornar as amostras eletronicamente condutoras, efetuou-se recobrimento com uma fina camada de ouro, através da técnica de deposição por *sputtering*.

Foi realizada a análise da porosidade do filme após o processo térmico por meio da técnica de intrusão de mercúrio, utilizando-se o porosímetro *Aminco-Winslow*, modelo n. 5-7118. Colocou-se uma amostra do filme previamente

pesada em um tubo de vidro graduado (penetrômetro) fechado e submeteu-o ao vácuo para a retirada de ar dos poros. Em seguida, o penetrômetro foi imerso em mercúrio e transferido para uma câmara de pressão, a qual foi preenchida por mercúrio pela ação de aumentos progressivos de pressão. A cada pressão, o correspondente volume de mercúrio contido na amostra foi medido. Considera-se que à medida que a pressão aumenta, o mercúrio entra nos poros de tamanho decrescente.

Para a caracterização elétrica dos filmes na região de transição de fase do composto  $\text{BaTiO}_3$ , foi realizado o ensaio de espectroscopia de impedância. Os espectros de impedância foram obtidos por um equipamento Novocontrol Alpha-A. As medidas foram realizadas ao ar, entre temperaturas de 100 a 300 °C, utilizando uma amplitude de frequência de 1 a  $4 \times 10^7$  Hz. Para esta técnica, a amostra foi lixada até obtenção de superfícies paralelas. Após a preparação das amostras, uma fina camada de ouro foi depositada em ambas as superfícies para servirem como eletrodo.

#### **4.6. Simulação computacional**

Um modelo numérico de transferência de calor 3D transiente foi desenvolvido para a análise da dissipação de calor durante o processo de iSLS, através do software COMSOL Multiphysics, versão 6.0, para solução das equações de conservação adequadas ao modelo.

O software Comsol é uma poderosa ferramenta de estudo para prototipagem virtual que utiliza a solução de equações diferenciais parciais em derivadas parciais usando o método de elementos finitos para condições definidas pelo usuário. Ele permite a escolha entre uma grande variedade de estudos de caso que vão desde simulações mecânicas, elétricas, químicas ou fluidas. Também contém uma biblioteca de materiais com as propriedades necessárias para a resolução dos estudos. Além disso, o Comsol permite simulações com diferentes estudos físicos em uma mesma análise.

Os aspectos relevantes acerca da criação do modelo matemático a ser simulado através do software serão apresentados a seguir, tais como: hipóteses

consideradas, equações utilizadas pelo Comsol, condições de contorno aplicadas e domínio da solução.

#### 4.6.1. Transferência de calor no processo iSLS

A condutividade térmica global de um meio poroso depende de um modo complexo de interação entre fluido e o meio poroso, com forte influência da geometria [53]. Se a condução de calor nas fases sólidas e fluidas ocorre em paralelo, então a condutividade global representa a média aritmética ponderada das condutividades das fases sólidas e fluidas [53,54]. Em domínios com meios porosos, a equação de temperatura corresponde à equação de convecção-difusão com propriedades termodinâmicas médias de modelos para explicar tanto a matriz sólida quanto as propriedades dos fluidos [53].

O equilíbrio térmico é alcançado com base na seguinte equação transitória de condução de calor 3D, que pode ser expressa como [54]:

$$\rho C_p \frac{\partial x}{\partial y} + \rho C_p u \nabla T = \nabla(k\nabla T) + Q \quad (4.24)$$

em que  $T$  é a temperatura,  $\rho$  é a densidade,  $C_p$  é a capacidade térmica específica,  $k$  é a condutividade térmica,  $Q$  é o calor absorvido e  $u$  é a velocidade de varredura do laser.

Durante todo o processo de iSLS, o calor do feixe de laser experimenta inúmeras absorções e reflexões através do pó da mistura. A energia do laser aplicada é separada em três porções, incluindo reflexão, absorção e transmissão de energia. Somente a energia absorvida foi utilizada para fundir os pó de poliamida.

O sistema iSLS geralmente usa laser de CO<sub>2</sub> como fonte de energia térmica para induzir a fusão seletiva. A energia do laser pode percorrer uma certa profundidade através da cama de pó. Portanto, a transferência de calor através da variável de profundidade na cama de pó também foi considerada neste



modelo. A lei de atenuação de Beer-Lambert pode ser usada para definir a profundidade de penetração do laser, dada por [55].

$$Q(x, y, z) = \frac{Q_0(x, y)}{\delta} \exp\left(-\frac{|z|}{\delta}\right) \quad (4.25)$$

onde  $Q_0$  é o fluxo de calor na superfície superior ( $W/m^2$ ),  $\delta$  é a profundidade de penetração óptica para o material, e  $|z|$  é o valor absoluto da coordenada  $z$ . A distribuição do fluxo de calor superficial  $Q_0$  através da cama de pó é presumida como sendo uma relação gaussiana, que pode ser representada matematicamente como [55]:

$$Q_0(x, y) = \frac{2AP}{\pi R^2} \exp\left(-\frac{2((x-ut)^2 + y^2)}{R^2}\right) \quad (4.26)$$

onde  $P$  é a potência do laser,  $A$  é o coeficiente de absorção de energia laser, e  $R$  é o raio da fonte de laser na qual a densidade de energia é minimizada. A direção de varredura do laser é incluída pela substituição de  $x$  por  $(x - ut)$ . Substituindo a Equação (4.25) na Equação (4.26), a fonte de calor volumétrica é dada por [55]:

$$Q(x, y, z) = \frac{2AP}{\pi\delta R^2} \exp\left(-\frac{2((x-ut)^2 + y^2)}{R^2}\right) \exp\left(-\frac{|z|}{\delta}\right) \quad (4.27)$$

#### 4.6.2. Condições iniciais e de contorno

A resolução de equações diferenciais parciais (EDP) permite descrever as variações das propriedades no espaço e ao longo do tempo. Para que a solução dessas equações gerais seja válida em casos particulares, é necessário introduzir condições iniciais e de contorno [54].

Durante o processo, uma certa quantidade de calor  $Q$  é perdido na superfície da camada de pó por irradiação. As condições iniciais do modelo de elementos finitos incluem um campo de temperatura uniforme em toda a cama

de pó antes de aplicar a fonte de calor, que pode ser descrita como  $T(x, y, z, 0) = T_0(x, y, z)$  para todo o domínio em  $t = 0$ , onde  $T_0(x, y, z)$  é a temperatura ambiente, assumida como 293,15 K.

Na superfície superior do modelo desenvolvido, a transferência de calor ocorre entre a cama de pó, substrato e seus arredores [54].

$$-k \frac{\partial T}{\partial n} = h_c(T - T_0) + \varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4) \quad (4.28)$$

Os termos do lado direito da equação denotam a perda de calor devido à convecção e radiação, respectivamente. Além disso,  $n$  denota a direção normal da superfície,  $h_c$  é o coeficiente de transferência de calor convectivo,  $\varepsilon$  é a emissividade de superfície, e  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann [55].

Para o cálculo da transferência de calor, alguns parâmetros de processo e propriedades térmicas da mistura foram considerados e são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros de processo e propriedades térmicas e físicas da mistura de BaTiO<sub>3</sub> e Poliamida 12 usadas na simulação [4,54,60].

Nome	Expressão	Valor	Descrição
A1	0,9	0,9	Absortividade
D	500[um]	5E-4 m	Diâmetro do laser
emi	0,5	0,5	Emissividade
H1	D*14	0,007 m	Largura da amostra
Vin	[mm/s]	variável	Velocidade do laser
W1	D*24	0,012 m	Comprimento da amostra
x0	_D	-5E-4 m	Ponto de referência do laser
T1	D*10	0,005 m	Espessura da amostra
Lp	[W]	variável	Potência do laser
rho	[kg/m <sup>3</sup> ]	1280	Densidade da mistura
Cp	[J/(Kg*K)]	1517,62	Capacidade calorífica da mistura
k	[W/(m*K)]	0,8275	Condutividade térmica

Quando a fonte laser começa a varrer o pó usando uma potência de laser e velocidade de sinterização específicas, uma parte desta potência é absorvida pelo pó, enquanto a parte restante é espalhada para o ambiente. A simulação da

sinterização do pó é um processo complexo e, neste estudo, as seguintes suposições foram consideradas para torná-lo matematicamente modelado: (1) a fonte de calor do laser tem distribuição uniforme; (2) a cama de pó é um meio contínuo, com as propriedades térmicas e físicas adequadas; e (3) não há perdas devido à evaporação. Também se considerou o campo de velocidade do ar ambiente nulo, assim, ao simplificar desta maneira se desprezou a convecção natural. Devido ao movimento contínuo do feixe laser, o modelo também considera a natureza transitória do problema. Resultados da distribuição do fluxo de calor para a condição estacionária serão apresentados.

Os resultados obtidos analiticamente são aplicados em ordem para investigar a energia de feixe necessária para um processo estável de sinterização seletiva indireta a laser. Um modelo térmico com valores característicos do material é utilizado. Para o estudo numérico, a simulação foi realizada variando a velocidade de varredura e da potência do feixe de laser inserido. Os parâmetros durante a simulação variavam sob o pressuposto da reprodutibilidade mais próxima da experiência real.

#### **4.6.3. Geometria**

Um modelo de análise térmica em 3D foi desenvolvido para prever os campos de temperatura global gerados durante a irradiação do laser. O modelo numérico 3D, a estrutura da malha e os padrões de escaneamento do iSLS são ilustrados na Figura 4.14. As dimensões da cama de pó são comprimento de 10 mm, uma largura de 6 mm, e uma espessura de 1 mm. Um bloco com dimensões de 10 mm x 6 mm x 4 mm (comprimento x largura x espessura) foi considerado como sendo o substrato.

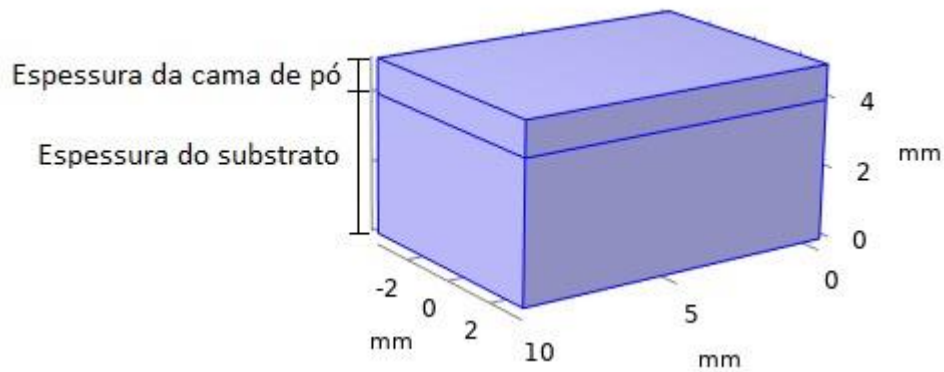


Figura 4.14: Desenho esquemático da geometria 3D da estrutura a ser utilizada na simulação do iSLS.

#### 4.6.4. Malha

A geração da malha discretiza o domínio da solução em vários pequenos elementos, permitindo a obtenção de uma solução aproximada para o problema através das soluções das equações governantes em cada um dos diversos elementos. Através da opção *User-controlled mesh* é possível definir o tamanho desejado para a malha em cada região do domínio de solução, podendo assim refinar mais a malha em uma região específica de interesse, enquanto permite que outra região possa ter uma malha mais grosseira.

Quanto à malha utilizada, o modelo foi desenvolvido utilizando elementos tetraédricos, conforme pode ser observado na Figura 4.15. Com o propósito de redução do esforço computacional, optou-se por aplicar um maior refino da malha na cama de pó mantendo o restante do domínio com uma malha mais grosseira.

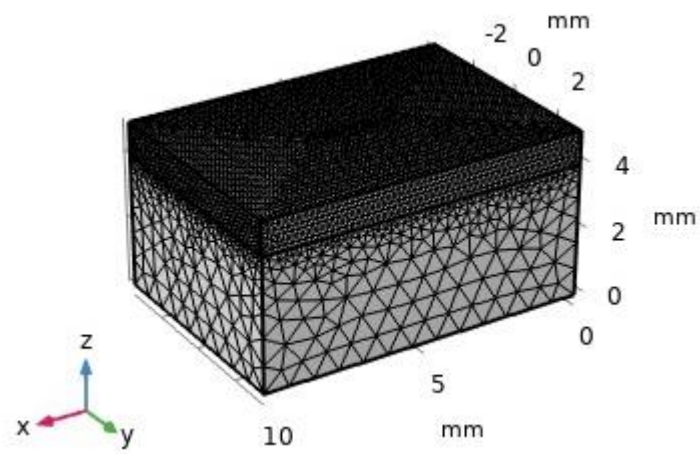


Figura 4.15: Desenho esquemático do modelo 3D, evidenciando a malha utilizada na cama de pó e no substrato.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização do sistema de irradiação a laser

Para a mistura de alumina e poliamida, foram confeccionados filmes com condições de processo variados, tanto para a velocidade de varredura do laser quanto para os valores de potência aplicados. Os filmes são mostrados na Figura 5.16. Para cada condição de velocidade de varredura e potência do laser, a espessura do filme obtido foi medida e as medições são apresentados na Tabela 5.3.

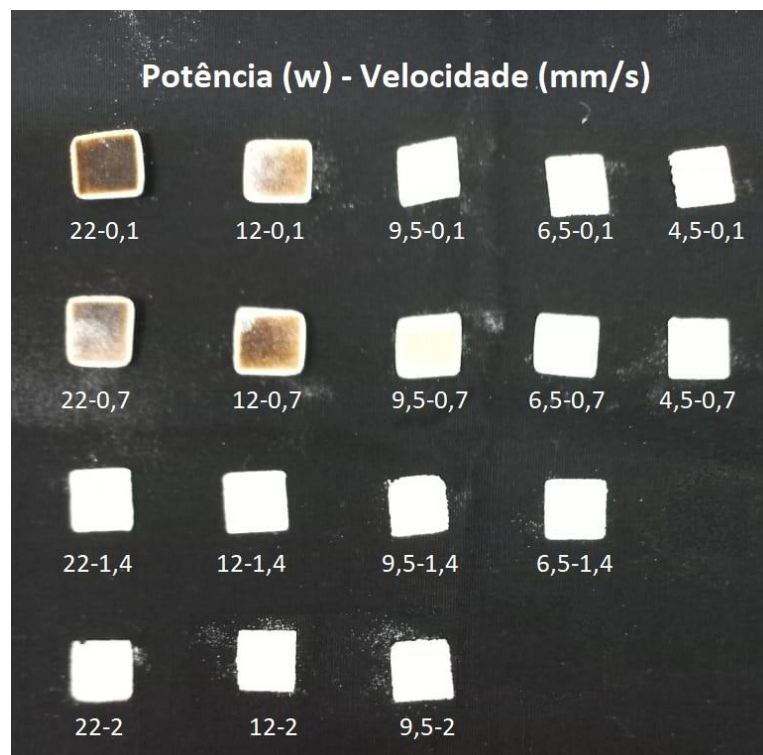


Figura 5.16: Filmes de alumina e poliamida obtidos após a sinterização a laser para cada par de condições potência/velocidade de varredura.

Tabela 5.3: Espessura média (em mm  $\pm$  0,01) dos filmes de alumina e poliamida obtidos no processo de sinterização a laser, onde NF = não formou.

Potência (W) \ Velocidade (mm/s)	22	12	9,5	6,5	4,5
0,1	2,51	2,49	2,39	1,62	1,18
0,7	2,01	0,70	0,63	0,54	NF
1,4	0,79	0,44	0,43	NF	NF
2	0,61	0,29	NF	NF	NF

Quando uma potência de laser muito baixa e uma velocidade de varredura alta são usadas, os filmes não eram resistentes o suficiente e acabaram quebrando no momento de medir a espessura. Isso ocorreu para as condições de 4,5-0,7, 6,5-1,4 e 9,5-2. Já para as condições 4,5-1,4, 4,5-2 e 6,5-2, não foi possível formar um filme. Quando foram usadas alta potência de laser e baixa velocidade de varredura, o polímero começou a degradar e a fumaça era visível durante a varredura a laser, deixando o filme com uma coloração escura.

Diante dos resultados obtidos para os filmes de alumina, ajustou-se os parâmetros para a confecção dos filmes de titanato de bário. As velocidades de varredura utilizadas foram 1, 1,2 e 1,5 mm/s, e os valores de potência foram 10,2, 12,6 e 15,2 W. Ao todo, foram produzidos 9 lotes de amostras, com 4 filmes em cada, de 12 x 12 mm de área. Um filme de cada lote é apresentado na Figura 5.17 e as espessuras médias dos filmes obtidos para cada lote de amostras são mostradas na Tabela 5.4.



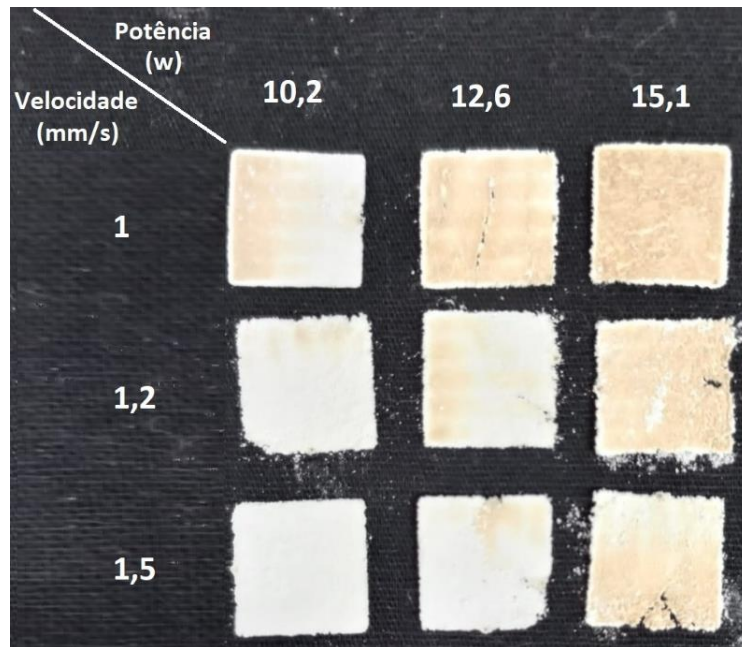


Figura 5.17: Filmes de BaTiO<sub>3</sub> e poliamida obtidos após a sinterização a laser para cada par de condições potência/velocidade de varredura.

Tabela 5.4: Espessura média (em mm ± 0,01) dos filmes de BaTiO<sub>3</sub> obtidos no processo de sinterização a laser.

potência (W) velocidade (mm/s)	10,2	12,6	15,2
1	0,61	0,63	0,67
1,2	0,45	0,49	0,60
1,5	0,3	0,38	0,50

Dos resultados obtidos, pode-se observar que para todos os valores de velocidade e potência utilizados, foi possível obter filmes espessos e com alguma resistência mecânica.

## 5.2. Caracterização microestrutural

### 5.2.1. Difração de Raio X e Fluorescência de Raio X

Os filmes de  $\text{BaTiO}_3$  obtidos por iSLS foram submetidos ao processo térmico para sinterização completa dos filmes. O ciclo térmico consistiu de um patamar a  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas, para eliminação total da poliamida, e outro a  $1200^\circ\text{C}$  por 3 horas. Os filmes sinterizados foram analisados quanto a microestrutura final apresentada.

O difratograma do filme de  $\text{BaTiO}_3$  obtido por iSLS, após o processo térmico, foi submetido a análise no software PPXL2 para comparação dos picos obtidos com os difratogramas padrões da literatura. O difratograma é apresentado na Figura 5.18.

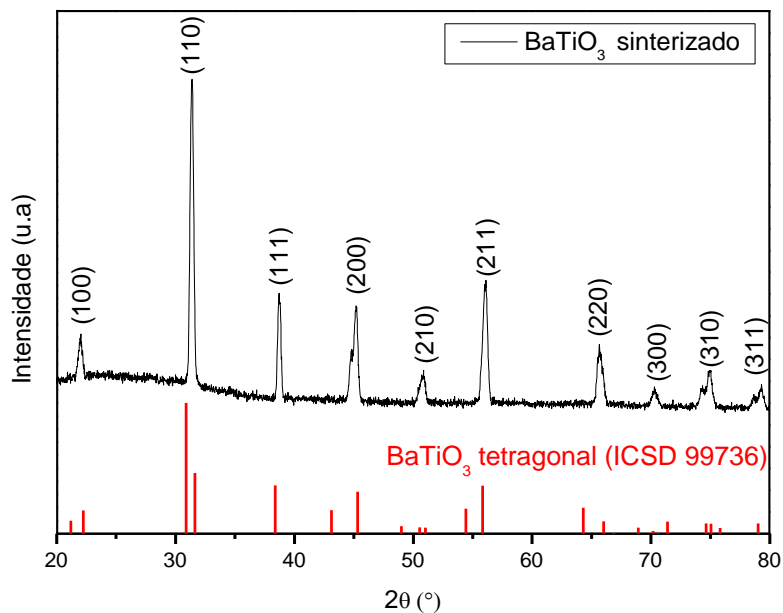


Figura 5.18: Difratograma de Raios X para filmes sinterizados de  $\text{BaTiO}_3$  e comparação com o difratograma padrão do  $\text{BaTiO}_3$  (fase tetragonal) obtido da literatura (ICSD 99736).

Visualmente, o padrão de difração identificado foi da fase tetragonal do  $\text{BaTiO}_3$ , visto que a maioria dos picos de difração do pó encontra-se em

concordância com a difração padrão do BaTiO<sub>3</sub> da literatura (ICSD 99736), segundo a resolução do difratômetro utilizado.

O padrão de difração para o pó de Poliamida 12 utilizado para a confecção dos filmes também foi investigado, como mostrado na Figura 5.19. O padrão de difração obtido é típico do pó de Poliamida 12 produzido por precipitação, com picos distintos nos ângulos  $2\theta$  de 20,9° e 22,0° (Cu K $\alpha$ ), que correspondem às estruturas intermediárias dos cristais  $\alpha$  e  $\gamma$  [56].

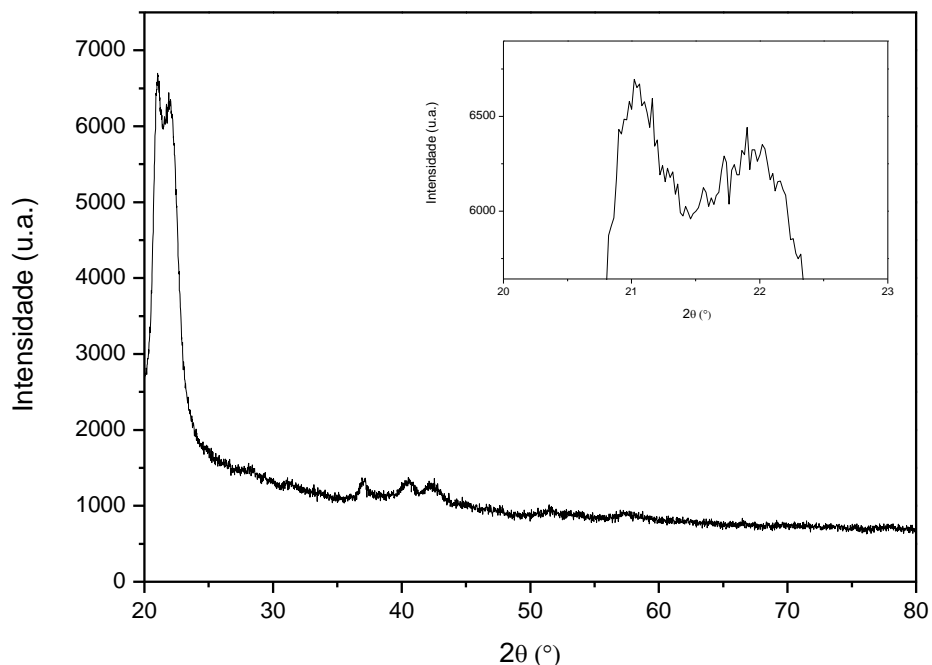


Figura 5.19: Difractograma do pó de Poliamida 12 usado no preparo da mistura para a fabricação dos filmes de BaTiO<sub>3</sub>.

A composição química das matérias-primas também foi investigada por Fluorescência de Raio X. Os resultados apresentados não mostraram a presença de contaminantes no pó comercial de BaTiO<sub>3</sub>. Porém, a análise do pó de Poliamida 12 identificou a presença de traços de fósforo, na quantidade de 0,69% em massa. Essa quantidade resultou em 0,033% em mol de fósforo presente na mistura das matérias-primas.

### 5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura do filme de BaTiO<sub>3</sub> obtido após o processo térmico a 1200°C por 3 horas foi analisada através de micrografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura, mostradas na Figura 5.20. As microestruturas revelam a presença de grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos, indicando a natureza policristalina do material.

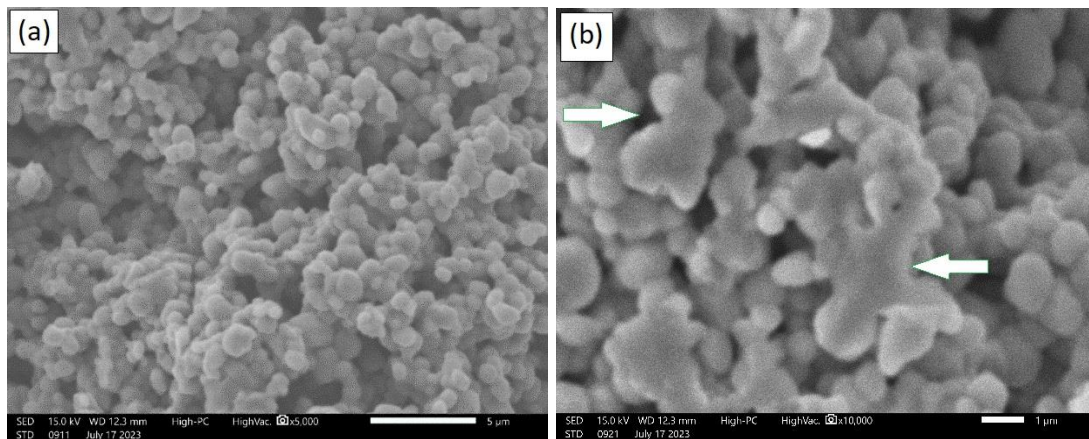


Figura 5.20: Micrografias da superfície da fratura do filme de BaTiO<sub>3</sub> sinterizado a 1200°C por 3 horas.

A amostra apresenta uma estrutura porosa com distribuição de grãos uniforme e alguns aglomerados, não sendo possível, pela análise das micrografias medir as frações de grãos pequenos e de grãos grandes, para o cálculo exato do tamanho médio de grãos. Porém, os tamanhos de algumas partículas puderam ser medidos, os quais são da ordem micrométrica, e seus tamanhos variam aproximadamente de 0,7 a 2 μm. Os poros também foram medidos e possuem tamanhos aproximados entre 2 e 3,5 μm.

A micrografia (b) apresentada na Figura 5.20 mostra indícios da formação de fase líquida no filme de BaTiO<sub>3</sub>, indicado pelas setas. A fase líquida, juntamente com a presença de uma pequena quantidade de fósforo presente na mistura das matérias-primas é a hipótese mais provável para a diminuição da temperatura de sinterização dos filmes de BaTiO<sub>3</sub>.

Quando o BaTiO<sub>3</sub> dopado com fósforo é aquecido, permanece uma camada residual rica em fósforo que cobre as partículas de BaTiO<sub>3</sub>. Esta camada

tende a reagir para formar compostos ricos em BaO [57]. Um mecanismo de reação sólido-sólido que envolve a difusão de fósforo através das partículas de BaTiO<sub>3</sub> leva à formação de um composto rico em BaO, que envolve as partículas de BaTiO<sub>3</sub> a temperaturas menores do que 900°C. Em temperaturas mais altas, tanto a mobilidade dos cátions P<sup>5+</sup> quanto o enriquecimento da fase BaO aumentam. Conseqüentemente, a estequiometria do BaTiO<sub>3</sub> restante muda para a região rica em TiO<sub>2</sub>; portanto, grandes quantidades da fase líquida são formadas em temperaturas maiores que a temperatura eutética do sistema BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> [57].

### 5.2.3. Porosimetria por intrusão de mercúrio

Uma descrição quantitativa da distribuição e estrutura dos poros através de imagens em duas ou três dimensões é bem mais complexa. Como complemento à análise de imagens foi utilizada a técnica de porosimetria de mercúrio para complementar essas informações.

Para o cálculo da porosidade e DTP total, inicialmente as curvas de volume cumulativo versus o diâmetro de poros são plotadas em escala logarítmica partindo-se dos menores diâmetros medidos até aproximadamente 100µm. Em seguida, um ajuste de função deve ser aplicado à curva para se obter a equação e os coeficientes que descrevam o comportamento representativo dos pontos experimentais. A Figura 5.21 mostra a curva de volume cumulativo e o ajuste.

Os ajustes foram obtidos pelo software OriginPro 8.5 através da equação Boltzman Dupla.

$$y = y_0 + A \left[ \frac{p}{1 + e^{-\frac{x-x_{01}}{k1}}} + \frac{1-p}{1 + e^{-\frac{x-x_{02}}{k2}}} \right] \quad (5.29)$$

Onde  $y_0$  é o valor inicial da posição de deslocamento vertical,  $A$  é a amplitude,  $p$  é a fração da altura,  $x_{01}$  e  $x_{02}$  são os pontos de inflexão,  $k1$  e  $k2$  são a largura da curva em relação ao ponto de inflexão.

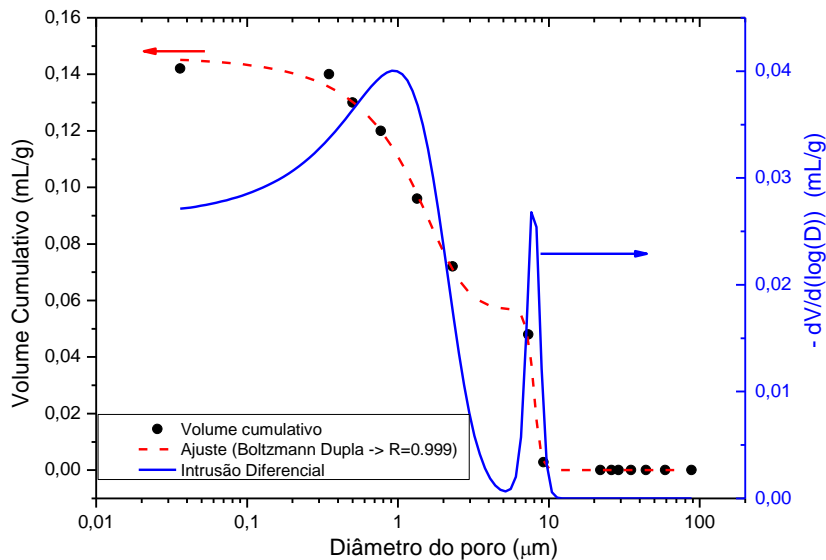


Figura 5.21: Ajuste para a curva experimental do volume cumulativo de poros medido por intrusão de mercúrio no filme de BaTiO<sub>3</sub>.

O volume de poros e a distribuição de tamanhos revela dois comportamentos distintos de intrusão na região de tamanhos de poros entre 0,2 e 10  $\mu\text{m}$ , sugerindo uma distribuição bimodal de poros. A primeira distribuição se estendeu de 0,1 a 4  $\mu\text{m}$  e a segunda no intervalo de 7 a 9  $\mu\text{m}$ . O volume total de poros medido foi de 0,142  $\text{cm}^3/\text{g}$  e a partir do volume de poro acumulado, a porosidade da amostra calculado a partir da equação (3.16) foi de aproximadamente 16%. Percebe-se que na amostra, para poros acima de 20  $\mu\text{m}$  não há intrusão significativa de mercúrio, sugerindo ser este o diâmetro máximo presente na rede porosa interconectada.

#### 5.2.4. Espectroscopia Raman

O espectro Raman do filme de BaTiO<sub>3</sub> está ilustrado na Figura 5.22.

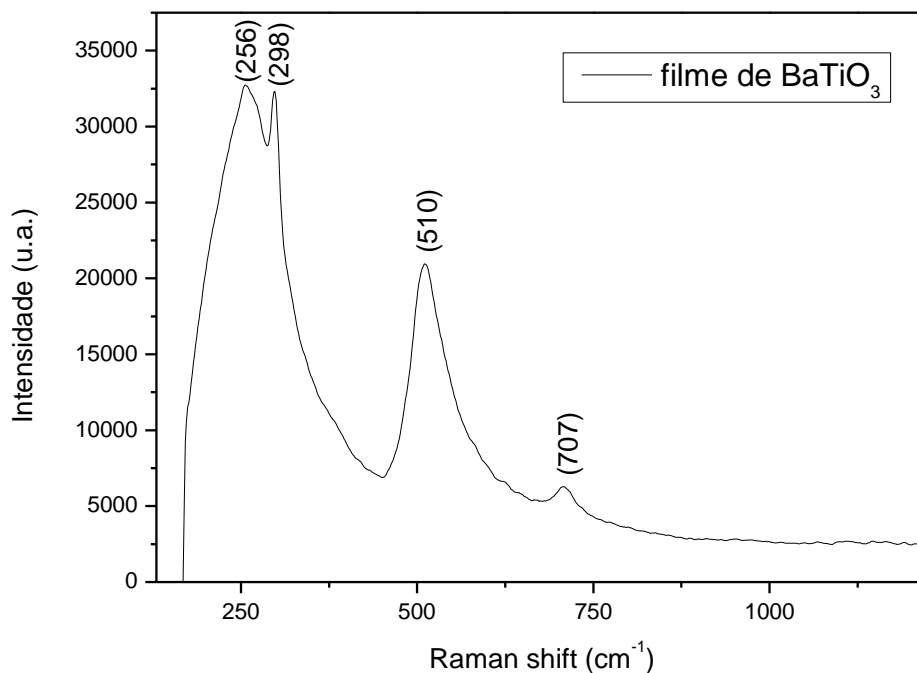


Figura 5.22: Espectro Raman obtido para o filme de BaTiO<sub>3</sub> sinterizado a 1200°C por 4 horas, indicando os modos Raman ativos observados.

Picos em 256 cm<sup>-1</sup>, 298 cm<sup>-1</sup>, 510 cm<sup>-1</sup>, 707 cm<sup>-1</sup> representam o deslocamento Raman do titanato de bário. Os picos intensos em 256 cm<sup>-1</sup> e 298 cm<sup>-1</sup> são devidos à vibração do grupo TiO<sub>6</sub>. O pico em 510 cm<sup>-1</sup> é devido à vibração que ocorreu pelo deslocamento do átomo de oxigênio. Os picos Raman ativos obtidos estão próximos dos picos característicos do BaTiO<sub>3</sub> observados na literatura [58]. A presença dos picos em 298 cm<sup>-1</sup> e 707 cm<sup>-1</sup> indicam a presença da forma tetragonal do BaTiO<sub>3</sub> [59].

### 5.2.5. Espectroscopia de Impedância

Para identificar a presença do efeito PTC nos filmes porosos de titanato de bário, foi realizado o ensaio de espectroscopia de impedância. Durante a subida de temperatura na realização do ensaio, é possível observar a presença de um resposta elétrica próxima à temperatura de 125°C.

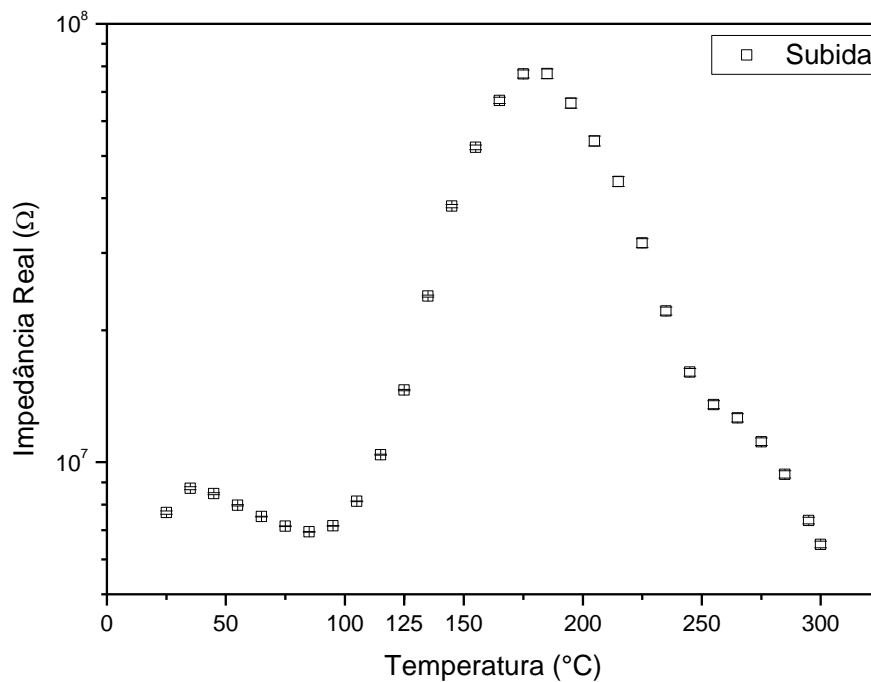


Figura 5.23: Resultado do ensaio de espectroscopia de impedância realizado em uma amostra sintetizada a 1200°C por 3 horas.

A Figura 5.23 apresenta a resistência elétrica versus temperatura em graus Celsius. Observa-se que há um aumento da resistência do material (impedância real) com o aumento da temperatura. As temperaturas de início do efeito PTC coincidem com a temperatura de Curie encontrado para o BaTiO<sub>3</sub>, em torno de 120°C [10,16,31].

### 5.3. Comportamento térmico – Simulação

Para cada condição de processamento, a evolução térmica do local de interesse foi simulada e comparada com a obtida experimentalmente. A temperatura de pico registrada pelo pirômetro foi identificada e comparada ao pico de temperatura previsto para validar quantitativamente o modelo térmico.



Tabela 5.5: Temperatura máxima do processo a laser obtida durante o experimento e a temperatura máxima simulada.

Velocidade (mm/s)	Potência (w)	Temperatura média (K)	
		Experimento	Simulada
1	10,2	598	635
1	12,6	643	692
1	15,1	750	760
1,2	10,2	580	641
1,2	12,6	613	690
1,2	15,1	735	776
1,5	10,2	573	647
1,5	12,6	598	693
1,5	15,1	696	712

Como a extensão da zona de fusão depende do histórico térmico, outras informações para validar o modelo foram coletadas na direção transversal ao deslocamento do feixe de laser. Uma medição indireta da profundidade simulada da zona de fusão foi realizada. Como esperado, qualquer aumento na temperatura de pico experimentada produziu um aumento proporcional na extensão da zona de fusão. Com base na temperatura de fusão da poliamida, a profundidade da zona de fusão foi medida. De fato, como 453 K é a temperatura de fusão da poliamida, a fusão foi experimentada para qualquer ponto acima desse limite de temperatura. O valor da profundidade da zona afetada termicamente foi comparado como o valor da espessura dos filmes obtidos experimentalmente, nas mesmas condições de velocidade de varredura e potência. Esses resultados são apresentados na Figura 5.24.

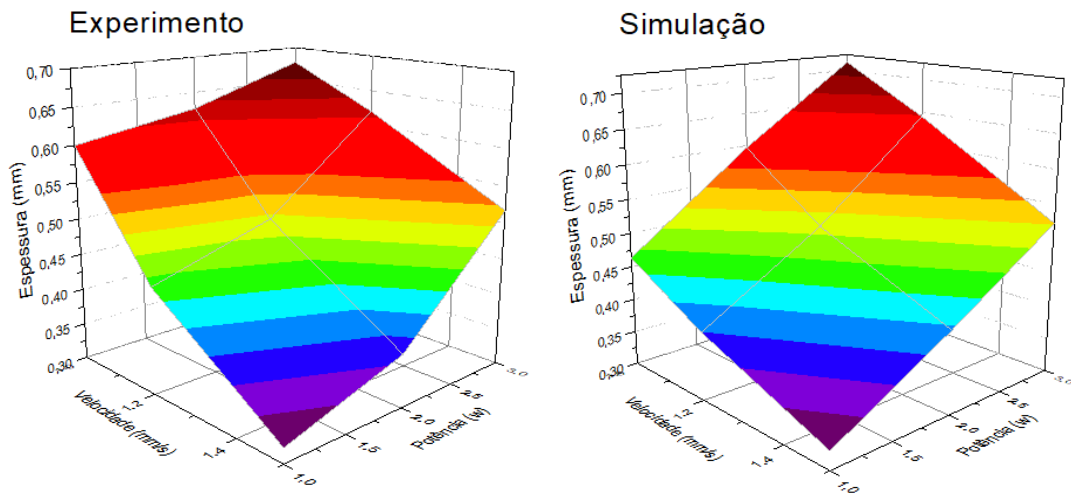


Figura 5.24: Efeito da potência do laser aplicada e da velocidade de varredura na espessura do filme formado no experimento, e na profundidade da zona afetada termicamente na simulação.

Uma vez que a velocidade de varredura diminui para um mesmo valor de potência, a espessura simulada é maior do que a obtida experimentalmente. Com a diminuição da temperatura, uma área fica por mais tempo exposta a aplicação do laser. Com isso, ocorre a degradação da poliamida, que passa a absorver mais energia vinda do laser e a profundidade de penetração do feixe através da cama de pó é maior.

Para um mesmo valor de velocidade de varredura, o aumento da potência implica na obtenção de filmes com espessura maior do que a simulada. Este fato também é influenciado pela degradação da poliamida.

Peyre *et al.* [60] estudou o comportamento do poli(éter-éter-cetona) e da poliamida 12 durante o processo de sinterização a laser. O comportamento térmico também foi investigado através de simulação. Ele observou que a degradação do polímero implica na absorção e difusão da energia através da cama de pó. Para corrigir esse fato, ele propôs a incorporação de um coeficiente de extinção determinado experimentalmente e um índice de eficiência que inclui a absorção do laser e a difusão na cama de pó para determinar com precisão as profundidades de fusão durante o processo [60].

## 6 CONCLUSÕES

A utilização de diversos tipos de lasers como rota de processamento de materiais, em especial, os lasers de CO<sub>2</sub>, vem ganhando mais espaço devido sua praticidade, baixo custo de aquisição e versatilidade. É neste contexto que o desenvolvimento deste trabalho está inserido, através do estudo dos parâmetros do processo de preparação de filmes cerâmicos porosos e autossustentados de BaTiO<sub>3</sub> por meio de sinterização seletiva a laser indireta – iSLS.

Os filmes obtidos pela técnica de sinterização e laser e posterior processo térmico convencional foram investigados quanto a microestrutura final. Através dos resultados dos difratogramas de raios-X das amostras produzidas, revelou-se a presença de titanato de bário, com estrutura cristalina da perovskita e predominância da fase tetragonal. A presença de contaminantes de fósforo proveniente de uma das matérias-primas utilizadas pode ser responsável pela diminuição da temperatura de sinterização, promovida pela presença de fase líquida observada nas micrografias.

Além disso, os filmes porosos se mostraram viáveis para a fabricação de dispositivos PTC. Os resultados das medidas elétricas confirmam a aumento da resistividade com o aumento da temperatura, em torno da temperatura de Curie. A alta porosidade pode ter sido a responsável por induzir a resposta elétrica mesmo sem a presença de dopantes no BaTiO<sub>3</sub>.

O modelo de distribuição de temperatura na superfície da cama de pó durante o processo de iSLS, através de simulação computacional, foi construído e os principais elementos foram discutidos e apresentados, com o objetivo de oferecer uma descrição abrangente das variáveis e fenômenos envolvidos. A validação dos resultados foi feita através da comparação desses resultados com dados gerados em trabalho experimental.

Dessa maneira, conclui-se que o trabalho alcançou todos os seus objetivos e que o desenvolvimento de dispositivos PTC é viável pela rota de processamento utilizada.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A presente dissertação de mestrado apresentou resultados interessantes sobre o processamento de filmes cerâmicos porosos e autossustentados. Porém, faz-se necessário a continuidade do estudo a fim de melhorar as propriedades dos filmes obtidos e expandir as possibilidades de aplicações.

Os parâmetros de processo iSLS, assim como os parâmetros envolvidos na sinterização posterior dos filmes devem ser aprimorados, visando a obtenção de filmes maior resistência mecânica e com a possibilidade de controle da porosidade.

Em relação aos materiais precursores, o uso de outro polímero, por exemplo a Poliamida 11, apresenta-se como uma opção mais sustentável, por ser de origem orgânica (óleo de mamona).

Apesar dos filmes apresentarem uma resposta elétrica, a qual é essencial para a sua utilização como sensores de temperatura PTC, a dopagem do  $\text{BaTiO}_3$  por terras-raras se mostra necessária para o aprimoramento das características elétricas do material.

A modelo proposto da simulação computacional se mostrou válido, mas pode ser melhorado através da adição de fatores de correção que consideram a degradação do polímero durante o processo iSLS. Algumas considerações iniciais, como a adoção de um meio contínuo para simular a cama de pó e que o calor convectivo é desprezado, podem ser revisadas para tornar o modelo mais realista.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Song, Y. Li, Q. Wang, C. Zhang, “Facile preparation of high loading filled PVDF/BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric composites for selective laser sintering 3D printing”, *RSC Advances*, vol. 11, p. 37923-37931, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D1RA06915B>
- [2] I. Oliveira, “Desenvolvimento de suporte catalítico para fins aeroespaciais empregando manufatura aditiva”, Universidade de São Paulo, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.97.2018.tde-04122018-143447>
- [3] A. S. Nunes, “Implementação do sistema de cristalização superficial induzida por laser em vidro de composição eutética”, Universidade Federal de São Carlos, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/11791>
- [4] D. Grossin, A Montón, P. N. Segado, E. Ozmen, G.Urruth, F. Maury, D. Maury, C. Frances, M. Tourbin, P. Lenormand, G. Bertrand, “A review of additive manufacturing of ceramics by powder bed selective laser processing (sintering/melting): Calcium phosphate, silicon carbide, zirconia, alumina, and their composites”, *Open Ceramics*, vol. 5, p. 1-21, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100073>
- [5] G. D. Zarur, “Sinterização seletiva a laser (SLS)”, Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.
- [6] A. Montón, “Experimental and numerical study for direct powder bed selective laser processing (sintering/melting) of silicon carbide ceramic”, *Materials Research Express*, vol.8, p.1-13, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/abf6fc>
- [7] D. M. Sassaman, “Indirect Selective Laser Sintering of Ceramics”, University of Texas, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.26153/tsw/42435>
- [8] K. Shahzad. “Powder-based indirect selective laser sintering of ceramics”, Universidade de Leuven, Bélgica, 2013.
- [9] B. Ertug, “The Fabrication of Porous Barium Titanate Ceramics via Pore-Forming Agents (PFAs) for Thermistor and Sensor Applications”, *Powder Metallurgy*, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5772/33930>
- [10] V. Buscaglia, M. T. Buscaglia, G. Canu, “BaTiO<sub>3</sub>-Based Ceramics: Fundamentals, Properties and Applications”, *Encyclopedia of Materials*:

*Technical Ceramics and Glasses*, p.1-34, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12132-0>

[11] G. Bacci, “Obtenção e caracterização de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> via processo não convencional de liofilização e sua aplicação como sensor de temperatura positiva (PTC)”, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2011.

[12] J. G. Bell, T. Graule, M. Stuer, “Barium titanate-based thermistors: Past achievements, state of the art, and future perspectives”, *Applied Physics Reviews*, vol.8, no.031318, p.1-43, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0048697>

[13] V. A. Lukacs, R. Stanculescu, L. Curecheriu, C. E. Ciomaga, N. Horchidan, C. Cioclea, L. Mitoseriu, “Structural and functional properties of BaTiO<sub>3</sub> porous ceramics produced by using pollen as sacrificial template”, *Ceramics International*, vol.46, p.523-530, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.292>

[14] V. L. V. Santos, “Análise numérica do escoamento e do comportamento térmico de um secador solar ativo misto utilizando COMSOL Multiphysics”, Universidade Federal de São João Del-Rei, 2018.

[15] A. J. Moulson, J. M Herbert, *Eletroceramics*. 2nd edition, 2003. ISBN:9780471497479

[16] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, 1976. ISBN 0-47860-1.

[17] H. L. Hasegawa, “Crescimento de grãos anômalos em titanato de bário”, Universidade Federal de São Carlos, 2004.

[18] M. S. Silva, “Estudo do comportamento PTCR em cerâmicas de BaTiO<sub>3</sub>:La sinterizadas a laser”, Universidade Federal do Sergipe, 2014.

[19] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for ceramic Science and engineering*, 1st edition, 1997. ISBN 0-471-59873-9.

[20] K. Park, “Characteristics of porous BaTiO<sub>3</sub>-based PTC thermistors fabricated by adding graphite powders”, *Materials Science and Engineering B*, vol. 107, p. 19-26, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.003>

[21] J. P. Manfredini, P. I. Paulin Filho, S. M. Gheno, “Observação de barreiras de potencial em termistores do tipo PTC à base de titanato de bário e estrôncio por microscopia de força eletrostática”, *55° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p.2012-2030, 2011.



- [22] Y. Chen, S. Yang, "The PTCR effect in donor-doped barium titanate: Review of compositions, microstructures, processing and properties". Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000001>
- [23] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West, "Doping mechanism and electrical properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *International Journal of Inorganic Materials*, no. 3, p. 1205-1210, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00128-3](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00128-3)
- [24] D. Zhang, D. Zhou, S. Jiang, X. Wang, S. Gong, "Effects of porosity on the electrical characteristics of current-limiting BaTiO<sub>3</sub>-based positive-temperature-coefficient (PTC) ceramic thermistors coated with electroless nickel-phosphorous electrode", *Sensors and Actuators A*, vol. 112, p. 94-100, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2003.09.039>
- [25] R. A. Pereira, "Síntese e caracterização de titanato de bário hidrotérmico dopado com lantânio e manganês", Universidade Federal de Ouro Preto, 2004.
- [26] K. Liu, Y. Shi, C. Li, L. Hao, J. Liu, Q. Wei, "Indirect selective laser sintering of epoxy resin/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powders combined with cold isostatic pressing", *Ceramics International*, vol. 40, p. 7099-7106, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.043>
- [27] T. A. T. Sulong, R. A. M. Osman, M. S. Idris, Z. A. Z. Jamal. "Structural and electrical properties of Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>) and Neodymium doped BaTiO<sub>3</sub> (Ba<sub>0.995</sub>Nd<sub>0.005</sub>TiO<sub>3</sub>)", *EPJ Web of Conferences*, vol. 162, no. 01050, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/201716201050>
- [28] Q. Sun, Q. Gu, K. Zhu, R. Jin, J. Liu, J. Wang, J. Qiu, "Crystalline structure, defect chemistry and room temperature colossal permittivity of Nd-doped barium titanate", *Scientific Report*, vol. 7, p. 42274, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep42274>
- [29] A. S. Shaikh, R. W. Vest, "Defecy structure and dielectric properties of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified BaTiO<sub>3</sub>", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.69, no.9, p.689-694, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07472.x>
- [30] M. W. Mancini, P. I. Paulin Filho, "Barreiras de potencial mapeadas por microscopia de força atômica em cerâmicas à base de BaTiO<sub>3</sub> dopadas com lantânio", *Cerâmica*, vol. 53, p. 147-152, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132007000200006>

- [31] J. Daniels, K. H. Hardtl, R. Wernicke, "The PTC effect of barium titanate", *Philips Technical Review*, vol.38, no.3, p.73-73, 1979.
- [32] G. Goodman, "Electrical conduction anomaly in samarium-doped barium titanate", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.46, no.1, p.48–54, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb13770.x>
- [33] M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, no. 11, p.639-644, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb15861.x>
- [34] P. V. A. Silva, "Estudos de sinterização em cerâmicas de titanato de bário", Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.
- [35] R. Stanculescu, C.E. Ciomaga, L. Padurariu, p. Galizia, N. Horchidan, C. Capiani, C. Galassi, L. Mitoseriu, "Study of the role of porosity on the functional properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 643, p. 79-87, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.252>
- [36] Q. X. Jia, L. H. Chang, W. A. Anderson, "Interactions between ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> and Si", *Journal of Electronic Materials*, vol. 23, no. 6, p. 551–556, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02670658>
- [37] Y. Jin, N. Chen, Y. Li, Q. Wang, "The selective laser sintering of a polyamide 11/ BaTiO<sub>3</sub>/graphene ternary piezoelectric nanocomposite", *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 10, p. 20405-20413, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0RA01042A>
- [38] Kang, S, *Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure*, 1st edition, 2005. ISBN: 9780750663854
- [39] J. Deckers, K. Shahzad, J. Vleugels, J. P. Kruth, "Isostatic pressing assisted indirect selective laser sintering of alumina components", *Rapid Prototyping Journal*, vol. 18, no. 5, p. 409-419, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/13552541211250409>
- [40] H. Lee, C. H. L. Lim, M. J. Low, N. Tham, V. M. Murukeshan, Y. J. Kim, "Laser in Additive Manufacturing: A Review", *International Journal of Precision Engineering Manufacturing-Green Technology*, vol. 4, no. 3, p. 307-322, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40684-017-0037-7>

- [41] B. Qian, Z. Shen, "Laser sintering of ceramics", *Journal of Asian Ceramic Society*, vol. 1, p. 315-321, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.08.004>
- [42] M. Yan, X. Tian, G. Peng, Y. Cao, D. Li, "Hierarchically porous materials prepared by selective laser sintering", *Material and Design*, vol.135, p.62-68 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.015>
- [43] M. N. Rahaman, "Sintering of Ceramics", CRC press, 2007. ISBN 142000705X.
- [44] L. M. Anovitz, D. R. Cole, "Characterization and analysis of porosity and pore structures", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol.80, no.1, p.61-64, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2015.80.04>
- [45] P. A. Webb, "An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data", Micromeritics Instrument Corp., 2001.
- [46] F. Rodríguez, P. García, "Porosimetría por intrusión de mercurio: Fundamentos de la técnica y aplicación a la caracterización microestructural de hormigones", *Ingeniería Civil*, vol.97, p.21-37, 1995.
- [47] S. L. M. Brito, "Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini", Universidade de São Paulo, 2009.
- [48] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", New York: John Wiley, 1996. ISBN 9781119456186, 1119456185
- [49] A. M. Maliska, "Microscopia Eletrônica de Varredura". (Notas de aulas), Universidade Federal de Santa Catarina, p.98.
- [50] A. J. M. Sales, "Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do composto  $(\text{BiNbO}_4)\text{-(CaTiO}_3)_{1-x}$  para aplicações em comunicações", Universidade Federal do Ceará, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/18953>
- [51] R. B. Oliveira, "Correlação elétrica e microestrutural entre os comportamentos termistor tipo PTCR e varistor em eletrocerâmicas de titanato de bário dopadas com érbio", Universidade de São Paulo, 2013.
- [52] J. R. Macdonald, E. Barsoukov, "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications". 2<sup>nd</sup>. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 583 ISBN 0-471-64749-7.

- [53] T. Inoue, X. Gao, K. Shinozaki, T. Honma, and T. Komatsu, "Laser Patterning of Non-Linear Optical Bi<sub>2</sub>ZnB<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Crystal Lines in Glass," *Front. Mater.*, vol. 2, no. May, p. 1–7, 2015. Disponible em: <https://doi.org/10.3389/fmats.2015.00042>
- [54] COMSOL. Material library. Software COMSOL Multiphysics 6.0.
- [55] M. J. Ansari, D. S. Nguyen, H. S. Park, "Investigation of SLM Process in Terms of Temperature Distribution and Melting Pool Size: Modeling and Experimental Approaches", *Materials*, vol. 12, p. 1272-1290, 2019. Disponible em: <https://doi.org/10.3390/ma12081272>
- [56] E. D. Bain, E. J. Garboczi, J. E. Seppala, T. C. Parker, K. B. Migler, "Benchmark physical property measurements for powder bed fusion additive manufacturing of polyamide 12", *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, p.1-27, 2019. Disponible em: <https://doi.org/10.1007/s40192-019-00146-3>
- [57] A. C. Caballero, J. F. Fernández, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, "Intermediate Phase Development in Phosphorus-Doped Barium Titanate", *Journal of the American Ceramic Society*, vol.83, no.6, p.1499-1505, 2000. Disponible em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01417.x>
- [58] M. Singh, B. C. Yadav, A. Ranjan, M. Kaur, S. K. Gupta, "Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.241, p.1170-1178, 2017. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.018>
- [59] T. Al-Nabousli, M. Boulos, C. Teanailleau, P. Dufour, M. Zakhour, S. G. Fritsch, "Colossal and frequency stable permittivity of barium titanate nanoceramics derived from mechanical activation and SPS sintering", *International Journal of Engineering Research & Science*, vol.1, no.7, p.25-33, 2015. Disponible em: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03100-8>
- [60] P. Peyre, Y. Rouchausse, D. Defauchy, G. Régnier, "Experimental and numerical analysis of the selective laser sintering (SLS) of PA12 and PEKK semi-crystalline polymers", *Journal of Materials Processing Technology*, p.326-336, 2015. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.04.030>