

Estudo das alterações causadas pela adição de Mg^{2+} em cerâmicas policristalinas do tipo $Ca_{1-x}Mg_xCu_3Ti_4O_{12}$.

Emerson L. Schmidt ¹Unesp - Campus de Araraquara – Instituto de Química (IC)*, Miguel A. Ramirez ²Unesp - Campus de Guaratinguetá – Faculdade de Engenharia (PQ), José A. Varela ¹Unesp - Campus de Araraquara – Instituto de Química (PQ).

Schmidt_els@hotmail.com.

Palavras Chave: Cerâmicas, dielétricos, sinterização, $Ca_{1-x}Mg_xCu_3Ti_4O_{12}$.

Introdução

Cerâmicas à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) geraram grande interesse científico após a descoberta da constante dielétrica (ϵ) gigante por Subramanian *et al.* [1] e da propriedade não ôhmica por Chung *et al.* [2]. Entretanto, a origem de ambas propriedades, ainda é assunto de estudo na literatura. Uma hipótese que pode explicar o comportamento dielétrico gigante de cerâmicas à base de CCTO (perovskita do tipo $ABTiO_3$) é o grau de covalência do cátion A. Visando comprovar esta hipótese, foram preparadas cerâmicas policristalinas com a seguinte composição: $Ca_{1-x}Mg_xCu_3Ti_4O_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) onde o Ca^{2+} foi gradativamente substituído por um cátion ainda mais covalente (Mg^{2+}). Foi analisado o efeito desta substituição gradativa na sinterização de cerâmicas na forma de *bulk*. Para isso foram realizadas medidas de dilatometria e a análise das fases presentes no material, através da técnica de difração de raios X.

Resultados e Discussão

O difratogramas de raios X para a amostra $Mg_xCa_{1-x}Cu_3Ti_4O_{12}$ com $x = 1,0$ mol é mostrado na Figuras 1.

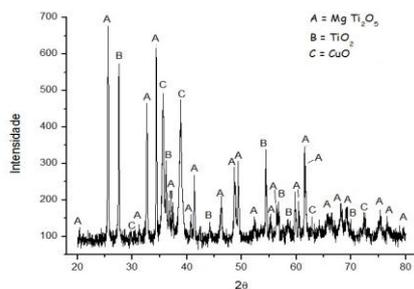


Figura 1. difratograma de raios X do sistema policristalino $Mg_xCa_{1-x}Cu_3Ti_4O_{12}$, após sinterização.

Com o aumento do conteúdo de Mg^{2+} percebeu-se que existe uma tendência em diminuir a quantidade da fase de $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Os picos de difração da fase $MgTi_2O_5$ começam a aparecer a partir da composição com $x=0,5$, e vão aumentando a medida que o Mg^{2+} é adicionado ao sistema. A partir

de $x=0,5$ ocorre o aparecimento da fase TiO_2 , devido ao fato de que ao diminuir a quantidade de Ca^{2+} no sistema, se tem uma maior formação de $MgTi_2O_5$, fase que apresenta uma quantidade menor de Ti^{4+} ,

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

sobrando Ti^{4+} na composição, suficiente para formar o TiO_2 . Quando $x=0,9$ a fase CuO começa a aparecer, pois como o $MgTi_2O_5$ não apresenta Cu em sua composição, o Cu adicionado na forma de óxido, tende a se manter na forma inicial (CuO).

O gráfico da taxa de retração linear e mostrado na Figura 2.

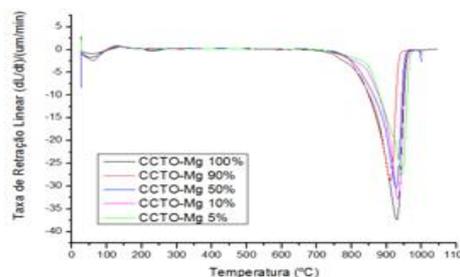


Figura 2. Taxa de retração linear vs temperatura para $Mg_xCa_{1-x}Cu_3Ti_4O_{12}$ ($x = 0,05; 0,10; 0,50; 0,90$ e $1,00$). A temperatura de sinterização do CCTO já é conhecida e apresenta um valor de $1100^\circ C$. Quando se realiza a substituição gradativa de Ca^{2+} pelo Mg^{2+} , essa temperatura sofre um decréscimo considerável.

Conclusões

Pelos difratogramas de raios X, houve um decréscimo da fase de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ com o aumento de Mg^{2+} , sendo que para 100 % de Mg^{2+} desaparece completamente. Os picos da fase $MgTi_2O_5$ se tornam mais intensos, sendo que para amostra com 100% de substituição de Ca^{2+} pelo Mg^{2+} existe uma mistura de diversas fases ($MgTi_2O_5$, TiO_2 e CuO).

Pela análise dos difratogramas pode-se concluir que a substituição de Ca^{2+} pelo Mg^{2+} diminui a temperatura de sinterização, sendo que a melhor temperatura é $960^\circ C$, isso garante que todas as cerâmicas, terão sua sinterização completa.

Agradecimentos

LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) e CNPq.

¹ Subramanian, M.A., et al., **High dielectric constant in $ACu(3)Ti(4)O(12)$ and $ACu(3)Ti(3)FeO(12)$ phases**. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **151**(2): p. 323-325;

² Chung, S.Y., I.D. Kim, and S.J.L. Kang, **Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate**. Nature Materials, 2004. **3**(11): p. 774-778;