



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (P²CEM)**

IVUS LORENZO OLIVEIRA MATOS

**PRODUÇÃO DE CINTILADORES CERÂMICOS DE
GERMANATO DE BISMUTO (Bi₄Ge₃O₁₂) ATRAVÉS DA
PRENSAGEM A QUENTE**

**SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
AGOSTO DE 2018**

"PRODUÇÃO DE CINTILADORES CERÂMICOS DE GERMANATO DE
BISMUTO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) ATRAVÉS DA PRENSAGEM A QUENTE".

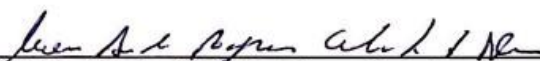
IVUS LORENZO OLIVEIRA MATOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

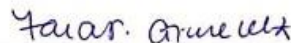


Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio



Prof. Dr. Marcio André Rodrigues Cavalcanti de

Alencar



Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Agosto/2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Matos, Ivus Lorenzo Oliveira
M433p Produção de cintiladores cerâmicos de germanato de bismuto
(Bi₄Ge₃O₁₂) através da prensagem quente / Ivus Lorenzo
Oliveira Matos ; orientador Mário Ernesto Giroldo Valerio. - São
Cristóvão, 2018.
75 f.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Ciência dos materiais. 2. Bismuto. 3. Material cerâmico. I.
Valerio, Mário Ernesto Giroldo orient. II. Título.

CDU 66.017

“As grandes almas são tão capazes dos maiores vícios como das maiores virtudes; e os que não andam senão muito lentamente podem avançar muito mais, se seguem o caminho direito, que os que correm e dele se afastam”

(Descartes)

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus por ser meu guia e minha base de sustentação em todo o meu caminho percorrido e em todos os momentos.

Aos professores Mário Ernesto e Zélia Macedo, pela confiança e por acreditarem no meu potencial em desenvolver esta pesquisa, agradeço ainda pelas orientações dadas em cada etapa e pela paciência e atenção que tiveram.

Ao Adriano Borges pelo apoio e parceria fundamental em todas as etapas deste trabalho.

Aos meus pais, Matos e Rosileide, pelo apoio e amor incondicional durante todas as etapas da minha vida. Aos meus irmãos Igor e Mariane, meus primos Tatiane, Guilherme e Ana, meus tios Rosália e Rosivaldo e minha avó Maria, o meu muito obrigado.

Aos amigos Lucas Coelho, Matheus Pena, Harrison Castro, Ikaro Arthur, Loreta Nascimento e Rodolfo Martins que independente da distância sempre se mostraram presentes e dispostos a ajudar.

Aos alunos de pós-doutorado do LPCM, Suellen, Maria e Giordano e a secretária Cláudia que diretamente e indiretamente ajudaram para a conclusão deste trabalho.

Aos alunos do DFI, Jéssica, Tatiane, Simone pela ajuda, conversas e risadas.

Aos professores do P2CEM por todo o conhecimento transmitidos nesses últimos anos.

A Universidade Federal de Sergipe e ao Cnpq pela estrutura e incentivos fornecidos.

A todos aqueles que de alguma forma torceram por mim e contribuíram de alguma forma.

Resumo da Dissertação apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para obtenção de título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

PRODUÇÃO DE CINTILADORES CERÂMICOS DE GERMANATO DE BISMUTO (Bi₄Ge₃O₁₂) ATRAVÉS DA PRENSAGEM A QUENTE

Ivus Lorenzo Oliveira Matos

Agosto/2018

Orientador: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

RESUMO

Neste trabalho verificou-se o potencial da prensagem a quente na produção de cintiladores cerâmicos de germanato de bismuto (Bi₄Ge₃O₁₂ - BGO). Foi realizado um estudo dos parâmetros de prensagem a quente tais como: tempo de patamar de sinterização (4 e 10 horas), temperatura (840 e 875 °C) e carga aplicada (0.10, 0.14 e 0.18 MPa) nos quais, os dados de densidade relativa obtidos através de método de Arquimedes mostraram que as cerâmicas produzidas apresentam densidades relativas superiores a 94%. Para a caracterização das amostras foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), as quais mostraram que as cerâmicas de BGO apresentam fases cristalinas em duas estequiometrias, a fase principal e majoritária Bi₄Ge₃O₁₂ e a fase minoritária Bi₁₂GeO₂₀. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para investigar a formação da microestrutura dos grãos com a mudança dos parâmetros de prensagem a quente. A caracterização óptica foi realizada via radioluminescência (RL), em que foi verificado que as amostras sinterizadas via prensagem a quente apresentam melhor eficiência na emissão característica do BGO. A influência das condições de sinterização na eficiência de cintilação das cerâmicas também foi investigada.

Palavras-chaves: Prensagem a quente; Cintiladores; BGO

Abstract of Master dissertation presented to P²CM/UFS as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc)

CERAMIC SCINTILLATIONS PRODUCTION OF BISMUTH GERMANATE (Bi₄Ge₃O₁₂) THROUGH HOT PRESSING

Ivus Lorenzo Oliveira Matos

Agosto/2018

Advisors: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

Department: Materials Science and Engineering

In the present work the potential of ceramic scintillator production of bismuth germanate by hot pressing was investigated. The microstructure and the scintillation yield were studied as function of the hot pressing parameters, such as time sintering plateau (4 and 10 hours), temperature (840 e 875 °C), and pressure (0.10, 0.14, and 0.18 MPa). Values of relative densities were obtained through Archimedes method showing that for the ceramic bodies produced the densities were higher than 94%. X-ray diffraction showed that the ceramics and the precursor powder exhibited two different Bi-Ge-O stoichiometries, the majority one Bi₄Ge₃O₁₂ and the spurious one Bi₁₂GeO₂₀. Analyzes by scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the microstructure of the grains with the changes of hot pressing parameters. The optical characterization was done by radioluminescence (RL), in which it was verified that the sample sintered by hot pressing have better efficiency in the characteristic emission of BGO. The influence of sintering condition in scintillation efficiency of the ceramic bodies was also investigated.

Key-words: Hot pressing, Scintillators; BGO

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVO GERAL	3
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 GERMANATO DE BISMUTO	5
2.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA	7
2.3 CINTILADORES CERÂMICOS	11
2.3.1 TRANSPARÊNCIA DE CINTILADORES CERÂMICOS	12
2.3.2 DANOS DE RADIAÇÃO.....	13
2.3.3 TEMPO DE DECAIMENTO	13
2.4 SINTERIZAÇÃO	14
2.4.1 ESTÁGIOS DA SINTERIZAÇÃO	16
2.4.2 PRENSAGEM A QUENTE	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 PRODUÇÃO DOS CORPOS VERDES	23
3.2 MÉTODO GEOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	24
3.3 PRENSAGEM A QUENTE.....	24
3.4 MÉTODO DE ARQUIMEDES PARA DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE.....	27
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	28
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV	31
3.7 DILATOMETRIA.....	33

3.8	RADIOLUMINESCÊNCIA	33
3.9	TRANSMITÂNCIA.....	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	EFEITO DA CARGA DE PRENSAGEM NOS CORPOS VERDES	36
4.2	EFEITO DA PRENSAGEM A QUENTE NA DENSIDADE DOS CORPOS CERÂMICOS SINTERIZADOS.....	38
4.2.1	CONDIÇÃO BGO I.....	39
4.2.2	CONDIÇÃO BGO II.....	41
4.2.3	DILATOMETRIA E CONDIÇÃO BGO III.....	44
4.2.4	CONDIÇÃO BGO IV	47
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	49
4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	54
4.5	ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO	59
4.6	RADIOLUMINESCÊNCIA	61
4.7	TRANSMITÂNCIA.....	65
5.	CONCLUSÕES	69
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura cúbica do BGO; as esferas roxas, cinzas e vermelhas representam o Bi, Ge e O respectivamente (a). Tetraedro de GeO_2 em cinza e Octaedros de Bi_2O_3 em roxo.....	6
Figura 2.2 Mecanismos de interação da radiação com a matéria em função da energia do fóton incidente e do número atômico do material (YOSHIMURA, 2007)	8
Figura 2.3. Representação esquemática do efeito fotoelétrico, no qual o fóton incidente interage com um elétron fortemente ligado causando assim a ejeção do elétron.....	9
Figura 2.4. Representação esquemática do espalhamento Compton no qual o fóton incidente interage com um elétron provando a sua ejeção e o espalhamento do fóton.....	10
Figura 2.5. Representação esquemática do processo de produção de pares no qual o fóton incidente interage com o núcleo e produzindo um par elétron-pósitron.	11
Figura 2.6. Etapas para obter corpos cerâmicos sinterizados (a) mistura dos pós precursores, (b) compactação do pó e (c) sinterização (BASU, 2011)	16
Figura 2.7. Idealização dos três estágios da sinterização. O compacto de pó após a sua conformação (a), estágio inicial da sinterização com início da formação dos pescoços entre as partículas (b), estágio intermediário com as partículas (c) e estágio final.....	19
Figura 3.1. Analisador Termomecânico Shimadzu TMA – 60 (a). Porta amostra, no qual a seta indica a haste responsável por aplicar a carga e quantificar a variação de altura das amostras submetidas a um processo térmico (b).....	25
Figura 3.2. Representação das diferentes condições de sinterização utilizadas durante a prensagem a quente das pastilhas de BGOI (a), BGO II (b) BGO III (c) e BGO IV (d).....	26
Figura 3.3. Ondas com interferência construtiva (a). Ondas com interferência destrutiva (b).....	29
Figura 3.4. As linhas verticais representam a radiação que passa por fendas, gerando ondas circulares, nas quais interferem construtivamente e geram a figura de difração.....	30
Figura 3.5. Esquema de montagem utilizado nas medidas de radioluminescência.....	34

Figura 4.1. Densidades relativas dos corpos-verdes em função da variação da carga aplicada antes da retificação do pastilhador. A barra de erro apresenta o desvio padrão determinado através da medida de três amostras diferentes.	36
Figura 4.2. Densidades relativas dos corpos-verdes em função da variação da carga aplicada após a retificação do pastilhador. A barra de erro apresenta o desvio padrão determinado através da medida de três amostras diferentes	37
Figura 4.3. Variação da altura da amostra em função do programa de temperatura e carga para a amostra sinterizada sobre a condição BGO I com aplicação de carga máxima de 0.10 MPa.....	39
Figura 4.4. Variação da altura da amostra em função do programa de temperatura e carga para as amostras sinterizadas na condição BGO I.	41
Figura 4.5. Variação da altura das amostras em função do programa de temperatura e carga para as amostras sinterizadas na condição BGO II.....	43
Figura 4.6. Curva de dilatométrica de cerâmicas de Germanato de Bismuto. A curva em preto representa a retração linear (em %) e a curva em azul a derivada em relação a temperatura da curva de retração.....	46
Figura 4.7. Variação da altura, das amostras sinterizadas na condição BGO III, em função do programa de temperatura e carga.	47
Figura 4.8. Comparativos das curvas de deslocamento da condição BGO III e IV com aplicação de carga de 0.10 MPa.	49
Figura 4.9. Micrografias dos corpos cerâmicos sinterizados na condição BGO I – Sem carga (a), 0.10 MPa (b), 0.14 MPa (c) e 0.18 MPa (d). Distribuição do tamanho de partículas na condição BGO I - – Sem carga (e), 0.10 MPa (f), 0.14 MPa (g) e 0.18 MPa (h).	52
Figura 4.10. Micrografias dos corpos cerâmicos sinterizados na condição BGO II – 0.10 MPa (a), 0.14 MPa (b) e 0.18 MPa (c). Distribuição do tamanho de partículas na condição BGO II - 0.10 MPa (d), 0.14 MPa (e) e 0.18 MPa (f).	53
Figura 4.11. Micrografia da cerâmica sinterizada na condição BGO III sem aplicação de carga durante a sinterização (a). Distribuição do tamanho de grão obtida a partir de um conjunto de imagens de MEV das cerâmicas de BGO (b).	54
Figura 4.12. Micrografias dos corpos cerâmicos sinterizados na condição BGO III – Sem carga (a), 0.10 MPa (b), 0.14 MPa (c) e BGO IV - 0.10 MPa (d).	55

Figura 4.13. Difração de raio X do pó cerâmico utilizado na prensagem a quente do BGO juntamente os padrões das fases identificadas, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	56
Figura 4.14. Difração de raio X das amostras sinterizadas na condição BGO I.....	57
Figura 4.15. Difração de raios X das amostras sinterizadas na condição BGO II.	58
Figura 4.16. Difração de raios X das amostras sinterizadas na condição BGO III com diferentes aplicações de cargas e condição BGO IV.	59
Figura 4.17. Micrografia por BSE das amostras BGO III – 0 Mpa (a) e BGO IV (b)	61
Figura 4.18. Espectros de radioluminescência das cerâmicas submetidas à prensagem a quente nos programas BGO I.	63
Figura 4.19. Espectros de radioluminescência das cerâmicas submetidas à prensagem a quente nos programas BGO II.	64
Figura 4.20. Espectros de radioluminescência das cerâmicas submetidas à prensagem a quente nos programas BGO III e IV.	65
Figura 4.21. Transmitâncias dos corpos sinterizados na condição BGO I.....	67
Figura 4.22. Transmitâncias dos corpos sinterizados na condição BGO II.....	68
Figura 4.23. Transmitâncias dos corpos sinterizados na condição BGO III e IV.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Possíveis valores para as constantes da Equação (3) e (4) para o estágio inicial da sinterização.	17
Tabela 4.1. Comparativo das densidades relativas das amostras para as diferentes condições de carga aplicada utilizando a condição de sinterização BGO I.....	41
Tabela 4.2. Comparativo das Densidades Relativas da condição BGO II com diferentes aplicações de carga.	43
Tabela 4.3. Comparativo das Densidades Relativas da condição BGO III com diferentes aplicações de carga.	47
Tabela 4.4. Composição atômica dos grãos presente na amostra sinterizada sob a condição BGO III – 0 MPa.	61

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Devido às suas propriedades ópticas, o germanato de bismuto – $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (BGO) vem recebendo bastante atenção dentro da ciência dos materiais. As primeiras pesquisas sobre suas propriedades ópticas surgiram em 1973 e, deste então, este composto vem substituindo os cintiladores de iodeto de sódio dopado com tálio (NaI:Tl) nas mais diversas aplicações (BOYLE *et al.*, 2014; OVIEDO *et al.*, 2016). Entre as características que justificaram essa substituição, podemos citar o tempo de decaimento luminescente relativamente baixo, boa estabilidade mecânica, não-higroscopicidade, além da presença de bismuto, o que garante um elevado peso atômico e consequentemente elevado coeficiente de absorção de raio X ao BGO.

Os materiais com esta propriedade cintiladora são capazes de detectar a radiação ionizante e converter, de forma eficiente, em luz, tendo aplicações em áreas industriais e na saúde. Eles funcionam basicamente como materiais luminescentes, absorvendo fótons de alta energia e emitindo luz no espectro visível (GRESKOVICH e DUCLOS 1997).

As pesquisas e a produção desses materiais durante muito tempo foram baseadas em monocristais, porém, seus métodos de produção apresentam diversas limitações, como por exemplo, a aplicação de altas temperaturas por elevados períodos. Para contornar essas limitações, pesquisadores vêm trabalhando na produção de cintiladores cerâmicos, já que esses apresentam diversas vantagens, tais como: dopagem uniforme, baixos custos para produção em larga escala, além da possibilidade de fabricação mais rápida e em diferentes formatos (GRESKOVICH e DUCLOS 1997).

Uma desvantagem dos cintiladores cerâmicos é que eles naturalmente espalham a luz, justificando o seu reduzido grau de luminescência quando comparados aos monocristais. Por esta razão, é preferível a utilização de cerâmicas com alto grau de transparência, fator influenciado pela microestrutura durante o processo de conformação e sinterização. Realizando uma comparação, as cerâmicas policristalinas apresentam uma microestrutura mais complexa devido à presença de grãos, contornos de grão, poros, e em alguns casos, formação de mais de uma fase cristalina. O controle desses parâmetros influencia diretamente nas propriedades ópticas, pois resultarão em um

material transparente, translúcido ou opaco (GRESKOVICH & DUCLOS, 1997; LAKSHMANAN, 2012; MACEDO *et al.*, 2004).

A fabricação desses materiais cerâmicos normalmente envolve a prensagem de pós, seguido por uma etapa de queima em altas temperaturas, conhecida como sinterização, no qual o objetivo principal é a produção de corpos cerâmicos com alto grau de densificação (ADAMIAN *et al.*, 2009). Atualmente, existem vários métodos de sinterização que são aplicados com esse objetivo como, por exemplo, a sinterização laser (MACEDO, *et al.* 2004), spark plasma (ZHANG, GAO, e CHEN 2006), por microondas (JEONG *et al.*, 2013), e prensagem a quente (ZHANG *et al.*, 2017).

A prensagem uniaxial a quente é um método no qual a pressão e temperatura são aplicadas ao mesmo tempo, o que faz com que a cinética de densificação do processo seja acelerada, devido ao contato entre as partículas e pelo seu rearranjo, favorecendo assim o empacotamento (RICHERSON, 2005). Este método é considerado um dos mais promissores para a consolidação de nano pós em cerâmicas ópticas policristalinas devido à força motriz adicional, pressão, aplicada na densificação (BALABANOV *et al.*, 2015). Ela é indicada, por exemplo, para materiais que apresentam elevados pontos de fusão, e com isso necessitam da aplicação de elevadas temperaturas por um período considerável, já que na sinterização convencional exige-se aplicação de temperaturas que podem variar de 50 a 80% do ponto de fusão do composto. Outra aplicação possível, é para se ter um maior controle na microestrutura, pois através dela se obtém mais facilmente cerâmicas com ausência de poros, o que é de extrema importância para obter materiais com alto grau de transparência.

A pesquisa apresentada neste trabalho apresenta informações dos parâmetros de prensagem a quente do BGO, no qual não existem relatos na literatura, e sua correlação com as propriedades ópticas para as diferentes condições estudadas.

1.2 OBJETIVO GERAL

- Propor uma metodologia de sinterização baseada na aplicação da pressão, de forma simultânea a um programa de aquecimento, utilizando um analisador termomecânico, para a produção de cintiladores cerâmicos com alto grau de densificação.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar os parâmetros de prensagem a quente, tais como temperatura, tempo e carga a fim de se produzir corpos cerâmicos de qualidade;
- Identificar as fases presentes no material antes e após a prensagem a quente;
- Avaliar a microestrutura das amostras para as diferentes condições estudadas;
- Caracterizar opticamente os cintiladores produzidos através da radioluminescência.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GERMANATO DE BISMUTO

Nitsche, em 1965, foi o primeiro a abordar o germanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ – BGO), no meio científico, apresentando um estudo sobre o crescimento de monocristais, bem como seus efeitos eletro-óptico. Já na década de 1970, o BGO começou a ser bastante pesquisado devido às suas propriedades cintiladoras, como demonstrando por Cho e Farukhi, 1977.

Desde então o BGO vem lentamente substituindo os cintiladores monocristalino de iodeto de sódio dopado com tálio (NaI:Tl) nas mais diversas aplicações (BOYLE *et al.*, 2014). Algumas das propriedades que levaram a esta substituição estão sua elevada densidade ($7,11 \text{ g/cm}^3$), elevado coeficiente de absorção de raios X, devido à presença de Bi que confere ao BGO alto número atômico efetivo, elevada resistência a radiação, o que garante a reprodutibilidade das medidas, boa resistência mecânica e ausência de higroscopicidade (AHMED, 2007; BOYLE *et al.*, 2014).

O BGO apresenta estrutura cristalina cúbica, com parâmetro de célula unitária $a = b = c = 10.54 \text{ Å}$, do tipo eulitina. Ela é formada por arranjos regulares tetraédricos de GeO_4 e octaedros distorcidos de BiO_6 . A subrede formada por GeO_4 é considerada estável e grande parte dos defeitos estão associados a subrede formada pelo BiO_6 . Seu elevado *band gap* faz do BGO interessante matriz para dopagens (YU, SU, GUO, & XU, 2012). A representação da estrutura cristalina do BGO pode ser observada na Figura 2.1 no quais as esferas vermelhas, roxas e cinzas representam os íons de Ge, Bi e O respectivamente.

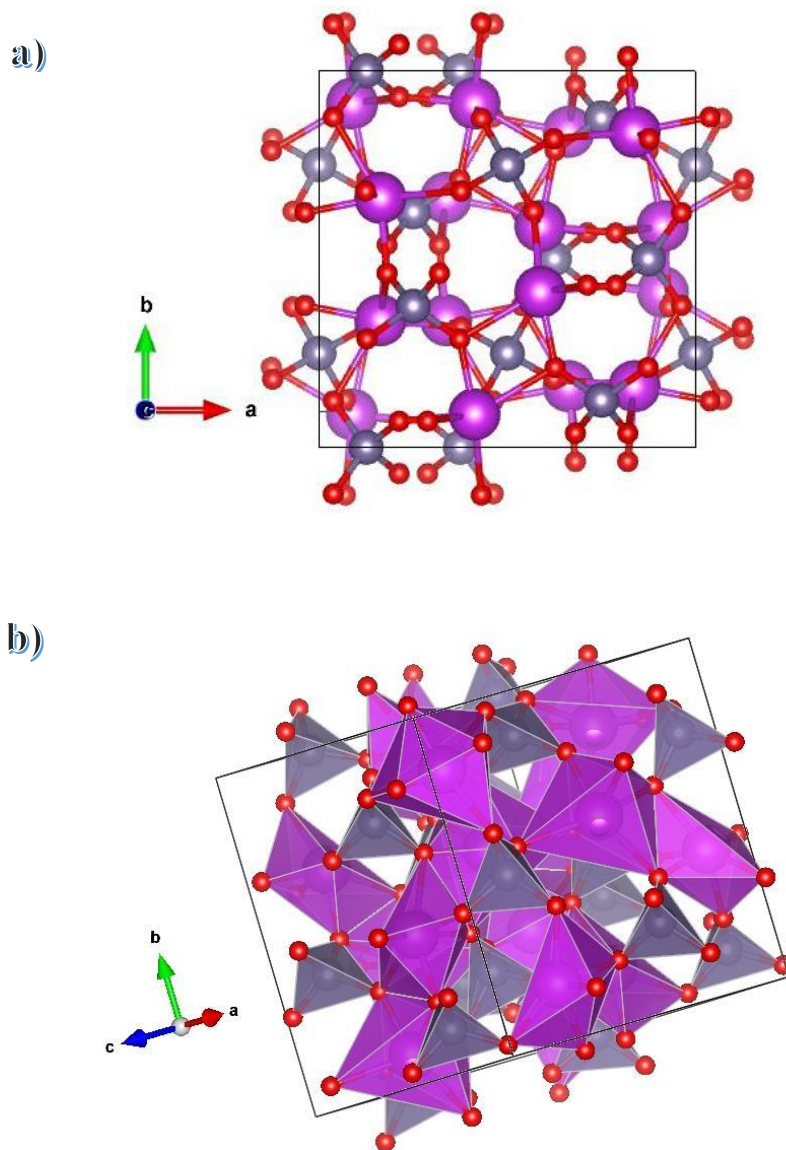


Figura 2.1. Estrutura cúbica do BGO; as esferas roxas, cinzas e vermelhas representam o Bi, Ge e O respectivamente (a). Tetraedro de GeO_2 em cinza e Octaedros de Bi_2O_3 em roxo.

Fonte: Software VESTA

O BGO é um material sintético com propriedades eletro-óptica e luminescentes. Ele é bastante utilizado como detector de radiação em diversos equipamentos, tais como, tomógrafos (MACEDO *et al.*, 2004). São aplicados também em controladores de fusão e equipamentos para inspeção de bagagem em aeroportos (CHAN, 1993; VALERIO, JACKSON, & MACEDO, 2005).

Outra característica do BGO é que ele é um cintilador puro, pois não requer a presença de um elemento ativador para desencadear o processo de cintilação. A sua luminescência é atribuída as transições dos íons Bi^{3+} , que é o cátion mais abundante na estrutura cristalina do material (MACEDO, 2002).

2.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Quando um feixe de energia radiante é incidido na superfície de um material, a radiação irá interagir com os átomos e moléculas da substância. Essa radiação então pode ser transmitida, absorvida, espalhada ou refletida ou também promover a fluorescência a depender das propriedades da substância irradiada, como mostrado na Figura 2.2.

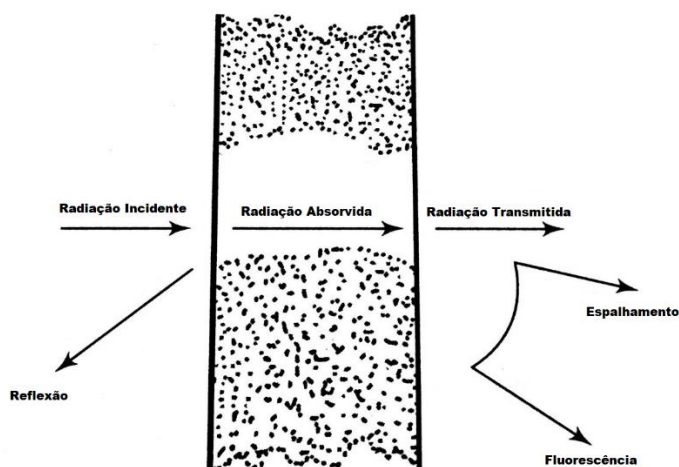


Figura 2.2 Mecanismos de interação da radiação com a matéria

A depender da energia da radiação ionizante, ela pode interagir com a matéria por meio de diferentes fenômenos conhecidos como efeito fotoelétrico, espalhamento Compton, produção de pares e radioluminescência. Os dois primeiros são comuns para processos de baixa energia (< 100 KeV) e médias energias (entre 100 KeV e 1 MeV). Para energias maiores que 1,02 MeV, o mecanismo mais comum é a produção de pares. Além do fator energia, o fenômeno de interação é

dependente do número atômico (Z) dos elementos que compõem o material, como ilustrado na Figura 2.3. O processo se inicia com a transferência da energia da radiação para os átomos e moléculas, causando o aquecimento ou até modificações na estrutura do material (POWSNER, PALMER, & POWSNER 2013). Já a radioluminescência é o principal fenômeno de interação com a matéria que ocorre nos cintiladores.

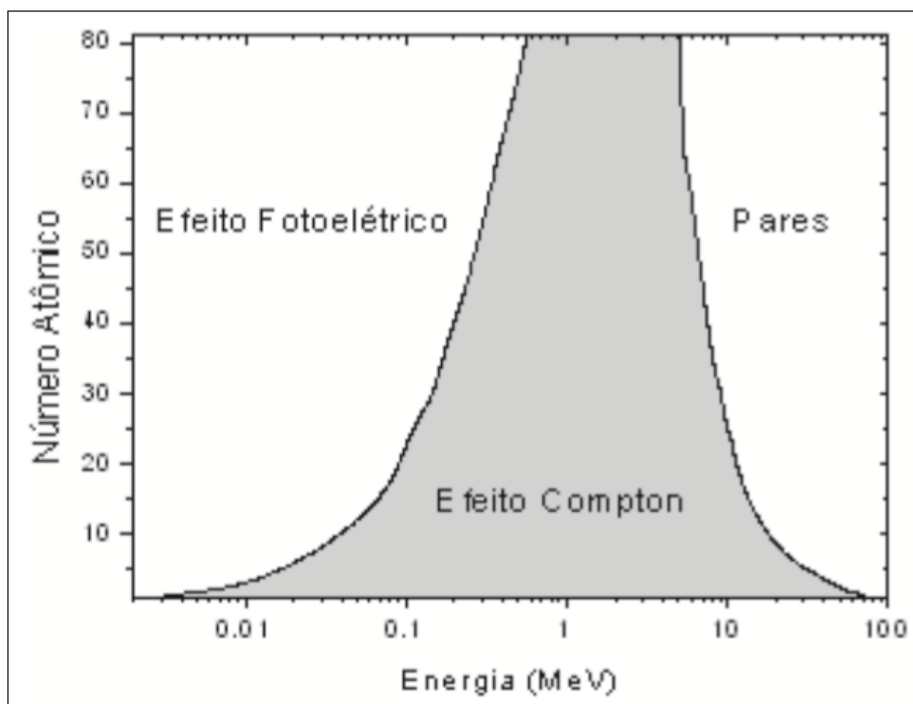


Figura 2.3 Mecanismos de interação da radiação com a matéria em função da energia do fóton incidente e do número atômico do material (YOSHIMURA, 2009).

O efeito fotoelétrico é um processo que confirma a dualidade onda-partícula da luz. Nesse efeito, a irradiação de luz em um material, geralmente metálico, é capaz de arrancar elétrons do material irradiado. Essa emissão seria dependente não da intensidade da luz, mas sim de sua frequência, caso a frequência seja menor que certo valor, dependendo do material irradiado, a emissão de elétrons não seria possível (AHMED, 2007).

Para fótons altamente energizados, há energia suficiente para a ionização do átomo e liberação de um elétron da camada eletrônica mais interna, a camada K. A energia do fotoelétron liberado pode ser dada pela Equação (1).

$$E_{e^-} = h\nu - E_b \quad (1)$$

No qual $h\nu$ é a energia do fóton e E_b é a energia de ligação do elétron com sua camada original (Rodrigues, 2003). A Figura 2.4 mostra esquematicamente o efeito fotoelétrico.

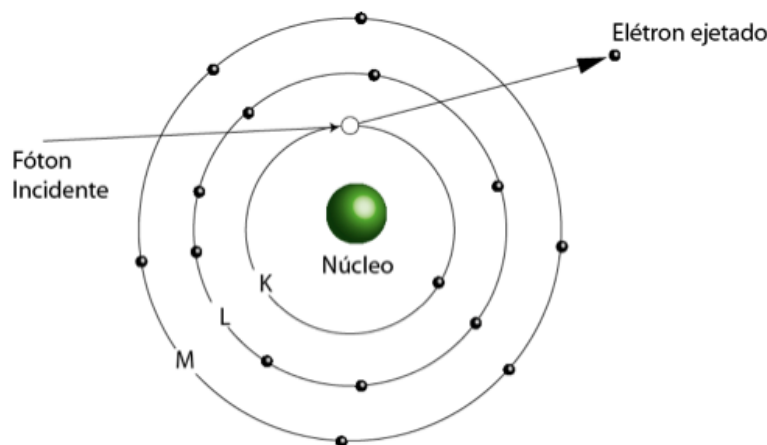


Figura 2.4. Representação esquemática do efeito fotoelétrico, no qual o fóton incidente interage com um elétron fortemente ligado causando assim a ejeção do elétron.

Fonte: rle.dainf.ct.utfpr.edu

O espalhamento Compton se refere ao espalhamento inelástico do fóton com elétrons fracamente ligados do material. Esse efeito foi estudado por Compton em 1923, no qual ele percebeu durante um experimento sobre espalhamento que o comprimento de onda de fótons de raios X espalhados (λ') apresentava uma componente de maior comprimento de onda do que o dos fótons incidentes (λ) por uma quantidade $\Delta\lambda$. Esse comportamento $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ é conhecido como deslocamento Compton, no qual $\Delta\lambda$ está relacionado ao ângulo de espalhamento dos fótons. Aqui ao contrário do que acontece no efeito fotoelétrico, o fóton não é absorvido e sim espalhado, sendo parte da energia do fóton incidente transferida na interação com o elétron ejetado (AHMED, 2007; EISBERG & RESNICK, 1979). A Figura 2.5 mostra esquematicamente o espalhamento Compton.

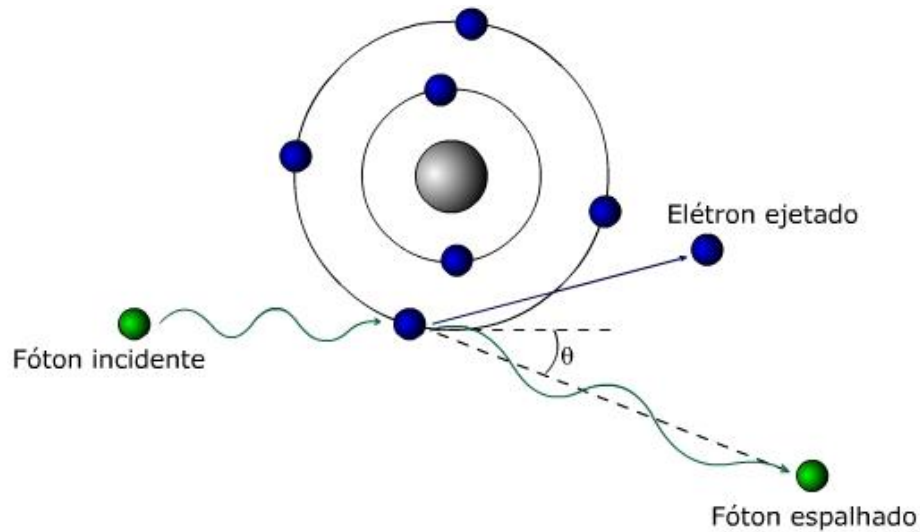


Figura 2.5. Representação esquemática do espalhamento Compton no qual o fóton incidente interage com um elétron provando a sua ejeção e o espalhamento do fóton.

Fonte: rle.dainf.ct.utfpr.edu

A produção de pares é um fenômeno de altas energias, devendo o fóton estar na região dos raios γ ou na região dos raios X de grande energia. Esse processo é resultante da conversão de um fóton em um par elétron-pósitron. A Figura 2.5 mostra esquematicamente a processo de produção de pares.

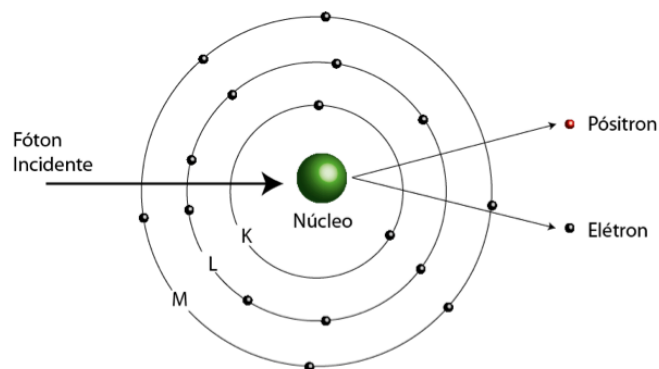


Figura 2.6. Representação esquemática do processo de produção de pares no qual o fóton incidente interage com o núcleo e produzindo um par elétron-pósitron.

Fonte: rle.dainf.ct.utfpr.edu

Finalmente a radioluminescência é um fenômeno que ocorre em materiais com propriedades cintiladoras, no qual a energia da radiação incidente é absorvida pelo material, gerando assim um grande número de pares elétron-buraco. Esses materiais apresentam uma banda de valência e condução separadas por uma banda proibida, também chamada de *gap*. O processo radioluminescente é comumente associado a recombinação do elétron com um buraco. No caso dos cintiladores intrínsecos, como é o caso do BGO, essa recombinação é responsável pela geração de fótons que desencadeia a cintilação (ANDRADE, 2012).

2.3 CINTILADORES CERÂMICOS

Cintiladores são materiais luminescentes que absorvem fótons de alta energia, convertem parte dessa energia em fótons e emitem luz na região ultravioleta próximo, visível ou infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Eles são comumente utilizados na detecção de radiação para diagnósticos médicos, medicina nuclear e física de altas energias (GRESKOVICH & DUCLOS, 1997). Eles são encontrados em diversas formas e tipos, mas basicamente eles podem ser divididos em dois tipos, o orgânico e o inorgânico, sendo este último preferível por apresentar altas densidades e melhor resolução em energia (AHMED, 2007; LUO *et al.*, 2016).

O processo de cintilação nesses materiais acontece toda vez que eles são irradiados por uma radiação ionizante, emitindo assim fótons. O processo ocorre quando fótons ou partículas carregadas da radiação incidente interagem com átomos de materiais cintiladores, transcorrendo a transferência de energia para o material. Como consequência, os átomos ficam em seu estado excitado, o processo de desexcitação dos estados eletrônicos conduz à emissão de fótons na região do espectro visível, ultravioleta e infravermelho, quando eles retornam para seu estado fundamental (GRESKOVICH & DUCLOS, 1997).

Os cintiladores cerâmicos fazem parte de uma nova classe de materiais que vem sendo desenvolvida nas últimas décadas. Nesta, encontramos sólidos policristalinos, inorgânicos e não-metálicos que são produzidos através de processos térmicos, que ocorrem abaixo do ponto de fusão desses materiais (BLASSE & GRABMAIER, 1994). O primeiro cintilador cerâmico desenvolvido foi o $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ para uso em detectores de raios X em tomógrafos computadorizados.

Posteriormente surgiram várias outras composições como, por exemplo, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr,Ce,F}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}\text{:Cr,Ce}$, $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BENGISU, 2001).

Embora os cintiladores monocristalinos apresentem maior grau de transparência quando comparados aos cintiladores policristalinos, eles são normalmente mais caros devida sua complexidade de produção, como por exemplo, o $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (*Lutetium Aluminum Garnet* - LuAG) (NIKL *et al.*, 2013) (YAMAMOTO & NITTA, 2018). Com isto, os cintiladores cerâmicos são materiais promissores na redução destes custos, já que eles possibilitam a produção de cintiladores em tamanhos e formatos pré-determinados, com uma melhor homogeneidade na distribuição de dopantes na rede cristalina e reduzida emissão pós-luminescente, também chamada de *afterglow*, possibilitando também a produção de materiais cerâmicos com composições complexas que não podem ser obtidas na forma de monocristais (BLASSE & GRABMAIER, 1994; GRESKOVICH & DUCLOS, 1997).

Para substituir os monocristais, as cerâmicas policristalinas devem atender alguns requisitos a depender de sua aplicação. Entre as principais podemos destacar a eficiência, transmissão óptica, baixo tempo de resposta e alta resistência a danos de radiação. Uma das características mais importantes é a transparência, uma vez que as cerâmicas naturalmente espalham a luz, diminuindo as características luminescentes dos materiais. Essa transparência é aumentada através da diminuição da porosidade da amostra a fim de se produzir cintiladores transparentes ou ao menos translúcidos (JESUS *et al.*, 2006; MACEDO *et al.*, 2004).

2.3.1 TRANSPARÊNCIA DE CINTILADORES CERÂMICOS

De um modo geral, a transparência é um fator crítico para todos os tipos de cintiladores, uma vez que o fóton gerado no processo de cintilação deve ser transportado de forma eficiente até o sistema de detecção de luz. No caso das cerâmicas, a transparência está relacionada à microestrutura desenvolvida no material durante o processo de sinterização, motivo pelo qual os estudos dos parâmetros de sinterização são essenciais, a fim de eliminar o maior número possível de poros, uma vez que eles podem atuar como eficientes centros de espalhamento de luz,

diminuindo assim a qualidade dos cintiladores desenvolvidos (GRESKOVICH & DUCLOS, 1997).

2.3.2 DANOS DE RADIAÇÃO

Todos os cintiladores estão sujeitos a danos de radiação quando expostos a altas doses de radiação. Esses danos ficam evidenciados pela redução na transparência do material, causada pela criação de centros de cor, que passam a absorver a luz produzida e, além do mais, podendo haver uma interferência no fenômeno de cintilação. Alguns materiais apresentam esse problema quando expostos a pequenas doses, como é o caso do NaI:Tl, CsI:Tl e do CsI:Na, cintiladores comercialmente utilizados. Outros são bastante resistentes, como é o caso do Gd₂SiO₅:Ce. Entre esses extremos temos o BGO, CsF e o CeF₃ (KNOLL, 1999). Em alguns casos, os danos de radiação são reversíveis e o material pode ser parcialmente recuperado através de tratamentos térmicos ou com a exposição à luz ultravioleta (YUKIHARA & MCKEEVER, 2011).

2.3.3 TEMPO DE DECAIMENTO

O tempo de decaimento da luminescência é a característica mais importante para um material cintilador. Neste processo podem estar envolvidos além do tempo de decaimento do elétron, do estado excitado para o fundamental, processos de transferência de energia rede cristalina – íon luminescente, processos de armadilhamento de cargas entre outros (MCKEEVER, 1985).

A emissão dos cintiladores pode ser dividida em emissões primárias e *afterglow*. A intensidade do decaimento primário é dada pela Equação (2).

$$I = I_0 \exp (-t/\tau) \quad (2)$$

No qual τ é o tempo de vida no estado excitado.

No processo de *afterglow*, os elétrons da banda de condução podem ser aprisionados em “armadilhas de elétrons” que possuem estados de energias metaestáveis e, nos quais são formados devido à presença de impurezas e de defeitos localizados na banda proibida (*band gap*) do material. Uma vez que os elétrons ficam aprisionados, eles podem permanecer nessas armadilhas por períodos de tempos que variam de poucos nano segundos até milhares de anos (MCKEEVER, 1985). Com esse fenômeno, a luminescência ainda pode ser observada mesmo após a interrupção na excitação (AHMED, 2007). Quanto maior for o tempo em que o elétron ficar aprisionado nos centros de defeitos, menor será a intensidade da emissão devido a menor probabilidade de recombinação espontânea do par elétron-buraco a temperatura ambiente (MCKEEVER, 1985). Assim, a intensidade e seu tempo de vida estão associados à temperatura da amostra, do número de cargas e da profundidade das armadilhas. Quanto menor a intensidade e o tempo de vida, melhores serão a resolução e a eficiência dos dispositivos cintiladores (BLASSE & GRABMAIER, 1994).

2.4 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é uma das técnicas mais antigas utilizadas pela humanidade. Desde a pré-história objetos de barro ou argila eram queimados a fim de obter um material de maior resistência mecânica. Porém, somente na década de 40 que esse processo passou a ser fundamentado cientificamente e a partir de então a ciência de sinterização vem adquirindo um considerável avanço. Nos dias atuais é amplamente utilizada na produção de materiais cerâmicos (JOONG & KANG, 2004). Desde então, o entendimento desses fenômenos tem possibilitado a produção de cerâmicas translúcidas e transparentes nos mais diversos formatos e para as mais diferentes aplicações (CHEREPY *et al.*, 2010).

Por conta dos elevados pontos de fusão, poucos materiais cerâmicos podem ser fundidos e processados do modo como ocorre para os materiais metálicos e poliméricos. Uma alternativa para o processamento desses materiais é a sua transformação em pós, que em alguns casos são misturados com aditivos, seguido de uma compactação e tratamento térmico (BARSOUM, 2003;

BASU & KANTESH, 2011). A Figura 2.7 exemplifica as etapas para se obter um corpo cerâmico densificado.

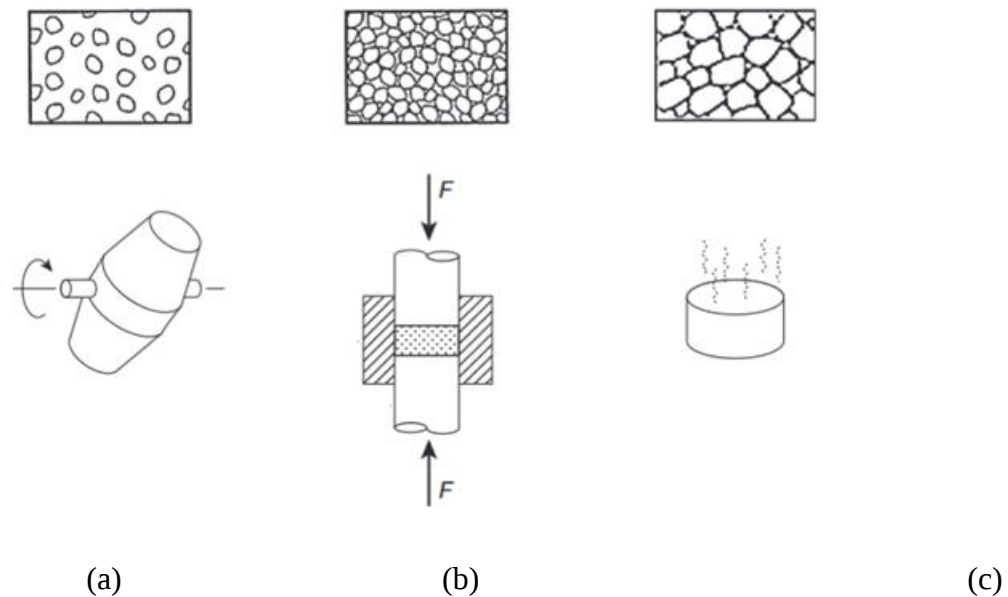


Figura 2.7. Etapas para obter corpos cerâmicos sinterizados (a) mistura dos pós percussores, (b) compactação do pó e (c) sinterização (BASU & KANTESH, 2011).

Esse tratamento térmico é conhecido como sinterização e, de um modo geral, pode ser definido como um processo no qual um compactador de pó, sendo ele cristalino ou não, é ativado termicamente a fim de formar um sólido único. Geralmente, esse processo é acompanhado da densificação do material, na qual partículas se comprimem e se fundem para eliminar os espaços vazios entre elas (poros) (MACEDO, 2002).

A força motriz do processo se dá pela redução da energia livre superficial do sistema, no qual pode ocorrer de duas maneiras. Na primeira delas, temos a redução da área superficial e das interfaces do compacto, culminando com o crescimento de grãos. Na segunda, temos a substituição das interfaces sólido-gás para sólido-sólido, culminando com a densificação (MACEDO, 2002)

A sinterização é uma técnica bastante utilizada para a produção de cintiladores cerâmicos, possibilitando a fabricação de materiais com alto grau de densificação. Na literatura existem

relatos de diversas técnicas de sinterização sendo aplicadas com este objetivo, tais como prensagem a quente (BALABANOV *et al.*, 2015), spark plasma (CHAWAKE, KOUNDINYA, & KOTTADA, 2018), sinterização via microondas (JEONG *et al.*, 2013) e a laser (MACEDO *et al.*, 2004).

2.4.1 ESTÁGIOS DA SINTERIZAÇÃO

Para tornar o entendimento dos processos mais didático, a sinterização pode ser dividida em três estágios. Como mostrado na Figura 2.8, cada uma das etapas é definida de acordo com a morfologia do grão e da porosidade, podendo haver a ocorrência de mais de um deles simultaneamente (BANSAL & BOCCACCINI, 2012).

Para assumir as condições a seguir devemos imaginar o compacto de pó sendo formado por partículas esféricas, de mesmo tamanhos e uniformemente compactadas em um sistema chamado de modelo geométrico (RAHAMAN, 2003).

No estágio inicial ocorre o rearranjo das partículas e o começo da formação de pescoços entre elas. Esse rearranjo consiste em uma leve movimentação ou rotação de partículas adjacentes a fim de aumentar o contato entre elas (RICHERSON, 2005).

A taxa na qual o contato aumenta pode ser descrito pela Equação 3 e a taxa de densificação pela Equação 4.

$$\left(\frac{x}{a}\right)^m = \frac{H}{a^n} t \quad (3)$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^{\frac{m}{2}} = \frac{H}{2^m a^n} \quad (4)$$

No qual x é o raio de contato entre as partículas, r é o raio da partícula, L a dimensão linear e n e m são dependentes do mecanismo predominante. O termo H é uma função dependente dos parâmetros do compacto. A depender dos critérios adotados, pode-se estabelecer certos valores para m , n e H como mostra a Tabela 2.1 (RAHAMAN, 2003).

Tabela 2.1. Possíveis valores para as constantes da Equação (3) e (4) para o estágio inicial da sinterização.

<i>Mecanismo</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>H**</i>
<i>Difusão Superficial*</i>	7	4	$\frac{56D_s\delta_s\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
<i>Redistribuição Superficial*</i>	4	3	$\frac{20D_l\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
<i>Evaporação/Condensação*</i>	3	2	$\frac{3p_o\gamma_{sv}\Omega}{(2\pi mkT)^{1/2} kT}$
<i>Difusão via contorno de grão</i>	6	4	$\frac{96D_{gb}\delta_{gb}\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
<i>Difusão Volumétrica</i>	5	3	$\frac{80\pi D_l\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
<i>Fluxo Viscoso</i>	2	1	$\frac{3\gamma_{sv}}{2\eta}$

* Mecanismos que não culminam com a densificação.

** D_s , D_l , D_{gb} coeficientes de difusão para superfície, rede e contorno de grão, respectivamente. δ_s , δ_{gb} , espessura para difusão superficial e no contorno de grão. γ_{sv} , energia superficial; p_o , pressão de vapor; m massa do átomo; k ; constante de Boltzmann; T , temperatura absoluta e η , viscosidade.

No estágio intermediário observa-se uma redução da porosidade devido a uma diminuição do centro original da partícula, que foi encolhido, além do crescimento dos pescoços entre as partículas. Este estágio continua até os espaços que conectam os poros estejam isolados, fazendo assim que a maior redução do tamanho de poros ocorra nessa fase (RICHERSON, 2006).

Neste estágio o compacto é idealizado como partículas em formato de tetradecaedro, polígono com 24 vértices, 36 arestas e 14 faces, de iguais dimensões, com os poros em formatos cilíndricos ao longo das arestas das partículas. O volume desse polígono pode ser calculado através da Equação (5) (RAHAMAN, 2003).

$$V_t = 8\sqrt{2}l_p^3 \quad (5)$$

Em que l_p é o comprimento da aresta do tetradecaedro. Cada poro é dividido por três polígonos e considerando r como o raio do poro podemos calcular a porosidade por célula unitária através da Equação (6) (RAHAMAN, 2003).

$$V_p = \frac{1}{3} (36\pi r^2 l_p) \quad (6)$$

No estágio final ocorre a última redução da porosidade, que é removida pela difusão de vacâncias ao longo do contorno de grão. A remoção do poro e a difusão são auxiliadas pelos movimentos do contorno de grão que são controlados pelo crescimento do grão. Caso haja um rápido crescimento do mesmo, o contorno de grão pode se mover mais rápido que o poro, deixando-o isolado dentro do grão (RICHERSON, 2006).

No estágio final, o compacto pode ser imaginado como um arranjo de tetradecaedro, de mesmas dimensões, com poros esféricos do mesmo tamanho nos vértices. Como o polígono apresenta 24 vértices, cada partícula apresenta 24 poros, no qual cada poro é dividido com 4 polígonos, dessa forma, podemos encontrar o volume associado aos poros de um único polígono através da Equação (7) (RAHAMAN, 2003).

$$P_s = \frac{8\pi r^3}{8\sqrt{2}l_p^3} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \left(\frac{r^3}{l_p^3} \right) \quad (7)$$

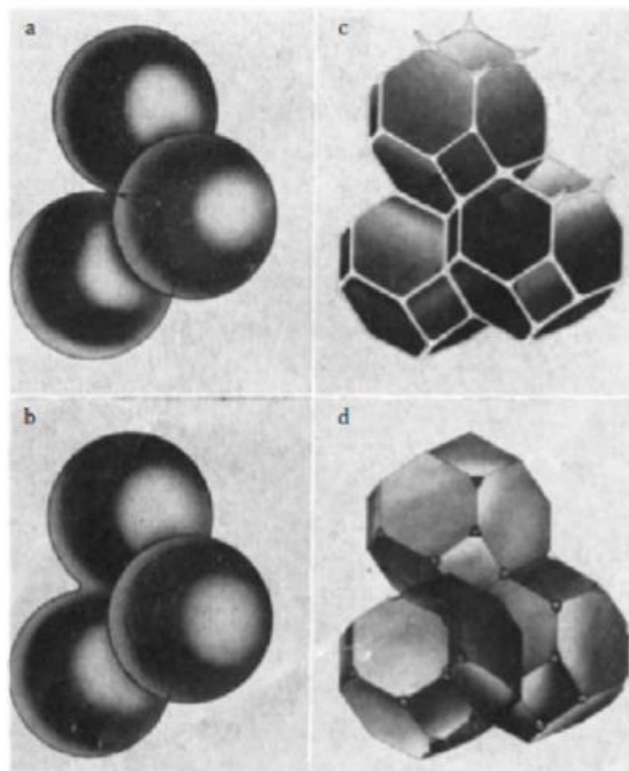


Figura 2.8. Idealização dos três estágios da sinterização. O compacto de pó após a sua conformação (a), estágio inicial da sinterização com início da formação dos pescoços entre as partículas (b), estágio intermediário com as partículas (c) e estágio final.

Fonte: COBLE, 1984.

2.4.2 PRENSAGEM A QUENTE

Nem sempre o método de sinterização convencional é capaz de fornecer corpos cerâmicos com alto grau de densificação, como para alguns sólidos covalentes, tais como, nitretos e carbetos. Uma solução para este tipo de problema é a aplicação de uma carga uniaxial externa durante o tratamento térmico do compacto, esse tipo de sinterização é chamado de prensagem a quente.

Na ausência de reações químicas, esta carga exercerá uma grande influência no processo e fornecerá maior contribuição para a força motriz do mesmo, desde que ela seja aplicada durante um período significativo. Ela contribuirá também para uma aceleração do processo cinético de densificação através do aumento da tensão entre partículas, favorecendo assim um maior

empacotamento. Neste método de sinterização há uma diminuição considerável no tempo de sinterização comparado aos métodos convencionais de sinterização e um aumento das propriedades mecânicas do material devido a uma melhor redução dos poros que, consequentemente, auxilia nas propriedades ópticas dos cintiladores, visto que propriedades como a transparência e o número de poros são inversamente proporcionais (BENGISU, 2001; RAHAMAN, 2003).

Na literatura existem relatos bem-sucedidos da produção de materiais cerâmicos transparentes através da prensagem a quente. O carbeto de boro (B_4C), por exemplo, é o terceiro elemento mais duro, apresentando também excelentes propriedades químicas e físicas. A densificação do B_4C é difícil devido ao seu baixo coeficiente de auto-difusão, em consequência das fortes ligações covalentes entre os átomos, baixa tensão superficial no estado sólido e baixa plasticidade, o que torna desafiador a produção de B_4C cerâmico, preservando a sua elevada dureza e baixa densidade. A sinterização sem a utilização de pressão resulta em um material com propriedades inferiores, mesmo em temperaturas superiores a $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para métodos com uma rápida taxa de aquecimento, como spark plasma, o material resultante apresenta uma não-homogeneidade entre o seu interior e o exterior, além de haver uma limitação nas dimensões do material, dificultando sua aplicação na indústria. Porém, é possível obter um material cerâmico com alta densidade relativa e em maiores dimensões através da prensagem a quente como demonstrado nos estudos de DU *et al.*, 2015 e ZHANG *et al.*, 2017.

Gan et al., (2016) estudaram a influência de várias técnicas de sinterização para a produção de óxido de ítrio cerâmico transparente, trabalho no qual ele afirma que a metodologia de prensagem a quente desenvolvida pelo seu grupo foi capaz de produzir corpos cerâmicos com melhores valores de transmitância que os já publicados para o ítria policristalina.

O estudo dos parâmetros de prensagem a quente para a produção de cerâmicas de BGO ainda não tinha sido publicada até o desenvolvimento desse trabalho, mas existem diversos outros estudos a respeito da densificação do BGO. Macedo et al., (2004) estudou a sinterização a laser do BGO, no qual obteve corpos cerâmicos com 98% de densidade relativa, utilizado um laser de CO_2 para o tratamento térmico das amostras. Uma desvantagem dessa metodologia é que as amostras apresentam diferentes graus de transparência entre a região central e periférica da amostra, devido a uma não-homogeneidade do feixe utilizado. Jesus *et al.*, (2009) estudou a sinterização

convencional do BGO, no qual o mesmo foi sinterizado a 840 °C durante 3 horas, obtendo amostras com densidades relativas inferiores a 70%. Mello *et al.*, (2007) realizou a sinterização do BGO com a mesma temperatura, mas aumentando o tempo de sinterização para 10 h, com essa metodologia foi possível produzir um material que apresentava uma densidade relativa de 90%.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PRODUÇÃO DOS CORPOS VERDES

A síntese do pó cerâmico utilizado neste trabalho provém de pesquisas anteriores do grupo, desta forma, não foi necessária a realização de sua síntese para este estudo. Para essas sínteses foi utilizada a reação do estado sólido, como precursores, foram utilizados óxido de bismuto (Bi_2O_3) e óxido de germânio (GeO_2) com alto grau de pureza (99,99%), os quais foram pesados de acordo com a proporção estequiométrica de $2\text{Bi}_2\text{O}_3:3\text{GeO}_2$. Em seguida, os precursores foram submetidos à moagem em moinhos de bolas de zircônia (1 cm de diâmetro) com álcool isopropílico por um período de 48 horas, a fim de se reduzir o tamanho de partícula e garantir uma homogeneidade de mistura dos reagentes. Após a moagem, o pó foi seco em estufa e em seguida, calcinado a 740°C durante 10 horas (MACEDO, 2004).

Para conformação dos corpos verdes, uma quantidade de 0,12 g de pó foi adicionado a um pastilhador cilíndrico com diâmetro interno de 6 mm. Uma gota de uma solução de álcool polivinílico (PVA), com uma concentração de 0,1 g/ml, foi adicionada ao pó a fim de favorecer uma melhor compactação, bem como auxiliar no adensamento do material durante a sinterização (MACEDO *et al.*, 2004). Os corpos-verdes foram conformados através de prensagem uniaxial a frio, através da aplicação de diferentes cargas. No processo de prensagem foram estudados cargas nos valores de 10, 15 e 20 MPa, com o objetivo de determinar qual seria a condição de carga aplicada que proporcionaria a produção de pastilhas com uma densidade relativa de no mínimo 50 % ($\sim 3,55 \text{ g cm}^{-3}$) a fim de produzir corpos cerâmicos com elevadas densidades relativas ($> 90\%$) (MATOS, 2018). Ao final do processo, os corpos verdes apresentaram dimensões de 6 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura.

Foi necessário realizar um novo estudo da carga aplicada na conformação dos corpos verdes, uma vez que o pastilhador utilizado precisou ser retificado, pois as pastilhas produzidas apresentavam imperfeições e estava cada vez mais difícil obter amostras com o valor de densidade relativa exigido, fazendo com que houvesse o descarte dos corpos que não atendiam a essa exigência.

3.2 MÉTODO GEOMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Visando avaliar a densidade dos corpos verdes e determinar qual condição de carga aplicada proporcionaria maior densidade durante a prensagem uniaxial a frio, foi utilizado o método geométrico. Neste método, as dimensões das pastilhas são mensuradas (diâmetro e altura), com auxílio de um micrômetro. Desse modo, é possível então determinar o volume das pastilhas. As massas dos corpos-verdes também são obtidas com o auxílio de uma balança de precisão e, através da razão massa-volume se obtêm as densidades relativas.

3.3 PRENSAGEM A QUENTE

Para o estudo do processo de sinterização dos corpos-verdes, foi proposta uma metodologia de sinterização baseada na aplicação da pressão simultaneamente a um programa de aquecimento. A novidade do trabalho foi usar um analisador termomecânico da Shimadzu TMA- 60, mostrado na Figura 3.1 para realização das prensagens a quente. Este equipamento possui uma haste (pistão de prensagem) que permite a aplicação de carga durante o processo térmico, possibilitando assim a sua utilização para o estudo da prensagem a quente. Outra função da haste é quantificar as alterações de altura da amostra durante o processo de sinterização através do deslocamento vertical desta em função do tempo e/ou temperatura.

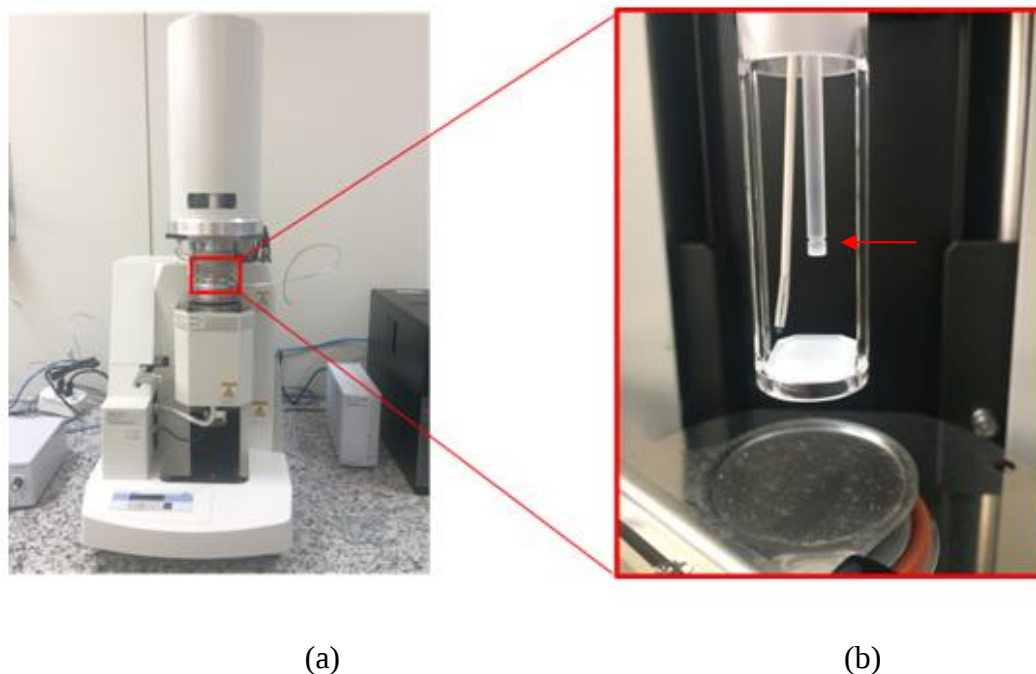


Figura 3.1. Analisador Termomecânico Shimadzu TMA – 60 (a). Porta amostra, no qual a seta indica a haste responsável por aplicar a carga e quantificar a variação de altura das amostras submetidas a um processo térmico (b).

Para este estudo, as cargas aplicadas foram de 0.10, 0.14 e 0.18 MPa. As amostras de BGO foram postas entre duas pastilhas de alumina com 8 mm de diâmetro e aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A utilização das pastilhas de alumina objetivou uma distribuição uniforme da carga aplicada sobre as pastilhas de BGO de 6 mm de diâmetro e evitar a eventual contaminação da haste do equipamento com os elementos químicos das amostras. Com o objetivo de obter uma condição que possibilitasse a produção de cerâmicas com alto grau de densificação, foram diversificados os parâmetros de sinterização como o tempo, temperatura e carga aplicada durante o processo de sinterização. Assim, as amostras estudadas neste trabalho foram divididas em lotes e chamadas de BGO I, BGO II, BGO III e BGO IV. A Figura 3.2 mostra esquematicamente as diferentes condições de carga, tempo e temperatura estudadas durante a prensagem a quente.

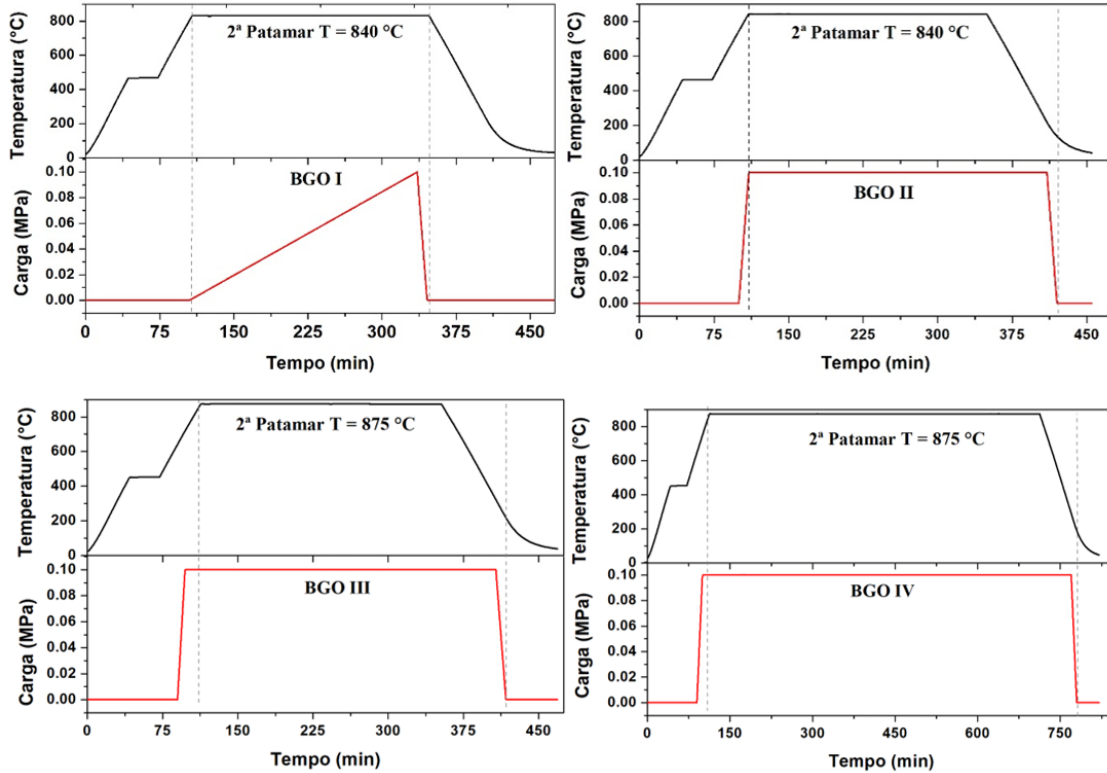


Figura 3.2. Representação das diferentes condições de sinterização utilizadas durante a prensagem a quente das pastilhas de BGOI (a), BGO II (b) BGO III (c) e BGO IV (d).

Na condição BGO I, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 450 °C, nessa temperatura teve-se o início do primeiro patamar com 30 minutos de duração, objetivando a evaporação do PVA adicionado na conformação dos corpos-verdes. Em seguida, as amostras foram aquecidas até atingir 840 °C, dando início ao segundo patamar com duração de 240 minutos. Neste estágio, ocorreram os principais mecanismos de adensamento. A carga começou a ser aplicada durante o início do segundo patamar e aumentada a uma taxa constante até atingir seu valor máximo ao final desse patamar. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente a uma taxa de -10 °C/min .

Para a condição BGO II, houve a alteração na forma de aplicação da carga se comparado a condição BGO I. Neste caso, a carga começou a ser aplicada antes do início do segundo patamar e atingiu valor máximo quando a amostra atingiu 840°C (temperatura do segundo patamar). A retirada da carga aplicada ocorreu na etapa de resfriamento da amostra, a aproximadamente 200 °C. Na condição BGO III tem-se os mesmos parâmetros da condição BGO II com uma mudança

na temperatura de sinterização que é de 875 °C. A condição BGO IV se assemelha a condição BGO III, no qual a diferença é a duração do segundo patamar que passa a ser de 600 min.

3.4 MÉTODO DE ARQUIMEDES PARA DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

O método de Arquimedes para determinação de densidade relativa de um sólido, foi utilizado com objetivo de determinar a densidade das cerâmicas de BGO sinterizadas nas diferentes condições e assim quantificar o efeito do processo de sinterização no adensamento final das pastilhas. Este procedimento é realizado seguindo a Norma C373 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

No procedimento de medida, os corpos sinterizados têm suas massas determinadas por imersão em água, que segundo a Lei de Arquimedes, é possível calcular seus volumes quando eles estão em contato com um líquido de densidade conhecida. O primeiro passo então é determinar a massa seca das amostras sinterizadas (m_s) e, em seguida, as pastilhas são colocadas em béqueres contendo água destilada a 100 °C, onde permanecem por 2 h, seguido de um intervalo de 24 h em água a temperatura ambiente.

Para determinar a massa em imersão, é montado um arranjo experimental no qual uma cesta metálica fica suspensa em um béquer colocado sobre a balança, contendo água destilada a temperatura ambiente. A balança é então zerada e as amostras são colocadas dentro da cesta, no qual se obtém sua massa por imersão.

Segundo Santana, 2009, o valor da leitura da balança (m_i) representa numericamente o volume de fluido deslocado (V_i). Na representação matemática temos que:

$$E_m = m_i g \quad (1)$$

Em que E_m é o empuxo e g a aceleração da gravidade.

O cálculo do empuxo é dado na Equação (2);

$$E_m = \rho_l V_i g \quad (2)$$

No qual V_i e m_i são o volume e a massa em imersão da cerâmica, respectivamente. Como foi utilizada água destilada como fluido de imersão temos que ρ_l é igual a 1 g/cm^3 , desta maneira, podemos concluir que de acordo com a Equação (3) o valor obtido para massa em imersão é numericamente igual ao seu volume.

$$E_m = \rho_l V_i g \rightarrow \rho_l V_i g = m_i g \rightarrow \rho_l V_i = m_i \quad (3)$$

Logo se obtém a densidade das amostras através da Equação (4);

$$\rho = \frac{m_s}{V_i} \quad (4)$$

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é o método mais efetivo para a determinação da estrutura cristalina dos materiais, permitindo assim a identificação de diferentes compostos ou diferentes fases cristalinas que apresentam a mesma composição química (LENG, 2010)

A técnica parte do princípio que quando duas ou mais ondas atravessam a mesma região do espaço, ocorre o fenômeno de interferência, com aumento ou diminuição da amplitude total da onda, como pode ser observado na Figura 3.3. Quando a interferência é construtiva há o aumento da amplitude total da onda, devido aos os máximos de uma onda que coincidem com os máximos da outra onda. Como estamos tratando de radiações eletromagnéticas, o aumento da amplitude corresponde a um aumento da intensidade da radiação. No caso da interferência destrutiva, há diminuição da amplitude total da onda, pois os picos de uma onda coincidem com os vales de outra onda, provocando assim a redução da intensidade (ATKINS & JONES, 2010).

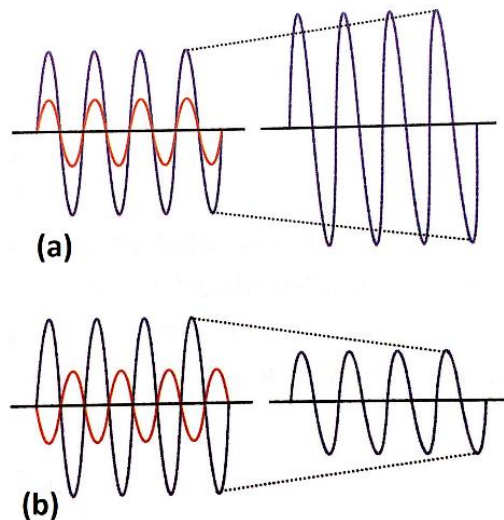


Figura 3.3. Ondas com interferência construtiva (a). Ondas com interferência destrutiva (b).

Fonte: ATKINS & JONES, 2010

O fenômeno de difração ocorre devido a uma interferência entre ondas devido a presença de um objeto em seu caminho. Uma das primeiras demonstrações a respeito de interferências foi o experimento da fenda de Young, onde a luz passa através de duas fendas, produzindo um padrão em uma tela, como mostra a Figura 3.4. Por meio desse padrão, é possível determinar a distância entre as fendas, conhecendo o comprimento de onda da luz, a distância entre a tela de detecção e a tela que contém as fendas.

Um experimento de difração de raio X é na verdade uma versão mais elaborada do experimento de Young, no qual as camadas regulares de átomos de um cristal atuam como uma coleção tridimensional de fendas que dão origem a um padrão de difração (ATKINS & JONES, 2010).

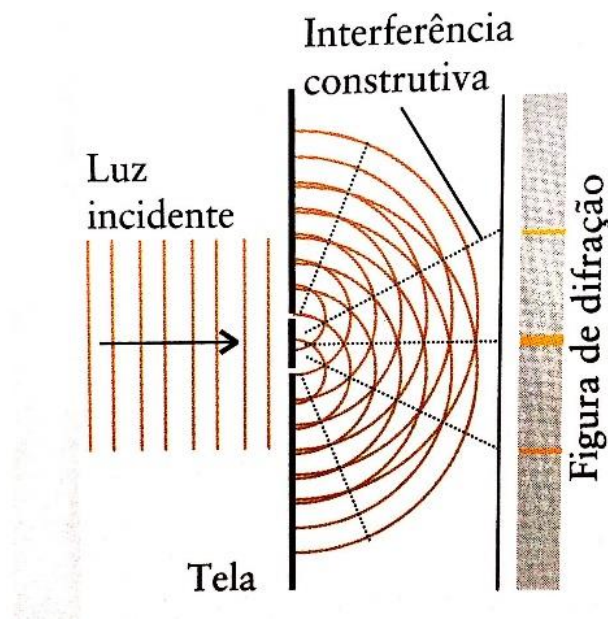


Figura 3.4. As linhas verticais representam a radiação que passa por fendas, gerando ondas circulares, no qual interferem construtivamente e geram a figura de difração.

Fonte: ATKINS & JONES, 2010

Para que ocorra a difração, é necessário que o comprimento de onda da radiação seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos característicos do objeto que causam a difração. Portanto, a difração de raios X é aplicada para determinar os padrões de difração de camadas de átomos uma vez que o espaçamento entre átomos e a radiação eletromagnética de comprimento de onda na região dos raios X apresentam a mesma ordem de grandeza, 10^{-10} m (ATKINS & JONES, 2010).

Experimentalmente, um feixe de raio X monocromático é direcionado para o material posto em um suporte. A intensidade da difração é medida pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico da amostra e a sua identificação é feita por meio de uma comparação com os padrões da base de dados cristalográficos. Em outras palavras, podemos afirmar que a técnica fornece uma “impressão digital” da amostra. Por meio dela também é possível identificar o tamanho e o tipo de célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão. A equação básica utilizada na análise dos resultados é chamada de Equação de Bragg, como mostra a Equação 5 (ATKINS & JONES, 2010).

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (5)$$

onde d é o espaçamento da camada de átomos, θ são os ângulos nos quais ocorrem a interferência construtiva para os raios X e λ corresponde ao comprimento de onda da radiação (ATKINS & JONES, 2010).

Esta técnica foi utilizada nesse trabalho com dois objetivos. O primeiro deles para analisar o pó cerâmico e assim verificar se a síntese foi bem-sucedida, apresentando como fase majoritária o germanato de bismuto na estequiométrica $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. O segundo foi analisar as amostras sinterizadas, verificando se não ocorreu alguma mudança estrutural decorrente da prensagem a quente.

As medidas de difração de raio X realizadas neste trabalho, para o pó cerâmico e para as pastilhas prensadas a quente em diferentes condições, foram executadas a temperatura e pressão ambiente em um difratômetro Bruker D8 Advance, equipado com um tubo de raio X, com alvo metálico o cobre, utilizando a radiação características das linhas K alpha 1 e 2, majoritariamente com comprimento de onda de 1,54 Å. O sistema operou com uma corrente de 40 mA e tensão de aceleração de 40 Kv. As aquisições foram feitas no modo de varredura contínua, com velocidade de varredura de 2°/min em um intervalo 2 θ variando entre 20° a 80°. As fases foram identificadas através da comparação com as referências disponíveis no banco de dados cristalográficos da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) acessado via portal de pesquisa conveniado pela Capes (Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

3.6 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA - MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons com pequeno diâmetro para investigar a superfície de amostras ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal ao detector. Através de um sistema de bobinas de deflexão, o feixe é guiado a fim de varrer a superfície da amostra segundo uma malha (DEDAVID, GOMES, & MACHADO, 2007).

Para a produção de elétrons, a maioria dos equipamentos utiliza um filamento de tungstênio (W) aquecido e opera em uma faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. A interação da amostra com esses elétrons gera diferentes sinais que são emitidos, entre eles os mais utilizados para

formação de imagens são originários dos elétrons secundários (SE – Secondary Electrons) e/ou dos elétrons retroespalhados (BSE – Back Scattering Electrons).

Os elétrons secundários são resultantes da interação do feixe eletrônico com o material constituinte da amostra. Esses elétrons são de baixa energia, abaixo de 50 eV, e formam imagens de alta resolução, entre 3 e 5 nm. Os elétrons retroespalhados possuem energias que variam de 50 eV até o valor da energia dos elétrons primários. O sinal BSE ocorre devido a interações no interior da amostra, a imagem formada fornece informações em relação ao contraste tanto topográfica quanto de composição.

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para observar a evolução da formação microestrutural dos grãos após o processo de sinterização, para todas as condições experimentais, e para estudo de composição das pastilhas.

A preparação das amostras para a observação no MEV envolveu a limpeza das pastilhas em ultrassom de banho, seguida de uma metalização com carbono em uma metalizadora Denton Vacuum modelo Desk V. A metalização é necessária já que o BGO é um material isolante e o contínuo bombardeio com feixe de elétrons do microscópio cria artefatos nas imagens produzidas devido ao carregamento da superfície da amostra. Assim, a deposição de uma camada condutora ajuda a dissipar as cargas elétricas de superfície. A escolha da metalização por filme de carbono se deu por ser o C um material de número atômico bem diferente dos cátions constituintes da amostra e, portanto, produzir um bom contraste de interação do feixe de elétrons com o sistema pastilha-filme condutor.

O equipamento utilizado nas medidas de MEV foi um JSM – 6510LV JEOL, montado no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe, CMNano-UFS.

3.7 DILATOMETRIA

A técnica de dilatométrica tem como objetivo determinar a retração linear ($Y = \Delta L/L_0$) da amostra submetida a um programa controlado de temperatura. O equipamento utilizado para realização dessa técnica foi o mesmo utilizado no processo de sinterização das pastilhas, o analisador térmico Shimadzu TMA – 60. As amostras utilizadas nesse equipamento possuem as mesmas características dos corpos-verdes utilizados na sinterização. Elas foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Essa técnica foi realizada com o objetivo de determinar a temperatura de máxima retração linear do BGO no equipamento utilizado para prensagem a quente, o resultado dessa técnica foi utilizado para as condições BGO III e IV, como será demonstrado no próximo capítulo. Nesse experimento, a altura inicial da pastilha é medida e, à medida que a temperatura aumenta, o equipamento registra em tempo real a variação ocorrida na altura da amostra. Assim, a derivada da curva de dilatação/retração fornece a temperatura de maior taxa de variação volumétrica da amostra, sendo essa temperatura usada como parâmetro na sinterização das pastilhas.

3.8 RADIOLUMINESCÊNCIA

Nesta técnica, a emissão de luz por um material é estimulada através de fontes de radiação ionizante, tais como raios X e γ e partículas α e β , no qual os materiais que apresentam essa propriedade são chamados de cintiladores. Essa técnica foi aplicada neste trabalho com o objetivo de determinar a eficiência de cintilação dos corpos cerâmicos sinterizados produzidos bem como os espectros de emissão das amostras e avaliar se a condição de sinterização foi capaz de influenciar a propriedade de emissão de luz das pastilhas de BGO.

As medidas das pastilhas sinterizadas foram realizadas a temperatura ambiente com captação do espectro de emissão em função da dose de radiação ao qual a amostra foi exposta. Os equipamentos utilizados para essa caracterização foram um tubo de raio X da marca Oxford (Oxford InstrumentsTM) operando a uma tensão de 45 kV e corrente de 0.75 mA, com geração de raio X a partir de um alvo de tungstênio (W). O detector utilizado para registrar a cintilação das

amostras foi um espectrômetro modelo Ocean Optics modelo HR2000, acoplado a uma fibra ótica, utilizado para a coleta de luz. A Figura 3.6 apresenta o arranjo experimental utilizado para realização das medidas.

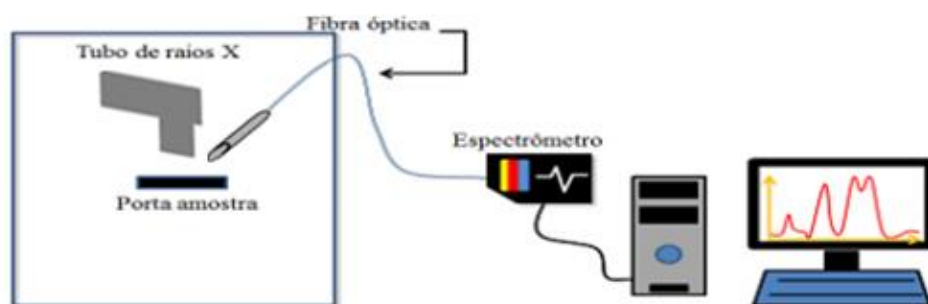


Figura 3.5. Esquema de montagem utilizado nas medidas de radioluminescência.

Fonte: Adaptado - Andrade, 2002.

3.9 TRANSMITÂNCIA

As medidas de transmitância foram realizadas nas amostras de BGO sinterizadas com o objetivo de quantificar o grau de transparência dos corpos cerâmicos produzidos. Essa técnica consiste basicamente em expor a amostra a uma fonte de luz e quantificar quanto dessa luz consegue atravessar o material.

O arranjo de medidas é formado basicamente por duas esperas integradoras da Oceans Optics uma para emissão de luz, do modelo FOIS-1, e outra para detecção de luz, do modelo ISP-REF. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, no intervalo de 200 a 800 nm, com o mesmo espectrômetro usado nas medidas de radioluminescência. Todas as amostras foram lixadas com lixas d'água 1500 e 2000 seguido de um polimento com pasta de alumina, ao final do processo as amostras tinham uma altura de aproximadamente 0,3 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITO DA CARGA DE PRENSAGEM NOS CORPOS VERDES

O estudo da carga aplicada em função da densidade relativa das amostras foi realizado em dois momentos neste trabalho. Com este, queremos descobrir qual a carga que deve ser aplicada para que o corpo-verde apresente uma densidade relativa de no mínimo 50%, de acordo com BENGISU, 2001, mas com o passar do tempo foi necessária uma retificação no pastilhador utilizado na conformação das amostras e consequentemente foi preciso fazer um novo estudo.

Na Figura 4.1 está representando as densidades relativas dos corpos-verdes em função da carga aplicada utilizando o pastilhador antes de passar pelo processo de retificação, como descrito no capítulo de materiais e métodos. Observando a imagem podemos concluir que o aumento da carga, dentro do intervalo estudado, não favorece uma melhora significativa para a densidade das amostras, logo o valor de 15 MPa foi escolhido por ser o valor médio que apresentou maior densidade relativa, sem considerar a incerteza associada as medições.

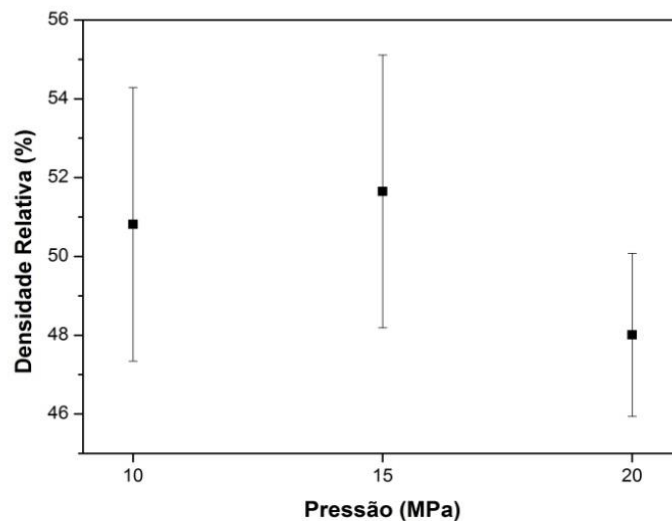


Figura 4.1. Densidades relativas dos corpos-verdes em função da variação da carga aplicada antes da retificação do pastilhador. A barra de erro apresenta o desvio padrão determinado através da medida de três amostras diferentes.

Na Figura 4.2 é mostrado o mesmo estudo de densidade relativa da cerâmica verde em função da carga aplicada. Entretanto, os resultados obtidos neste estudo se referem à condição de pós retificação do pastilhador. Através dos valores obtidos é possível ver que as densidades relativas das amostras aumentaram consideravelmente. A comparação dos valores das densidades relativas entre as duas condições mostra claramente a influência das condições técnicas do pastilhador no resultado final da densidade das amostras. Com a retificação no pastilhador foi possível obter uma cerâmica ao menos 15 % mais densa utilizando a mesma condição de carga aplicada. Com isto, é possível afirmar que o aumento da carga favorece para o aumento da densidade relativa. Porém, o valor escolhido de carga aplicada foi mantido em 15 MPa a fim de manter uma uniformidade com os estudos anteriores. Vale ressaltar que as amostras sinterizadas sob a condição BGO I foram conformadas utilizando o pastilhador em sua condição antiga, pré-retificação.

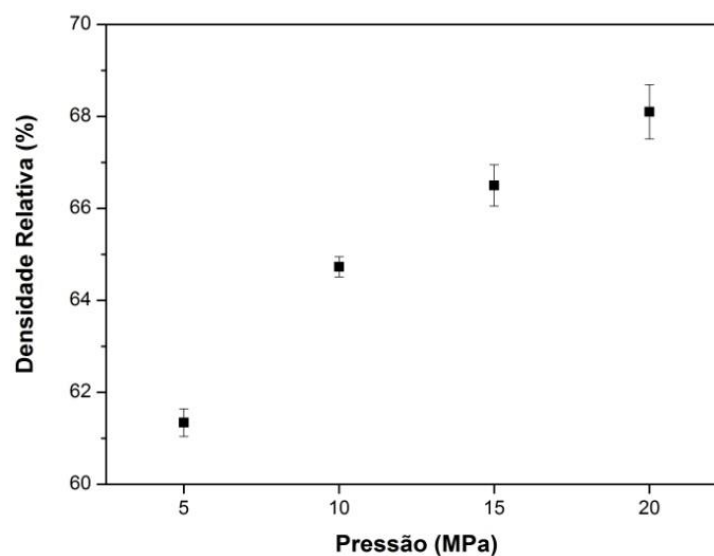


Figura 4.2. Densidades relativas dos corpos-verdes em função da variação da carga aplicada após a retificação do pastilhador. A barra de erro apresenta o desvio padrão determinado através da medida de três amostras diferentes

Após concluir o estudo sobre as condições de prensagem que tornou possível obter os corpos cerâmicos verdes com maior densidade relativa, deu-se início ao estudo das condições de

sinterização das pastilhas de BGO utilizando a técnica de prensagem a quente, como será discutido na seção a seguir.

4.2 EFEITO DA PRENSAGEM A QUENTE NA DENSIDADE DOS CORPOS CERÂMICOS SINTERIZADOS

Durante o processo de sinterização, todos os parâmetros experimentais tais como, tempo, temperatura e deslocamento da amostra são registrados, conforme descrito no capítulo anterior. A Figura 4.3 apresenta um exemplo de todo processo térmico, no qual a curva em verde é a medida da temperatura da amostra e a carga aplicada é representada pela curva em vermelho, utilizado na condição BGO I com aplicação final de carga de 0.10 MPa. A curva em azul representa o deslocamento sofrido pela amostra em função do tempo/temperatura, quantificando assim a mudança de altura, em relação à altura inicial, sofrida pela amostra durante o processo de prensagem a quente.

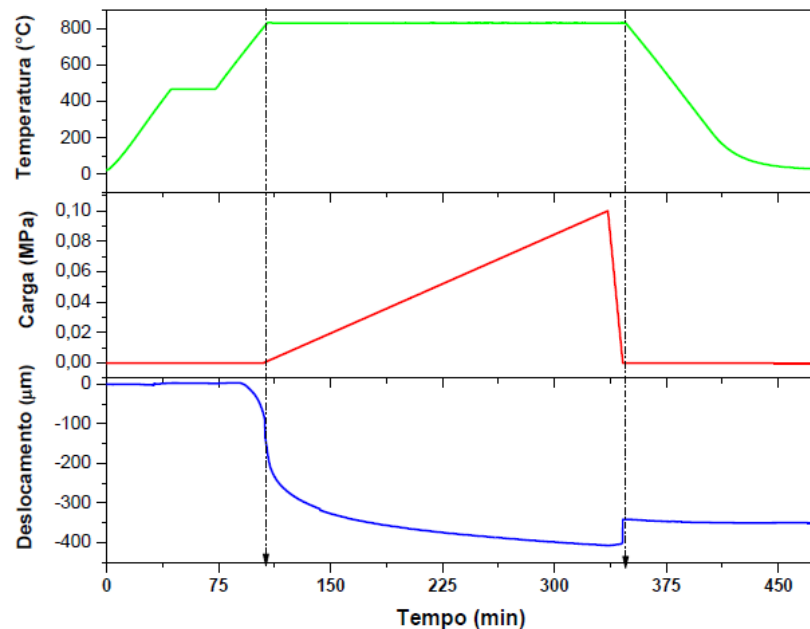


Figura 4.3. Variação da altura da amostra em função do programa de temperatura e carga para a amostra sinterizada na condição BGO I com aplicação de carga de 0.10 MPa.

4.2.1 Condição BGO I

Este trabalho teve como ponto de partida os trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa sobre o BGO do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais – LPCM da Universidade Federal de Sergipe. Logo, o parâmetro inicial de temperatura de sinterização (840°C) foi baseado nestas pesquisas. Para as outras condições, tais como tempo de sinterização e carga aplicada, foram necessários estudos para determinar a melhor condição de prensagem a quente a fim de se obter corpos cerâmicos com o máximo grau de densificação possível. Dessa forma, a condição chamada de BGO I foi a primeira tentativa para atingir esse objetivo. Nesta condição, a amostra foi aquecida até a temperatura de 450 °C e mantida nesta temperatura por 30 min para eliminação do agente ligante presente na pastilha. Em seguida, a pastilha foi aquecida até 840 °C, com taxa de 10 °C/min. Ao atingir a temperatura de patamar, a amostra foi submetida ao processo de aplicação de carga, como mostrado anteriormente na Figura 4.3. A programação de aplicação de carga e de tempo final de patamar de temperatura foram ajustadas para terminarem ao mesmo tempo. Como resultado desse processo, observou-se o deslocamento (compressão) da amostra em função da carga aplicada.

A Figura 4.4 apresenta o comportamento das curvas de deslocamento obtidos para três diferentes condições de cargas estudadas, 0.10, 0.14 e 0.18 MPa, mostrando que o aumento da carga aplicada aumenta a compressão da amostra e aparentemente favorece uma maior densificação da pastilha. Para quantificar a influência da carga na densificação das pastilhas, as amostras foram submetidas ao método de Arquimedes no qual, o resultado é apresentado na Tabela 4.1. Vale ressaltar que os valores de densidades relativas apresentados nas tabelas são calculados através de análise em triplicata.

Os valores de densidade relativa das pastilhas sinterizadas com diferentes cargas, mostrados na Tabela 4.1, sugere uma interpretação diferente das apresentadas na Figura 4.4. Os valores de densidades são praticamente iguais, uma vez que na Figura 4.4 observou-se que a

condição 0.18 MPa apresentou um maior deslocamento da amostra, o que indicaria uma maior compressão da amostra e, conseqüentemente uma maior densificação. Uma possível hipótese para esse comportamento seria as imperfeições apresentadas no pastilhador, uma vez que houve uma melhora considerável dos valores das densidades relativas após a sua retificação e ao fato dele favorecer a criação de bordas nas laterais dos corpos verdes. Desse modo, a borda presente nas pastilhas estaria mascarando o real efeito da carga na altura final das amostras.

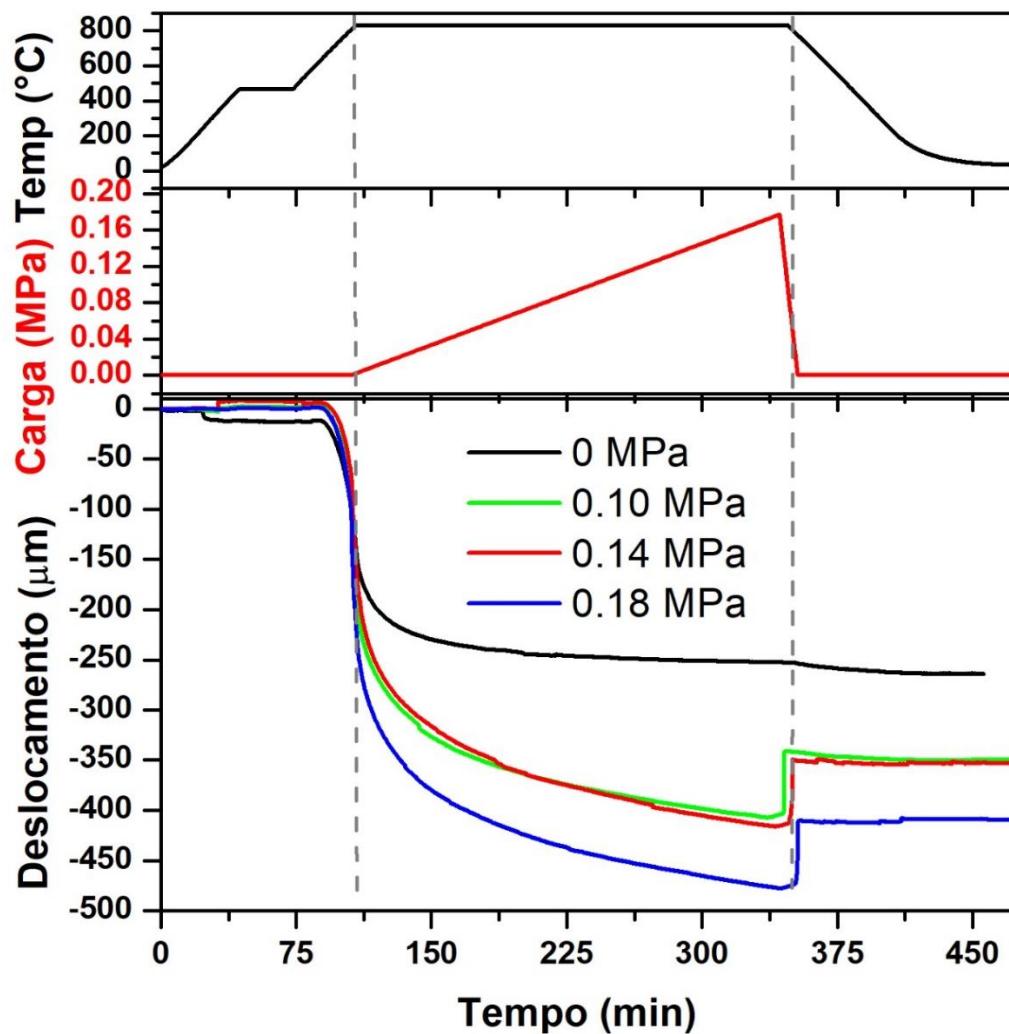


Figura 4.4. Variação da altura da amostra em função do programa de temperatura e carga para as amostras sinterizadas na condição BGO I.

Tabela 4.1. Comparativo das densidades relativas das amostras para as diferentes condições de carga aplicada utilizando a condição de sinterização BGO I.

Carga (MPa)	Densidade Relativa (%)
0	95,57 ± 0,1
0.10	95 ± 1
0.14	95,7 ± 0,4
0.18	94,9 ± 0,4

Apesar deste problema e desta condição de sinterização não fornecer corpos cerâmicos com densidade superior às amostras sem carga, um resultado interessante, o qual pode ser observado nas Figuras 4.3 e 4.4, que é o fato da retração da amostra começar antes da aplicação da carga, o que pode ser explicado pelo fato de que a sinterização é ativada termicamente e à medida que a temperatura da amostra cresce, a chance de compactação da amostra aumenta. Este fato foi importante para definir a próxima condição de sinterização discutida a seguir.

4.2.2 CONDIÇÃO BGO II

Esta nova condição objetivou estudar se o início da retração das amostras juntamente a aplicação de carga favoreceria assim uma maior compressão das pastilhas e, conseqüentemente, maior densidade relativa. Assim sendo, a única mudança entre a condição de sinterização BGO I e II é a forma e o instante que a carga é aplicada, logo não foi necessário produzir a amostra BGO II 0 MPa uma vez que essa condição é idêntica a BGO I 0 MPa.

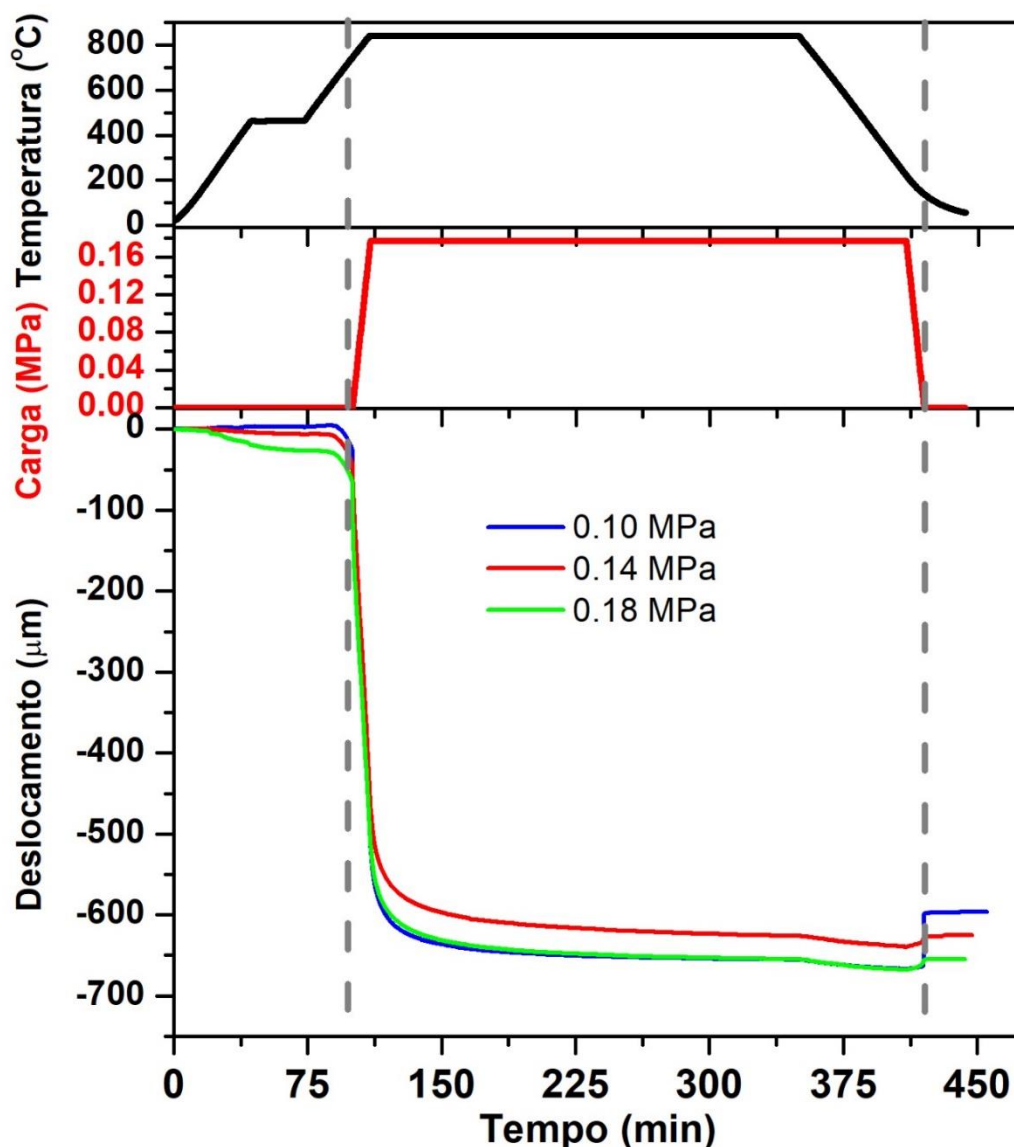


Figura 4.5. Variação da altura das amostras em função do programa de temperatura e carga para as amostras sinterizadas na condição BGO II.

A Figura 4.5 apresenta as curvas obtidas para a condição de sinterização BGO II, na qual é possível observar que o início da retração da amostra coincide com o instante que a carga começa a ser aplicada. A linha vertical em tom de cinza na Figura indica o instante em que a carga começa a ser aplicada, coincidindo com o início da retração natural da pastilha. Observa-se ainda no gráfico, que as cargas de 0,10 e 0,18 MPa apresentam resultados similares de compressibilidade das amostras. Entretanto, após a retirada da carga o deslocamento final obtido foi maior para a

amostra sinterizada com carga de 0.18 MPa. Em outras palavras, o efeito de deformação elástica é menor para as pastilhas sinterizadas com aplicação de carga de 0.18 MPa. Este resultado seria um indício que as amostras sinterizadas com este valor de carga aplicada apresentariam uma maior densidade relativa final.

Em um comparativo, as amostras do lote BGO I, sinterizadas com sob carga de 0.18 MPa apresentaram um deslocamento final de aproximadamente 400 μm . Já as amostras da condição BGO II, sinterizadas com a mesma condição de carga aplicada, o deslocamento total da pastilha (equivalente a compressão) foi de aproximadamente 650 μm . Esta análise indica que a nova metodologia utilizada para a sinterização do BGO foi mais eficiente para obter cerâmicas com um maior grau de densificação.

Para investigar a hipótese levantada entre as condições de sinterização denominadas BGO I e BGO II, as densidades relativas das pastilhas foram medidas utilizando o método de Arquimedes, como mostrado nas Tabela 4.1 e 4.2, respectivamente. Observando os valores de densidade relativa, podemos concluir que ambas condições fornecem valores de densidades semelhantes.

Tabela 4.2. Comparativo das Densidades Relativas da condição BGO II com diferentes aplicações de carga.

Carga (MPa)	Densidade Relativa (%)
0	95,6 $\pm$ 0,1
0.10	95 $\pm$ 2
0.14	94,2 $\pm$ 0,4
0.18	95 $\pm$ 2

4.2.3 DILATOMETRIA E CONDIÇÃO BGO III

Para entender o comportamento térmico do BGO no mesmo equipamento utilizando na realização das prensagens a quente, Analisador Termomecânico TMA – 60, foi feita uma medida de dilatométrica da amostra estudada neste trabalho.

Essa medida foi motivada pelo fato das amostras de BGO sinterizadas nas condições I e II, embora tenham apresentando valores de densidades relativamente altos, não apresentarem coloração próxima das pastilhas estudadas em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa, o que é um indício de que ainda existem poros em grande quantidade espalhando a luz que atravessa o material.

Através da derivada da curva de dilatométrica é possível determinar a temperatura na qual a amostra sofre uma maior retração linear, sendo essa a temperatura mais adequada para a sinterização. Analisando a Figura 4.6, pode-se observar que esse ponto está situado em 875 °C, e não em 840 °C, como se pensava segundo os resultados da literatura. Assim sendo, passamos a adotar a temperatura de sinterização de 875 °C como novo valor de patamar para a sinterização das pastilhas de BGO na condição III. O motivo da diferença de temperatura entre os resultados do presente trabalho e de resultados da literatura pode ser explicado considerando que os equipamentos e a metodologia utilizados nas medidas do presente trabalho e de trabalhos anteriores não serem exatamente as mesmas. No entanto, o fato importante é garantir que no equipamento em questão, a melhor condição de sinterização seja usada.

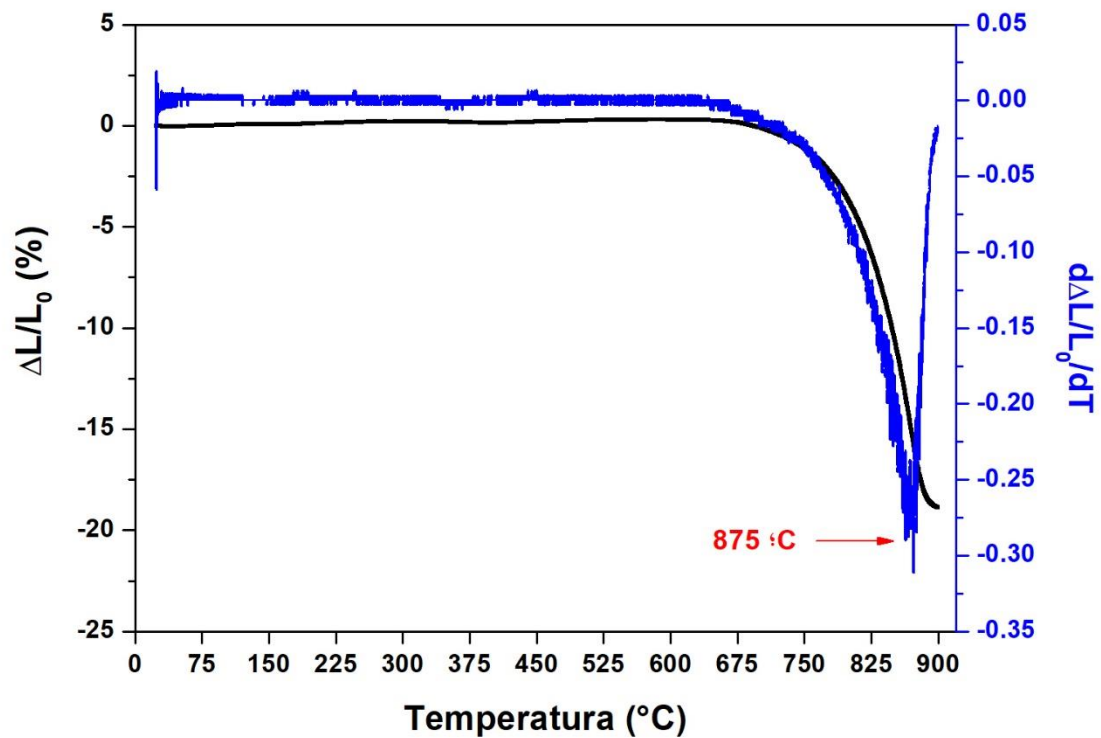


Figura 4.6. Curva de dilatometria de cerâmicas de Germanato de Bismuto. A curva em preto representa a retração linear (em %) e a curva em azul a derivada em relação à temperatura da curva de retração.

A Figura 4.6 apresenta as curvas de deslocamento das amostras submetidas à condição de sinterização BGO III, na qual pode-se observar um maior deslocamento final das pastilhas após o processo de sinterização. O Resultado obtido foi aproximadamente 20% maior do que o obtido com a condição de sinterização BGO I.

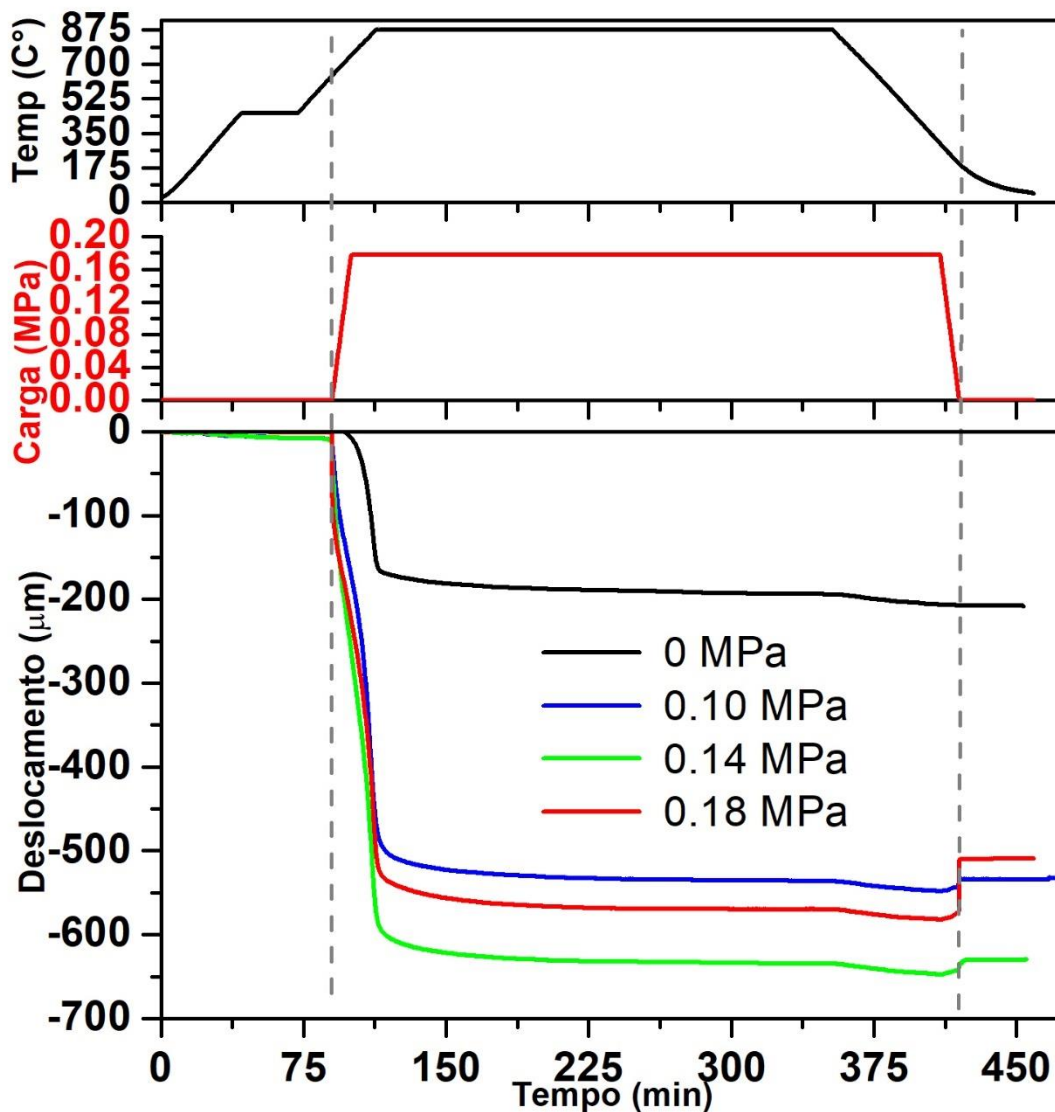


Figura 4.7. Variação da altura, das amostras sinterizadas na condição BGO III, em função do programa de temperatura e carga.

A Tabela 4.3 mostra os valores de densidades relativas encontrados para as amostras sinterizadas na condição BGO III, embora os valores de deslocamento sejam inferiores a condição BGO II, é possível observar que os valores de densidades também são média, idênticos aos obtidos para as amostras sinterizadas nas condições I e II.

Essa similaridade entre os valores de densidades relativas das amostras sinterizadas para as diferentes condições estudadas nos parece ser um comportamento contraditório. Uma vez que o aumento da temperatura de sinterização é capaz de favorecer um maior crescimento de grão e consequentemente diminuir os espaços vazios (poros), culminando assim com uma maior densificação do material. Outra evidência que indica uma maior densificação das amostras sinterizadas na condição BGO III, é que a coloração dos corpos cerâmicos sinterizados apresentou aspecto similar ao observado por Macedo et al., 2004 em pastilhas sinterizadas convencionalmente por 10 horas.

Tabela 4.3. Comparativo das Densidades Relativas da condição BGO III com diferentes aplicações de carga.

Carga (MPa)	Densidade Relativa (%)
0	96± 1
0.10	96,2 ± 0,2
0.14	96± 1
0.18	95,3 ± 0,2

4.2.4 CONDIÇÃO BGO IV

Como mencionado anteriormente, os resultados obtidos por Macedo *et al.*, 2004 mostraram que a sinterização convencional de corpos cerâmicos de BGO utilizando tempos de sinterização de até 10 horas proporcionaram maior grau de densificação nas amostras. Assim, com o objetivo de avaliar a influência do tempo do patamar de sinterização nas pastilhas cerâmicas de BGO, sinterizadas via prensagem a quente, foi realizado um estudo com o mesmo tempo de 10 horas, para avaliar a influência do método na densificação das amostras estudada neste trabalho.

A Figura 4.8 apresenta a curva de deslocamento da amostra sinterizada na condição BGO IV. No processo de sinterização a pastilha foi submetida a uma carga de 0.10 MPa e a curva de

deslocamento foi comparada com a curva de deslocamento da amostra sinterizada na condição BGO III, com a mesma aplicação de carga. O resultado mostra que o aumento do patamar de sinterização não favoreceu a um aumento no deslocamento e, analisando os dados de densidade obtidos através do método de Arquimedes, tem-se que a densidade relativa da amostra BGO IV foi de $95,92 \pm 0,02$, valor inferior ao observado para as cerâmicas sinterizadas na condição BGO III. Tendo em vista que o aumento do tempo de sinterização não favoreceu o aumento das densidades relativas quando comparados a condição BGO III e que, atrelado ao alto consumo de tempo e energia, o estudo da condição de sinterização BGO IV não foi estendido para outras condições de carga.

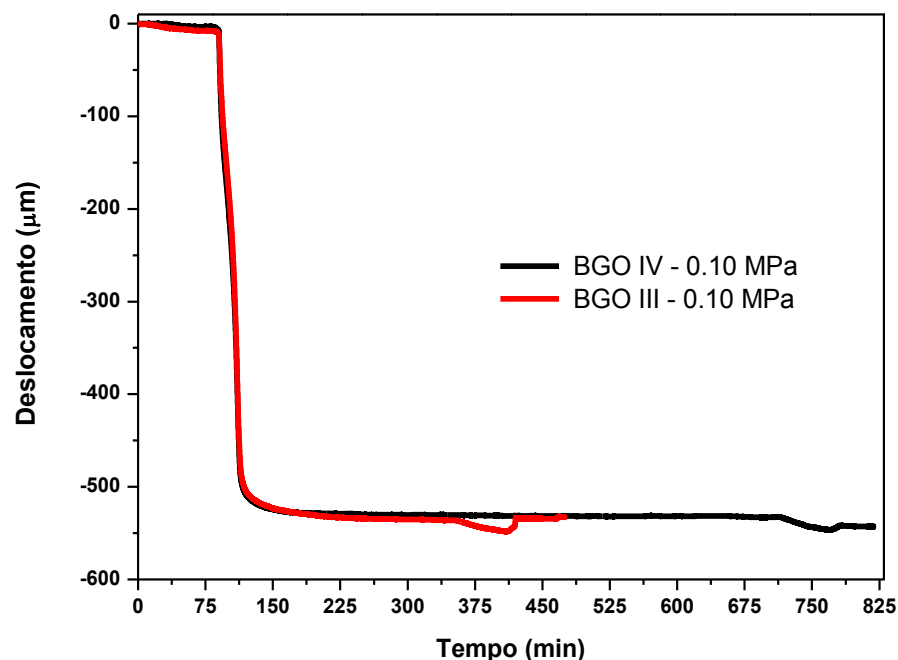


Figura 4.8. Comparativos das curvas de deslocamento da condição BGO III e IV com aplicação de carga de 0.10 MPa.

Mello *et al.*, 2007, por meio da técnica de sinterização convencional, mostrou que é necessário um tempo superior a 14 horas para obter corpos cerâmicos de BGO com densidade relativa similar às obtidas no presente trabalho, ou seja, obtidas por meio da prensagem a quente.

Ainda no presente trabalho, o tempo necessário para atingir valores de densidade iguais aos citados na literatura foi de apenas 7,5 horas, significando uma redução de 46% no tempo.

Um problema levantando no decorrer deste trabalho foi que os valores obtidos para o deslocamento das amostras e os valores de densidades encontrados não apresentavam uma correspondência. Uma das hipóteses que foi levantada é que o método de Arquimedes, embora seja um método bastante utilizado para a determinação das densidades dos corpos cerâmicos sinterizados, ele talvez não seja sensível o suficiente para quantificar as mudanças reais de densidade induzidas pelas diferentes condições de sinterização. Contudo, existem outros métodos também utilizados para determinação de densidade de corpos cerâmicos, como o caso da porosimetria de mercúrio, que além de ser uma técnica considerada de alto custo, este tipo de método também é destrutivo, o que impossibilitaria o estudo subsequente das amostras.

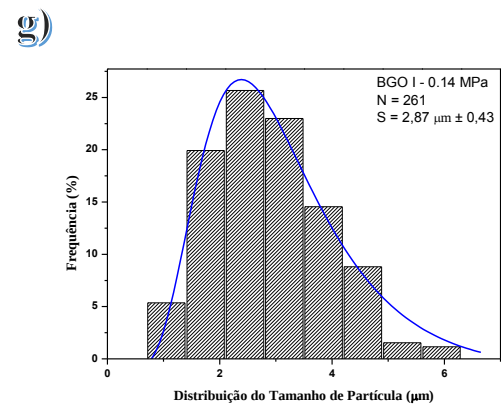
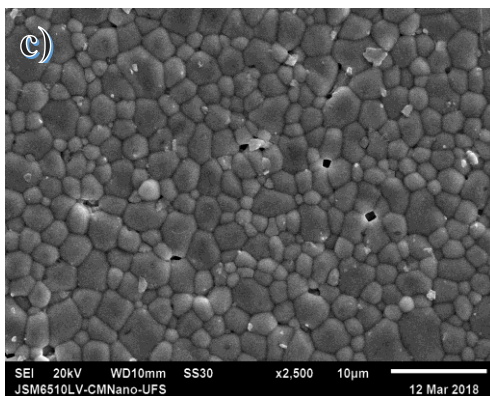
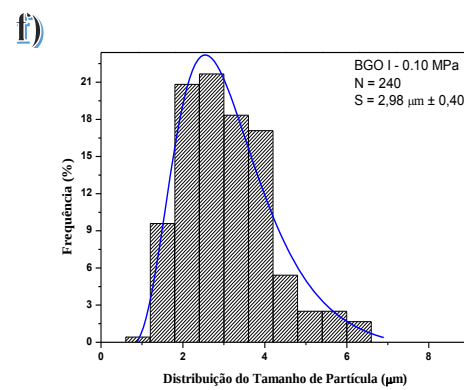
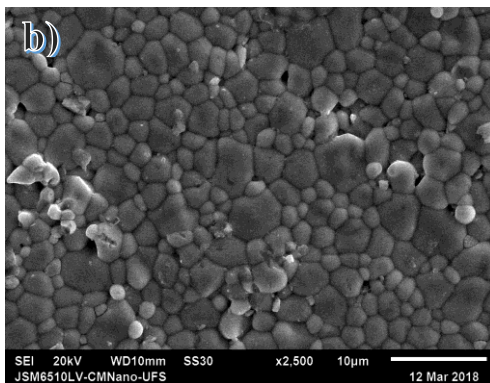
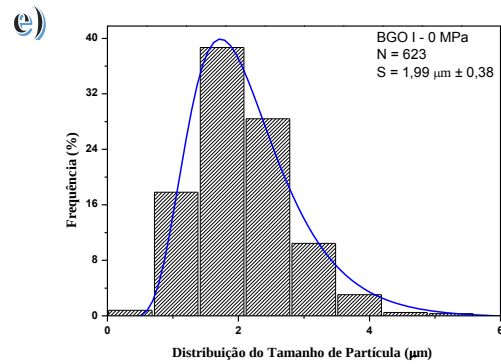
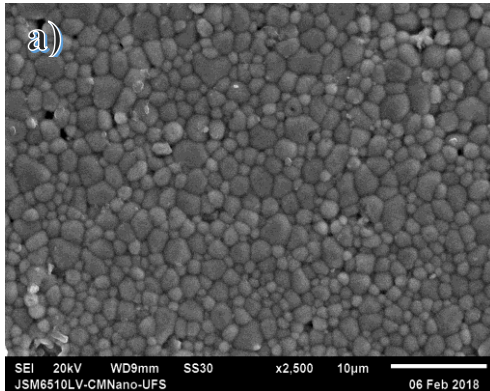
Outra forma de analisar o efeito das diferentes condições de sinterização na formação microestrutural das amostras estudadas neste trabalho foi através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica possibilitou a investigação a nível microscópico sobre os efeitos induzidos nas cerâmicas sinterizadas nas diferentes condições de carga e temperatura.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A Figura 4.9 apresenta as micrografias das amostras submetidas à condição BGO I. A micrografia mostrada na Figura 4.9(a) é referente a amostra sinterizada sem aplicação de carga. Na mesma imagem nota-se a ausência do efeito de coalescência entre grãos e a presença de poros. Na figura 4.9(b) é mostrado o comportamento da distribuição estatística medida através da contagem do tamanho dos grãos para essa amostra. O tamanho médio calculado para a distribuição através do ajuste foi de $1,99 \pm 0,38 \mu\text{m}$. As micrografias e distribuição de tamanho de grãos mostradas nas Figuras 4.9 (e) (f), (g) e (h), são referentes às amostras sinterizadas na condição BGO I com aplicação de carga de 0.10, 0.14 e 0.18 MPa, respectivamente.

O resultado observado nas micrografias das amostras sinterizadas com aplicação de carga mostrou que o efeito da carga aplicada foi de favorecer o crescimento do tamanho de grão. Assim,

pode-se concluir que a aplicação de carga foi efetiva no aumento do tamanho de grão das cerâmicas de BGO.



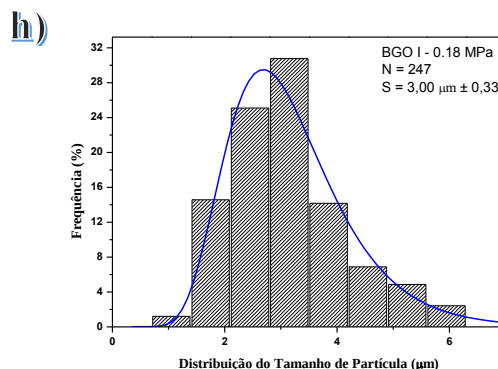
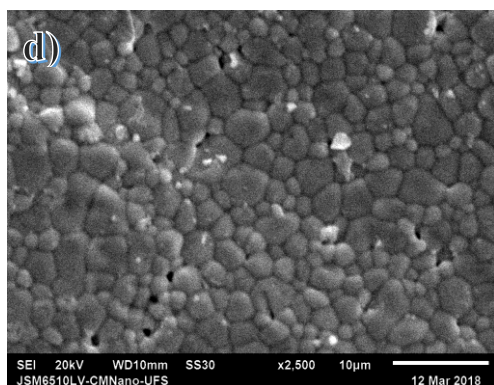
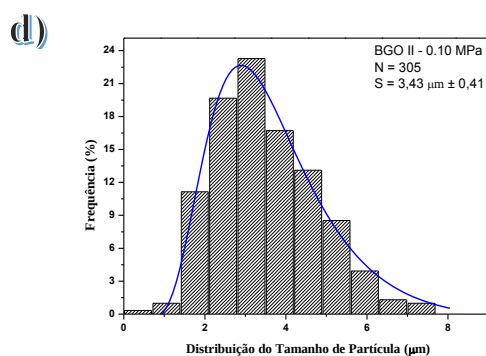
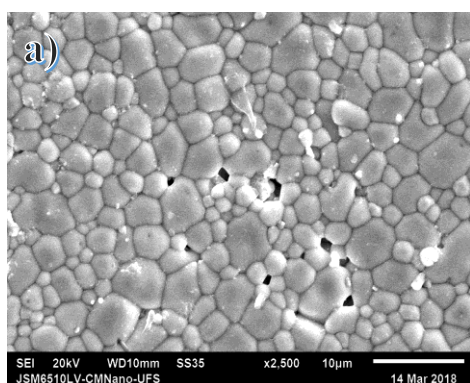


Figura 4.9. Micrografias dos corpos cerâmicos sinterizados na condição BGO I – Sem carga (a), 0.10 MPa (b), 0.14 MPa (c) e 0.18 MPa (d). Distribuição do tamanho de partículas na condição BGO I – Sem carga (e), 0.10 MPa (f), 0.14 MPa (g) e 0.18 MPa (h).

A Figura 4.10 apresenta as micrografias das amostras sinterizadas sob a condição BGO II. Observou-se que a mudança na forma com que a carga foi aplicada favoreceu a um maior crescimento do tamanho dos grãos em relação ao observado nas amostras de sinterizadas na condição BGO I. Observou-se ainda que as amostras sinterizadas sob aplicação de carga de 0.14 e 0.18 MPa apresentam menor concentração de poros, que pode ser considerado como um indicativo de melhor grau de densificação das pastilhas em relação as amostras da condição BGO I.



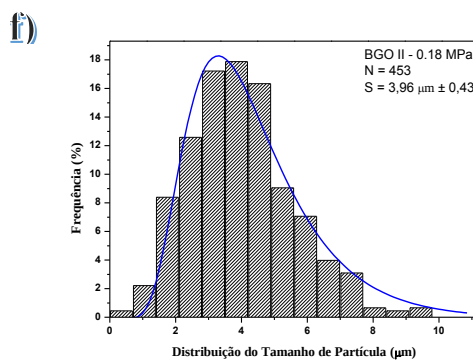
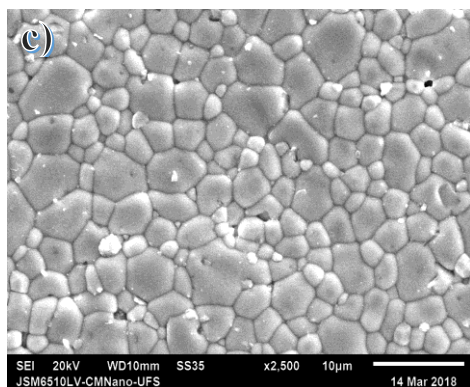
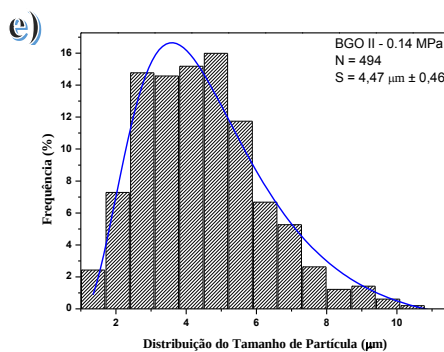
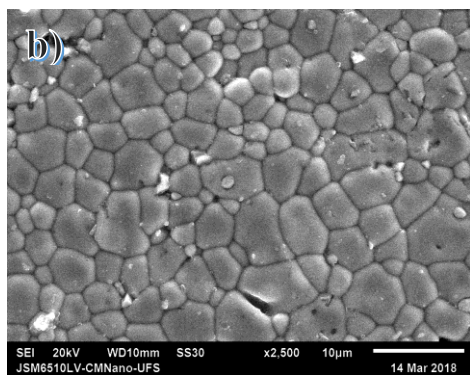


Figura 4.10. Micrografias dos corpos cerâmicos sinterizados na condição BGO II – 0.10 MPa (a), 0.14 MPa (b) e 0.18 MPa (c). Distribuição do tamanho de partículas na condição BGO II - 0.10 MPa (d), 0.14 MPa (e) e 0.18 MPa (f).

A micrografia da amostra sinterizadas sob a condição BGO III sem a aplicação de carga pode ser vista na Figura 4.11(a), na qual podemos observar a nítida diferença entre os tamanhos de grãos em relação a amostra sinterizada na condição BGO I. A principal diferença neste caso foi a temperatura de sinterização, 840 °C para a amostra da condição I e 875 °C para a amostra da condição III.

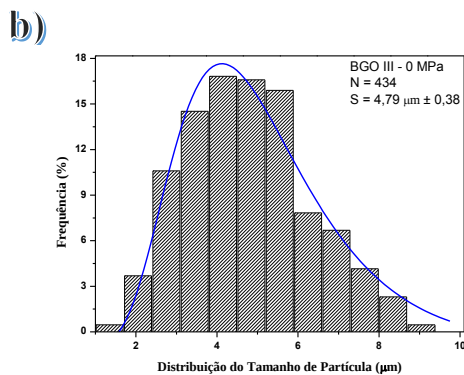
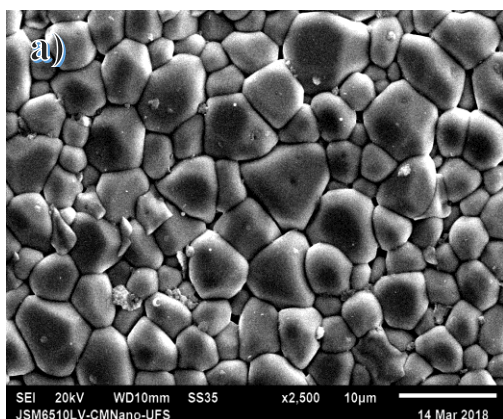


Figura 4.11. Micrografia da cerâmica sinterizada na condição BGO III sem aplicação de carga durante a sinterização (a). Distribuição do tamanho de grão obtida a partir de um conjunto de imagens de MEV das cerâmicas de BGO (b).

As micrografias das amostras BGO III, com aplicação de carga e BGO IV apresentaram o mesmo comportamento, sendo formada por regiões nas quais os grãos coalesceram totalmente impossibilitando a visualização de contornos de grãos, e pequenas regiões nas quais ainda é possível observar os grãos e seus contornos. Dessa forma, os resultados observados nas micrografias estão de acordo com o observado para a densidade relativa das cerâmicas sinterizadas nas condições III e IV. Esse resultado se deve ao fato de que um maior do tamanho de grão nas cerâmicas também é acompanhado de uma diminuição na porosidade das amostras, que são os espaços vazios que afetam negativamente a densidades dos corpos cerâmicos (MATOS et al., 2018). Na Figura 4.12 é mostrada a amostra BGO III 0.14 MPa na qual é possível ver as diferentes regiões.

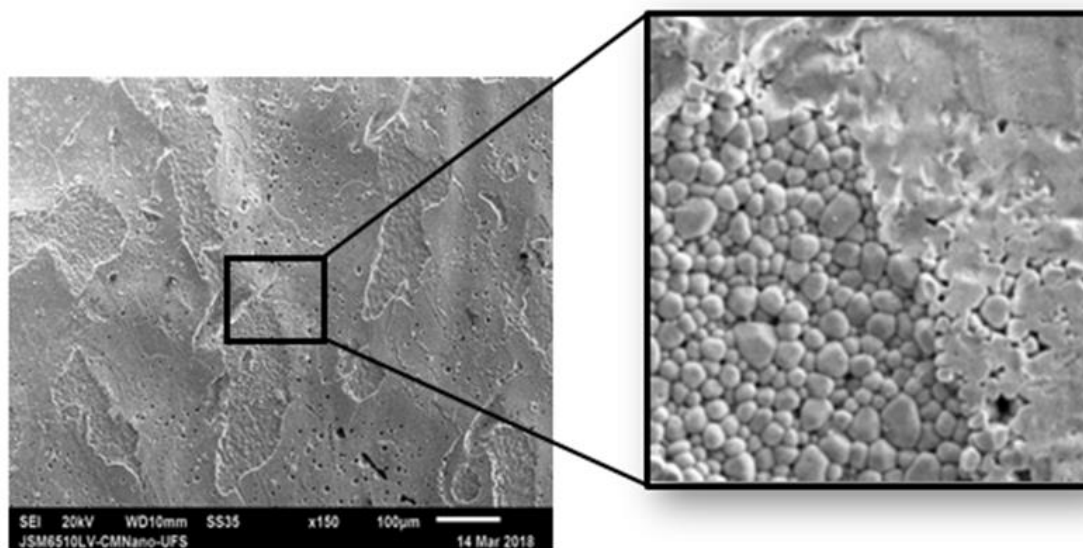


Figura 4.12. Micrografia do corpo cerâmicos sinterizados na condição BGO III – 0.14 MPa.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Um estudo sobre a formação e possíveis alterações na estrutura cristalina das amostras foi realizada através da técnica de difratometria de raios X. A Figura 4.13 apresenta o gráfico de difração de raios X obtida primeiramente para o pó cerâmico de BGO, utilizado na conformação dos corpos-verdes. Nele é possível identificar a presença de duas fases cristalinas distintas. A primeira delas é atribuída ao germanato de bismuto na estequiometria $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ de acordo com o PDF N° 084-0505 da ICSD, sendo essa a fase cristalina de interesse para o presente estudo devido a sua propriedade cintiladora. A segunda, que é uma fase indesejada, é atribuída ao germanato de bismuto na estequiometria $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, devido à presença dos dois picos principais dessa fase, sendo o primeiro localizado em 27.79° e o segundo em 33.01° , de acordo com o PDF N° 077-0861 da ICSD. Segundo dados da literatura, o aparecimento do $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ é comum durante a síntese do BGO (Jesus et al., 2010). A cristalização de ambas as fases pode ser atribuída a entalpia de formação que é menor para a fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, -920,70 eV, quando comparado com a da fase principal, -588,265 eV (Valerio et al., 2005).

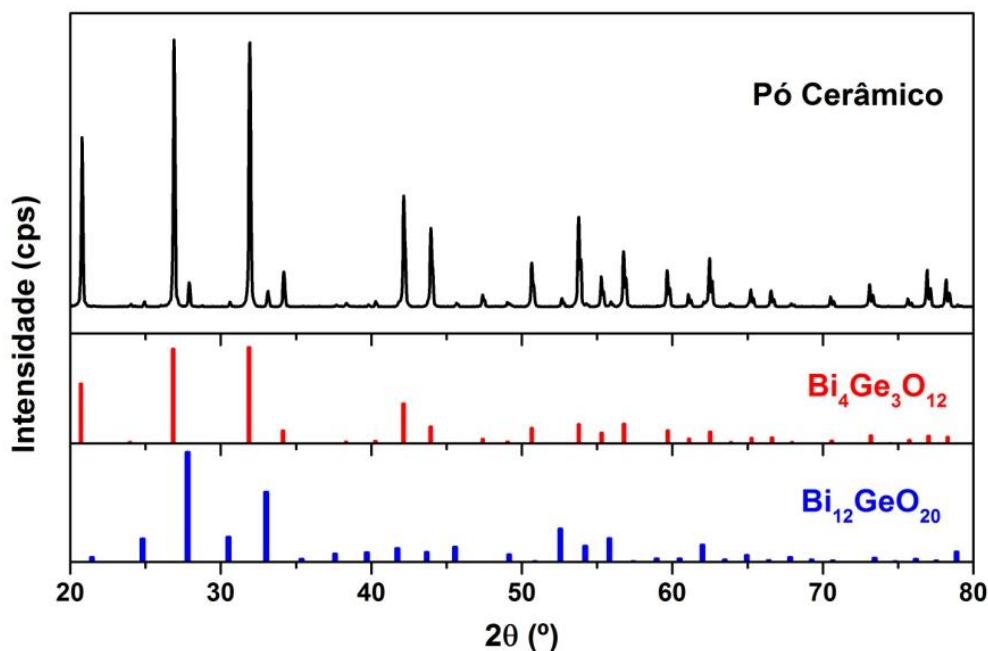


Figura 4.13. Difração de raio X do pó cerâmico utilizado na prensagem a quente do BGO juntamente com os padrões das fases identificadas, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

A Figura 4.14 apresenta os difratogramas de raio X obtidos a partir das amostras sinterizadas sob a condição BGO I, sem aplicação de carga e com três diferentes cargas aplicadas na sinterização. Pode-se observar que após o processo de sinterização ainda é possível identificar a presença de picos de difração referentes a fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ nos corpos cerâmicos, porém com intensidade relativa muito menor do que a observada para o pó cerâmico. Nota-se ainda que a condição de carga aplicada durante a sinterização praticamente não altera as características dos picos de difração da amostra. Entretanto, os picos referentes a fase minoritária apresentam-se menos intensos, o que é um indício de uma diminuição da concentração dessa fase nas amostras sinterizadas, o que já um resultado bom considerando que a fase cintiladora é a fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

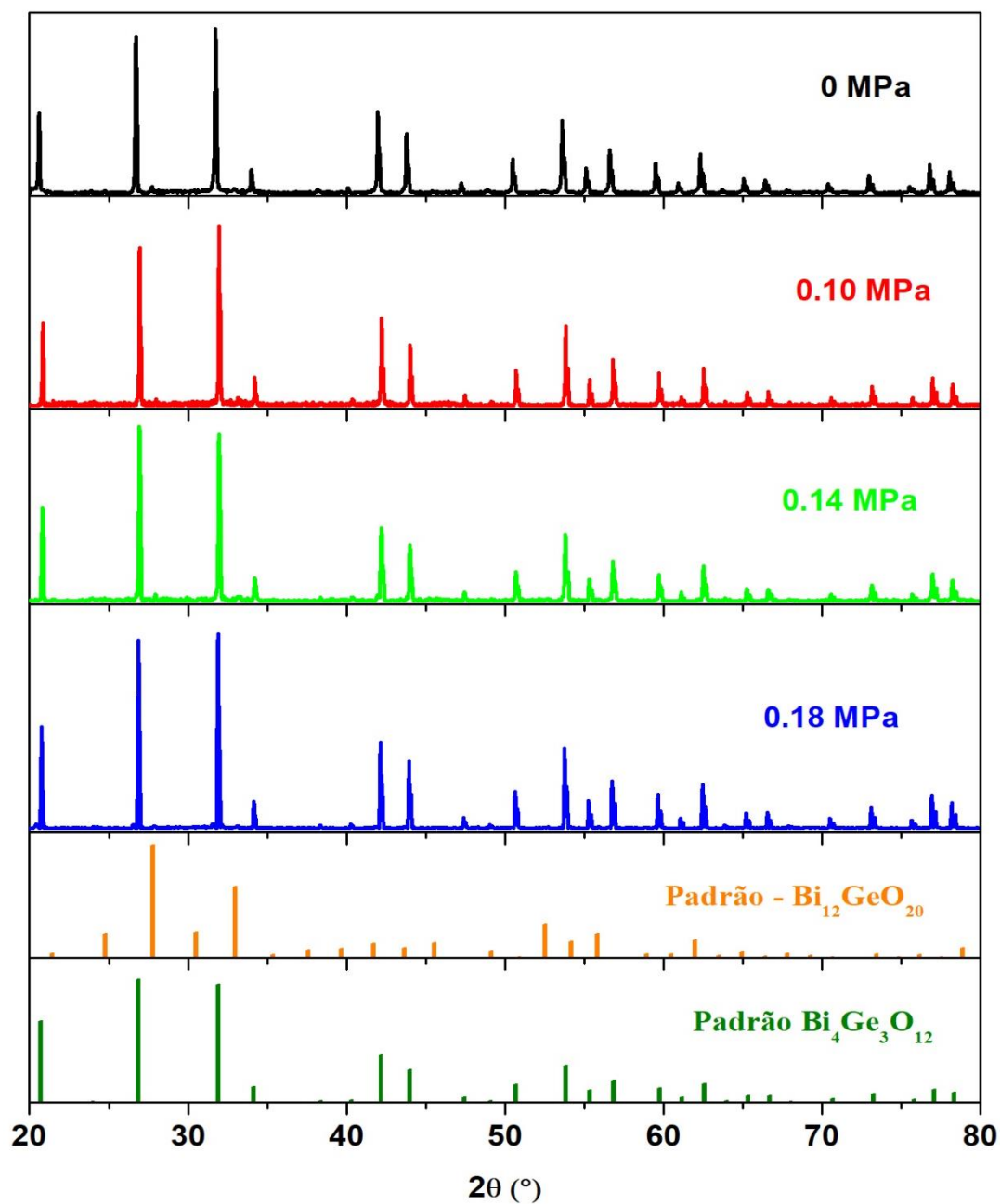


Figura 4.14. Difração de raio X das amostras sinterizadas na condição BGO I.

A Figura 4.15 apresenta o difratograma de raios X das amostras sinterizadas na condição BGO II, utilizando também as três condições de carga aplicadas durante o processo de sinterização.

O comportamento observado foi o mesmo demonstrado pelas amostras sinterizadas na condição BGO I.

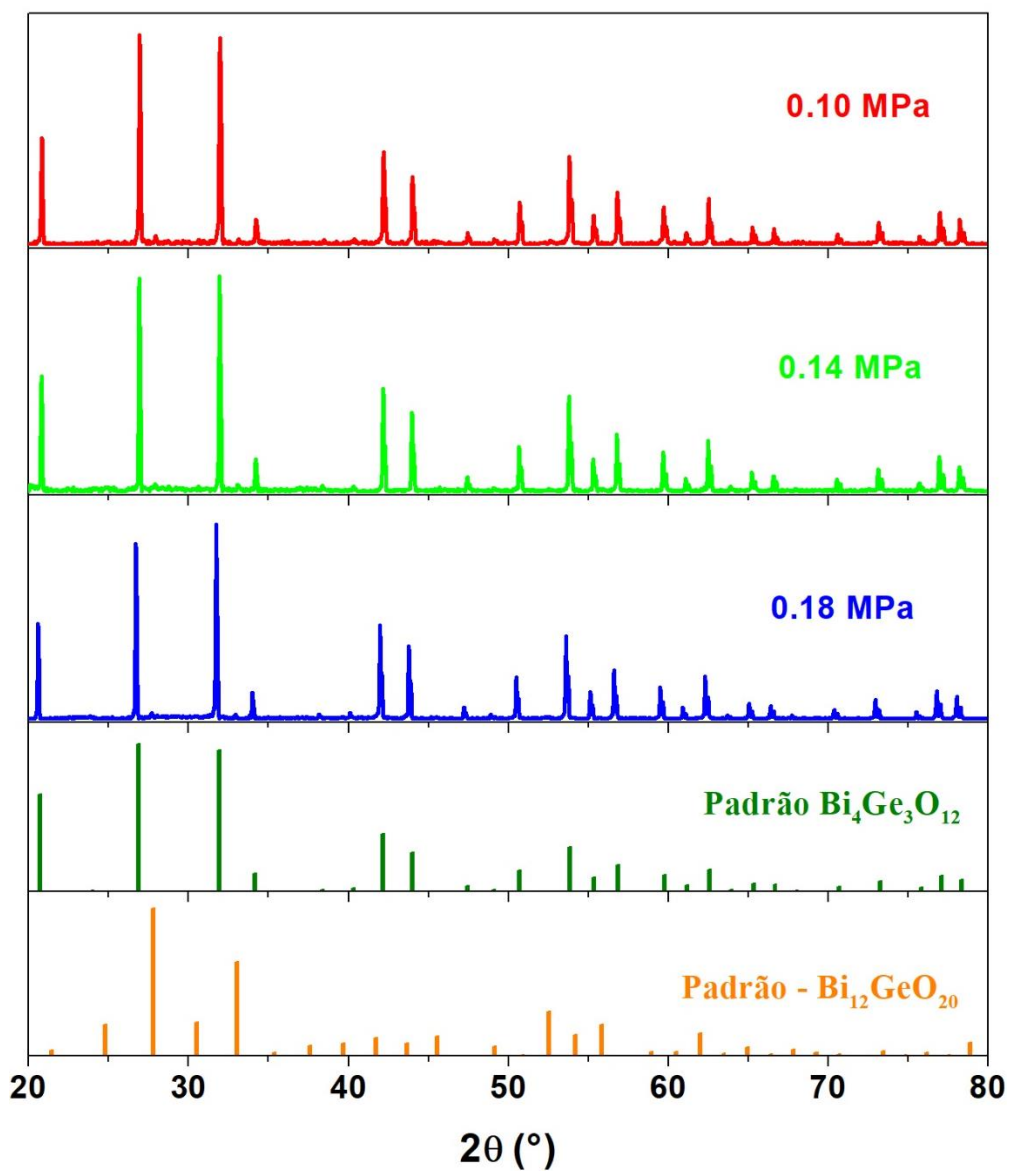


Figura 4.15. Difração de raios X das amostras sinterizadas na condição BGO II.

A Figura 4.16 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras sinterizadas na condição BGO III, com temperatura de sinterização de 875°C e BGO IV, com patamar de sinterização de 10 horas.

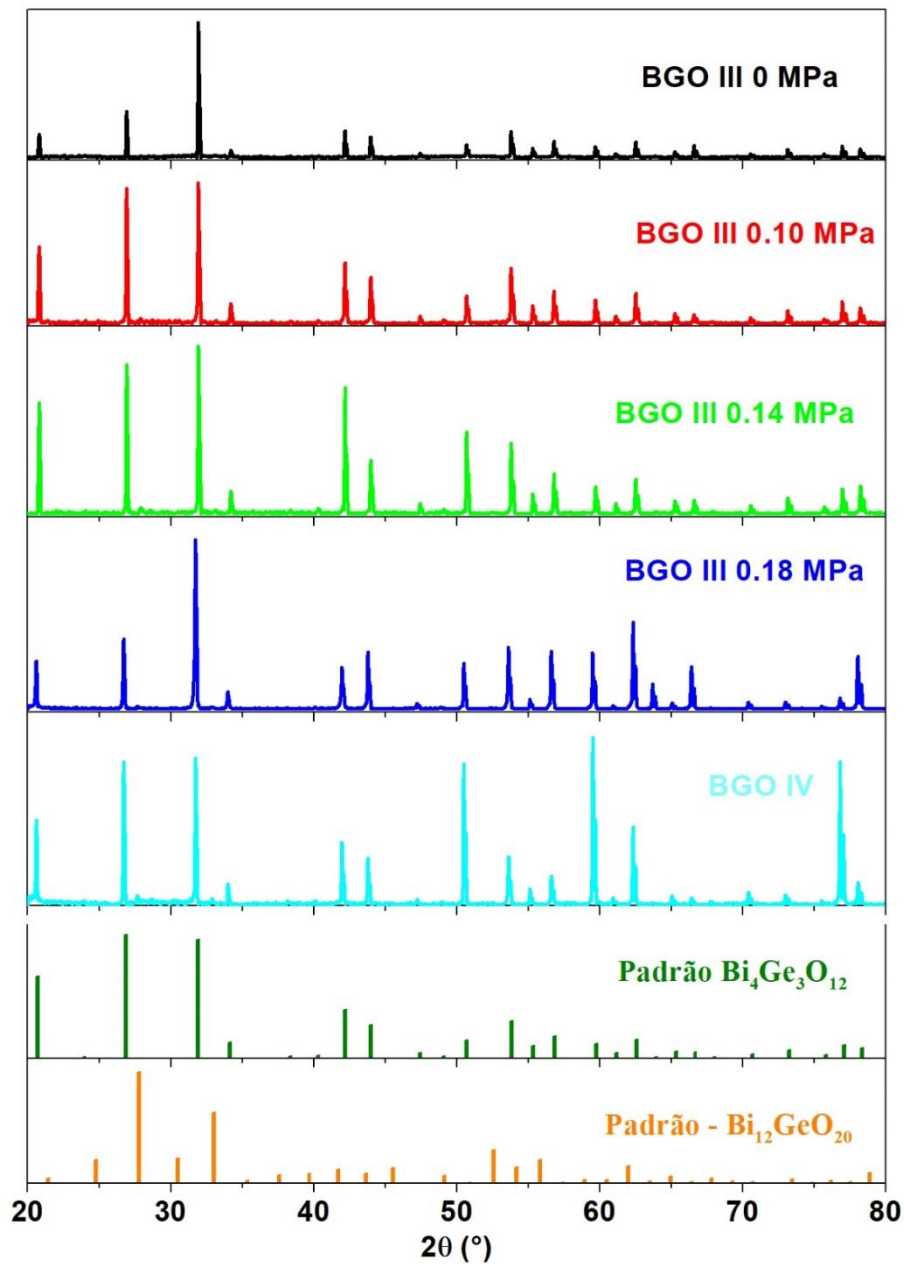


Figura 4.16. Difração de raios X das amostras sinterizadas na condição BGO III com diferentes aplicações de cargas e condição BGO IV.

Observando o resultado obtido para a amostra BGO III – 0 MPa, é possível notar que nesta amostra os picos de difração referentes a fase $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ não são mais visíveis. Entretanto, as amostras sinterizadas com aplicação de carga apresentaram essa segunda fase em sua composição. A fim de explicar essa não detecção da fase espúria devemos observar um fenômeno que está

ocorrendo nos difratogramas da Figura 4.16, chamado de orientação preferencial, uma vez que eles permanecem nas mesmas posições características do BGO, mas não obedecem a mesma proporção de intensidades quando comparados ao padrão. Esse comportamento pode ser justificado pelo tipo de amostras que foram utilizados nas medidas, que não estão na forma de pó e sim de pastilhas. Logo uma explicação para o desaparecimento da fase espúria da amostra BGO III – 0 MPa pode estar associada a esse comportamento.

4.5 ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO

Para investigar a presença da fase espúria nas cerâmicas sinterizadas, foi feita uma análise via microscopia eletrônica de varredura utilizando o modo de detecção por elétrons retroespalhados (BSE – Back Scattering Electron). Com esse modo de detecção é possível observar, através do contraste de tonalidade, a presença de grãos com densidades eletrônicas diferentes, essa característica permite a diferenciação dos grãos referentes a fase principal do BGO, a fase 4:3:12, e os grãos que, possivelmente, são atribuídos a fase minoritária, a 12:1:20. Sendo a fase 12:1:20 rica em íons de bismuto com número atômico maior e, portanto, fator de espalhamento de elétrons também maior, espera-se que os grãos devido a essa fase apresentem tons mais claros na imagem de microscopia eletrônica.

A Figura 4.17 apresenta as micrografias no modo BSE das amostras BGO III – 0 MPa e BGO IV, no qual é possível observar grãos mais claros que outros. Uma análise de composição foi realizada para alguns desses grãos, em que os resultados são apresentados em relação à composição atômica presente em cada ponto. Fazendo essa análise de composição para as fases $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, podemos afirmar que a primeira é composta por aproximadamente 21% de átomos de Bi, 15,8% de Ge e 63,2% de O, já a segunda é formada por 36,4% de Bi, 3% de Ge e 60,6% de O. Na Tabela 4.4, é possível observar os valores encontrados para os grãos com diferentes colorações. Através desses dados podemos comprovar a presença da fase espúria na amostra BGO III – 0 MPa, no qual as proporções dos grãos mais e escuros e claros correspondem ao germanato de bismuto na estequiometria $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, respectivamente. Esse comportamento também foi identificado para as outras amostras sinterizadas sob diferentes

condições. Por outro lado, a diminuição da concentração da fase espúria após a sinterização também pode ser atribuída ao fator ponto de fusão das fases $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ que são de 1040 °C e 870 °C, respectivamente. Durante o tratamento térmico, que ocorre próximo ao ponto de fusão da fase 12:1:20, esta fase entra em um estado sólido/líquido e durante o processo de resfriamento ela se solidifica em uma estrutura amorfa nos interstícios dos grãos, inibindo assim a sua detecção através do DRX (MATOS et al.,2018).

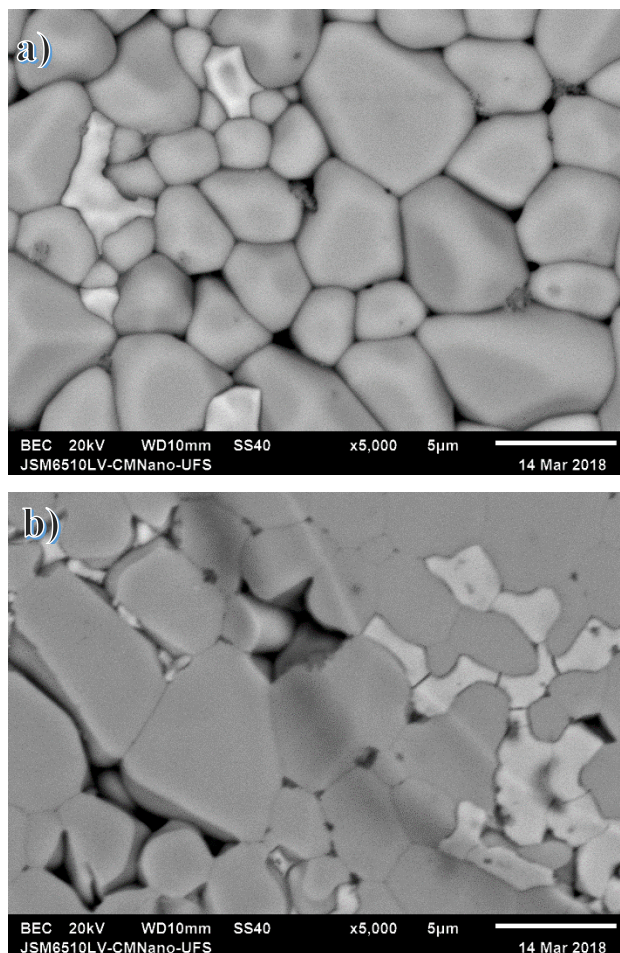


Figura 4.17. Micrografia por BSE das amostras BGO III – 0 Mpa (a) e BGO IV (b).

Tabela 4.4. Composição atômica dos grãos presente na amostra sinterizada sob a condição BGO III – 0 MPa.

Elemento (%)	Grão Escuro	Grão Claro	Composição esperada para a fase 4:3:12	Composição esperada para a fase 12:1:20
Bi	$17,4 \pm 3$	38 ± 2	21	36,4
Ge	23 ± 1	$5,1 \pm 3$	15,8	3,0
O	60 ± 6	57 ± 8	63,2	60,6

4.6 RADIOLUMINESCÊNCIA

Com o objetivo de avaliar a influência das diferentes condições de sinterização na eficiência de cintilação das cerâmicas estudadas neste trabalho, medidas de radioluminescência (RL) foram realizadas para todo o conjunto de amostras sinterizadas via prensagem a quente. A Figura 4.15 apresenta as medidas de RL obtidas a partir das cerâmicas de BGO sinterizadas na condição BGO I.

O espectro de emissão exibido por todas as amostras apresentou a emissão característica a partir do estado excitado, $^3P_{0,1,2}$, 1P_1 , para o estado fundamental 1S_0 do íon de Bi^{3+} (WEBER, & MONCHAMP, 1973). Apresentando uma máxima emissão para o comprimento de onda de 525 nm.

Na Figura 4.18 tem-se ainda a comparação da eficiência de emissão das amostras submetidas a condição BGO I, com diferentes cargas aplicadas a sinterização. Para a amostra submetida a sinterização sem a aplicação de carga (0 MPa), observou-se uma menor eficiência de emissão quando comparado as amostras submetidas a prensagem a quente. A maior eficiência foi registrada para a amostra BGO I 0.14 MPa, no qual apresentou uma eficiência 16,83% maior que a amostra BGO I 0 MPa. Já as amostras BGO I 0.10 e 0.18 MPa apresentaram um aumento de 15,28 e 13,30% de eficiência, respectivamente, em relação a amostra sinterizada sem aplicação de

carga. As porcentagens aqui apresentadas são calculadas levando em conta que a área abaixo da curva obtida para a amostra sem a aplicação de carga equivale a 100%.

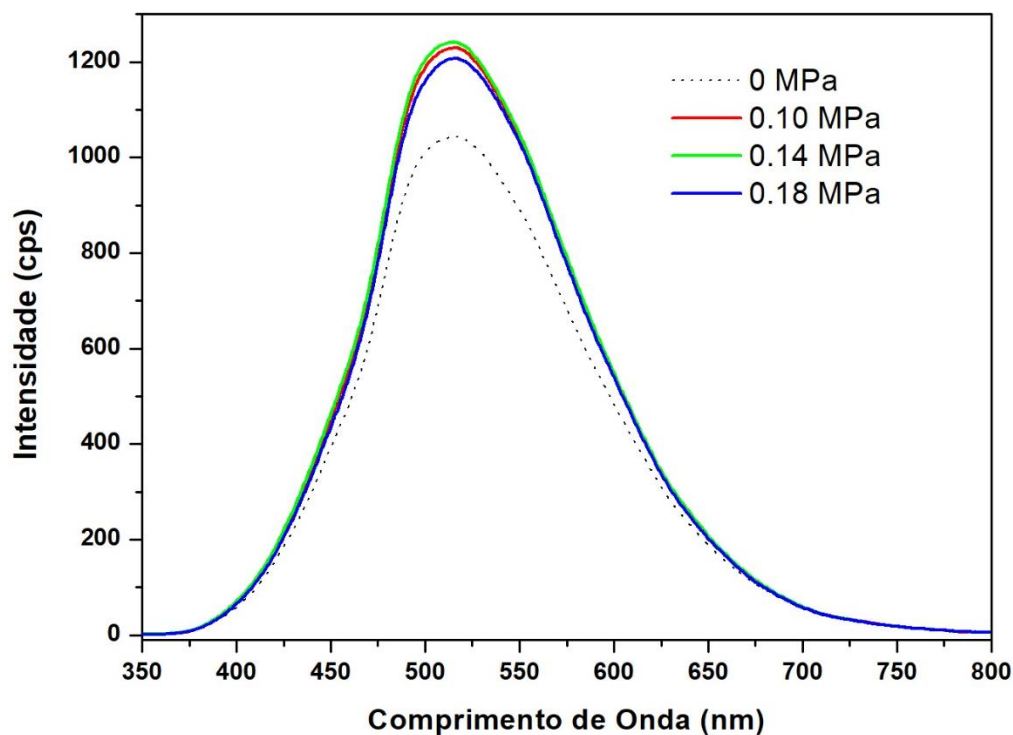


Figura 4.18. Espectros de radioluminescência das cerâmicas submetidas a prensagem a quente nos programas BGO I.

Comparando os resultados de eficiência de cintilação com os dados de densidade relativa para as amostras sinterizadas na condição BGO I, podemos perceber que apesar de não haver uma mudança considerável nos valores de densidade, houve de acordo com os dados de RL, uma diferença considerável na emissão das amostras sinterizadas com e sem a aplicação de carga. Esse comportamento pode ser atribuído a diminuição da concentração de poros nas pastilhas, como evidenciado pelos resultados obtidos via microscopia eletrônica. A existência de poros residuais podem agir como eficientes centros espalhadores de luz, reduzindo a quantidade de luz que sai da amostra e chega ao detector (GRESKOVICH & DUCLOS, 1997).

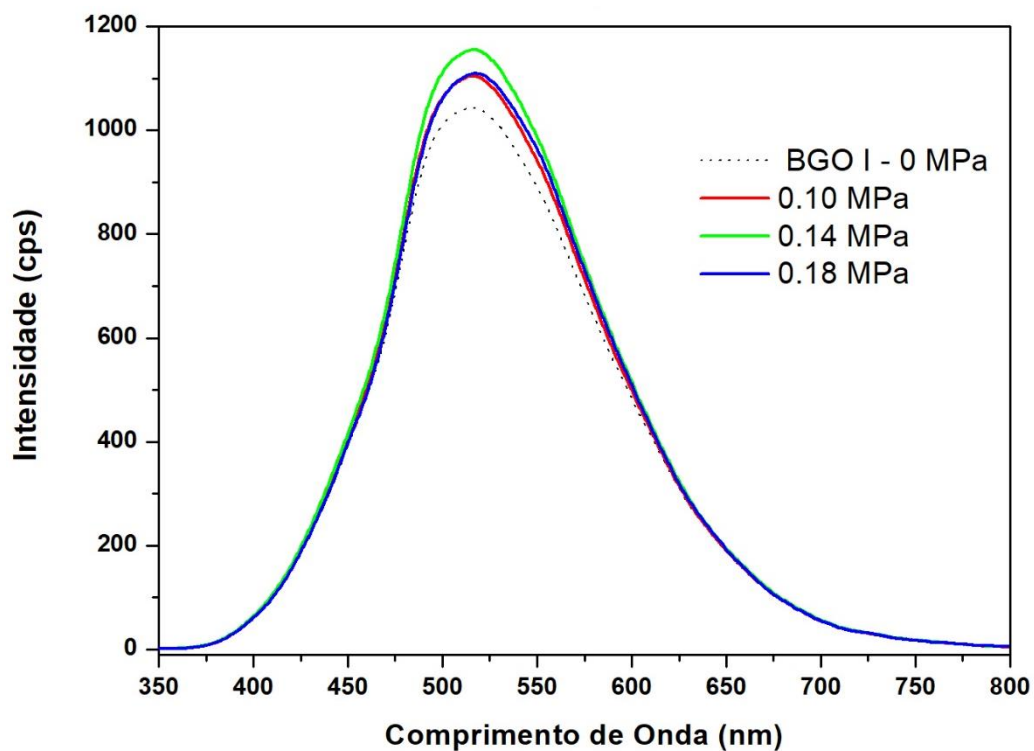


Figura 4.19. Espectros de radioluminescência das cerâmicas submetidas a prensagem a quente nos programas BGO II.

Na Figura 4.19 é mostrado o comparativo da eficiência de emissão RL das amostras sinterizadas na condição BGO II, com e sem a aplicação de carga. Analisando as curvas obtidas nota-se que a amostra sinterizada com aplicação de carga de 0.14 MPa apresenta maior eficiência de emissão RL. Entretanto, quando comparada as amostras da condição BGO I, esta apresentou menor eficiência. No comparativo das amostras sinterizadas com aplicação de carga de 0.14 MPa, houve uma diminuição de 7,04% entre a condição BGO I e BGO II.

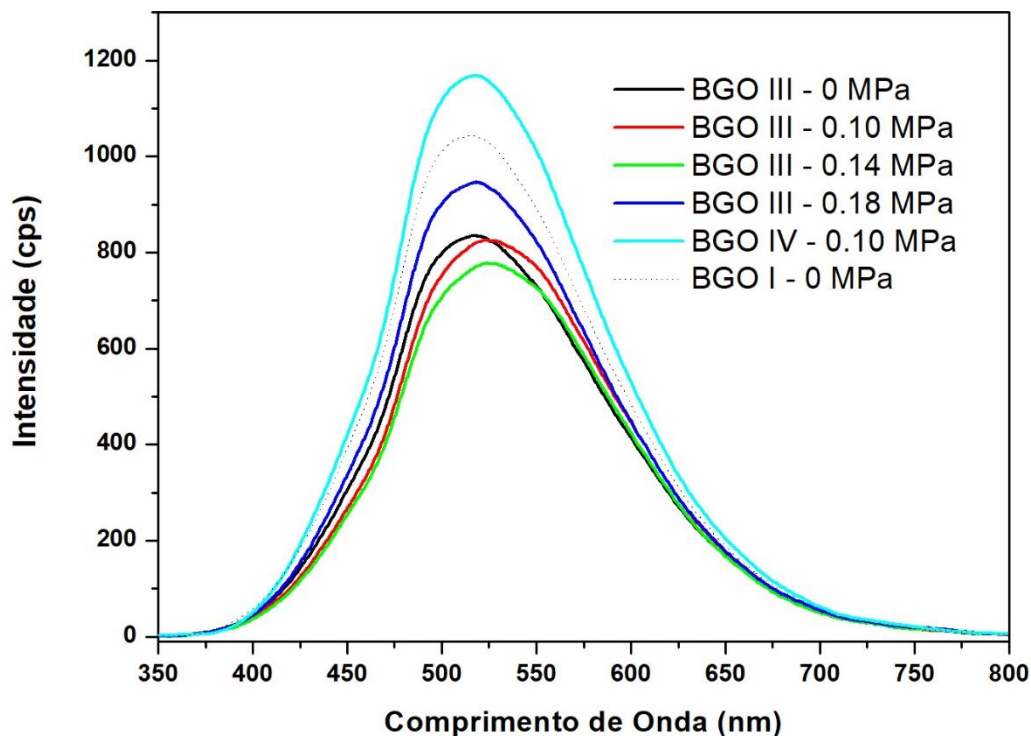


Figura 4.20. Espectros de radioluminescência das cerâmicas submetidas a prensagem a quente nos programas BGO III e IV.

Na Figura 4.20 são mostradas as medidas de RL comparando a eficiência de emissão das amostras sinterizadas na condição BGO III, com e sem a aplicação de carga e BGO IV. Analisando as curvas obtidas, nota-se que houve uma considerável diminuição na emissão das amostras sinterizadas nessa condição, quando comparadas as condições anteriores. Comparando a amostra BGO III 0.14 MPa é possível constatar uma diminuição superior a 22% na emissão quando comparado a amostra BGO I 0 MPa. Já para a amostra BGO IV houve um considerável aumento na emissão quando comparada as outras condições.

Os valores de densidade encontrados para as condições BGO I e II não apresentam uma diferença considerável, como as apresentadas para as medidas de RL, isto pode nos levar a erroneamente concluir que não existe uma relação entre os valores de densidades e as curvas de RL obtidas.

Para uma análise mais criteriosa dos dados de RL, deve-se levar em consideração a existência de fatores que podem influenciar na eficiência de emissão de um material cintilador.

Um deles é que a eficiência do material está relacionada com a forma com que a luz é coletada. Considerando o caso de um material que apresenta uma densidade relativa de 100%, este não apresentará poros, uma vez que todo o material seria preenchido, sendo consequentemente transparente (MATOS *et al.*, 2018). Dessa forma, a depender de como a luz é coletada, somente uma parte da luz produzida pela amostra será coletada. Com isso, a eficiência de RL medida nem sempre representa a real capacidade de emissão de uma amostra. Para tal, seria necessário um conjunto de medições das diferentes respostas das amostras e de diferentes geometrias de detecção.

Neste trabalho, foi utilizado um sistema de reflexão para realizar as medidas de RL, no qual um tubo de raios X e uma fibra óptica (utilizados para irradiação e detecção da luz, respectivamente) foram posicionados formando ângulos de 90° com o tubo e 45° com a fibra, em relação a superfície da amostra. Nossos estudos mostraram que com essa geometria, menos luz chegará ao sistema de detecção a medida que a transparência do material é aumentada, o que pode ser traduzido, erroneamente, como uma menor eficiência de emissão da amostra. Logo, a diminuição na emissão pode estar associada a uma melhor transparência do material e consequentemente a uma maior eficiência do método de sinterização em produzir corpos cerâmicos mais densos. Uma vez que quando mais transparente é o material mais luz será espalhada e logo menos luz será detectada pela fibra. Por sua vez, uma menor transparência do material faria com que a emissão de luz ficasse concentrada na sua superfície e consequentemente mais luz seria detectado pela fibra óptica.

4.7 TRANSMITÂNCIA

Para comprovar as afirmações feitas através das medidas de radioluminescência, foram realizadas as medidas de transmitância de todas as amostras sinterizadas, com a qual podemos quantificar o grau de transparência para as diferentes amostras.

Na Figura 4.21 é apresentado as medidas de transmitância para a condição BGO I, no qual é possível observar que a amostra mais transparente é a que foi sinterizada sem a aplicação de carga, estando de acordo com o que foi mostrado nas medidas de radioluminescência. O valor de transmitância para essa amostra foi de 6,53% para o comprimento de onda de 525 nm, que é o

ponto que apresenta a máxima emissão nas medidas de radioluminescência. Já para as amostras sinterizadas com aplicação de carga temos uma transparência nos valores de 5,05, 6,23 e 5,44% para 0.10, 0.14 e 0.18 MPa respectivamente.

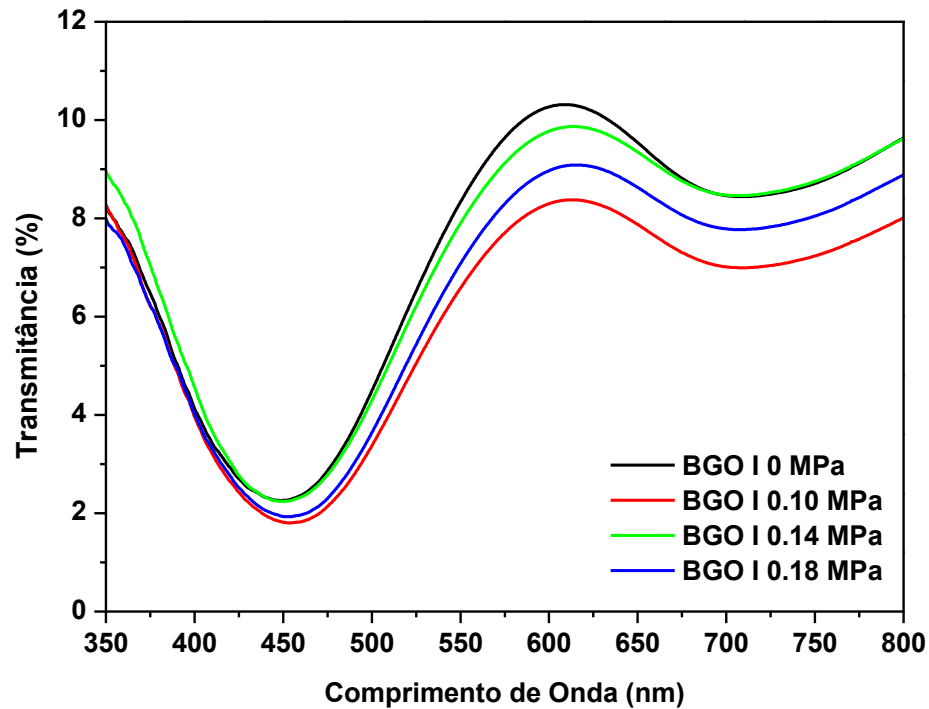


Figura 4.21. Transmitâncias dos corpos sinterizados na condição BGO I.

Na Figura 4.22 é apresentada a transmitância das amostras sinterizadas na condição BGO II. Nela podemos observar que os valores de transmitância para as amostras sinterizadas com aplicação de cargas são de 6,64, 5,27 e 4,40% para as cargas de 0.10, 0.14 e 0.18 MPa respectivamente.

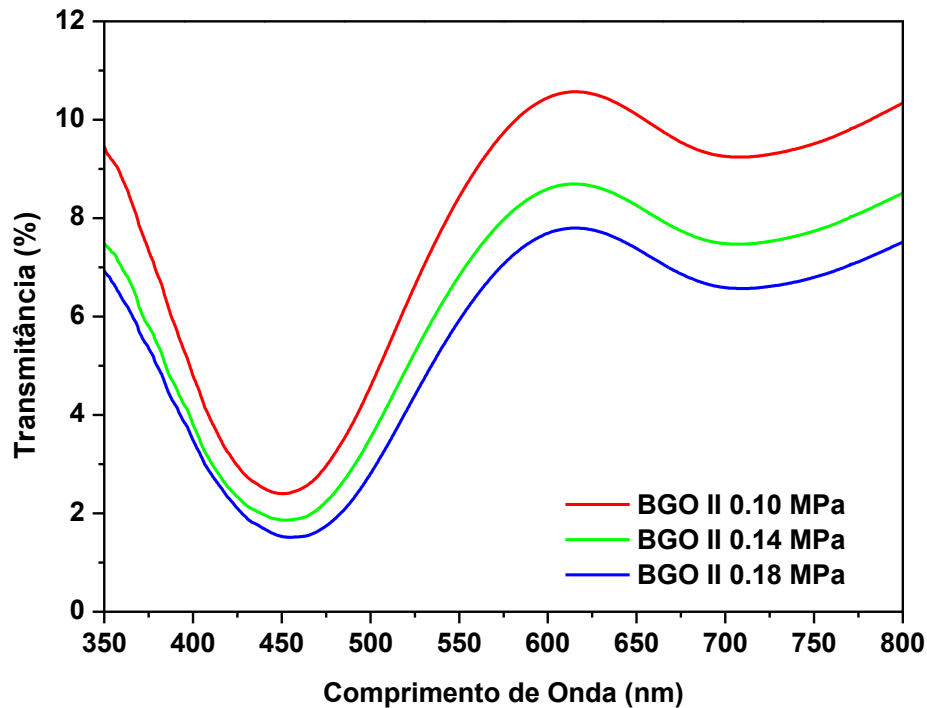


Figura 4.22. Transmitâncias dos corpos sinterizados na condição BGO II.

Na Figura 4.23 é apresentada as medidas de transmitância referentes as amostras das condições BGO III e BGO IV. Nela podemos observar que o aumento da temperatura de sinterização favoreceu na melhora das propriedades ópticas das amostras estudadas, uma vez elas passaram a transmitir mais luz.

Seguindo o que foi levantado através das medidas de RL era de se esperar, por exemplo, que a amostra BGO IV apresentasse o menor grau de transparência, o que não foi demonstrado nas medidas de transmitância, que na verdade atribuiu a essa amostra o maior grau de transparência. Essas discrepâncias podem ser explicadas através das diferentes formas com que as medidas são realizadas, na RL a luz é coletada próxima a superfície do material, no qual não é possível, com apenas uma geometria de medida, coletar toda a luz emitida pelo material. Já para as medidas de transmitância a luz, para ser coletada, precisa atravessar toda a amostra e assim sofrerá uma maior interferência dos fatores responsáveis pelo espalhamento da luz, que para este trabalho corresponde a presença de uma segunda fase cristalina e a presença de poros e regiões de contornos de grãos.

Mesmo apresentando um grau de transparência maior, a amostra BGO IV não apresenta uma considerável diferença quando comparada a amostra BGO III – 0.18 MPa, tendo valores de transmitância de 20,47% e 17,13% respectivamente para um comprimento de onda de 525 nm. Tendo em vista a significativa diferença no tempo de sinterização entre as duas amostras seria mais viável adotar a amostra BGO III – 0.18 MPa como cintilador, caso essa pequena diferença de transparência não promova uma grande influência no sistema de detecção.

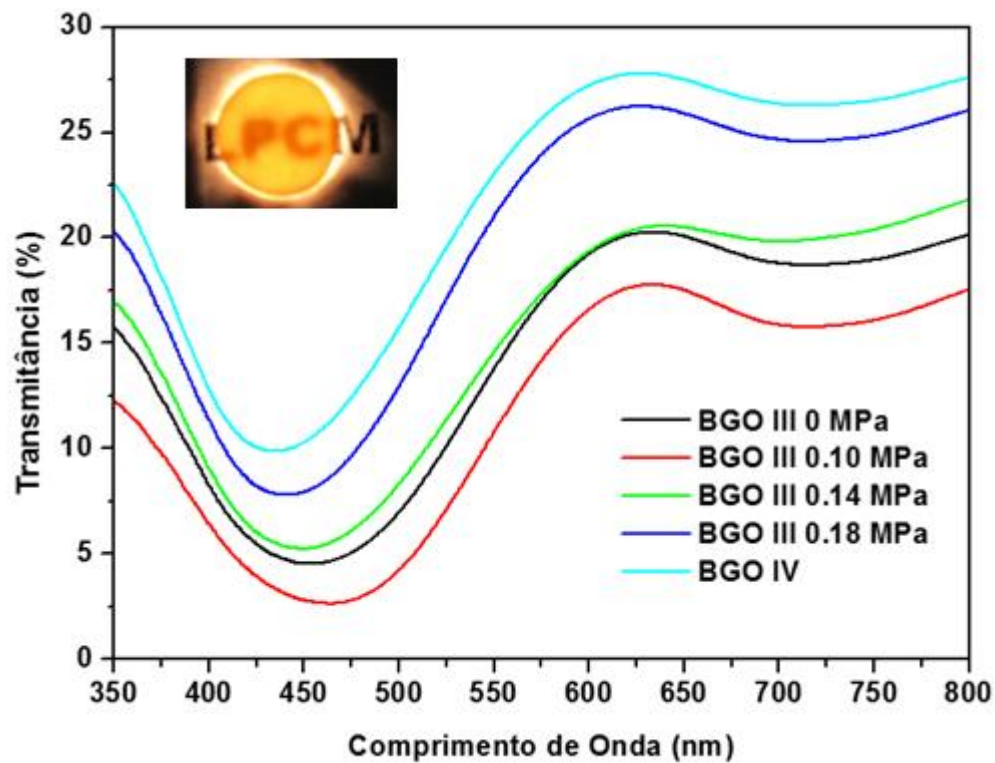


Figura 4.23. Transmitâncias dos corpos sinterizados nas condições BGO III e IV. A imagem em destaque representa a amostra utilizada para realizar as medidas de transmitância (condição BGO III), no qual é possível visualizar o seu grau de transparência.

Outro fato interessante que podemos destacar com essas medidas é que com a metodologia proposta por esse trabalho foi possível produzir corpos cerâmicos com valores de transparência superiores aos já publicados na literatura. Macedo *et al*, 2004 produziu corpos cerâmicos com transmitância inferiores a 10 % para as amostras sinterizadas em forno convencional, com temperatura de patamar de 840 °C por 10 horas.

5 CONCLUSÕES

A metodologia desenvolvida neste trabalho para a prensagem a quente mostrou-se eficiente na densificação dos corpos cerâmicos de BGO. Através do estudo da variação de carga aplicada durante o processo de sinterização, foi possível obter cerâmicas de BGO com densidade relativas entre 94 e 96%. Os valores de densidade relativa obtidos no presente trabalho foram superiores aos citados na literatura para processos de sinterização em forno. Nesse sentido, o estudo mostrou que a prensagem a quente possibilita também uma economia de aproximadamente 46% no tempo necessário para produzir cerâmicas com valores semelhantes de densidades aos já citados na literatura. Os resultados de densidade relativa mostraram que o método de Arquimedes não é capaz de mensurar uma diferença considerável entre as diferentes condições estudadas.

Por outro lado, o estudo via microscopia eletrônica de varredura da microestrutura das pastilhas, mostrou que o uso da prensagem a quente proporciona um maior crescimento dos grãos e, conseqüentemente melhor densificação das cerâmicas. A análise da microestrutura mostrou ainda a ocorrência de um processo de evolução morfológica das amostras sinterizadas em diferentes condições. Para as condições BGO III e IV, por exemplo, é possível identificar regiões onde os contornos de grão não são mais visíveis, indicando assim uma eficiente coalescência dos grãos, influenciados pelos parâmetros de temperatura e carga.

Os resultados de espectro de emissão RL mostraram que a condição de sinterização afeta a eficiência de cintilação das cerâmicas de BGO. As amostras sinterizadas na condição BGO III apresentaram maior rendimento de luz em relação as demais amostras. Outro resultado importante foi a melhora na transparência das amostras, influenciada pela condição de prensagem a quente. Em se tratando da aplicabilidade das amostras, os cintiladores produzidos na condição BGO I seriam ideais para sistemas em que um alto grau de transparência não seja desejável, como por exemplo detectores de radiação que usam a geometria por reflexão. Já para sistemas que exigem essa condição (sistemas de detecção com geometria de transmissão), as amostras produzidas na condição BGO III seriam mais adequadas, em especial a que foi submetida a uma carga de 0.18 MPa.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIAN, RUPEN MEDINA, HELOISA, WEISZ, JOEL, Novos materiais: tecnologia e aspectos econômicos (1st ed.). Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2009.

AHMED, S. N. Physics & Engineering of Radiation Detection. San Diego, CA: Elsevier, 2007.

ALEXSANDRA, F., JESUS, A. DE, SANTOS, R., CARLOS, A., & MACEDO, Z. S. de síntese por combustão, 2(1), 49–59, 2006.

ANDRADE, A. B. Mecanismo de emissão luminescente do cintilador BaY₂F₈ dopado com Pr³⁺, 2012.

ANDRADE DE JESUS, F. A., SILVA, R. S., HERNANDES, A. C., & MACEDO, Z. S. Effect of pH on the production of dispersed Bi₄Ge₃O₁₂ nanoparticles by combustion synthesis. Journal of the European Ceramic Society, 29(1), 125–130, 2009

ATKINS, P., & JONES, L. Princípios de Química - Questionando a vida moderna e o meio ambiente (5th ed.). New York: Bookman, 2010.

BALABANOV, S. S., YAVETSKIY, R. P., BELYAEV, A. V., GAVRISHCHUK, E. M., DROBOTENKO, V. V., EVDOKIMOV, I. I., ... PIMENOV, V. G. Fabrication of transparent MgAl₂O₄ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders. Ceramics International, 41(10), 13366–13371, 2015.

BANSAL, N. ., & BOCCACCINI, A. Ceramics and Composites - Processing Methods. Wiley, 2012.

BARSOUM, M. Fundamentals of Ceramics. New York: McGraw Hill, 2003.

BASU, B., & KANTESH, B. Adanced Structural Ceramics. New Jersey: Wiley, 2011.

BENGISU, M. Engineering Ceramics. Springer Science & business Media, 2001.

BLASSE, G., & GRABMAIER, B. Luminescent Materials. Springer, 1994.

BOYLE, T. J., SIVONXAY, E., YANG, P., RODRIGUEZ, M. A., HERNANDEZ-SANCHEZ, B. A., BELL, N. S., DOTY, P. Hydrothermal synthesis and characterization of the eulytite phase of bismuth germanium oxide powders. *Journal of Materials Research*, 29(10), 1199–1209, 2014.

CHAN, C. Airport Security Using a Neutron Source, 44(12), 1425–1431, 1993.

CHAWAKE, N., KOUNDINYA, N. T. B. N., & KOTTADA, R. S. Verification of correlation between densification during spark plasma sintering and compressive creep of ultrafine-grained in-situ Al₂O₃-reinforced B2 aluminide matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1921–1930, 2018.

CHERPÉ, N., KUNTZ, J., SEELEY, Z., FISHER, S., DRURY, O., STURM, B. ROBERTS, J. Transparent ceramic scintillators for gamma-ray spectroscopy and radiography, 2, 2–4, 2010.

CHO, Z. H., NALCIOGLU, O., & FARUKHI, M. R. Analysis of a Cylindrical Hybrid Positron Camera with Bismuth Germanate (BGO) Scintillation Crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1978.

DE MELLO, A. C. S., SANTANA, G. C., JACKSON, R. A., MACEDO, Z. S., MOREIRA, S. G. C., & VALERIO, M. E. G. Optical properties of pure and Cr³⁺ doped BGO ceramic scintillators. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 4(3), 980–983, 2007.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., & MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras. Edipucrs, 2007.

DU, X., ZHANG, Z., WANG, Y., WANG, J., WANG, W., WANG, H., & FU, Z. Hot-pressing kinetics and densification mechanisms of boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(5), 1400–1406, 2015.

EISBERG, R., & RESNICK, R. Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleo e Partículas. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979.

GAN, L., PARK, Y. J., ZHU, L. L., GO, S. IL, KIM, H., KIM, J. M., & KO, J. W. Enhancement of the optical transmittance of hot-pressed transparent yttria ceramics by a multi-step sintering process. *Ceramics International*, 42(12), 13952–13959, 2016.

GRESKOVICH, C., & DUCLOS, S. Ceramic Scintillators. *Annual Review of Materials Science*, 27(1), 69–88, 1997.

JEONG, B.-J., JOUNG, M.-R., KIM, J.-S., NAHM, S., CHOI, J.-W., & HWANG, S.-J. . Sintering Mechanism and Microwave Dielectric Properties of Bi₁₂TiO₂₀ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(12), 3742–3746, 2013.

JESUS, F. A. A. DE, ANDREETA, M. R. B., HERNANDES, A. C., & MACEDO, Z. S. Bismuth germanate films prepared by Pechini method, 32, 1286–1290, 2010.

JOONG, S., & KANG, L. No Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure. Burlington: Elsevier, 2004.

KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurement. Wiley, 1999.

LAKSHMANAN, A. Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques. (InTechOpen, Ed.), 2012.

LENG, Y. Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. Wiley, 2010.

LUO, J., SAHI, S., GROZA, M., WANG, Z., MA, L., CHEN, W., SELIM, F. A. Luminescence and scintillation properties of BaF₂-Ce transparent ceramic. *Optical Materials*, 58, 353–356, 2016.

MACEDO, Z. S. Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂. Universidade de São Paulo, 2002.

MACEDO, Z. S., DA SILVA, R. S., VALERIO, M. E. G., & HERNANDES, A. C. Radiation detectors based on laser sintered Bi₄Ge₃O₁₂ ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 218, 153–157, 2004.

MACEDO, Z. S., SILVA, R. S., VALERIO, M. E. G., MARTINEZ, A. L., & HERNANDES, A. C. Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(6), 1076–1081, 2004.

MATOS, IVUS, ANDRADE, ADRIANO, MACEDO, ZELIA, VALERIO, M. Influence of the uniaxial hot pressing condition on Bi₄Ge₃O₁₂ ceramic scintillators. *Journal of Spectroscopy*, 2018.

MCKEEVER, S. W. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, 1985.

NIKL, M., YOSHIKAWA, A., KAMADA, K., & NEJEZCHLEB, K. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials Development of LuAG-based scintillator crystals – A review. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1–26, 2013.

NITSCHKE, R. Crystal Growth and Electro-Optic Effect of Bismuth Germanate, Bi₄ (GeO₄)₃. *Journal of Applied Physics*, 1965.

OVIEDO, M. J., CONTRERAS, O. E., ROSENSTEIN, Y., VAZQUEZ-DUHALT, R., MACEDO, Z. S., CARBAJAL-ARIZAGA, G. G., & HIRATA, G. A. New Bismuth Germanate oxide nanoparticle material for biolabel applications in medicine. *Journal of Nanomaterials*, 2016.

POWSNER, R. A., PALMER, M. R., & POWSNER, AND E. R. *Essentials of Nuclear Medicine Physics and Instrumentation* (3rd ed.). Wiley, 2013.

RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering* (2nd ed.). CRC Press, 2003.

RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design* (3rd ed.). New York: CRC Press, 2005.

SKOOG, HOLLER, NIEMAN, *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.

VALERIO, M. E. G., JACKSON, R. A., & MACEDO, Z. S. Modelling intrinsic defects and transport mechanisms in the bismuth germanate crystalline system, 489(1), 485–489, 2005.

WEBER, M. J., MONCHAMP, R. R., & WEBER, M. J. Luminescence of Bi₄ Ge₃ O₁₂: Spectral and decay properties Luminescence of Bi₄ Ge₃ O₁₂ • Spectral and decay properties, 5495, 1973.

YAMAMOTO, S., & NITTA, H. Development of an event-by-event based radiation imaging detector using GGAG: A ceramic scintillator for X-ray CT. *Nuclear Instruments and Methods in*

Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 900(March), 25–31, 2018.

YOSHIMURA, E. Física de Radiações: Interação da radiação com a matéria. Revista Brasileira de Física Médica, 2009.

YU, P., SU, L., GUO, X., & XU, J. Near-infrared luminescence in Al doped Bi₄Ge₃O₁₂ crystals, 265–267, 2012.

YUKIHARA, E. G., & MCKEEVER, S. W. Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications. Wiley, 2011.

ZHANG, J., GAO, L., & CHEN, M. Spark plasma sintering of high-density antimony-doped tin oxide ceramics from nanoparticles. Journal of the American Ceramic Society, 89(12), 3874–3876, 2006.

ZHANG, X., GAO, H., ZHANG, Z., WEN, R., WANG, G., MU, J., ... ZHANG, X. Effects of pressure on densification behaviour, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing. Ceramics International, 43(8), 6345–6352, 2017.